

Schnellanalyse von Holzschutzmitteln -

Möglichkeiten und Grenzen für die Praxis auf der Baustelle

Peylo, A. 2001: Schnellanalyse von Holzschutzmitteln - Möglichkeiten und Grenzen für die Praxis auf der Baustelle. Schützen & Erhalten September 2001, 25-27.

Häufig taucht bei Holzkonstruktionen die Frage nach zurückliegenden Schutzbehandlungen, d.h. Anwendungen chemischer Holzschutzmittel auf.

Unterschiedliche Fragestellungen sind dabei möglich:

- Ist ein chemische Holzschutz noch ausreichend vorhanden, so daß die vorbeugende Wirkung sicher gestellt ist?
- Wurde ein Holzschutz vorgenommen, wie im Auftrag festgelegt (Qualitätskontrolle)?
- Wie tief sind chemische Holzschutzmittel eingedrungen (Qualitätskontrolle bei bekannter Behandlung)?
- Können aus einer bestehenden Holzkonstruktion mögliche Gesundheitsgefahren aufgrund früher verwendeter Wirkstoffe befürchtet werden?

Während für die Beantwortung der drei ersten Fragen die Wirksamkeit chemischer Holzschutzmittel im Vordergrund steht, ist die vierte Frage zu möglichen Risiken deutlich differenzierter zu untersuchen. Bei der Frage der Wirksamkeit ist es wichtig, daß ausreichend Wirkstoff vorhanden ist. Ein Nachweis muß daher nicht sehr empfindlich sein.

Geht es dagegen um gesundheitliche Risiken, müssen je nach Wirkstoff auch kleinste Spuren gefunden werden können. Hier wird der Nachweis von Holzschutzmittel durch die teilweise sehr unterschiedliche Eigenschaften der Wirkstoffe und durch ihre ungleiche Verteilung im anisotropen, inhomogenen Material Holz beeinflußt (Peylo 1999), so daß für eine quantitative Analyse die richtige Probenahme entscheidende Bedeutung erhält.

Zusammensetzung von Holzschutzmitteln

Generell können Holzschutzmittel in zwei große Gruppen eingeteilt werden, die wasserlöslichen, mehrheitlich anorganischen Salze und die in Lösemitteln gelösten, organischen HSM. Neben den klassischen **anorganischen Salzkomponenten, meist Schwermetallen** Arsen, Chrom und Kupfer, seltener Zinn, Zink, Quecksilber und vor allem Bor, Fluor. Zusätzlich kommen in neuerer Zeit verstärkt Quaternäre Ammonium-Verbindungen (Alkylammonium), kurz "Quats" und von ihnen abgeleitete ammoniakalische Systeme, wie Kupfer-HDO (Bis-(N-Cyclohexyldiazoniumdioxid)-Kupfer) und "polymeres Betain" zur Anwendung. Insgesamt gehören etwa 10 Elemente zu diese Gruppe.

Die wichtigsten **organischen Wirkstoffe** sind (das inzwischen verbotene, aber im Altbau häufig zu findende) PCP, die noch zugelassenen Lindan, Dichlofluanid, Pyrethroide, Triazole, in der DDR auch DDT, und neuerdings die als Häutungshemmer wirkenden Fluofenoxurone. Daneben wurden in den vergangenen Jahrzehnten aber noch ca. 70 weitere Substanzen eingesetzt (Voß, Willeitner 1994).

Aufgrund der Entwicklung auf dem Gebiet der Dispersionen und Emulsionen ist diese Einteilung nicht mehr ganz richtig. So gibt es seit längerem wasserlösliche Pyrethroid-Emulsionen. Unter dem Aspekt des Nachweises dieser Wirkstoffe ist diese Aufteilung aber weiterhin gültig.

Problem Probenahme

Die Verteilung von Holzschutzmitteln im Holz wirkt sich erheblich auf die Probenahme zur chemischen Analyse aus. Hier bestehen eine Reihe unterschiedlicher Vorschriften (Kottlors, Petrowitz 1993). So formuliert z.B. DIN 52 161, (1967) eine Borkernentnahme zur Untersuchung

des Splintholz. EN 212 (Entwurf) definiert dagegen eine vollständige Querschnittsprobe. Im internationalen Vergleich werden wiederum Bohrkernentnahmen favorisiert (AWPA, American Wood Preservers Ass., Standard M2-97). Verschiedene Methoden zur Analyse der entnommenen Probe werden in Schoknecht et al. (1998) dargestellt.

Die genannten Normen beziehen sich im wesentlichen auf die Qualitätskontrolle kesseldruckimprägnierter Hölzer, wobei das verwendete Holzschutzmittel in der Regel bekannt ist. Dies ist bei der Untersuchung von Altholz meist nicht gegeben.

Grenzen für die Praxis

Aufgrund dieser komplexen Zusammenhänge ist eine quantitative Analyse nur mit spezieller Ausstattung durch entsprechende Fachleute und in chemischen Labors möglich (Schoknecht et al. 1998). Möglichkeiten, Analysen dort mit modernen, hochtechnisierten Verfahren auch innerhalb weniger Minuten durchzuführen bestehen (Peylo 2001; Peylo, Peek 1998, 1999).

Bedingt durch die Vielzahl möglicher Verbindungen, können für organische Wirkstoffe keine einfachen Nachweise angewandt werden. Ihre Bestimmung ist nur im Labor möglich. Zudem stehen bei einigen inzwischen nicht mehr zugelassenen Wirkstoffen Konzentrationen weit unterhalb der Wirksamkeitsschwelle im Verdacht, Gesundheitsschäden auslösen zu können. Hier ist also Spurenanalytik gefordert.

Ein Verdacht auf organische Wirkstoffe ist jedoch häufig durch einen auffälligen Geruch nach Mineralöl-basierten Lösemitteln zu begründen.

Praktische Möglichkeiten zum Nachweis

Bei der relativ einfachen ja/nein-Entscheidung, ob eine wirksame Konzentration eines Wirkstoffes vorliegt, können für die sehr überschaubare Gruppe der anorganischen Schwermetalle jedoch Farbreagenzien eingesetzt werden. Mit diesen ist keine genaue Analyse möglich, es erfolgt aber ein ausreichend genauer Nachweis. Die Farbreaktion ist meist so gewählt, daß sie bei ausreichender Konzentration positiv ausfällt, bei Unterschreiten der Wirksamkeitsschwelle jedoch undeutlich oder negativ ausfällt (Kerner 1969; Theden, Kottlors 1965).

Da für jedes Element, teilweise auch bereits für unterschiedliche Oxidationsstufen eines Elementes verschiedenen Reagenzien gebraucht werden, sollte die bereits kleine Gruppe der anorganischen Wirkstoffe weiter eingegrenzt werden.

- Chromate haben eine grünliche Eigenfarbe und sind ohnehin kein Wirkstoff sondern Fixierungshilfsstoff.
- Arsen, Quecksilber sind in den zurückliegenden Jahrzehnten im Gebäude nicht verwendet worden.
- Kupfersalze sind nur in Verbindung mit Chromaten (Eigenfärbung) und seit einigen Jahren Kupfer -HDO (Blau-grünfärbung) verwendet worden.
- Da die im Tauchverfahren weit verbreiteten farblosen Bor- und Fluorsalze häufig einen Kontrollfarbstoff (braun, grün) enthalten, kann von grünem Holz nicht automatisch auf Kupfer geschlossen werden.

Somit kann mit dem Nachweis von **Bor, Flour und Kupfer** bereits relativ viel ausgesagt werden. Da Bor inzwischen zu den meistverwendeten Salzen auch bei einer Bekämpfung gehört, kann der Bornachweis auch sehr anschaulich zur **Qualitätskontrolle** genutzt werden.

Farbreaktionen

Allgemeines

Der Nachweis ist an frischen, unberührten Schnittflächen vorzunehmen, um eine Verfälschung des Ergebnisses durch Verschmutzungen oder verschleppte Schutzmittel zu vermeiden. Stirnflächen eignen sich besser als Längsschnitte.

Reagenzien werden satt aufgetragen, zweckmäßig mit einem Sprühgerät. Werden die Reagenzien aufgestrichen, muß dies nach dem Prinzip "**Streichrichtung entgegen dem Schutzmittelgefälle**" (in der Regel von innen nach außen) erfolgen um Verschleppungen und somit verfälschte Ergebnisse über die Eindringtiefe zu vermeiden. Nach jedem Pinselstrich sollte der Pinsel gereinigt werden!.

Durchführung der Reaktionen bei Lufttemperaturen oberhalb 10°C. Bei niedrigeren Temperaturen ist mit deutlicher Verlangsamung zu rechnen.

1 Bor (Curcumin-Test)

I	Curcumawurzel gepulvert (Gelbwurzpulver)	2,0 g
	Ethanol (98%)	100,0 ml
	<i>Herstellung: (1 Stunde unter Rückfluß extrahieren, filtrieren)</i>	

II	Ethanol (98%)	80,0 ml
	Salzsäure (30%), mit Salicylsäure gesättigt (ca. 4g)	20,0 ml

Lösungen I und II nacheinander auftragen.

Ergebnis:

Bei Gegenwart von Bor nach ca. 5-15 min. Farbumschlag von **gelb** nach **orange - rot**.
Farbe verblaßt nach einigen Tagen oder Wochen.

Achtung ! Die Holzfeuchtigkeit darf an keiner Stelle 30 % überschreiten!
Teilreagenzien etwa ein Jahr haltbar.

2 Fluor (Zirkon- Alizarin- Reagenz)

I	Zirkonoxychlorid ($ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$)	1,0 g
	Salzsäure (25 %ig)	47,0 ml
	Dest. Wasser.	70,0 ml
II	Alizarin-3-sulfonsaures Natrium	1,0 g
	Dest. Wasser .	119,0 ml

Lösungen I und II im Verhältnis 1:1 mischen, nur 15 min. haltbar, Auftragsmenge 200...250 g/m²

Ergebnis:

Bei Gegenwart von ca. 0,2 % Fluor im Holz Farbumschlag von **rot** nach **gelb**. Die Grenze muß nach 20 min. mit einem Kopierstift festgehalten werden, da die Färbung schnell verblaßt.

Bei alkalisch reagierenden Schutzmitteln muß die Holzoberfläche unmittelbar vor Auftragen von ZA- Reagenz mit 25 %iger Salzsäure besprüht werden.

3 Kupfer in Cu-Cr- Salzgemischen

- I Rubeanwasserstoff in alkoholischer Lösung
- II Salzsäure (konz.) 1 : 10 verdünnt

Lösungen I und II nacheinander auftragen.

Ergebnis:

Bei Gegenwart von Cu **schwarzgraue** Verfärbung.

4. Nachweis von Quaternären Amoniumverbindungen und anderen Aminen. (Als indirekter Nachweis von Cu-HDO haltigen Holzschutzmitteln)

- I Wässrige Lösung von Bromphenolblau 0,1% in Essigsäure (konz) 5%, Ethanol 20%.

Auf frische Schnittflächen aufsprühen.

Ergebnis:

Zonen mit quaternären Aminen färben sich innerhalb weniger Minuten intensiv blau. Nach etwa 15min beginnt die Reaktion undeutlich zu werden, da auch im Holz enthaltene Amine reagieren.

Lösung ist ca. 1 Jahr stabil.

Alle Farbreaktionen sind mit Reagenzien durchgeführt, die nicht als kanzerogen o.ä. eingestuft sind. Deshalb fehlen auch einige bekannte Lösungen. Für die Reaktionen gilt jedoch, daß sie entsprechende chemische Kenntnisse erfordern und der für den Umgang mit Chemikalien notwendigen Sachkunde bedürfen.

Die aufgeführten Reagenzlösungen sind nicht fertig im Handel zu bekommen. Die einzelnen Komponenten können über den Chemikalienhandel, z.B. bei Merck oder Aldrich bezogen werden. Ihre Anfertigung ist nicht sonderlich schwierig, einige Übung ist aber erforderlich. Gleichfalls ist für ihre Anwendung Übung notwendig, um die Reaktionen richtig zu deuten. D.h. vor der praktischen Anwendung sollte erst einmal an bekannten Holzproben geübt werden.

Da dem Autor bereits mehrere Anfragen zur Lieferung der Reagenzien vorliegen, wäre bei Interesse eine Anfrage willkommen, anhand derer über eine Produktionsaufnahme entschieden werden könnte.

Zusammenfassung

Für die anorganischen Wirkstoffe Bor, Fluor und Kupfer sind einfache Farbreaktionen nutzbar, deren Umschlagspunkte an der Wirksamkeitsschwelle orientiert sind und somit eine den Anforderungen der Praxis gerechte Nachweismöglichkeit bieten.

Vor allem der Bornachweis kann von ausführenden Betrieben anschaulich als Qualitätskontrolle genutzt werden, da Bor zu den gegenwärtig meist verwendeten Wirkstoffen gehört.

Für die Reaktionen gilt jedoch, daß sie entsprechende chemische Kenntnisse erfordern und der für den Umgang mit Chemikalien notwendigen Sachkunde bedürfen. Geprüfte Schädlingsbekämpfer und Inhaber eines Sachkundenachweises Holzschutz sollten diese Forderung erfüllen.

Literaturhinweise

AWPA Standard M2-97, 1997: American Wood Preservers Association

DIN 52 161 : Prüfung von Holzschutzmitteln. Nachweis von Holzschutzmitteln im Holz. Teil 1, Probenahme aus Bauholz. 1967.

DIN EN 212: Holzschutzmittel. allgemeine Anleitung für die Probenahme und Probenvorbereitung von Holzschutzmitteln und von behandeltem Holz für die Analyse. Entwurf vom Januar 2000.

Kerner, G.: Farbreaktionen zum Nachweis zur Eindringtiefenbestimmung von Schutzmitteln im Holz. Holzindustrie 22 (1969), 9, 275 - 278

Kottlors, C.; Petrowitz, H.J., 1993: Probenahme aus Holz und Holzwerkstoffen zur Klärung von Fragen des Holzschutzes durch chemische Untersuchungen. Holz Roh-Werkstoff 51, 126-134.

Peylo, A., 2001: Schnelle Analyse von Pentachlorphenol in Holz. Zwei Probleme – Holz und PCP. Und eine Lösung (DD) Direct Desorption -Thermodesorption. GIT Fachz. Lab. Im Druck.

Peylo, A.; Peek, R.-D., 1998: Rapid analytical methods for wood waste – an overview. Int. Research Group on Wood Preservation, Stockholm, Document Nr. IRG/WP 50104.

Peylo, A.; Peek, R.D., 1999: Rapid analysis – chances and limitations. Int. Research Group on Wood Preservation, Stockholm, Document Nr. IRG/WP 50130.

Schoknecht, U, Gunschera, J., Marx, H.-J.; Marx, G., Peylo, A.; Schwarz, G., 1998: Holzschutzmittelanalytik. Daten und Literaturzusammenstellung für Wirkstoffe in geprüften Holzschutzmitteln. Forschungsbericht 225 der Bundesanstalt für Materialprüfung und -forschung, BAM, Berlin, 156 S.

Theden, G.; Kottlors, C. 1965: Verfahren zum Sichtbarmachen von Schutzmitteln im Holz. Mitteilungen Deutsche Gesellschaft für Holzforschung, DGfH, München, Nr. 52

Voß, A.; Willeitner, H., 1994: Gesamtkonzept für die Entsorgung von schutzmittelhaltigen Hölzern. Forschungsbericht der Bundesforschungsanstalt f. Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg, 252 S.