

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 360 04 011
UBA-FB 000550



**Gutachten über die
Entwicklung eines
Prüfverfahrens zur
Ermittlung von
Mindestfixierzeiten von
Holzschutzmitteln**

von

Dr. rer. nat. Ute Schoknecht

Dr. ing. Helena Mathies

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Dr. rer. nat. Robby Wegner

Dipl. Chem. Claudia Bornkessel

Materialprüfungsanstalt des Landes Brandenburg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Kurzfassung

Holzbauteile für konstruktive Anwendungen im Außenbereich werden in Deutschland vorwiegend in stationären Anlagen durch Kesseldruckimprägnierung und Trogränkung mit Holzschutzmitteln imprägniert. Im Anschluss an diese Behandlung muss das eingebrachte Holzschutzmittel fixieren, d.h. dauerhaft an Holzbestandteile binden. Während der Fixierung muss insbesondere das Risiko einer Auswaschung durch Niederschläge vermieden werden, sowohl um die Wirksamkeit der eingebrachten Holzschutzmittel zu gewährleisten als auch um Emissionen in die Umwelt zu minimieren. Angaben zur erforderlichen Fixierdauer sind jedoch nur teilweise verfügbar und beruhen auf unterschiedlich gewonnenen Erfahrungen.

Zielstellung der vorliegenden Untersuchungen war es, ein Prüfverfahren zur Ermittlung der erforderlichen Fixierdauer zu entwickeln und dessen Eignung für verschiedene Holzschutzmitteltypen und Imprägnierverfahren zu erproben. Die gewonnenen Daten sollen für die untersuchten Holzschutzmittel einen Überblick über den Fixierungsverlauf in Abhängigkeit vom Einbringverfahren und der Lagertemperatur vermitteln.

Es wird ein „Laborverfahren zur Ermittlung der Mindestfixierdauer für Holzschutzmittel mit DIBt-Zulassung für die Gefährdungsklassen 3 und 4“ vorgeschlagen. Bei diesem Verfahren werden Probehölzer gemäß der in der Praxis vorgesehenen Verfahren mit Schutzmittellösung behandelt. Nach einer festgelegten Lagerdauer bei vorgeschriebenen Bedingungen werden die behandelten Prüfkörper und unbehandelte Kontrollproben einer Auswaschbeanspruchung in Anlehnung an den ersten Auswaschschritt der ENV 1250-2 unterzogen und die Eluate auf ihre Wirkstoffgehalte untersucht. Aus den Analysenwerten der Wirkstoffe werden die Fixierungsgrade berechnet und Mindestfixierzeiten abgeleitet. Als Probehölzer werden Prüfkörper aus Kiefernspaltholz (*Pinus sylvestris* L.) verwendet. Die Auswahl und Konditionierung der Prüfkörper erfolgt nach EN 113. KVD-Produkte werden nach den Vorgaben der EN 113 getränkt, Mittel zur Trogränkung werden durch 24stündiges Tauchen eingebracht. Unmittelbar im Anschluss an die Behandlung werden die Prüfkörper für 2, 7, 14 und 28 Tage bei 5 °C bzw. 20 °C gelagert. Auch bei der Lagerung wird nach der EN 113 verfahren. Zu den festgelegten Versuchszeitpunkten werden Prüfkörper für 1 Stunde bei 20 ± 2 °C mit destilliertem/ionisiertem Wasser unter Rühren ausgewaschen und die in dem Eluat enthaltenen Mengen an Wirkstoffen analytisch bestimmt. Für jeden Prüfkörper wird der Fixierungsgrad berechnet:

$$\text{Gleichung 1: } FG = (E - A)/E \times 100 [\%]$$

E: Eingebraachte Wirkstoffmenge [mg/Prüfkörper]
A: Ausgewaschene Wirkstoffmenge [mg/Prüfkörper]
FG: Fixierungsgrad [%]

Der Fixierungsindex zum Zeitpunkt t_x wird wie folgt berechnet:

$$\text{Gleichung 2: } FI = FG_m / FG_{\max} \times 100$$

FI: Fixierungsindex
 FG_m : mittlerer Fixierungsgrad für die zum Zeitpunkt t_x untersuchten Prüfkörper
 $FG_{\max}$: maximaler Fixierungsgrad

Der maximale Fixierungsgrad entspricht dem höchsten im Versuchszeitraum ermittelten mittleren Fixierungsgrad bei einer Lagertemperatur von 20 °C.

Dieses Verfahren wurde mit einem CKB-Salz, einem Quat-Präparat, 2 CuHDO-Präparaten, einem Quat/Triazol-Präparat und einem Kupfer/Triazol/Bor-Präparat erprobt. Alle Produkte sind wasserbasierte Konzentrate, die durch Kesseldruck- bzw. Trogränkung ins Holz einzubringen sind. Sie enthalten Kupfer- und Borverbindungen, Benzalkoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Propiconazol bzw. CuHDO als biozide Wirkstoffe. Behandlungsverfahren und Einbringmengen wurden anhand der bauaufsichtlichen Zulassungen für die Gefährdungsklasse 3 bzw. – wenn dafür vorgesehen – für die GK 4 festgelegt.

Für die untersuchten Holzschutzmittel konnte der Fixierungsverlauf mit dem vorgeschlagenen Verfahren beschrieben werden. Normalerweise nahmen die Auswaschverluste innerhalb eines Zeitraumes von 2 bis 28 Tagen nach der Applikation des Holzschutzmittels in den Laborversuchen ab und erreichten ein bestimmtes, für die einzelnen Produkte, Wirkstoffe und Einbringverfahren typisches Niveau. Für die meisten Wirkstoffe wurde innerhalb des Versuchszeitraumes von 28 Tagen ein gleichbleibendes Niveau der Verluste erreicht. Lediglich bei einer Fixiertemperatur von 5 °C nahmen für das CKB-Produkt die Kupferverluste nach Trogränkung und die Chromverluste nach beiden Behandlungsverfahren bis zum Versuchsende ab, ohne dass gleichbleibende Werte erreicht wurde. In einigen Fällen waren die Fixierungsgrade bereits nach 2 Tagen Lagerung so hoch, dass kaum noch Veränderungen festgestellt wurden.

Die mit dem CKB-Präparat nach Vakuumtränkung gewonnenen Daten entsprechen den Erfahrungen aus der Praxis. Auch die für alle borhaltigen Präparate gefunde-

nen relativ hohen Borverluste waren zu erwarten. Für die untersuchten Holzschutzmittel (CKB-, Quat-, CuHDO-Präparat) wurden in den ersten Tagen nach dem 24stündigen Tauchen üblicherweise höhere Wirkstoffverluste festgestellt als nach Vakuumtränkung. Die maximalen Fixierungsgrade sind für Kupfer und Chrom aus dem CKB-Präparat sowie CuHDO und Kupfer aus dem CuHDO-Präparat für beide Imprägnierverfahren vergleichbar. Für Benzalkoniumchlorid aus dem Quat-Präparat liegt der maximale Fixierungsgrad nach Vakuumtränkung ca. 2 % höher als nach 24stündigem Tauchen. Fixierung bei 20 °C bewirkte im Vergleich zu 5 °C üblicherweise schnellere Fixierungsverläufe und auch höhere Fixierungsgrade. Ausnahmen sind CuHDO und Kupfer aus dem CuHDO-Präparat nach Vakuumtränkung sowie Kupfer aus dem Kupfer/Triazol/Bor-Präparat, bei denen die Fixierungsverläufe bei beiden Fixiertemperaturen ähnlich sind. Propiconazol zeigte sowohl aus dem Kupfer/Triazol/Bor-Präparat nach Vakuumtränkung als auch aus dem Quat/Triazol-Präparat nach Trogtränkung einen allmählichen Fixierungsverlauf mit geringeren Fixierungsgraden bei niedrigeren Temperaturen.

In Tabelle 1 ist dargestellt, welche maximalen Fixierungsgrade bei beiden Lagertemperaturen bestimmt wurden und wann in den einzelnen Versuchen Fixierungsindizes von 95 % erreicht waren. Vergleicht man die erforderliche Zeit, um einen Fixierungsindex von 95 % zu erreichen, lassen sich die verschiedenen Wirkstoffe, Präparate, Behandlungsverfahren und Fixierungsbedingungen differenzieren.

Um eine gute Vergleichbarkeit der Daten für verschiedene Holzschutzmittel zu erreichen, muss das Testverfahren so gestaltet sein, dass mögliche Einflussfaktoren weitgehend konstant sind. Das wird durch die Verwendung von Prüfkörpern aus Kiefernspiltholz mit festgelegten Dimensionen, die Definition der Lager- und Versuchsbedingungen und des Zeitregimes erreicht. Da die Fixierung identischer Holzschutzmittel nach Vakuum- bzw. Trogtränkung sehr unterschiedlich verlaufen kann, ist es erforderlich, Fixierzeiten für die jeweils zugelassenen Einbringverfahren zu ermitteln.

Das vorgeschlagene Verfahren ist grundsätzlich geeignet, den Fixierungsverlauf für verschiedene Holzschutzmittel zu beschreiben. Allerdings ist es nur dann anwendbar, wenn Wirkstoffkonzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze zu bestimmen sind.

Bei der Übertragung der Versuchsergebnisse auf Praxissituationen muss man berücksichtigen, dass hier die klimatischen Bedingungen variabel sind und natürlich auch andere Holzarten, wie z.B. Fichte, imprägniert werden.

Tabelle 1: Daten zur Charakterisierung der Fixierung von Wirkstoffen aus den untersuchten Holzschutzmitteln

Holzschutz- mittel	Wirkstoff	FG _{max} [%]				Zeit bis FI > 95 % ist [d]			
		KVD		TT		KVD		TT	
		Fixiertemperatur [°C]							
		5	20	5	20	5	20	5	20
CKB	Kupfer	98,0	99,8	98,9	99,9	2	2	7	2
	Chrom	96,4	99,98	98,1	99,8	14	2	14	7
	Bor**	85,8	90,1	94,1	93,5				
Quat	Benzalkoniumchlorid	99,1	99,4	96,4	97,4	2	2	7	2
CX	CuHDO	98,6	98,7	98,1	98,4	2	2	7	2
	Kupfer	99,6	99,6	97,9	98,2	2	2	14	7
	Bor**			80,4	82,6				
Cu/Triazol/B	Kupfer	99,8	99,8			2	2		
	Propiconazol	98,3	99,1			2	2		
	Bor**	90,8	90,8						
Quat/Triazol	DDAC			95,1	98,3			58*	14*
	Propiconazol			96,9	97,3			58*	7*

* vermutlich wegen zu hoher Luftfeuchtigkeit bei der Konditionierung verzögert

** Daten zu Bor wurden angegeben, obwohl Bor kein fixierender Wirkstoff ist

Zur Bewertung von Daten aus Fixierungsversuchen ist ein Kriterium erforderlich, nach dem Wirkstoffe, Einbringverfahren und Lagerbedingungen differenziert werden können. Aufgrund der vorliegenden Daten scheinen die Forderung von 95 % Fixierung im Laborversuch und die Zeit, bis zu der ein Fixierungsindex von mindestens 95 % erreicht ist, geeignete Parameter zu sein, um die erforderliche Fixierdauer festzulegen. Bei Präparaten mit mehreren Wirkstoffen sollte die Festlegung der erforderlichen Lagerdauer unter Dach an dem am langsamsten fixierenden Bestandteil orientiert sein. Unter Umständen kann eine Einzelfallentscheidung sinnvoll sein, die die Fixierungsverläufe aller enthaltenen Wirkstoffe berücksichtigt.

Obwohl dieses Verfahren keine direkte Ermittlung der Biozidemissionen während der Lagerung von behandeltem Holz erlaubt, kann man abschätzen, ob unmittelbar nach der Behandlung ein höheres Auswaschrisiko besteht als nach einer bestimmten Fixierdauer.

Summary

Timber that is intended to be used for construction purposes is usually treated with wood preservatives by vacuum impregnation or dipping in Germany. In a certain period following the impregnation procedure the active ingredients of the wood preservatives have to react with the wood constituents to be fixed in the wood. During that period the risk of leaching by precipitation has to be minimised to ensure the efficacy of the preservation as well as to prevent emissions into the environment. However, data on the time that is necessary to ensure fixation are not always available. Furthermore they are based on different experiences.

The aim of the presented investigations was to develop and test a procedure that is suitable to estimate the fixation time for different types of wood preservatives and impregnation procedures. The data are intended to give an overview on the fixation characteristics depending on the impregnation technique and the fixation temperature.

A laboratory test procedure is proposed that allows the estimation of the minimum fixation time for wood preservatives that are authorised by the DIBt (Deutsches Institut für Bautechnik) to be used for the hazard classes 3 and 4 (German GK 3 and 4). Specimens have to be treated with the preservatives according to the intended procedures. The specimens are stored for certain time intervals under defined conditions. Treated and untreated specimens are leached in a procedure that is similar to the first step of ENV 1250-2 and the resulting leachates are analysed for the contained active ingredients. The degree of fixation is calculated from the analytical data and the minimum time for fixation is derived from the fixation degrees. The specimens are prepared, selected and conditioned according to the EN 113 procedure. The specimens are either treated as described in the EN 113 (if preservatives for vacuum impregnation have to be tested) or dipped into a solution of the preservative for 24 hours (if the preservative is intended for dipping). The specimens are stored for 2, 7, 14 and 28 days, respectively, after the impregnation at either 5 °C or 20 °C following the EN 113 procedure. A part of the specimens is leached with distilled/deionised water for 1 h at 20 +/- 2 °C at each of the defined time intervals. The water is stirred. The contents of the active ingredients are determined in the leachate. The degree of fixation is calculated for each specimen according to equation 1.

$$\text{equation 1: } FG = (E - A)/E \times 100 [\%]$$

E: amount of preservative that was brought into the specimen [mg/specimen]
A : amount of active ingredient in the leachate [mg/specimen]
FG: degree of fixation [%]

The fixation index at the time t_x is calculated according to equation 2:

$$\text{equation 2: } FI = FG_m / FG_{\max} \times 100$$

FI: fixation index
 FG_m : mean value of the fixation degrees of the specimens tested at the time t_x
 $FG_{\max}$: maximum fixation degree

The maximum fixation degree is the highest value estimated at all times for specimens stored at a temperature of 20 °C.

The proposed procedure was tested with a preservative containing copper, chromium and boron (CCB), a preservative containing a quaternary ammonium compound (Quat), two preservatives based on CuHDO (copper bis-(N-cyclohexyldiazonium-dioxyde/CX), a preservative containing a quaternary ammonium compound and a triazole (Quat/triazole) and a preservative containing copper in combination with a triazole and boron (Quat/triazole/boron). All products are water-based and intended to be used for vacuum impregnation and/or dipping. The active ingredients were copper, boron, benzalkonium chloride, DDAC (didecyl dimethyl ammonium chloride), propiconazole and CuHDO. The treatment procedures and preservative retentions were chosen according to the data in the DIBt authorisation for either hazard class 3 or hazard class 4 (if the product was also intended to be used for hazard class 4).

The fixation of the investigated preservatives could be described by the proposed procedure. The leaching losses usually decreased between the 2nd and the 28th day in the laboratory trials and reached a certain level which was typical for the products, active ingredients and impregnation techniques. Most active ingredients exhibited a constant level of leaching losses during the investigation period of 28 days. Only the losses of copper after dipping and chromium after vacuum impregnation and dipping with the CCB product at a fixation temperature of 5 °C decreased until the end of the tests and did not reach a constant level. In a few cases the degree of fixation was already high after 2 days of fixation so that changes could not be observed during the investigation period. The data for the CCB-product agreed with the practical experiences. The relatively high losses of boron were also expected. The losses of active ingredients were usually higher after dipping than after vacuum impregnation during the

beginning of the fixation for the investigated preservatives (CCB, Quat and CX). The maximum degrees of fixation were similar for both impregnation techniques in case of copper and chromium from the CCB as well as copper and CuHDO from the CX-products. The maximum degree of fixation of benzalkonium chloride is about 2 % higher after vacuum impregnation than after 24 h dipping. Fixation at 20 °C caused accelerated fixation and higher degrees of fixation compared to fixation at 5 °C. The fixation was similar at both temperatures in case of CuHDO and copper from the CX-product after vacuum impregnation and copper from the copper/triazole/boron-product. Fixation of propiconazole was relatively slow both for propiconazole from the copper/triazole/boron-product after vacuum impregnation as well as from the quat/triazole-product after dipping. The degrees of fixation were lower at the lower fixation temperature.

The maximum degrees of fixation at both temperatures and the time that was necessary to reach a fixation index of 95 % are summarised for all products in table 1. A comparison of the time that is necessary to reach a fixation level of 95 % allows to differentiate between active ingredients, preservatives and impregnation procedures. It is necessary to keep the factors that can influence the fixation as constant as possible for the laboratory tests to ensure the comparability of the results for different preservatives. This is ensured by the use of specimens from pine sapwood with a defined shape, the definition of the storage and test conditions as well as the time table. It is necessary to investigate fixation depending on the impregnation procedure since the fixation of the same wood preservative may be different after either vacuum impregnation or dipping.

The proposed procedure is suitable to describe the fixation procedure of different types of wood preservatives. However, the sensitivity of the analytical method has to be sufficient to estimate the concentration of the active ingredient in the leachate. It has to be considered that the climate is quite variable under real storage conditions and that other species of wood, e.g. spruce, are impregnated if the results from the laboratory tests are transferred to the situation in the environment.

Parameters that are suitable to differentiate between active ingredients, impregnation procedures and storage conditions are necessary to evaluate data from the laboratory fixation tests. The test data suggest that a minimum degree of fixation of 95 % in the laboratory tests and the time to reach a fixation index of 95 % seem to be suitable to define the necessary fixation time. The definition of the minimum duration of storage without the influence of precipitation should be based on the active ingredient with

Table 1: Data that describe the fixation of active ingredients from the investigated wood preservatives

wood preservative	active ingredient	FG _{max} [%]				time until FI > 95 % [d]			
		KVD		TT		KVD		TT	
		fixation temperature [°C]							
		5	20	5	20	5	20	5	20
CCB	copper	98,0	99,8	98,9	99,9	2	2	7	2
	chromium	96,4	99,98	98,1	99,8	14	2	14	7
	boron**	85,8	90,1	94,1	93,5				
Quat***	benzalkonium chloride	99,1	99,4	96,4	97,4	2	2	7	2
CX	CuHDO	98,6	98,7	98,1	98,4	2	2	7	2
	copper	99,6	99,6	97,9	98,2	2	2	14	7
	boron**			80,4	82,6				
Cu/triazole/B	copper	99,8	99,8			2	2		
	propiconazole	98,3	99,1			2	2		
	boron**	90,8	90,8						
Quat/triazole	DDAC			95,1	98,3			58*	14*
	propiconazole			96,9	97,3			58*	7*

* a relatively high level of air humidity might have caused a delay

** data for boron are listed although boron is not fixed to the wood

*** quaternary ammonium compound

the slowest fixation reaction if the wood preservative contains several active ingredients. However, it might be recommended to decide on a case by case basis using all available fixation data.

Although this procedure does not allow a direct estimation of the biocide emissions from treated wood straight after the impregnation under storage conditions it indicates if there is an increased risk of leaching during the fixation of certain wood preservatives.