

[12] P. Raschle, 'Mikrobiologie als Disziplin bei der Kulturgütererhaltung', *Ber. St. Gall. Naturwiss. Ges.* **1994**, 87, 271.

[13] J. A. Von Arx, 'The Genera of Fungi Sporulating in Pure Culture', Cramer, Vaduz, 1981.

[14] K. B. Raper, D. I. Fennell, 'The Genus *Aspergillus*', Baltimore, 1965.

[15] C. U. Gubler, 'Zur mykogenen Allergie: Pilzsporengehalt in der Luft von Zürich', UCB, Zürich, 1994.

[16] K. Senkpiel, H. Ohgke, J. Beckert, 'Kinetik der Auskeimung von Schimmelpilzsporen auf Baustoffen in Abhängigkeit von deren Gleichgewichts-, Material- und Oberflächenfeuchte', *Gesundh. Ing. - Haustechnik - Bauphysik - Umwelttechnik* **1994**, 115, 77.

[17] P. Blaser, 'Taxonomische und physiologische Untersuchungen über die Gattung *Eurotium*', *Sydowia* **1976**, 28, 1.

[18] T. Warscheid, 'Untersuchungen zur Biodeterioration von Sandsteinen unter besonderer Berücksichtigung der chemoorganotrophen Bakterien', Dissertation, Universität Oldenburg, 1990.

[19] W. E. Krumbein, K. Petersen, 'Mikroorganismen beschleunigen den Zerfall mittelalterlicher Wandgemälde', *Arbeitshefte Denkmalpflege Niedersachsen* **1990**, 8, 115.

[20] A. Arnold, K. Zehnder, 'Zillis, Kirche - Brett mit Diamantfries: Untersuchung der Farbschichten und Schäden', unpubl. Bericht, Institut für Denkmalpflege, ETH-Zürich, 1991.

[21] C. Bläuer Böhm, 'Projekt Zillis, Zusammenfassung einiger Erkenntnisse aus älteren Untersuchungen und daraus abgeleitete Fragestellungen', 1993, unpubl. Bericht.

[22] O. Emmenegger, R. Fontana, H. Rutishauser, 'Zillis, die romanische Bilderdecke der Kirche St. Martin', z. Intern. Kolloquium zu Fragen der Konservierung vom 16.-18. Oktober in Zillis, 1990 unpubl., *Dokumentation Chem.* **1992**, 342, 135.

[23] O. Emmenegger, 'Zillis, evang. Kirche St. Martin - Romanische Bilderdecke', vom 23. Juni 1994 in Zürich, unpubl. Zusammenfassung des Referats.

[24] A. Burmester, 'Möglichkeiten und Grenzen naturwissenschaftlicher Begleitstudien', *Z. Kunsttechnol. Konservierung* **1987**, 1, 66.

[25] W. R. Hirte, I. Glathe, L. Thürmer, 'Gemäldezerstörung durch Pilze', *Zentralbl. Mikrobiol.* **1987**, 142, 271.

[26] W. R. Hirte, I. Glathe, L. Thürmer, 'Untersuchungen zum Schutz von Gemälden vor Befall mit Pilzen', *Zentralbl. Mikrobiol.* **1987**, 142, 369.

[27] J. Riederer, 'Kunst und Chemie - das Unersetzliche bewahren', 1977, Rathgen-Forschungslabor, Berlin.

Chimia 49 (1995) 189-192
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009-4293

Analyse von synthetischen Pyrethroiden im Materialschutz

Sergio Rezzonico*

Abstract. Synthetic pyrethroids are commonly used as active substance in material protection. High resolution gas chromatography with on-column injection and FID and ECD or high performance liquid chromatography with UV detection are employed for the analysis of these insecticides.

1. Einleitung

Synthetische Pyrethroide sind insektizide Wirksubstanzen, deren chemische Struktur sich von den natürlichen Pyrethrinen ableiten lässt. Bereits 1924 begannen *Staudinger* und *Ruzicka* [1] den Pyrethrinen analoge, einfachere Substanzen mit gleicher oder sogar verbesserter insektizider Wirkung zu synthetisieren.

Als erste synthetische Analoga der Pyrethrine wurden z.B. Allethrin, Tetramethrin und Resmethrin hergestellt. Diese zeigen aber eine ungenügende Photostabilität und sind somit in ihrer Wir-

kungsdauer begrenzt (Kurzzeitpyrethroide). Die weitere Entwicklung führte zu lichtstabileren Verbindungen, wie sie heute häufig in Produkten des Material- oder Pflanzenschutzes angetroffen werden. Vertreter dieser Langzeitpyrethroide sind Permethrin, Cypermethrin und Deltamethrin.

2. Einsatzgebiete

Die vielfältige Verwendung pyrethroider Wirkstoffe weist auf eine grosse Verbreitung hin. Eingesetzt werden sie als

- Pflanzen- und Vorratsschuttmittel
- Holzschuttmittel
- Entwesungs- und Hygienemittel
- Abwehrmittel (Repellentien)
- Textilschuttmittel
- Tierarzneimittel (Antiparasitika)

3. Ausgewählte Eigenschaften häufig eingesetzter Langzeitpyrethroide

3.1. Struktur und insektizide Wirkung (Fig. 1)

Durch mehrere optisch aktive Zentren resultieren verschiedene Isomere, welche in der Regel als Mischung die Wirkkomponente einer Formulierung darstellen. Betrachtet man die insektizide Wirkung der einzelnen Isomere, so unterscheidet sich diese in hohem Mass.

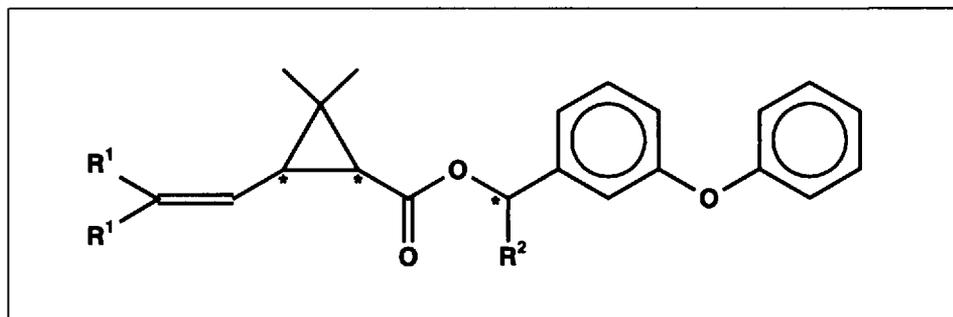


Fig. 1. Struktur häufig eingesetzter Langzeitpyrethroide
 Permethrin R¹ = Cl R² = H
 Cypermethrin R¹ = Cl R² = CN
 Deltamethrin R¹ = Br R² = CN

*Korrespondenz: S. Rezzonico
 Eidgenössische Materialprüfungs- und
 Forschungsanstalt
 Unterstrasse 11
 CH-9001 St. Gallen

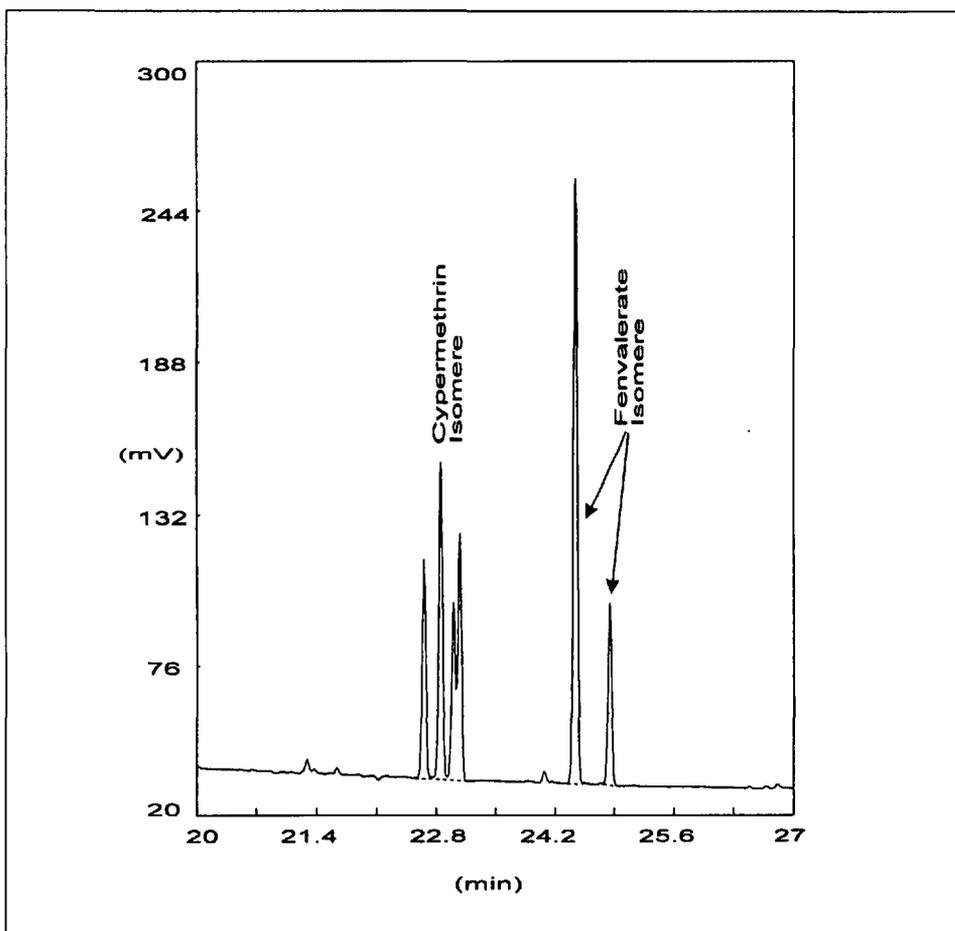


Fig. 2. Chromatogrammausschnitt Cypermethrin in Rinde. Analyse beim Start des Lagerversuchs, GC mit ECD, Fenvalerate als interner Standard.

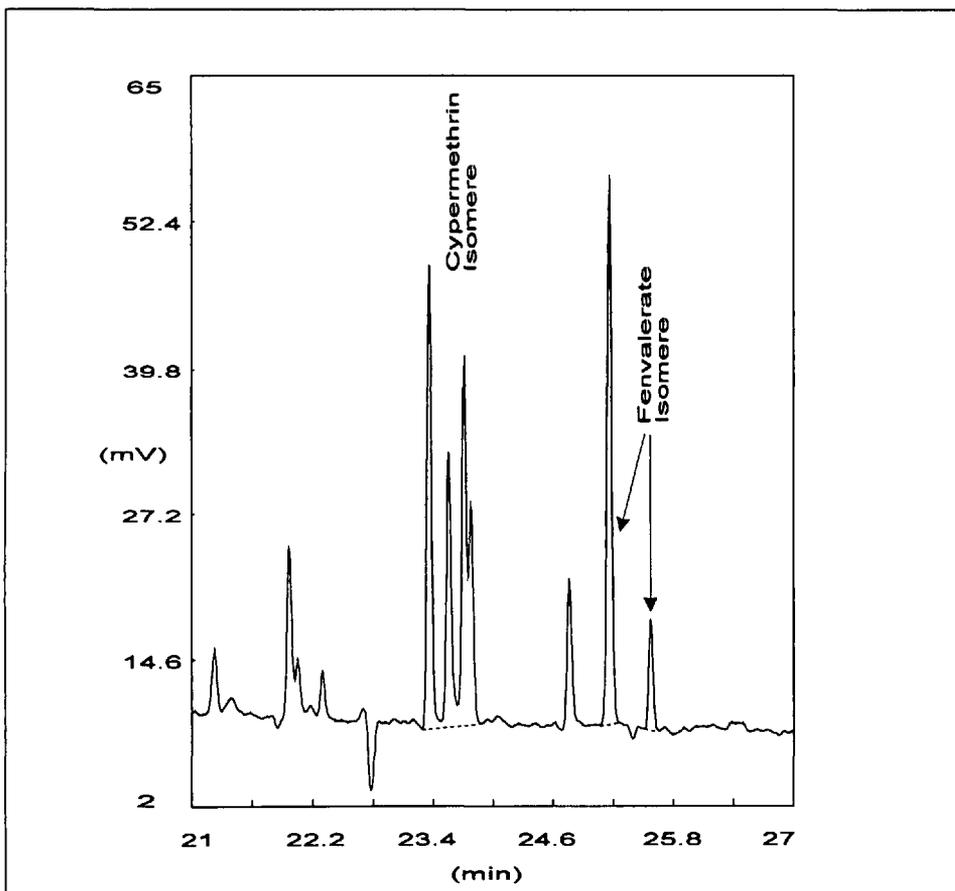


Fig. 3. Chromatogrammausschnitt Cypermethrin in Rindenkompost. Analyse nach 25 Monaten Freilandlagerung und 12 Monaten Kompostierung, GC mit ECD, Fenvalerate als interner Standard.

Das isomerenreine Deltamethrin ((S)- α -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R)-cis-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat) zeigt z.B. eine hohe insektizide Wirkung, weshalb kleinere Mengen für die gleiche Wirkung eingesetzt werden können. Von den sieben weiteren Isomeren des Deltamethrins zeigt nur noch ein Isomer insektizide Wirkung, die restlichen sind inaktiv [1].

3.2. Flüchtigkeit

Der Dampfdruck der im Materialschutz relevanten Pyrethroide liegt mit 10^{-5} - 10^{-7} Pa (20°) sehr niedrig. Die Raumluftkonzentration in Innenräumen erreicht damit kaum messbare Werte. Im Vergleich dazu zeigen die früher eingesetzten Biozide Pentachlorophenol und Lindan (γ -Hexachlorocyclohexan) Dampfdrücke im Bereich von 10^{-2} Pa bei 20°.

Die Pyrethroide reichern sich bevorzugt an Oberflächen wie Staub oder Textilien an [2]. Sie können z.B. aus einer behandelten Holzoberfläche in den sich darauf absetzenden Staub migrieren und so den Menschen in Innenräumen belasten.

3.3. Wasserlöslichkeit, Fischtoxizität, Persistenz

Die Pyrethroide weisen generell eine sehr kleine Wasserlöslichkeit auf (<1 mg/l bei 20°). Wenn sie irrtümlich in ein Oberflächengewässer gelangen, wirken sie sich trotzdem verheerend auf die Fischpopulation aus. Ihre Fischtoxizität liegt im untersten μ g/l-Bereich (LC_{50} , 96 h).

Der Verbleib in der Wasserphase ist nur von kurzer Dauer, weil die Pyrethroide stark an Schlamm, Algen, Sediment usw. adsorbieren. Infolge ihrer Persistenz werden die adsorbierten Pyrethroide nur langsam abgebaut, was die beiden folgenden Beispiele verdeutlichen:

- Nach dem Eintrag von Permethrin in ein Fließgewässer, verursacht durch einen teppichverarbeitenden Betrieb, konnten nach 4 Monaten noch deutliche Konzentrationen in Sediment- und Algenproben nachgewiesen werden [3].
- In einem Freilandversuch mit berindetem Rundholz konnte nach 7 Monaten je nach Wirkstoff noch zwischen 30 und 65% der aufgetragenen Menge nachgewiesen werden (s. Fig. 1 im Beitrag von Graf, 'Ökologische Aspekte des Materialschutzes'). Mit zunehmender Expositionszeit kann bei Cypermethrin (Fig. 2 und 3) und Permethrin auch eine Änderung der Isomerenverteilung beobachtet werden. Untersuchungen anderer Autoren bestätigen diese Beobachtung [4].

4. Wozu chemische Analytik im Materialschutz?

Infolge der starken Verbreitung der Pyrethroide tauchen zunehmend Fragen im Zusammenhang mit ihrer Verwendung auf:

- Die Bestimmung des Wirkstoffgehalts in Holzschutzmittelformulierungen zur Rezepturkontrolle nach erfolgter biologischer Prüfung (Nachweis der Wirksamkeit) im Rahmen einer Zulassung mit Gütesiegel. Der Gehalt soll so hoch sein, dass ein wirksamer Holzschutz gewährleistet werden kann. Er soll jedoch nicht höher als notwendig sein.
- Die Bestätigung der Abwesenheit von Wirkstoffen in Konstruktionsholz im Falle einer unerwünschten Holzbehandlung, z.B. vor einem Hauskauf.
- Die Bestimmung in Konstruktionsholz als Bestätigung für eine ausreichende Holzschutzbehandlung, z.B. bei einem Hausneubau oder nach einer Sanierung biogener Holzschäden.
- Die Bestimmung in Holzabfällen von behandeltem Holz hinsichtlich ihrer Entsorgungsmöglichkeit.
- Die Bestimmung in Abwasser, Oberflächenwasser, Schlamm- und Sedimentproben, z.B. nach einem Störfall mit Schutzmitteln. Pyrethroide zeigen im allgemeinen eine sehr starke Fischtoxizität.
- Die Bestimmung in Hausstaub und anderen Materialien in einem Haushalt, welche als Emissionsquelle zu lokalisieren sind, z.B. ein behandelter Wollteppich.

5. Chemische Analysen im Bereich des Holzschutzes

Zur Bestimmung der Pyrethroide kommen vor allem die Gaschromatographie (GC) und die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion zum Einsatz. Je nach Problemstellung wird im Gaschromatographen mit einem Flammenionisationsdetektor (FID), einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) oder mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC/MS) analysiert.

5.1. Bestimmung in Schutzmitteln

Die auf organischen Lösemitteln basierten Schutzmittel werden immer mehr von wasserverdünnbaren Konzentraten verdrängt. Je nach Verwendungszweck enthalten die Produkte zusätzlich unterschiedliche Mengen an Bindemitteln, z.B. Alkydharze, welche bei einer direkten Analyse meistens Schwierigkeiten bieten.

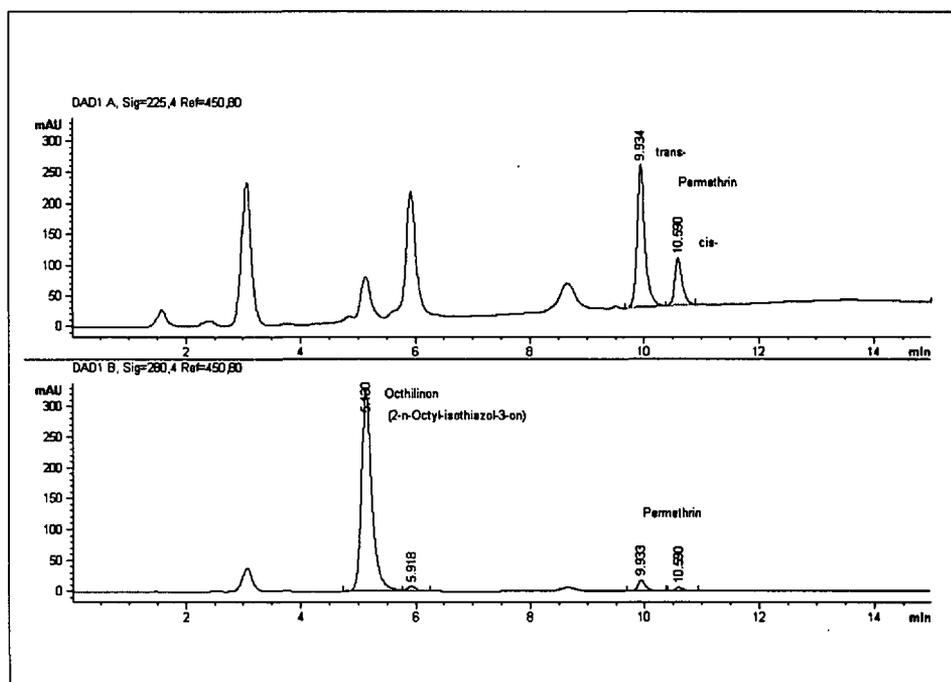


Fig. 4. HPLC-Analyse eines wasserverdünnbaren Schutzmittelkonzentrats. Chromatographische Angaben s. Text.

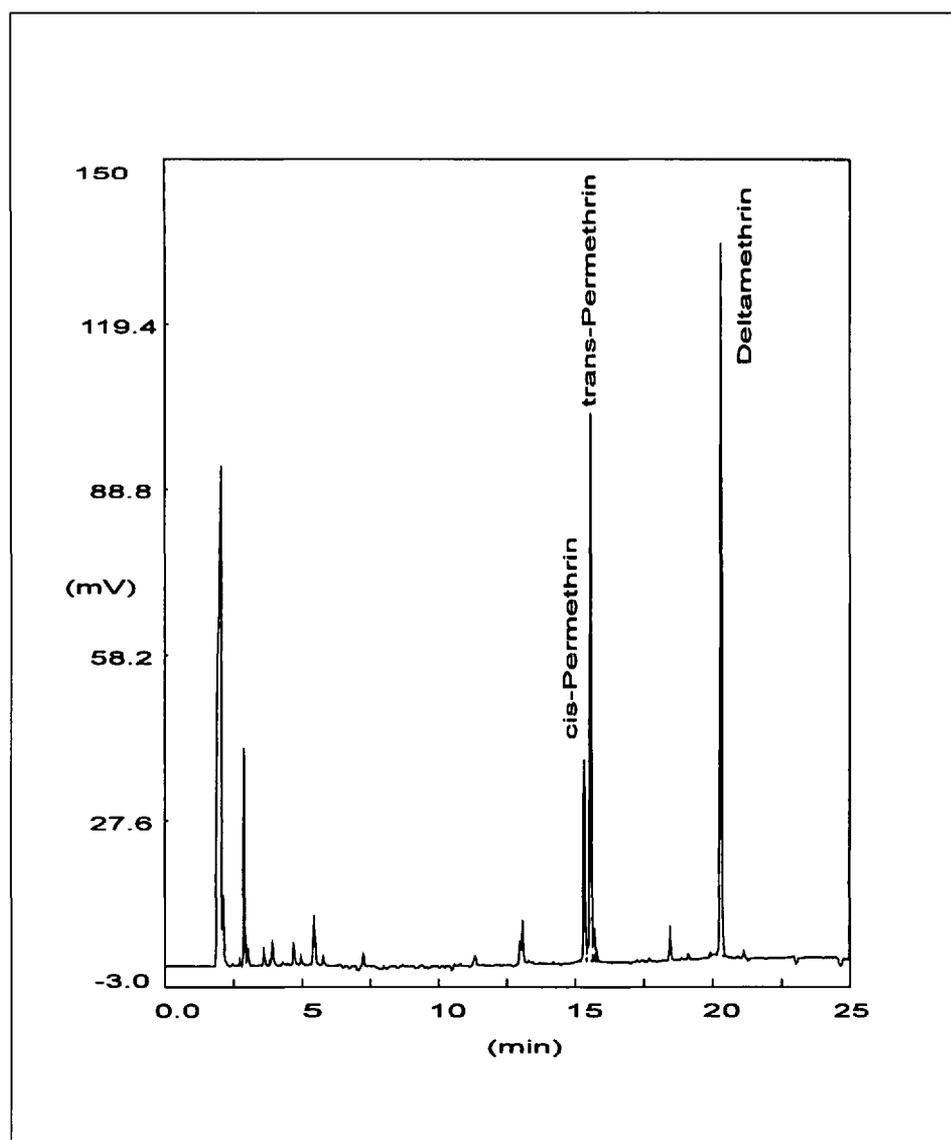


Fig. 5. Permethrinbestimmung in Konstruktionsholz. Nachweis einer ausreichenden Schutzmittelbehandlung vor Fertigstellung eines Hauses, chromatographische Angaben s. Text.

Eine Probenaufarbeitung ist dann unumgänglich.

5.1.1. Bindemittelfreie, wasserverdünnbare Produkte

Die Analyse wird vorzugsweise mit HPLC an einer reversed-phase-Trennsäule (Octadecyl) durchgeführt. Je nach weiteren zu bestimmenden Wirkstoffen kann mit einem Wasser/Acetonitril- oder Wasser/Methanol-haltigen Eluenten isokratisch oder mit einem Lösungsmittelgradienten aufgetrennt werden. Die Pyrethroide werden im UV bei einer Wellenlänge von 280 nm oder für eine empfindlichere Registrierung bei 225 nm detektiert.

Analysenbeispiel: Das mit Methanol verdünnte Schutzmittel (0,5 g/50 ml) wurde im HPLC mit einer Säule vom Typ *Nucleosil 120-5 C₁₈*, l = 125 mm, ϕ = 3 mm analysiert. Beide Wirkstoffe Permethrin und 2-Octyl-isothiazol-3-on (Octhilinon) konnten im gleichen Lauf bestimmt werden (Fig. 4).

Chromatographische Parameter: Lösungsmittelgradient 80% (v/v) CH₃OH + 20% (v/v) deionisiertes H₂O, in 10 min auf 100% CH₃OH, 5 min 100% CH₃OH; Fluss 0,3 ml/min; Injektionsvolumen 10 μ l; Trenntemp. = RT.; Detektion: Permethrin 225 nm, Octhilinon 280 nm.

5.1.2. Bindemittelfreie, lösemittelhaltige Produkte

Die Proben eignen sich für eine Analyse im GC mit einem Flammenionisationsdetektor und einer apolaren Trennsäule (z.B. Kapillarsäule mit DB-5 Phase). Zur Quantifizierung der schwerflüchtigen Pyrethroide drängt sich die on-column-Probenaufgabe auf. Probleme mit zu tiefer Injektortemperatur oder thermischer Veränderung des Analyten im Injektor können so umgangen werden.

Eine Analyse im HPLC in der Normalphasen-Technik mit einer Kieselgel-Trennsäule oder einer Trennsäule gefüllt mit modifiziertem Kieselgel (Nitrilphase) kann ebenso durchgeführt werden. Als Eluent wird ein Gemisch von Heptan oder Isooctan mit wenigen Anteilen (2–10%) eines polarerer Lösungsmittels, z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan eingesetzt.

5.1.3. Bindemittelhaltige, auforganischen Lösemitteln basierende Schutzmittel

Zur Abtrennung der hochmolekularen Harze hat sich das cleanup-Verfahren mit Gelchromatographie an Polystyrolgel (z.B. *Bio-Beads S-X3*, *Bio Rad*) mit einer Ausschlussgrenze der Molmasse 2000 sehr bewährt [5][6]. Vor der Benützung des Trennsystems müssen unbedingt die Elutionsvolumen zum Auffangen der zu be-

stimmenden Analyten ermittelt werden. Die Methode hat den Vorteil, dass mit zunehmendem Elutionsvolumen kleinere Moleküle eluiert werden, welche die anschließende gaschromatographische Bestimmung kaum stören. Somit ist das Abbruchkriterium zum vollständigen Eluieren der Wirkstoffe wenig kritisch. Die Wirkstoffe werden mit guter Ausbeute im Eluat wiedergefunden.

5.2. Nachweis einer ausreichenden Schutzmittelbehandlung von Holz

Holzschutzmittelwirkstoffe dringen bei einer üblichen Oberflächenbehandlung je nach Holzart und Imprägnierverfahren unterschiedlich tief ins Holz ein. Um eine quantitative Aussage über die Qualität der Behandlung zu geben, genügt bei den handwerklichen Applikationsverfahren (Streichen, Spritzen, Tauchen) eine Probenahme bis zu einer Holztiefe von 5–8 mm. Zur Beurteilung ist die Menge Wirkstoff pro Fläche (mg/m²) massgebend. Die Dosierung der unterschiedlich stark wirkenden Pyrethroide wird von den Herstellern vorgeschrieben. Permethrin beispielsweise bietet bei einer Anwendung von 50–100 mg/m² einen ausreichenden insektiziden Schutz gegenüber den Holzschädlingen.

Analysenbeispiel: Eine definierte Holzfläche (10 cm² genügen) wurde 5 mm tief abgespalten. Die zerkleinerten Holzstücke wurden im *Soxhlet* mit Dichlormethan extrahiert. Die Extraktlösung wurde eingeeengt, mit Hilfe von Hexan unter erneutem Konzentrieren dichlormethanfrei gestellt und über *Florisil* gereinigt [7]. Als 'Mini-Einweg'-Säule leistet eine *Pasteurpipette* (l = 230 mm), beschickt mit wenig Glaswatte, geglühtem Natriumsulfat (ca. 1 cm hoch), *Florisil* (ca. 3 cm hoch) und nochmals geglühtem Natriumsulfat (ca. 1 cm hoch) gute Dienste. Das Eluierverhalten an *Florisil* (aktiviert oder mit Wasser deaktiviert je nach Wirkstoff) muss vorher abgeklärt werden. Die Vollständigkeit der Elution kann leicht mit einem polarerer Lösungsmittel-Gemisch kontrolliert werden. Bei dieser Untersuchung wurde Permethrin mit aktiviertem *Florisil* gereinigt. Eluiert wurde mit einem Gemisch von 80 Volumenteilen Hexan und 20 Volumenteilen Diethylether. Die Eluate wurden im Gaschromatograph mit einem ECD analysiert.

Chromatographische Parameter: Gaschromatograph mit automatischer on-column-Probenaufgabe (High oven temperature on-column injection) und ECD; Detektortemperatur 330°, Stickstoffbetrieb; Trennsäule: Fused Silica-Kapillare *DB-5*, 30 m, ϕ = 0,32 mm, Filmdicke 0,25 μ m; Trägergas He; Temperaturprogramm:

200°, mit 5°/min auf 300°, 10 min auf 300°; Injektionsvolumen 0,5 μ l.

Gefunden wurden 60–70 mg Permethrin/m², was einer ausreichenden Behandlung entspricht. Die ausreichende Effizienz der Probenreinigung für eine anschließende GC-Analyse mit einem ECD ist aus Fig. 5 ersichtlich.

Für einen qualitativen Nachweis einer Schutzmittelbehandlung (Ja/Nein) genügt in der Regel ein Abspülen der Holzoberfläche mit Ethylacetat und direkter gaschromatographischer Analyse. Gegebenenfalls muss mit GC/MS analysiert werden. Natürlich können so auch andere, im GC erfassbare Wirkstoffe (z.B. Endosulfan) nachgewiesen werden.

5.3. Rückstandsanalytik in Rinde, Holz oder Staub

Die Bestimmung kleiner Gehalte in Rinde, Rindenkompost oder Holz erfolgt in analoger Weise wie unter 5.2 beschrieben, jedoch mit grösseren Probeneinwaagen und dem für grössere Mengen angepassten Analysenverfahren.

In Staub, abgesetzt auf behandeltem Holz oder aus Räumen mit behandelten Textilien (z.B. Wollteppich), sind beträchtliche Mengen der Wirkstoffe zu finden [8]. In solchen Fällen kann mit wenig Probematerial nach dem miniaturisierten Aufbereitungsverfahren von 5.2 gearbeitet werden.

Eingegangen am 20. März 1995

- [1] 'Deltamethrin monograph', Roussel-Uclaf 1982 (ISBN 2-904125-01-9).
- [2] P. Stolz, *WaBoLu*-Hefte 3/94, 1993.
- [3] Institut für Toxikologie der ETHZ, Schlussbericht zu den Auswirkungen von Permethrin auf die Fauna in der Goldach, beurteilt aufgrund von Rückstandsanalysen in Sediment, Algen und Schnecken sowie aufgrund der Diversität der Fauna, 1995 (unveröffentlicht).
- [4] T.J. Class, *WaBoLu*-Hefte 3/94, 39.
- [5] W. Specht, M. Tillkes, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1980**, 301, 300.
- [6] US EPA Method 3640A, Gel-Permeation Cleanup, Revision 1, November 1990.
- [7] US EPA Method 3620A, *Florisil* Column Cleanup, Revision 1, July 1992.
- [8] W. Eckrich, *WaBoLu*-Hefte 3/94, 86.