



HAL
open science

Bestimmung des Wirkstoffes Fenoxycarb in Holz mittels Hochdruckflüssigchromatographie

Ute Schoknecht, Claudia Bornkessel, Christina Fürhapper, Jan Gunschera, Helmut Härtner, Rainer Hill, Jan Kochan, Eckhard Melcher, Ursula Wilken, Joachim Wittenzellner, et al.

► To cite this version:

Ute Schoknecht, Claudia Bornkessel, Christina Fürhapper, Jan Gunschera, Helmut Härtner, et al.. Bestimmung des Wirkstoffes Fenoxycarb in Holz mittels Hochdruckflüssigchromatographie. European Journal of Wood and Wood Products, 2009, 68 (4), pp.469-474. 10.1007/s00107-009-0387-0 . hal-00568261

HAL Id: hal-00568261

<https://hal.science/hal-00568261>

Submitted on 23 Feb 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Draft Manuscript for Review

**Bestimmung von Fenoxycarb in Holz mittels
Hochdruckflüssigchromatographie**

Journal:	<i>Holz als Roh- und Werkstoff</i>
Manuscript ID:	HRW-09-0014.R1
Manuscript Type:	ORIGINALARBEITEN / ORIGINALS
Date Submitted by the Author:	29-May-2009
Complete List of Authors:	Schoknecht, Ute; BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Bornkessel, Claudia; Materialprüfungsanstalt Eberswalde GmbH Fürhapper, Christina; Holzforschung Austria Gunschera, Jan; Fraunhofer-Institut für Holzforschung Härtner, Helmut; RÜTGERS Organics GmbH Hill, Rainer; Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt Kochan, Jan; Janssen PMP Melcher, Eckhard; vTI Institut für Holztechnologie und Holzbiologie Wilken, Ursula; Remmers Baustofftechnik GmbH Wittenzellner, Joachim; Dr. Wolman GmbH Wobst, Matthias; Materialprüfanstalt für das Bauwesen
Keywords:	Biozid, Holzschutzmittel, Fenoxycarb, Holz, Analyse, Hochdruckflüssigchromatographie



Bestimmung des Wirkstoffes von Fenoxycarb in Holz mittels Hochdruckflüssigchromatographie

Schoknecht U¹, Bornkessel, C², Fühapper Ch³, Gunschera J⁴, Härtner H⁵, Hill R⁶, Kochan, J.⁷
Melcher E⁸, Wilken U⁹, Wittenzellner J¹⁰, Wobst M¹¹

- 1 Bundesanstalt für Materialforschung u. -prüfung, 12205 Berlin, Unter den Eichen 87
- 2 Materialprüfungsamt Eberswalde, 16225 Eberswalde, Alfred-Möller-Straße 1
- 3 Holzforschung Austria, A-1031 Wien, Franz-Grill-Straße 7
- 4 Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut, 38108 Braunschweig, Bienroder Weg 54 E
- 5 Rütgers Organics GmbH, 68305 Mannheim, Sandhofer Straße 96
- 6 Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt, TU Darmstadt, 64283 Darmstadt,
Grafenstraße 2
- 7 Janssen Preservation and Material Protection, B-2340 Beerse, Turnhoutseweg 30
- 8 Johann Heinrich von Thünen-Institut, 21031 Hamburg, Leuschnerstraße 91
- 9 Remmers Baustofftechnik GmbH, 49624 Lönigen, Bernhard-Remmers-Straße 13
- 10 Dr. Wolman GmbH, 76547 Sinzheim, Dr.-Wolman-Straße 31-33
- 11 Materialprüfanstalt für das Bauwesen, TU Braunschweig, 38106 Braunschweig,
Beethovenstraße 52

E-mail corresponding author: ute.schoknecht@bam.de

Zusammenfassung

Fenoxycarb ist ein insektizider Wirkstoff, der wegen seiner hormonähnlichen Wirkung in sehr geringen Konzentrationen in Holzschutzmitteln eingesetzt werden kann. Das hat zur Folge, dass aus Extrakten von behandeltem Holz relativ geringe Fenoxycarb-Mengen vor dem Hintergrund ebenfalls extrahierter Holzinhaltsstoffe zu bestimmen sind. In Vergleichsanalysen verschiedener Laboratorien wurde gezeigt, dass Fenoxycarb durch Methanol mit hoher Ausbeute aus Holz extrahierbar ist und in den Extrakten durch Hochdruckflüssigchromatographie in Kopplung mit UV-Detektion bestimmt werden kann. Fenoxycarb-Konzentrationen im unteren Bereich der erforderlichen Einbringmengen können mit dem erprobten Verfahren nur nach zusätzlicher Probenaufarbeitung bestimmt werden. Bedingt durch schwer auswertbare Chromatogramme sind die Abweichungen der Ergebnisse zwischen verschiedenen Laboratorien relativ hoch.

Determination of Fenoxycarb in Timber using High Performance Liquid Chromatography

Abstract: Fenoxycarb is an insecticide that can be used at very low concentrations in wood preservatives because of its hormon-like activity. As a consequence relatively low concentrations of fenoxycarb have to be determined in extracts of treated timber containing a background of wood extractives. It was demonstrated in parallel analyses in different laboratories that fenoxycarb can efficiently be extracted from treated wood by methanol and can be determined

1
2
3 in the extracts by high performance liquid chromatography coupled with UV detection. However,
4 fenoxycarb concentrations at the lower level of required retentions can only be determined ac-
5 cording to the tested procedure with further sample preparation. The deviation of the results
6 between the laboratories is relatively large caused by difficulties in the interpretation of the
7 chromatograms.
8
9

10 11 **1 Einleitung**

12 Fenoxycarb (Ethyl[2-(4-phenoxyphenoxy)ethyl]carbaminsäureethylester, Strukturformel siehe
13 Abbildung 1) wurde bei der Firma Maag Ltd. in der Schweiz entwickelt und durch Dorn et al.
14 (1981) als nicht-neurotoxisches Insektizid mit juvenilhormonartiger Wirkung beschrieben. Durch
15 die Firma Maag LTD (später Ciba-Geigy) wurde die Verbindung als
16 Pflanzenschutzmittelwirkstoff in den Markt eingeführt. Fenoxycarb hemmt bei Insekten die
17 Metamorphose zum adulten Stadium und stört Häutungen in frühen Larvenstadien. Die Wirkung
18 dieser Substanz wurde für zahlreiche in der Landwirtschaft und im Vorratsschutz wichtige
19 Insekten getestet. In ihren Untersuchungen mit Termiten hat Jones (1989) festgestellt, dass
20 Fenoxycarb eine vielversprechende Substanz für Köderverfahren ist. 1995 stellte Valcke die
21 Verbindung unter der Bezeichnung FAROX™ als Wirkstoff zur Kontrolle von holzerstörenden
22 Insekten vor. Einsatzmöglichkeiten von Insektenhormon-Analoga in Holzschutzmitteln wurden
23 von Graf et al. (2002) umfangreich getestet.
24
25

26 Im Review-Verfahren zur EU-Biozidproduktenrichtlinie (Richtlinie 98/8/EC) wird zurzeit
27 über die Aufnahme von Fenoxycarb als Wirkstoff zur Anwendung in Holzschutzmitteln in den
28 Anhang I der Richtlinie entschieden.
29
30

31 In Deutschland gibt es Fenoxycarb-haltige Holzschutzmittel zur Vorbeugung gegenüber
32 Insektenbefall mit einer Zulassung vom Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt) seit 1998 und
33 mit einem RAL-Gütezeichen seit 1999. Gegenwärtig sind wasserverdünnbare bzw. auch
34 lösemittelbasierte Fenoxycarb-haltige Produkte zugelassen, die in Oberflächenverfahren
35 und/oder Druckverfahren eingesetzt werden können (Stand Januar 2008). Die Auf- bzw.
36 Einbringmengen für Fenoxycarb ins Holz sind wegen der hormonähnlichen Wirkung im
37 Vergleich zu anderen Insektiziden sehr gering und betragen je nach Produkttyp 2 bis 20 mg/m²
38 bzw. etwa 0,5 bis 3 g/m³. In Abhängigkeit vom Verfahren sind Konzentrationen von 1 bis ca. 20
39 mg je kg Holz zu erwarten.
40
41

42 Zur quantitativen Analyse muss Fenoxycarb durch ein geeignetes Verfahren aus behandeltem
43 Holz extrahiert werden. Fenoxycarb ist in Wasser wenig (6 mg/l bei 25 °C), in vielen
44 organischen Lösungsmitteln dagegen sehr gut löslich (z.B. > 500 g/l in Ethanol und Methanol
45 bei 25 °C). Zur Extraktion von Fenoxycarb aus fein gemahlenem Holz bietet sich die
46 Verwendung von Methanol an. Zur Quantifizierung von Fenoxycarb aus Pflanzenschutzmitteln
47 und Pflanzenextrakten empfehlen Haenni und Mueller (1988) Hochdruckflüssigchromatographie
48 (HPLC) an RP18-Säulen in Verbindung mit UV-Detektion. Daneben gilt Gaschromatographie
49 (GC) z.B. in Verbindung mit Massenspektrometrie (MS) als grundsätzlich geeignet zur Analyse
50 von Fenoxycarb.
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 Verfahrensvorschläge zur Analyse von Holzschutzmitteln aus behandeltem Holz
4 werden von den Mitgliedern des UA 6.2 „Analytik“ der DGfH (Unterausschuss der Deutschen
5 Gesellschaft für Holzforschung) auf Praxistauglichkeit getestet und auf der DGfH-Website zur
6 Verfügung gestellt. Die geprüften Methoden sollen als Anregung für Anwender dienen, die
7 entsprechende Verfahren z.B. für die Qualitätskontrolle von behandeltem Holz etablieren
8 wollen. Im Folgenden soll über Erfahrungen aus Ringversuchen mit HPLC-Verfahren zur
9 Analyse von Fenoxycarb und einige vergleichende GC/MS-Analysen berichtet werden.
10
11
12
13

14 **2 Material und Methoden**

15 2.1 Material

16 Sowohl dotierte Holzproben als auch Holzextrakte mit definiertem Fenoxycarb-Gehalt wurden
17 von einem Teilnehmer für Ringversuche in 10 weiteren beteiligten Laboratorien zur Verfügung
18 gestellt. Die Versuche umfassten 3 Serien.
19

- 20
21 1. Serie: Sägemehl von Kiefernspiltholz (*Pinus sylvestris*) wurde mit in Methanol gelöstem
22 Fenoxycarb versetzt (Sollgehalt: 10 mg/kg lufttrockenes Holz).
23
24 2. Serie: Undotierte und mit Fenoxycarb behandelte Prüfkörper aus Kiefernspiltholz wurden
25 mit Methanol extrahiert und diese Extrakte mit unterschiedlichen Fenoxycarb-Mengen versetzt
26 (Sollgehalte: 0,5 bis 2,5 µg/ml, entsprechen Gehalten von 10 bis 50 mg/kg Fenoxycarb im
27 Holz).
28
29 3. Serie: Prüfkörper aus Kiefernspiltholz wurden mit in Methanol gelöstem Fenoxycarb bzw.
30 mit einem Fenoxycarb-haltigen Holzschutzmittel behandelt (Sollgehalte zwischen 10 und
31 20 mg/kg lufttrockenes Holz), anschließend gemahlen und gesiebt (Maschenweite 720 µm).
32 Außerdem wurde beim Hersteller des Versuchsmaterials eine Holzprobe extrahiert und in
33 Teilproben an die übrigen Teilnehmer versandt.
34
35

36 Zu jeder Versuchsserie wurde Probenmaterial von unbehandeltem Kiefernholz zur Verfügung
37 gestellt.
38

39 2.2 Extraktionsverfahren

40
41
42 1 bis 2 g des Holzmehls wurde in ein verschließbares Glasgefäß eingewogen. Das
43 zwanzigfache Volumen an Methanol bezogen auf die Holzeinwaage (z.B.: 20 ml Methanol auf
44 1 g Holz) wurde zugegeben und die erhaltene Suspension unter gelegentlichem Aufschütteln
45 für 2 h im Ultraschallbad extrahiert bzw. alternativ für 2 h gerührt (Magnetrührer) oder
46 geschüttelt (Schüttelmaschine, Überkopfschüttler). Nach Absetzen der Holzpartikel wurde ein
47 aliquoter Teil der überstehenden Extraktionslösung über einen 0,45 µm PTFE-Membranfilter
48 filtriert und zur Analyse verwendet.
49

50 Hinweis: Es wird empfohlen, die ersten 1 bis 2 Milliliter des Filtrats zu verwerfen.
51
52
53

54 2.3 HPLC-Methode

55 Die Extrakte wurden an RP18-Phasen mittels eines Elutionsgradienten aus 0,15 % w/v
56 Ammoniumacetat in Wasser und Acetonitril aufgetrennt und durch UV-Detektion bei 230 nm
57 quantitativ analysiert. Als geeignet haben sich die folgenden Säulen erwiesen: Xterra® MS C18
58
59
60

1
2
3 (5 µm, 4,6*250 mm), Phenomenex Luna C18(2) (3 µm, 4,6*150 mm), Gemini NX (3 µm,
4 4,6*150 mm), Waters x-Bridge C18 (3,5 µm, 4,6*100 mm). Je nach Säule wurden Flussraten
5 zwischen 1 und 2 ml/min eingestellt und der Gradient angepasst (siehe Tabelle 1). Das
6 Injektionsvolumen betrug 10 bis 15 µl, die Analysendauer lag bei 15 bis 20 min. Die Analysen
7 erfolgten bei 30 °C bzw. Raumtemperatur. Mit den in Tabelle 1 dargestellten Gradienten liegt
8 die Retentionszeit für Fenoxycarb bei 10 bis 11 min. Zur Kalibrierung wurden Fenoxycarb-
9 Standards mit Gehalten von 0,5 bis 5 ng/µl bzw. 0,25 bis 2 ng/µl verwendet.
10
11
12
13
14

15 2.4 GC/MS-Analysen

16 GC/MS-Analysen erfolgten nach den jeweiligen Prüfmethode der Teilnehmer, z.B. an ZB-5ms,
17 mit Helium als Trägergas, Injektion von 1 µl im Split-Modus (5:1) bei 260 °C und einem
18 Ofentemperaturprogramm, das bei 80 °C startet, mit 15 °C/min auf 260 °C aufheizt und diese
19 Temperatur für 4 min hält. Das Fenoxycarb-Signal erscheint bei ca. 12,5 min und wird über das
20 Massensignal m/z 116 ausgewertet.
21
22
23
24

25 3 Ergebnisse

26
27 Abbildung 2 zeigt beispielhaft ein HPLC-Chromatogramm eines Holzextraktes. Bei direkter
28 Analyse von Holzextrakten ist das Signal für Fenoxycarb im Vergleich zu den übrigen
29 Komponenten der Extrakte sehr klein. Der vergrößerte Ausschnitt des Fenoxycarb-Peaks
30 macht deutlich, dass eine weitere aus dem Holz stammende unbekannte Komponente aus dem
31 Gemisch durch das gewählte chromatographische Verfahren nicht vollständig abgetrennt
32 wurde. Diese zusätzliche Komponente wurde auch im Extrakt einer unbehandelten Holzprobe
33 beobachtet (nicht dargestellt). Auch mit anderen Trennmaterialien wurde keine vollständige
34 Trennung von Fenoxycarb und der vermutlich aus dem Holz stammenden Komponente
35 erreicht. Die Ergebnisse der einzelnen Laboratorien mit den Proben der ersten Versuchsserie
36 sind in Abbildung 3 dargestellt. Der Mittelwert der HPLC-Analysen lag mit 9,8 mg/kg im Bereich
37 des Sollwertes von 10 mg/kg. Bei den GC/MS-Analysen wurden im Mittel nur 7,6 mg/kg
38 gefunden. Die prozentuale Standardabweichung der Messwerte zwischen den Laboratorien lag
39 bei den HPLC-Analysen bei 13 %, bei den GC/MS-Analysen bei 17 %. Es wurde keine Tendenz
40 zu höheren Extraktionsausbeuten bei den verschiedenen angewandten Extraktionsverfahren
41 beobachtet (nicht dargestellt). Ein direkter Vergleich der Extraktionsausbeute durch Rühren
42 bzw. Rühren mit einer zusätzlichen Ultraschallbehandlung im Labor L6 ergab Analysenwerte
43 von 9,9 bzw. 9,7 mg/kg. Lediglich im Labor L10 wurden durch Überkopf-Schütteln höhere
44 Ausbeuten erreicht als mit dem Ultraschallbad (8,9 bzw. 7,4 mg/kg).
45
46
47
48
49
50
51
52

53 Die Möglichkeit, Fenoxycarb durch GC/MS zu analysieren, wurde in den nachfolgenden
54 Versuchen nicht verfolgt.
55

56 Parallele HPLC-Analysen von mit Fenoxycarb aufgestockten Holzextrakten lieferten bei
57 allen Teilnehmern Resultate im Bereich der Sollwerte (siehe Tabelle 2 und Abbildung 4). Eine
58 statistische Auswertung der Versuchsdaten ergab für den Messbereich von 0,5 bis 2,5 µg/ml
59 einen Korrelationskoeffizienten von 0,9995 zwischen Soll- und Analysenwerten und für die
60 untersuchten Extrakte Standardabweichungen von 0,1 bis 0,3 µg/ml für die Analysenwerte der

1
2
3 einzelnen Laboratorien. Das entspricht ca. 7 bis 17 % der zu messenden Konzentrationen und
4 liegt im Bereich der Streuung der ersten Versuchsserie, bei der Holzproben von den einzelnen
5 Teilnehmern selbst extrahiert wurden.
6

7
8 Auch für die in einer dritten Versuchsserie untersuchten Holzproben und den
9 bereitgestellten Holzextrakt lagen die Mittelwerte der Analysenwerte sowohl für den Holzextrakt
10 als auch für die Holzproben im Bereich der Sollwerte (siehe Tabelle 3 und Abbildung 5). Die
11 Standardabweichungen für die Mess-Serien, bei denen das Holz von den Teilnehmern
12 extrahiert wurde, lagen mit 16 bzw. 18 % nur wenig über der für den bereitgestellten Holzextrakt
13 (13 %). Auffallend ist auch, dass die Resultate der einzelnen Laboratorien relativ zu den
14 Messergebnissen der übrigen Laboratorien für die Analysen der Holzextrakte mit denen für die
15 Holzproben übereinstimmen.
16
17
18

19 20 21 **4 Diskussion**

22 Die Vergleichsanalysen mit Fenoxycarb-behandeltem Holz und Holzextrakten belegen, dass es
23 mit dem beschriebenen Verfahren möglich ist, Fenoxycarb aus behandeltem Holz in einem
24 Konzentrationsbereich von 10 bis 20 mg/kg Holz zu quantifizieren. Durch Extraktion mit
25 Methanol erreicht man gute Ausbeuten. Das zeigt sich einerseits darin, dass die
26 Analyseergebnisse in allen Versuchsserien im Bereich der Sollwerte liegen (Abbildung 2 bis 5,
27 Tabellen 2 und 3). Bestätigt wird dies auch dadurch, dass die Analysenwerte für die Proben, die
28 anteilig aus Holz extrahiertes Fenoxycarb enthielten, und für die Proben, denen Fenoxycarb
29 ausschließlich nach der Extraktion zugegeben wurde, dieselbe lineare Abhängigkeit aufweisen
30 (Abbildung 4). Die Extraktionsausbeuten durch Rühren und verschiedene Schüttelverfahren
31 waren ähnlich hoch. Aus der geringen Anzahl der Parallelversuche mit den verschiedenen
32 Extraktionsverfahren kann jedoch keine gesicherte Aussage abgeleitet werden. Allerdings muss
33 man bei direkter Analyse der Extrakte mittels HPLC/UV mit relativ hohen Messunsicherheiten
34 rechnen, die im Wesentlichen darauf beruhen, dass Fenoxycarb mit den derzeit angewandten
35 Trennmethode nicht vollständig von Inhaltsstoffen des Holzes getrennt wird (siehe Abbildung
36 2). Ähnliche Standardabweichungen der Analysenwerte für Holzproben und bereitgestellte
37 Holzextrakte (Tabellen 2 und 3) weisen darauf hin, dass die Unterschiede zwischen den
38 Ergebnissen der beteiligten Laboratorien offensichtlich eher auf den Analysenverfahren als auf
39 der Probenextraktion beruhen.
40
41
42

43 Zur Kontrolle von Fenoxycarb-Gehalten in behandeltem Holz reicht die durch direkte
44 HPLC/UV-Analyse von Holzextrakten erreichte Messempfindlichkeit nicht aus, da die
45 Konzentrationen in behandeltem Holz je nach Schutzmittel und Behandlungsverfahren bei 1 bis
46 20 mg/kg liegen können. Um Fenoxycarb im gesamten Konzentrationsbereich quantifizieren zu
47 können, sind weitere Methodenentwicklungen erforderlich. Ansatzpunkte dafür bestehen
48 einerseits in einer selektiven Anreicherung des Wirkstoffs aus den Extrakten und andererseits
49 in einer spezifischen Detektion, z.B. durch Massenspektrometer. Graf et al. (2002) beschreiben
50 die Anreicherung von Fenoxycarb aus Eluaten von Auswaschexperimenten durch
51 Festphasenextraktion an RP-Säulen. Dieses Verfahren ist auf Methanolextrakte allerdings nicht
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 direkt übertragbar, da in Methanol gelöstes Fenoxycarb nur schlecht an die unpolare stationäre
4 Phase bindet.

5
6 Allen Anwendern wird empfohlen, die Eignung des gewählten Verfahrens anhand von
7 Holzproben mit bekanntem Fenoxycarb-Gehalt zu überprüfen. Zu beachten ist, dass in der
8 Praxis die Extrahierbarkeit des Wirkstoffs und die Zusammensetzung der Extrakte auch von der
9 Holzart und der jeweiligen Formulierung beeinflusst sein können. Deshalb können Erfahrungen
10 mit Proben einer Holzart nicht ungeprüft auf praxisüblich behandeltes Holz einer anderen
11 Holzart übertragen werden.
12
13
14

15 16 **5 Literatur**

- 17
18 Deutsches Institut für Bautechnik (2008) Holzschutzmittelverzeichnis. DIBt Schriften des
19 Deutschen Instituts für Bautechnik. Erich Schmidt Verlag
20
21 Dorn S, Frischknecht ML, Martinez V, Zurflüh R, Fischer U (1981) A novel non-neurotoxic in-
22 secticide with a broad activity spectrum. Z. Pflanzenkrankh Pflanzenschutz 88(5) 169-
23 275
24
25 Graf E, Barkhoff M, Hamberg R, Büttner H, Pallaske M (2002) The use of insect hormones as
26 non-neurotoxic insecticides in wood preservatives, IRG/WP 02-30277, 1-39
27
28 Haenni RP, Mueller PA (1988) Fenoxycarb in Analytical Methods for Pesticides and Plant
29 Growth Regulators. Vol. XVI, Academic Press Inc. 21-29
30
31 Jones SC (1989) Field evaluation of fenoxycarb as a bait toxicant for subterranean termite con-
32 trol. Sociobiology 15(1) 33-41
33
34 Tomlin C (ed.) (1994) The Pesticides Manual - A World Compendium of Pesticides. The British
35 Crop Protection Council, 10. Auflage
36
37 Valcke A (1995) FAROX™, a novel insect growth regulator for use against wood-boring insects,
38 IRG/WP 95-30080, 1-5
39
40

41 **6 Internet-Links**

- 42
43 Website der Europäischen Kommission mit Informationen zur Umsetzung der
44 Biozidproduktenrichtlinie. <http://ec.europa.eu/environment/biocides/index.htm>
45
46 Thieme Römpf Online, Version 3.2. <http://www.roempp.com/prod/index1.html>
47
48 Website der DGfH. <http://www.dgfh.de/>
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Bestimmung von Fenoxycarb in Holz mittels Hochdruckflüssigchromatographie

Schoknecht U¹, Bornkessel, C², Fühapper Ch³, Gunschera J⁴, Härtner H⁵, Hill R⁶, Kochan, J.⁷
Melcher E⁸, Wilken U⁹, Wittenzellner J¹⁰, Wobst M¹¹

Unterschriften zu den Abbildungen

Abb. 1: Strukturformel von Fenoxycarb (CAS-Nr.: 72490-01-8)

Fig. 1: Chemical structure of fenoxycarb (CAS-No.: 72490-01-8)

Abb. 2: HPLC-Chromatogramm eines Methanol-Extraktes einer Holzprobe, der an einer Phenomenex-Säule vom Typ Luna C18(2) (3 µm, 4,6*150 mm) mit einem Gradienten aus 0,15 % Ammoniumacetat und Acetonitril eluiert wurde (Gradient siehe Tabelle 1). Die Detektion erfolgte mit einem Diodenarraydetektor bei 230 nm. Das Holz wurde vor dem Mahlen mit einem Holzschutzmittel behandelt und hatte einen Sollgehalt von 13,5 mg Fenoxycarb/kg lufttrockenes Holz. Die Fenoxycarb-Konzentration des Extraktes lag bei ca. 0,8 ng/µl.

Fig. 2: HPLC chromatogram of a methanolic extract of wood eluted on a Phenomenex column Type Luna C18(2) (3 µm, 4.6*150 mm) with a gradient of 0.15 % ammonium acetate and acetonitrile (see Table 1 for the gradient). Detection was performed by a diode array detector at 230 nm. The wood was treated before grinding and had an expected concentration of 13.5 mg fenoxycarb/kg air dried wood. The concentration of fenoxycarb in the extract was approx. 0.8 ng/µl.

Abb. 3: Ergebnisse von Ringversuchen für Fenoxycarb aus Kiefernholzproben mittels HPLC/UV und GC/MS. Der Sollgehalt der Holzproben lag bei 10 mg Fenoxycarb/kg lufttrockenes Holz. Die starken Linien zeigen den Mittelwert für das jeweilige Analysenverfahren, die schwächeren Linien den Bereich zwischen Mittelwert +/- zweifacher Standardabweichung. Die Dreiecke zeigen das höchste bzw. niedrigste Resultat für parallele Probenextraktionen. Die beteiligten Laboratorien sind mit L1 bis L11 bezeichnet. Im Labor L6 erfolgten Extraktionen sowohl durch Rühren (L6-1) als auch Rühren und Ultraschallbehandlung (L6-2), im Labor 10 durch Ultraschall (L10-1) bzw. Überkopfschüttler (L10-2).

Fig. 3: Results of comparative analyses of fenoxycarb in pine wood by HPLC/UV and GC/MS. The expected concentration of fenoxycarb in the wood samples was 10 mg/kg air dried wood. The solid lines represent mean results of each analytical method, the weaker lines indicate the range within twofold standard deviation. The triangles indicate maximum and minimum results for parallel extractions, respectively. The laboratories involved are indicated as L1 to L11. The

1
2
3 extractions were performed by both stirring (L6-1) and stirring combined with ultrasonication
4 (L6-2) in laboratory L6, and by both ultrasonication (L10-1) and overhead shaking (L10-2) in
5 laboratory L10.
6
7
8
9

10
11 Abb. 4: Ergebnisse von HPLC/UV-Analysen für Teilproben aus Holzextrakten, denen
12 Fenoxycarb zugesetzt wurde. Gezeigt sind Mittelwerte mit Standardabweichungen für die
13 Messergebnisse der beteiligten Laboratorien (n = 6 bzw. 7, siehe Tabelle 2). Der niedrigste
14 Messwert für Extrakte von behandeltem Holz entspricht der Fenoxycarb-Konzentration im Holz
15 ohne weiteren Zusatz des Wirkstoffs zum Extrakt.
16
17
18

19
20 Fig. 4: Results of HPLC/UV analyses of subsamples of wood extracts with an additional dosage
21 of fenoxycarb. The mean values of the results of the involved laboratories (n = 6 and 7, respec-
22 tively, see Table 2) are demonstrated with standard deviations. The lowest value for the ex-
23 tracts from treated timber corresponds to the concentration of fenoxycarb in wood without fur-
24 ther addition of the active ingredient to the extract.
25
26
27

28
29
30 Abb. 5: Ergebnisse von Vergleichsanalysen für Fenoxycarb in einem bereitgestellten
31 Holzextrakt und gemahlene Holzproben mittels HPLC/UV. Die starken Linien zeigen den
32 Mittelwert für die jeweilige Probe, die schwächeren Linien den Bereich zwischen Mittelwert +/-
33 zweifacher Standardabweichung. Die Dreiecke zeigen das höchste bzw. niedrigste Resultat für
34 parallele Probenextraktionen. Die beteiligten Laboratorien sind mit L1 bis L6 bezeichnet; n
35 bezeichnet die Anzahl der in dem jeweiligen Labor parallel durchgeführten Extraktionen. Die
36 Ergebnisse für die Holzproben sind auf luftgetrocknetes Holz bezogen.
37
38
39
40

41
42 Fig. 5: Results of comparative analyses of fenoxycarb in a provided wood extract and ground
43 wood samples by HPLC/UV. The solid lines represent mean results of each analytical method,
44 the weaker lines indicate the range within twofold standard deviation. The triangles indicate
45 maximum and minimum results for parallel extractions, respectively. The laboratories involved
46 are indicated as L1 to L6; n is the number of parallel experiments that were performed in each
47 laboratory. The results are related to air dried wood.
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 1: Beispiele für Elutionsgradienten zur HPLC-Analyse von Fenoxycarb in Holzextrakten
(Flussrate jeweils 1,5 ml/min)

Table 1: Examples of elution gradients for HPLC analysis of fenoxycarb in wood extract (flow rate 1.5 ml/min
in each case)

Xterra [®] MS 250 mm		Phenomenex Luna C18(2)	
Zeit [min]	% Acetonitril	Zeit [min]	% Acetonitril
0	50	0	50
10	50	10	50
10,1	100	10,1	95
15	100	15	95
15,1	50	15,1	50
20	50	18 bzw. 20	50

For Peer Review

Tabelle 2: Ergebnisse aus vergleichenden Analysen von Fenoxycarb in Holzextrakten

Table 2: Results of comparative analyses of fenoxycarb in wood extracts

Fenoxycarb im Holz	Fenoxycarb-Konzentration in aufgestockten Holzextrakten				
	Sollwerte	Analysenwert*	n**	Standardabweichung	
mg/kg	µg/ml	µg/ml		µg/ml	%
0	0,50	0,54	7	0,09	17
ca. 12	0,60	0,61	6	0,09	14
ca. 12	1,00	1,01	6	0,08	8
ca. 12	1,40	1,41	6	0,09	7
ca. 12	2,20	2,21	6	0,15	7
0	2,50	2,59	7	0,27	10

* Mittelwert der Analysenergebnisse aus n Laboratorien, ** Anzahl der beteiligten Laboratorien

For Peer Review

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 3: Ergebnisse aus vergleichenden Analysen von Fenoxycarb in einem bereitgestellten Holzextrakt und Holzmehl aus behandeltem Kiefernholz

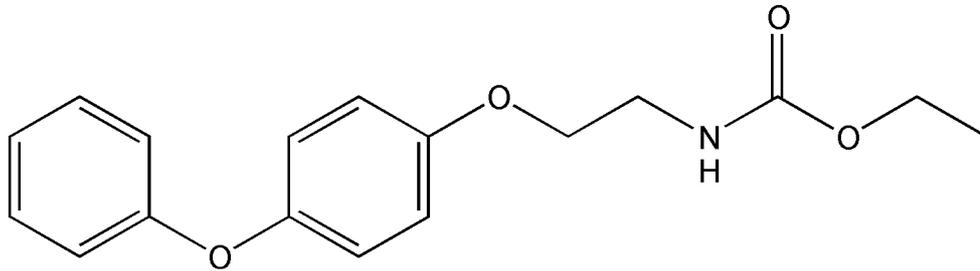
Table 3: Results of comparative analyses of Fenoxycarb in a provided wood extract and sawdust of treated pine wood

Probe	Fenoxycarb-Konzentration				
	Sollwerte	Analysenwert*	n**	Standardabweichung	
	µg/ml	µg/ml		µg/ml	%
Holzextrakt	1,04	1,00	6	0,130	13
	mg/kg	mg/kg		mg/kg	%
Holzprobe mit Fenoxycarb in Methanol***	19,4	19,8	5	3,5	18
Holzprobe mit Fenoxycarb in Holzschutzmittel***	13,5	13,0	6	2,1	16

* Mittelwert der Analysenergebnisse aus n Laboratorien, ** Anzahl der beteiligten Laboratorien,

*** Daten sind auf lufttrockenes Holz bezogen

Abbildung 1



For Peer Review

Abbildung 2

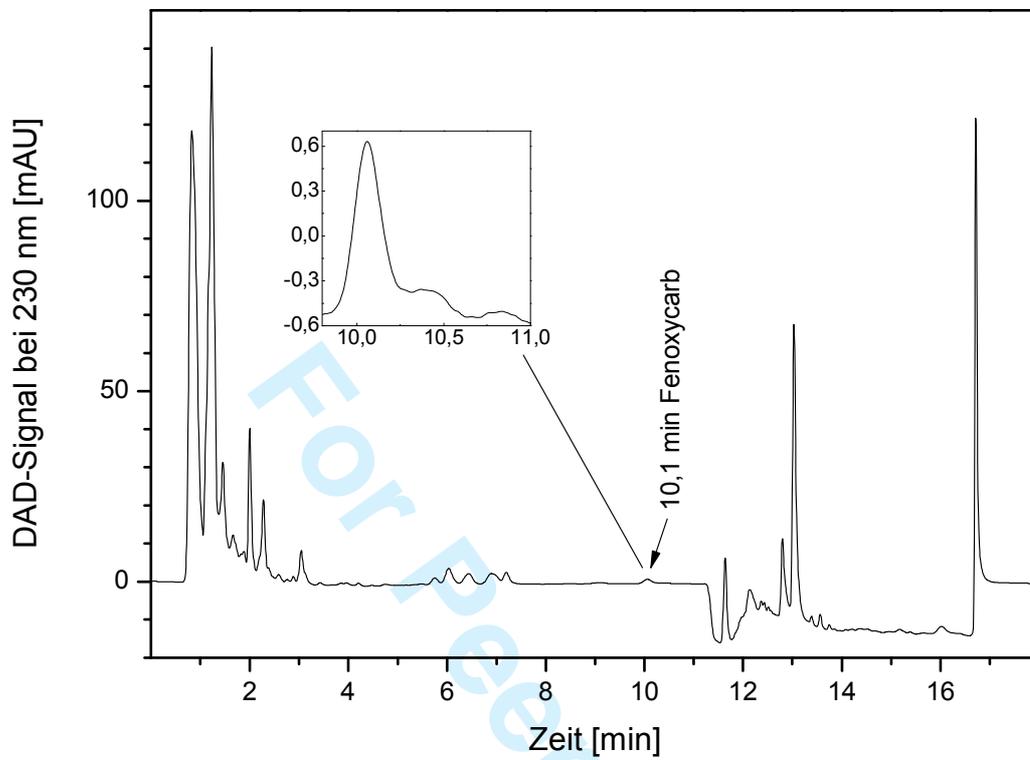


Abbildung 3

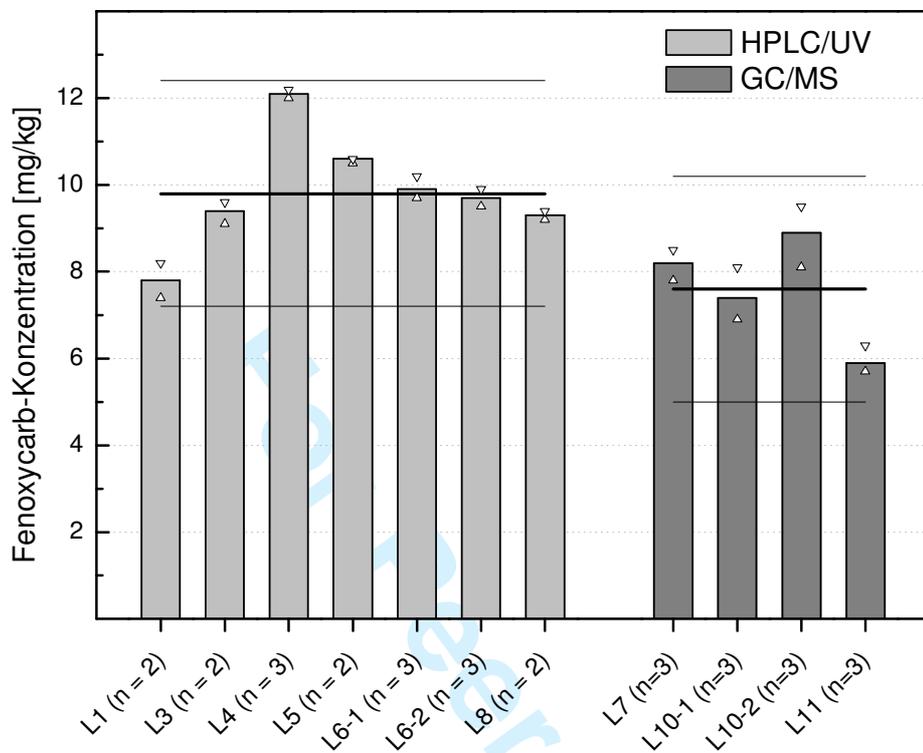


Abbildung 4

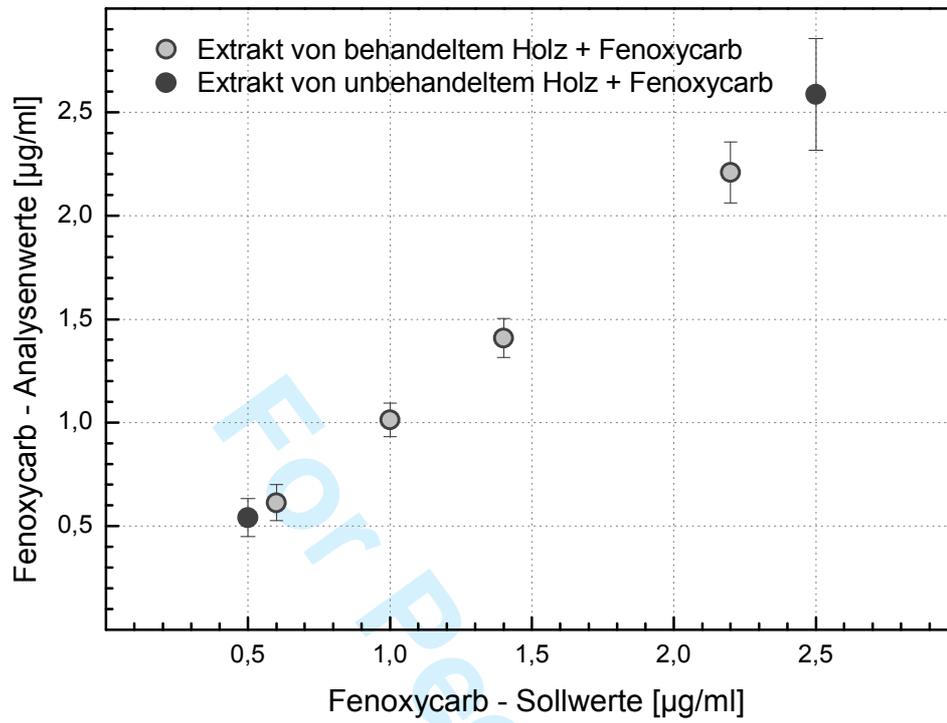


Abbildung 5

