

# Entwicklung von Verfahren zur chemischen Umwandlung von Organochlorpestiziden

## Development of processes for the chemical conversion of organochlorine pesticides

**Projektleiter:**  
**Project leader:**  
Dr. Martin Fischer

**Fördermittelgeber:**  
**Co-funded by:**  
BMW

**Förderprogramm:**  
**Funding programme:**  
INNO-KOM

**Projekträger:**  
**Project management:**  
EURONORM GmbH

**Förderkennzeichen:**  
**Funding code:**  
49MF220151

**Laufzeit:**  
**Term:**  
01.05.2023 - 31.10.2025

### AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

In den 50er bis in die 90er Jahre wurden gesamtdeutsch in großem Umfang Organochlorpestizide (OCP) für den vorbeugenden und bekämpfenden Holzschutz eingesetzt. Betroffen sind vor allem Dachstühle von Wohnhäusern und historischen Bauten, Holzbauteile in Inneneinrichtungen sowie auch Möbel, Kunstgegenstände und Musikinstrumente – z. B. Orgeln. Die OCP können über die Atemluft und durch die Haut aufgenommen werden und sind ausnahmslos toxiologisch bedenklich.

Es gibt daher anhaltende Bestrebungen, diese Gifte aus den Hölzern zu entfernen, was weitgehend mit abrasiven Verfahren gelingt, welche wiederum nur dort einsetzbar sind, wo das ursprüngliche Erscheinungsbild nicht beizubehalten ist. Techniken wie das Vakuumwaschverfahren oder Plasmareinigung bewirken dagegen Abreicherungen der OCP aus der Randzone, also die Entfernung aufliegender sowie in Poren befindlicher Komponenten, jedoch nicht aus tieferen Zonen (Abb. 1). Effektiv ist der Einsatz von Lösemittelkompressen oder Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> an kleineren Objekten, sofern keine empfindlichen Beschichtungen oder Fassungen vorliegen. Für größere Objekte, wie z. B. komplette Dachstühle, sind diese Verfahren vollkommen ungeeignet.

### INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

From the 1950s to the 1990s, organochlorine pesticides (OCPs) were used extensively throughout Germany for preventive and curative wood protection. This mainly affects the roof trusses of residential buildings and historic buildings, wooden components in interior fittings, as well as furniture, works of art and musical instruments – e.g. organs. OCPs can be incorporated through the indoor air and through skin contact and are toxicologically harmful without exception.

There are therefore ongoing efforts to remove these toxins from wood, which is largely achieved using abrasive methods, which in turn can only be used where the original appearance must be retained. Techniques such as vacuum washing or plasma cleaning, on the other hand, effect the removal of OCPs from the wood surface, i. e. the removal of components from that surface and out of the voids, but not from deeper zones (Fig. 1). The use of solvent compresses or extraction with supercritical CO<sub>2</sub> is effective on smaller objects, provided there are no sensitive coatings or paintings. These methods are completely unsuitable for larger objects, e. g. complete roof trusses.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

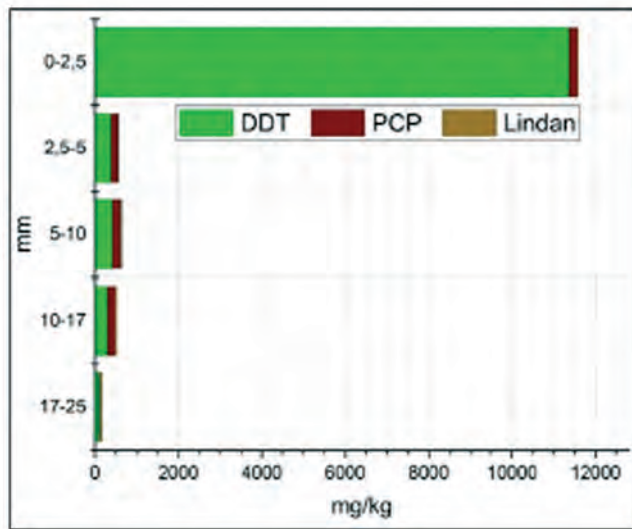


Abb. 1: Gehalte an OCP in 5 Tiefenzonen eines Dachsparrens

Fig. 1: OCP content in 5 depth zones of a roof rafter

## VORGEHENSWEISE

Im Projekt wurden Ansätze zur reduktiven Dehalogenierung (HDH) der OCP (vor allem von DDT) untersucht, da die Substitution von Cl- gegen H-Atome zur Herabsetzung der Toxizität führt und somit ein Verbleib im Holz weniger kritisch wäre. Durch das abnehmende Molekulargewicht kommt es weiterhin zur Steigerung des Dampfdruckes und damit zum erleichterten Austrag über den Luftpfad. So beträgt der Dampfdruck des 1,1-Diphenylethans etwa das 500-fache des Ausgangsstoffes DDT. Zum Vergleich hat das früher ebenfalls häufig eingesetzte Insektizid Lindan etwa den 400-fachen Dampfdruck von DDT. Nach nunmehr Jahrzehnte zurückliegendem Einsatz Lindan-haltiger Holzschutzmittel hat sich dieser Wirkstoff aus behandelten Hölzern zu weit mehr als 90 % abgereichert, was die Sinnhaftigkeit des FuE-Ansatzes unterstreicht.

## APPROACH

The project investigated approaches to the reductive dehalogenation (HDH) of OCPs (especially DDT), as the substitution of Cl atoms with H atoms reduces toxicity, making their presence in wood less critical. The decrease in molecular weight also leads to an increase in vapour pressure and thus facilitates removal via the air exchange. For example, the vapour pressure of 1,1-diphenylethane is about 500 times that of the starting material DDT. Comparatively, the insecticide lindane, which was also frequently used in the past, has a vapour pressure approximately 400 times that of DDT. After decades of using wood preservatives containing lindane, more than 90% of this active ingredient has been depleted from treated wood, which underlines the usefulness of the R&D approach.

## ERGEBNISSE

Mittels in *situ* gebildeter metallischer und intermetallischer Katalysatoren konnten unter Einsatz gering toxischer Reduktionsmittel unterschiedlich effektive HDH an DDT erreicht werden. In einem wässrigen Reaktionssystem mit einem Kupferkatalysator führt die langsame Reaktion bei 50 °C über 7 Tage zur Substitution von zwei der drei aliphatisch gebundenen Chloratome des DDT sowie in einer Parallelreaktion zur Umwandlung der CCl<sub>3</sub>- in eine Nitril-Gruppe, also zur Entfernung von drei Chloratomen (Abb. 2, links). In einem zweiten, wässrig-organischen System gelingt die vollständige HDH des DDT bei Raumtemperatur im Zeitraum von ca. 1 Stunde. Auch hier werden zwei Parallelreaktionen beobachtet, die in beiden Fällen zu toxikologisch unkritischeren Produkten führen (Abb. 2, rechts).

## RESULTS

Using in *situ* formed metallic and intermetallic catalysts, varying degrees of HDH on DDT were achieved using weak-toxicity reducing agents. In an aqueous reaction system with a copper catalyst, the slow reaction at 50 °C over 7 days leads to the substitution of two of the three aliphatically bound chlorine atoms of DDT and, in a parallel reaction, to the conversion of the CCl<sub>3</sub> into a nitrile group, i. e. to the removal of three chlorine atoms (Fig. 2, left).

In a second, aqueous-organic system, complete HDH of DDT is achieved at room temperature within approximately 1 hour. Here, too, two parallel reactions are observed, both of which lead to products that are less toxicologically critical (Fig. 2, right).

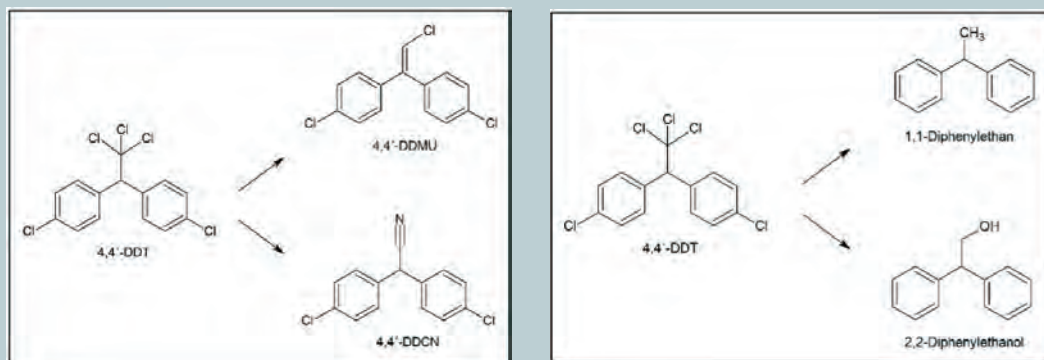


Abb. 2: Produkte der reduktiven Dehalogenierung von DDT mit System 1 (links) und 2 (rechts).

Fig. 2: Products of the reductive dehalogenation of DDT with system 1 (left) and 2 (right).

Eine Überführung der Ergebnisse auf die Reaktionsumgebung „Holz“ ist in der Bearbeitung. Herausfordernd für eine erfolgreiche Anwendung von chemischen Verfahren auf OCP-belastete Hölzer sind mehrere Faktoren:

1. Empfindlichkeit von Holz gegenüber oxidierenden, stärker nucleophilen, dehydratisierenden, färbenden oder mazerierenden Reagenzien.
2. Begrenzter Temperaturbereich; besonders bei z. B. Möbeln oder hölzernen Orgelpfeifen.
3. Zugänglichkeit/Wegsamkeit von Hölzern bei drucklosen Verfahren; besonders bei getrockneten Hölzern von Fichte und Tanne (Tüpfelverschluss).
4. Bildung bzw. Einbringung fester metallischer Katalysatorpartikel in die Holztiefe erforderlich.
5. Mögliche Gasbildung verhindert Eindringung von Reagenzien.
6. Einige Reaktionssysteme basieren auf organischen Lösemitteln, was die Kriechneigung im Holz verbessert, allerdings zu praktischen Problemen führt; vor allem Brandgefahr und unerwünschte Löseprozesse.

Work is currently underway to apply the results to the “wood” reaction environment. Several factors pose challenges for the successful application of chemical processes to OCP-contaminated wood:

1. Sensitivity of wood to oxidising, strongly nucleophilic, dehydrating, colouring or macerating reagents.
2. Limited temperature range, especially for furniture or wooden organ pipes, e. g.
3. Accessibility/workability of wood in non-pressure processes; particularly in the case of dried spruce and fir-tree wood (pit closure).
4. Formation or introduction of solid metallic catalyst particles into the depth of the wood is necessary.
5. Possible gas formation inhibits/prevents the penetration of reagents.
6. Some reaction systems are based on organic solvents, which improves distribution in the wood but leads to practical problems, primarily fire hazards and undesirable dissolution processes.