

**Temporäre Inhibierung
mikrobieller Verfärbungen an
saftfrischem, hitzebehandeltem
Kiefern-Schnittholz (*Pinus
sylvestris* L.) vor der Trocknung**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
im Department Biologie der Fakultät für
Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
Universität Hamburg

vorgelegt von

GERDA LAMBERTZ

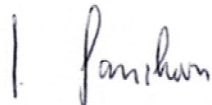
aus Neuss

Hamburg, Juli 2009

Genehmigt vom Department Biologie
der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der Universität Hamburg
auf Antrag von Herrn Professor Dr. A. FRÜHWALD
Weiterer Gutachter der Dissertation:
Herr Professor Dr. J. FROMM
Tag der Disputation: 30. September 2009

Hamburg, den 14. September 2009




Professor Dr. Jörg Ganzhorn
Leiter des Departments Biologie

KURZFASSUNG

Gemäß dem internationalen Standard für phytosanitäre Maßnahmen ISPM Nr. 15 ist eine Hitzebehandlung derzeit die einzige Methode, um eine Verschleppung und Ausbreitung von fremdländischen Schadorganismen durch Holzverpackungsmaterial auf umweltfreundliche Weise zu vermeiden. Im Zuge einer rein phytosanitären Hitzebehandlung – ohne weitere Trocknung – kommt es jedoch zu einer extrem gesteigerten Anfälligkeit des Materials gegenüber Schimmel und Bläue.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, verschiedene chemische Veränderungen im Holz nach einer Hitzebehandlung zu detektieren, welche sich positiv auf den Metabolismus der Pilze auswirken und infolgedessen eine gesteigerte Affinität begründen. Neben einer signifikanten Absenkung des pH-Wertes des Holzes konnte gleichzeitig eine signifikante Zunahme an freien Zuckern und lipophilen Inhaltsstoffen festgestellt werden.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen konnte für eine Reihe von alkalischen Substanzen eine fungistatische Wirkung ermittelt werden. Der pilzhemmende Effekt beruhte dabei maßgeblich auf einer Veränderung der Parameter pH-Wert (Anstieg) und lipophile Extraktstoffe (deutliche Reduktion). Negative Einflüsse bei einer Anwendung sowie eine degenerative Wirkung dieser Mittel auf die Holzsubstanz konnten nicht nachgewiesen werden. Die fungistatische Wirksamkeit ist allerdings nur von temporärer Dauer und beträgt – je nach Lagerung – bis zu mehrere Wochen. In dieser Zeit kann unter entsprechend klimatischen Bedingungen ein Abtrocknen der Holzoberfläche durch Umgebungsluft erfolgen, wodurch langfristig ein Pilzbefall vermieden werden kann. In breit angelegten Feldstudien konnte eine Verwendung dieser Substanzen in Kombination mit einer natürlichen Trocknung als umweltfreundliche und kostengünstige Alternative zu einer vollständigen technischen Trocknung des Materials nachgewiesen werden.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 2005 bis zum Juli 2009 am Institut für Holztechnologie und Holzbiologie des Johann Heinrich von Thünen- Institutes in Hamburg (ehemals Institut für Holzphysik, Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft) durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten größtenteils im Rahmen des FNR-geförderten Projektes „Temporärer Schutz von saftfrischem Schnittholz sowie hitzebehandeltem Verpackungsholz vor Schimmel und Bläue“ (FKZ 22006406).

Mein besonderer Dank gilt Dr. J. Welling für die interessante und vielfältige Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und vor allem für die Möglichkeit der freien und eigenverantwortlichen Bearbeitung des Projektes.

Für die Begutachtung dieser Dissertation danke ich Prof. Dr. A. Frühwald und Prof. Dr. J. Fromm.

Den beteiligten Projektpartnern HMS Holz Hagenow (Herr Holzheimer), Paletten Service Hamburg (Herr Mönke), Zuelch Industrial Coatings (Herr Zuelch) sowie Livos Pflanzenchemie (Herr Filbrich) bin ich für die sehr gute Kooperation dankbar.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. B. Saake, Dr. J. Puls sowie Dr. D. Meier und deren jeweiligen Arbeitsgruppen aus dem Bereich der Holzchemie für die dort erfahrenen Denkanstöße und die hilfreichen Anleitungen zur Durchführung der analytischen Untersuchungen. Nicht unerwähnt bleiben soll dabei besonders die Hilfe von Anna Knöpfle und Nicole Erasmy.

Dörte Bielenberg danke ich für die Durchführung der Festigkeitsuntersuchungen. Bei Anne Rödl bedanke ich mich für ihre Unterstützung bei der Erstellung der Ökobilanz. Steffi Warsaw, Oliver Pieper, Christian Lanvermann, Jonas Vagt, Simon Hinsch und Jan Richter danke ich für die Hilfe bei der Probenaufbereitung und Bonitierung. Auch allen übrigen Kollegen und Mitarbeitern, die ich nicht alle namentlich einzeln nennen kann, danke ich für eine gute Zusammenarbeit und ein schönes und herzliches Miteinander.

Meinen Freunden danke ich fürs Fehlerlesen und ihre seelische Unterstützung.

Maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat Christine Schrötke. Ohne ihren unermüdlichen Einsatz, ihre tatkräftige Unterstützung und ihre durchweg ruhige und freundliche Art wäre ich so manches Mal verzweifelt. Ganz, ganz großes Dankeschön dafür!

Meinen Eltern danke ich im Besonderen. Sie haben mir eine gute Ausbildung ermöglicht und mich stets durch ihre Liebe, ihr Verständnis und ihren Rückhalt dabei unterstützt, eigene Weg zu gehen und meine Ziele zu erreichen.

Mein allergrößter Dank gilt Isabel. Für alles.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Ausgangssituation.....	1
1.2	Problemdarstellung.....	3
1.3	Zielsetzung.....	4
2	KENNTNISSTAND	5
2.1	Hitzebehandlung gemäß ISPM Nr. 15.....	5
2.1.1	Hintergrund.....	5
2.1.2	Pilzanfälligkeit.....	7
2.1.3	Analytik.....	8
2.2	Veränderung akzessorischer Bestandteile im Holz.....	12
2.2.1	Kohlenhydrate.....	12
2.2.1.1	Freie Zucker.....	12
2.2.1.2	Stärke.....	13
2.2.2	Lipophile Inhaltsstoffe.....	15
2.3	Mikrobielle Verfärbungen.....	18
2.3.1	Nährstoffangebot.....	20
2.3.2	Hygrothermische Wachstumsbedingungen.....	21
2.3.3	Milieuvoraussetzungen.....	23
2.3.4	Schutzmaßnahmen.....	23
2.4	Fungistatische Wirkung von Alkalien.....	26
2.4.1	Historisch.....	26
2.4.2	Aktuell.....	27

3 MATERIAL UND METHODEN	29
3.1 Versuchsgrundlagen	29
3.1.1 Datenaufbereitung	29
3.1.2 Probenmaterial.....	31
3.1.3 Probenaufbereitung.....	31
3.1.4 Holzfeuchte.....	33
3.1.5 Hitzebehandlung.....	33
3.1.6 Behandlungsmaßnahmen	34
3.1.7 Bewertung des Pilzbefalles.....	35
3.2 Versuchssubstanzen	37
3.2.1 Einbringmenge.....	40
3.2.2 Eindringtiefe	41
3.2.3 pH-Wert.....	41
3.3 Lagerversuche	42
3.3.1 Innenlagerung.....	43
3.3.2 Freilandlagerung.....	43
3.3.3 Stapelvarianten.....	44
3.4 Chemisch-technologische Untersuchungen carbonatbehandelten Holzes	46
3.4.1 Sorptionsverhalten	46
3.4.2 Auswaschung.....	46
3.4.3 pH-Wert.....	48
3.4.4 Extraktion	49
3.4.4.1 Freie Zucker.....	49
3.4.4.2 Lipophile akzessorische Bestandteile.....	50
3.4.5 Brandverhalten.....	56
3.4.6 Korrosionsverhalten.....	58

3.4.7	Statische Festigkeit	59
3.4.7.1	Brinellhärte	59
3.4.7.2	Druckfestigkeit	60
3.4.7.3	Biegefestigkeit	61
3.5	Ökobilanzierung	63
3.6	Ökonomischer Vergleich	67
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	68
4.1	Holzfeuchte	68
4.1.1	Mittlere Holzfeuchte	68
4.1.2	Holzfeuchteprofile	71
4.2	Sterilisation.....	72
4.3	Bonitierungsergebnisse.....	73
4.3.1	Befallsänderung durch Hitzebehandlung	73
4.3.2	Zeitpunkt der Tauchbehandlung.....	75
4.3.3	Lagerung.....	76
4.3.4	Stapelung.....	78
4.3.5	Temporäre fungistatische Wirksamkeit.....	81
4.3.5.1	Konservierungsmittel.....	81
4.3.5.2	Extraktstoffe	81
4.3.5.3	Alkalien.....	81
4.3.5.4	Tenside/Seifen.....	83
4.4	Extraktstoffe.....	85
4.4.1	Freie Zucker	85
4.4.2	Lipophile Inhaltsstoffe.....	88
4.4.2.1	Erhebungsmethoden der Ausbeutermittlung	88
4.4.2.2	Vergleich Extraktionsmethoden	90

4.4.2.3	Ausbeuteniveaus	93
4.5	Einfluss alkalischer Substanzen	101
4.5.1	Tauchverhalten	101
4.5.2	Sorptionsverhalten	103
4.5.3	Auswaschung	104
4.5.4	pH-Wert	107
4.5.5	Abbrand	112
4.5.6	Korrosion	115
4.5.7	Festigkeitsbestimmungen	118
4.5.7.1	Brinellhärte	118
4.5.7.2	Druckfestigkeit	120
4.5.7.3	Biegefestigkeit	127
4.5.7.4	Resultat der Festigkeitsprüfungen	128
4.5.8	Ökobilanz	130
4.5.9	Kostenanalyse	133
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	134
	LITERATURVERZEICHNIS	139
	TABELLENVERZEICHNIS	157
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	159
	ANHANG	165
	LEBENS LAUF	179

Abkürzungen

ρ	Dichte	HT	Heat-Treatment
AEC- PAD	Anion-Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection	IPPC	International Plant Protection Convention
ASE	Accelerated Solvent Extraktion	ISPM	International Standard of Phytosanitary Measures
atro	absolut trocken	JKI	Julius Kühn-Institut
a_w	Wasseraktivität	K_2CO_3	Kaliumcarbonat
BBA	Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (jetzt JKI)	KAS	Kalt-Aufgabe-System
BG	durchschnittlicher Befallsgrad	KD	Kiln-Drying
c	spezifische Wärmekapazität	MB	Methyl Bromid
CEN	Comité Européen de Normalisation	n	Probenanzahl
CPI	Chemical Pressure Impregnation	Na_2CO_3	Natriumcarbonat
DGfH	Deutsche Gesellschaft für Holzforschung	NaOH	Natriumhydroxid (Natronlauge)
DIN	Deutsches Institut für Normung	r	Korrelationskoeffizient
EN	Europäische Norm	$r. F.$	relative Luftfeuchte
FAO	Food and Agriculture Organisation	T	Temperatur
FID	Flammen-Ionisations-Detektor	u	Holzfeuchte
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe	UBA	Umweltbundesamt
GC	Gaschromatographie	UIC	Union Internationale des Chemins de Fer
HPE	Bundesverband Holzpackmittel, Paletten, Exportverpackungen e. V.	VCI	Verband der Chemischen Industrie
		VOC	Volatile Organic Compound
		vTI	von Thünen-Institut

1 EINLEITUNG

1.1 Ausgangssituation

Getragen von einer stetig wachsenden Exportwirtschaft und dem dadurch kontinuierlich steigenden internationalen Güterwarenverkehr erfahren auch die Produktion und der Handel mit Verpackungsmaterialien zunehmend an Bedeutung. Verpackungen und Ladungsträger aus Holz bilden dabei einen unverzichtbaren und zentralen Bestandteil in der Logistikkette. Mit Blick auf die Tatsache, dass Holzverpackungsmaterial aus nicht behandeltem Rohholz nicht nur für Waren, sondern auch für Schadorganismen ein ideales Transportmedium darstellt, hat die FAO den weltweit anerkannten Standard ISPM Nr. 15 formuliert, durch dessen Anwendung eine Verschleppung und Ausbreitung von Schadorganismen bei der Versendung von Verpackungen aus Holz verhindert werden soll. Kern dieser international anerkannten Regelung sind zwei Behandlungsverfahren zum Entwesen des für Exportverpackungen bestimmten Rohholzes. Durch ein Anwendungsverbot der Methylbromidbegasung in vielen ISPM-15-Mitgliedsstaaten kommt allerdings der zweiten in der Richtlinie beschriebenen phytosanitären Maßnahme, der Hitzebehandlung des Holzes, die mittlerweile größte Bedeutung zu. Die Hitzebehandlung im Sinne des ISMP-15 besteht in der Erwärmung des Holzes auf eine für Insekten und Nematoden letal wirkende Temperatur von 56°C über einen Zeitraum von mindesten 30 Minuten. Eine Trocknung des in der Regel saftfrischen Holzes ist durch eine derartige Behandlung nicht zwingend impliziert und wird daher oft aus wirtschaftlichen Gründen auch nicht durchgeführt.

Aus Praxisberichten und wissenschaftlichen Untersuchungen ist bekannt, dass es durch eine rein phytosanitäre Hitzebehandlung (ohne weitere Trocknung) zu einer deutlich gesteigerten Schimmel- und Bläueanfälligkeit des behandelten Materials kommt (vgl. LAMBERTZ 2005). Verantwortlich dafür scheint eine behandlungsbedingte Zunahme an

eludierbaren lipiden Extraktstoffen im Holz zu sein, welche den Pilzen als mutmaßliche zusätzliche Nahrungsquelle zur Verfügung stehen können (LAMBERTZ 2005). Unter entsprechend günstigen klimatischen Bedingungen - vor allem im Containertransport mit geringer Luftbewegung und Wärmestau - ist ein Pilzbefall in der Folge unvermeidbar.

Obwohl ein Schimmel- und/oder Bläuebefall keinen beziehungsweise keinen bedeutenden Einfluss auf die technologischen Eigenschaften des Holzes hat, so stellt er doch aus ästhetischer und gesundheitlicher Sicht einen wesentlichen Mangel dar und führt zu teilweise hohen finanziellen Einbußen aufgrund von Reklamationen (SCHMIDT 2006).

Der Einsatz von Holzschutzmitteln zur Vermeidung eines Pilzbefalles ist bei der Holzpackmittelherstellung nicht generell untersagt, sofern die Biozid-Richtlinie Berücksichtigung findet (DIN EN 13 698-1 2004). Doch vor allem die marktführenden Poolssystemvereinigungen der Palettenbranche verbieten in ihren Richtlinien eine Behandlung des Holzes mit entsprechenden Mitteln. In einschlägigen Vorschriften für die Europalette (UIC-NORM 435-2 2005) und bei Paletten für die chemische Industrie (ANON. 2004a) ist beispielsweise festgelegt, dass das Material frei von Holzschutzmitteln sein soll, um einen Übergang des Schutzmittels auf das zu transportierende Gut, wie zum Beispiel Lebensmittel, zu vermeiden und eine spätere stoffliche Verwertung zu gewährleisten.

Der Bundesverband für Holzpackmittel, Paletten, Exportverpackungen e. V. (HPE) weist in Informationsschriften besonders darauf hin, dass Paletten, die rein hitzebehandelt wurden, „einer verstärkten Gefahr der Schimmelbildung ausgesetzt sind“ (LAUVENBERG 2007). Da auch entsprechend den Statuten des HPE die Anwendung von Holzschutzmitteln nicht zulässig ist, rät dieser seinen Mitgliedern als Konsequenz zu einer Trocknung des Holzes auf Feuchten von unter 20 %. Eine technische Trocknung des Holzes erhöht jedoch den Kosten- und Preisdruck bei der Holzpackmittelherstellung. Ein Anstieg der Produktionskosten von circa 6 % (ANON. 2009) für technisch getrocknete Ware ist allerdings mit den von den Verbrauchern geforderten Preissenkungen und der zum Teil extremen Konkurrenzsituation durch Importe aus osteuropäischen Ländern schwer zu vereinbaren.

Eine vom HPE in Auftrag gegebene Studie innerhalb der Holzpackmittelbranche zeigte deutlich, dass neben Serviceleistungen, wie Lagerung, Auslagerung und Versand, vor allem die Qualität der Ware sowie kurze Lieferzeiten als die wichtigsten Kriterien für die

Kundenzufriedenheit und die Wettbewerbsfähigkeit angesehen werden. Die Trocknung der Ware ist demnach von untergeordneter Bedeutung (LEICHT 2007).

Die unterschiedlichen Anforderungen an Holzpackmittel – „saubere“, pilzfreie Ware einerseits bei gleichzeitig kostengünstiger Produktion, kurzfristiger Verfügbarkeit und dem Verzicht auf den Einsatz von konventionellen chemischen Holzschutzmitteln andererseits – verlangen nach einer interdisziplinären Lösung.

Im Rahmen von Vorlaufforschungen zu der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, Substanzen zu identifizieren, die eine fungistatische Effizienz aufweisen und zugleich ökonomisch und ökologisch positiv zu bewerten sind (LAMBERTZ 2005). Diese Substanzen genügen dem Anspruch, zumindest temporär wirksam zu sein, um im Wesentlichen den kritischen Zeitraum zwischen dem feuchten und pilzanfälligen Zustand des Materials bis zu einem natürlichen Abtrocknen durch Umgebungsluft auf eine für pilzliche Organismen unattraktive Feuchte zu überbrücken. Insbesondere alkalische Lösungen von Natrium-beziehungsweise Kaliumcarbonat zeigten eine sehr gute temporäre fungistatische Wirksamkeit beim Schutz von hitzebehandeltem Holz.

1.2 Problemdarstellung

Derzeit liegen keine eingehenderen wissenschaftlichen Untersuchungen zum Wirkmechanismus carbonathaltiger Substanzen als temporäres Schutzmittel sowie zu deren Einfluss auf die chemisch-technologischen Eigenschaften des Holzes vor. Vor allem der Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der Lösungen und dem fungistatischen Effekt, das Tränkverhalten der Lösungen, die Dauer der Wirksamkeit, das Korrosionsverhalten der Substanzen und die ökologischen Auswirkungen einer Anwendung sind weitestgehend unerforscht. Ebenso fehlen gesicherte Kenntnisse über die praktische Anwendbarkeit der Substanzen und deren Einbindung in die industrielle Praxis der Holzpackmittelbranche.

Bevor es zu einer praktischen Verwendung dieser Substanzen als temporär wirksames, fungistatisches Schutzmittel für hitzebehandeltes Holz kommt, müssen entsprechend

intensive Folgeuntersuchungen durchgeführt werden, um eine unbedenkliche und effektive Anwendung zu gewährleisten.

1.3 Zielsetzung

Als vorrangiges Ziel dieser Arbeit sollen die als temporär fungistatisch wirksam identifizierten Substanzen als Alternative zu ökologisch bedenklichen und/oder finanziell aufwendigen Methoden und Mitteln auf ihre Wirksamkeit im Praxiseinsatz untersucht werden. Es sollen wissenschaftlich fundierte Erkenntnisse über die Wirkung und die praktische Anwendbarkeit dieser Substanzen erarbeitet werden. Die experimentelle Bestimmung der Wirksamkeit beziehungsweise die Weiterentwicklung der Behandlungsverfahren sowie die Untersuchungen zur Praxistauglichkeit dieser Mittel zum temporären Schutz von frischem und gegebenenfalls hitzebehandeltem Holz vor Schimmel und Bläue stehen dabei im Vordergrund.

Zunächst werden die Substanzen im Rahmen von Laborversuchen näher untersucht und gegebenenfalls bezüglich ihrer Zusammensetzung und der Anwendungskonzentration optimiert. Darauf aufbauend folgen diverse Versuchsreihen im Hinblick auf Tränk-/Benetzungsverhalten, Wirkmechanismus der Substanzen im Holz, chemisch-technologische Untersuchungen getauchter Holzproben sowie Untersuchungen zum Witterungsverhalten behandelter Proben. Anschließend wird die Anwendung dieser Mittel unter in der Praxis üblichen Bedingungen (Freiland) durchgeführt und eingehend geprüft.

Die Erstellung einer produkt-/prozessbezogenen Ökobilanz soll schließlich eine Abschätzung der Umweltwirkungen entlang des Lebensweges von Holzpackmitteln (Paletten) gewährleisten und somit auch eine direkte Vergleichbarkeit zu derzeit angewandten Methoden (technische Trocknung) ermöglichen.

2 KENNTNISSTAND

2.1 Hitzebehandlung gemäß ISPM Nr. 15

2.1.1 Hintergrund

Holzverpackungen stellen im Rahmen des internationalen Warenaustausches den häufigsten Übertragungsweg für die Einschleppung und Verbreitung von holzbewohnenden Schadorganismen dar. Zum weltweiten Schutz der Wälder wurde deshalb unter Federführung der FAO von der IPPC die Richtlinie ISPM Nr. 15 erlassen. Über 40 außereuropäische Staaten fordern derzeit¹ bei der Einfuhr von Waren, die in Holz verpackt oder auf Holzpaletten transportiert werden, den Nachweis einer Behandlung nach ISPM Nr. 15 (JKI 2008).

Entsprechend dieser Richtlinie muss Verpackungsmaterial aus Vollholz vor einer grenzüberschreitenden Versendung phytosanitär behandelt werden, um eventuell im Holz vorhandene Entwicklungsstadien von Schadorganismen sicher abzutöten und deren Ausbreitung in den Wäldern des Empfängerlandes zu vermeiden (IPPC 2006). Die phytosanitäre Behandlung dient ausschließlich dem Abtöten aller Stadien tierischer Schadorganismen, welche sich zum Zeitpunkt der Behandlung im Holz befinden. Einen nachhaltigen Schutz vor einem erneuten Insekten- oder vor einem Pilzbefall generell ist durch die Behandlung nicht gewährleistet (SCHAUWECKER und MORRELL 2008).

Im Wesentlichen werden in der Richtlinie zwei Behandlungsmaßnahmen zur Vernichtung der Schadorganismen unterschieden: zum einen eine Begasung des Holzes mit Methylbromid und zum anderen eine Hitze- beziehungsweise Wärmebehandlung. Andere Behandlungs- und Begasungsalternativen sind derzeit zwar im Gespräch (zum Beispiel

¹ Stand: 26.07.2008

Begasung mit Sulfuryldifluorid, Mikrowellenbestrahlung), jedoch sind diese noch nicht durch die Richtlinie als geeignete Schutzmaßnahme anerkannt (LEHMANN 2005; UTEß 2008).

In Deutschland sowie in zahlreichen anderen Ländern ist der Einsatz von Methylbromid als Insektizid inzwischen verboten, da es als hochgiftig für Mensch und Umwelt eingestuft wurde (vgl. BAUA 2007; UTEß 2008). Von wesentlicher Bedeutung sind aus toxikologischer Sicht dabei die Ergebnisse neuester wissenschaftlicher Untersuchungen. Diese belegen, dass eine Begasung des Holzes die Gefahr des Überganges der Begasungssubstanz auf das zu transportierende Gut (zum Beispiel Lebensmittel, Kleidung, Matratzen) mit sich bringt und infolge dessen auch eine Gefahr für den Menschen darstellen kann (VELDMAN und KNOL DE VOS 2004). Nach einer Containerbegasung mit Methylbromid und einer anschließenden offenen Lagerung emittiert Holz unter Umständen noch 11-22 Tage Reste des Begasungsmittels. Eine entsprechende Verlängerung/Verstärkung der Nachgasung erfolgt bei einer weniger offenen beziehungsweise geschlossenen Lagerung ohne Möglichkeit des Ausdünstens (SANDER 2008).

In den meisten ISPM-15-Ländern ist aus den oben genannten Gründen daher zur Zeit nur noch eine Wärme-/Hitzebehandlung des Holzes als phytosanitäre Behandlungsmaßnahme zulässig. Dabei muss eine Mindesttemperatur von 56 °C über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten in der Mitte des größten Querschnittes des Holzes einwirken, um sicherzustellen, dass das Eiweiß sämtlicher im Holz befindlicher Entwicklungsstadien von Schadorganismen denaturiert und diese dadurch abgetötet werden. Die geforderten Behandlungsparameter können einerseits im Rahmen einer technischen Trocknung des Holzes erfüllt werden, andererseits kann eine reine Hitzebehandlung auch ohne zusätzliche Trocknung zum ausschließlichen Zwecke der phytosanitären Behandlung erfolgen (IPPC 2006).

Um im Zuge der ISPM-15-Behandlung die Substratfeuchte so schnell wie möglich auf ein für Pilze unattraktives Niveau zu senken, wird in größeren Betrieben der Holzpackmittelbranche immer häufiger eine technische Trocknung des saftfrischen Holzes durchgeführt. Die damit verbundenen Mehrkosten von durchschnittlich 0,50 - 1,50 €/Europalette bei einem durchschnittlichen Einzelpreis von 7,30 € pro Europalette in Standardqualität (ANON. 2009) sind für diese Betriebe aufgrund ihrer Trocknungskapazitäten und Absatzmengen durchaus tragbar. Klein- und mittelständische

Betriebe sind jedoch oft nicht in der Lage, diese zeit- und kostenintensive Maßnahme durchzuführen und wenden daher eine reine Hitzebehandlung zur Erfüllung der ISPM Nr. 15 Regularien an. Die Feuchte des meist frischen Holzes bleibt dabei nahezu unverändert (LAMBERTZ 2005; SELA 2008).

2.1.2 Pilzanfälligkeit

Berichte aus der Praxis und Ergebnisse aus Forschungsuntersuchungen zeigen, dass frisches Schnittholz, welches einer reinen Hitzebehandlung ohne weitere Trocknung unterzogen wurde, eine extreme Affinität gegenüber Schimmel- und Bläuebefall aufweist. Diese Anfälligkeit ist weitaus größer als bei vergleichbarem frischem und nicht hitzebehandeltem Holz. Der Befall erfolgt in wesentlich kürzerer Zeit und ist merklich ausgeprägter (LAMBERTZ 2005). Zusätzlich bieten die Transportbedingungen, unter denen das feuchte, hitzebehandelte Verpackungsmaterial seinen Bestimmungszweck erfüllt, oft optimale Voraussetzungen für einen schweren Pilzbefall. Vor allem die Versendung des Materials in Containern erweist sich diesbezüglich als klimatisch ideal (warm, hohe Luftfeuchte, keine Möglichkeit des Abtrocknens, keine Luftbewegung; → Kapitel 2.3, Seite 18).



Abbildung 1: Struktur des Pilzbefalles auf hitzebehandeltem (links) und nicht- hitzebehandeltem (rechts) Kiefernspiltholz nach zweiwöchiger Lagerung unter Folie in sehr feuchtem Klima (LAMBERTZ 2005).

Von den in der deutschen Verpackungsindustrie zum Einsatz kommenden Holzarten neigt vor allem Kiefernspiltholz zu starkem Schimmelbefall und Verblauen. Obwohl durch einen derartigen Befall die Festigkeitseigenschaften des Holzes nicht beeinträchtigt werden (HAJNY 1966; SCHMIDT 2006), stellt der Befall doch eine starke Wertminderung aus optischer Sicht dar und gilt deswegen sowohl bei den Herstellern als auch bei den Verwendern in hohem Maße als unerwünscht. Auch die gesundheitlichen Risiken für den Menschen, die durch Schimmelsporen verursacht werden können, zum Beispiel Allergien und Asthma, stellen einen wesentlichen Mangel des befallenen Holzes dar. Es ist daher ersichtlich, dass mit Schimmel besetztes Verpackungsmaterial nicht in Kontakt mit Lebensmitteln gebracht werden sollte (SCHMIDT 2006).

2.1.3 Analytik

LAMBERTZ (2005) konnte durch entsprechende Untersuchungen belegen, dass es nach einer rein phytosanitären Hitzebehandlung zu einer Ausbeuteerhöhung lipophiler akzessorischer Bestandteile unter milden Extraktionsbedingungen kommt. Während der pH-Wert des Holzes sowie der Gehalt an freien Zuckern und Stärke entgegen vorheriger Vermutungen seitens Praktikern und Wissenschaftlern von der Behandlung unbeeinflusst bleiben, erhöht sich der Anteil der sukzessiv extrahierbaren lipiden Extraktstoffe auf die anderthalbfache Menge (→ Tabelle 1). Eine nähere Identifizierung dieser Extraktstoffe hat im Rahmen der Untersuchungen von LAMBERTZ (2005) nicht stattgefunden.

Tabelle 1: Mittelwerte der Ergebnisse der sukzessiven Extraktion von Kiefernspiltholz (atro) (LAMBERTZ 2005).

Extraktionsmittel	Versuchsreihe	Ausbeute [%]		Verhältnis
		hitzebehandelt	unbehandelt	
Petrolether	A	3,29	1,91	1,72
	B	3,54	2,19	1,62
Ether	A	0,56	0,4	1,4
	B	0,17	0,12	1,42
Aceton/Wasser (9:1)	A	1,42	1,03	1,38
	B	0,92	0,65	1,42

Nach FENGEL und WEGENER (1989) sowie HOLMBOM (1999) und FAIX (2003b) löst das Extraktionsmittel Petrolether hauptsächlich freie Fett- und Harzsäuren sowie Triglyceride aus dem Holz heraus.

Neben anderen Substanzen dienen den pilzlichen Organismen auch Fette als Nahrungsgrundlage (→ Kapitel 2.3.1, Seite 20). Daher kann aus den beschriebenen Gründen durch die Hitzebehandlung das Nahrungsangebot im Hinblick auf Fette stark vergrößert werden. Als Schlussfolge scheint daraufhin ein gesteigerter Pilzbefall des hitzebehandelten Holzes plausibel.

In den Versuchen von LAMBERTZ (2005) werden homogene Mischungen des gesamten Probenquerschnittes von Kiefern-Splintholzmustern untersucht. Eventuelle Unterschiede zwischen äußeren und inneren Holzschichten bleiben bei dieser Untersuchung unberücksichtigt, so dass keine eindeutige Aussage über eine Verteilung der Extraktstoffe innerhalb des Holzes getroffen werden kann. Da sich jedoch der Anteil der eluierbaren lipiden Extraktstoffe im gesamten homogenen Gemisch einer Probe erhöhte, wird ein Transport der Extraktstoffe zur Holzoberfläche als unwahrscheinlich erachtet. Vielmehr scheint eine „Freisetzung“ dieser Stoffe durch die Wärmebehandlung ursächlich für deren Zunahme bei der Extraktion. Mutmaßlich liegt ein Teil dieser Bestandteile zunächst in gebundener Form oder eventuell als langkettige Moleküle im Holz vor. Durch die Erwärmung des Holzes im Verlauf der phytosanitären Behandlung scheinen diese Bindungen aufgelöst zu werden. Als Folge dessen liegen diese Extraktstoffe im Anschluss in ungebundenem Zustand vor und können durch verschiedene Extraktionsmittel aus dem Holz herausgelöst werden. Ein weiteres Indiz, das gegen eine Verlagerung und für eine Freisetzung der lipiden Inhaltstoffe spricht, ist der Umstand, dass die mikrobiellen Verfärbungen zwar an der Oberfläche beginnen, jedoch im weiteren Verlauf der Infektion über den gesamten Holzquerschnitt zu finden sind.

Auf den Erkenntnissen der oben genannten chemischen Analyseergebnisse aufbauend ist es LAMBERTZ (2005) in weiterführenden Versuchen gelungen, für toxikologisch unbedenkliche und in der Anwendung kostengünstige Chemikalien eine temporär fungistatische Wirksamkeit nachzuweisen.



Abbildung 2: Schadbilder hitzebehandelter Proben nach zweiwöchiger Lagerung unter Folie. Obere beiden Reihen ohne zusätzliche Behandlung; darunter liegende Reihen mit verschiedenen Substanzen behandelt (LAMBERTZ 2005).

Als gut wirksam erwiesen sich besonders kaliumcarbonat- beziehungsweise natriumcarbonathaltige Lösungen. Diese Substanzen wirken alkalisch bis stark alkalisch und begründen nach LAMBERTZ (2005) zwei mögliche Reaktionsmechanismen, durch die das pilzliche Wachstum gehemmt werden kann:

1. Eine Behandlung des Holzes mit diesen Substanzen erhöht den pH-Wert in den oberflächennahen Holzschichten. Der pH-Wert an der Holzoberfläche liegt nach der Carbonatbehandlung oberhalb des von pilzlichen Organismen tolerierten Wertes von pH 11.

2. Die im Holz vorhandenen freien Fettsäuren/Triglyceride werden durch die Zugabe von Laugen verseift und sind demzufolge für die pilzlichen Organismen schwerer oder kaum mehr als Nahrungsquelle verwertbar.

Der genaue Mechanismus der Hemmung wird in der vorliegenden Arbeit näher untersucht.

Die dargestellten Ergebnisse von LAMBERTZ (2005) beruhen auf einem speziell entwickelten Extraktionsverlauf. Es handelt sich um eine Kaltextraktion, die eine Erwärmung des nicht-hitzebehandelten Materials während der Extraktion ausschließt; die anschließende Rückgewinnung der Extrakte erfolgte in Anlehnung an die Soxhlet-Methode. Zwar deutet die Größenordnung der ermittelten Werte im Vergleich zu anderen Studien auf deren Richtigkeit hin (WAGENFÜHR 2007), doch ist die entwickelte Methode sehr zeitaufwendig und umständlich. Durch verschiedene Komplikationen, die den reibungslosen Versuchsablauf zur Gewinnung der Extraktstoffe eingeschränkt haben, erscheinen die Ergebnisse im Nachhinein ungenau und möglicherweise fehlerbehaftet. Eine erneute Untersuchung des lipiden Extraktstoffgehaltes phytosanitär behandelten Holzes im Vergleich mit unbehandeltem Holz nach gängigen Extraktionsmethoden (gegebenenfalls modifiziert) erschien zwingend notwendig und ist daher Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Auch eine erneute Untersuchung des Gehaltes an freien Zuckern sollte im Zuge einer neuen Analyseserie durchgeführt werden. Der ermittelte konstante Gehalt an freien Zuckern nach der Hitzebehandlung widerspricht den Ergebnissen diverser anderer wissenschaftlicher Untersuchungen, welche eine Zunahme der freien Zucker an der Holzoberfläche unter thermischem Einfluss aufzeigen (SEEHANN 1964; FAIX 2003b).

In den nachstehenden Kapiteln erfolgt daher eine eingehendere Vertiefung in den gegenwärtigen Wissensstand bezüglich der verschiedenen Parameter, die ursächlich für eine gesteigerte Pilzaffinität von hitzebehandeltem Holz scheinen.

2.2 Veränderung akzessorischer Bestandteile im Holz

Gehalt und Zusammensetzung der Holzinhaltsstoffe unterliegen nicht nur jahreszeitlichen Schwankungen im stehenden Baum (u. a. FAIX 2003b), sondern sind beim gefälltem Holz auch durch zeitliche und klimatische Einflüsse bei der Lagerung beziehungsweise Trocknung Veränderungen unterworfen (u. a. ASSARSSON *et al.* 1963; BACK und ALLEN 2000; EKMAN und HOLMBOM 2000).

Mengenmäßig ist der Gehalt an Kohlenhydraten bei der Kiefer von untergeordneter Bedeutung – weitaus bedeutsamer ist der Gehalt an lipophilen Inhaltstoffen (LANGE *et al.* 1989; MAGEL *et al.* 2000). Dennoch sollen in den folgenden Ausführungen alle für die Ernährung der Pilze relevanten Inhaltsstoffe der Parenchymzellen des Holzes betrachtet werden – namentlich Kohlenhydrate (freie Zucker und Stärke) sowie Lipide.

2.2.1 Kohlenhydrate

Neben den strukturellen Kohlenhydraten der lignifizierten Zellwand kommen Kohlenhydrate auch innerhalb der Parenchymzellen des Holzes vor. Insbesondere freie mono- und oligomere Zucker sowie Stärke als Polymer sind dabei von physiologischer Bedeutung (FAIX 2003b).

2.2.1.1 Freie Zucker

Bedingt durch jahreszeitliche Schwankungen und durch die Lage innerhalb des Stammes variiert der Gehalt an freien Zuckern. Vom Stamminneren nach außen sowie im Winter (Frostschutz) nimmt der Gehalt an freien Zuckern deutlich zu (FAIX 2003b). TERZIEV und BOUTELJE (1998) beziffern den Gehalt niedermolekularer Zucker von *Pinus sylvestris* in den Wintermonaten um das 1,59fache höher als in den Sommermonaten. Doch auch während der Lagerung kann es zu Beginn durch physiologische Vorgänge in den Parenchymzellen und im späteren Verlauf durch die Aktivität holzverfärbender Pilze zu einer Verringerung des Gehaltes an freien Zuckern kommen (FISCHER und HÖLL 1992; EKMAN und HAFZIGOLU 1993 sowie MAIER 2005, zit. nach WINTER 2008).

Zahlreiche Autoren konnten zeigen, dass während der Trocknung des Holzes eine Migration der Holzinhaltsstoffe an die Oberfläche erfolgt und dadurch ein Pilzbefall begünstigt wird (THEANDER *et al.* 1993; TERZIEV und BOUTELJE 1998; NUSSBAUM 1999; VIITANEN 2002; NUOPPONEN *et al.* 2003). Auch FAIX (2003b) beschreibt das Wandern der löslichen Zucker mit dem Kapillarwasser und die anschließende Anreicherung in der oberen 0 - 3 mm Schicht und begründet dadurch einen nachfolgenden Schimmelpilzbefall. FRIEBEL *et al.* (2004) weisen darauf hin, dass diese an die Oberfläche migrierten Holzinhaltsstoffe (hier: Saccharose) durch eine entsprechende Wässerung ausgewaschen werden können. Indem diese Nährstoffe entzogen werden, kann die biologische Anfälligkeit von Kiefernspiltholz gesenkt werden.

Die Auswaschbarkeit der löslichen Zucker wird auch von SCHWARZ und SIMATUPANG (1984) sowie SCHUBERT *et al.* (1990) beschrieben. Die inhibierende Wirkung der im Holz enthaltenen wasser- beziehungsweise alkalilöslichen Kohlenhydrate sowie deren Abbauprodukte bei der Zementhydratation kann demnach durch ein vorheriges Auslaugen dieser Inhaltsstoffe vermieden werden. Vor allem bei der Herstellung zementgebundener Holzwerkstoffe kann diese Art der Vorbehandlung des Holzes von entscheidendem Einfluss auf das Aushärtevermögen des Zementes sein. Daneben konnten SCHWARZ und SIMATUPANG (1984) bestätigen, dass auch eine mehrwöchige Lagerung des Holzes von positiven Einfluss auf die zementhärtende Wirkung ist, da währenddessen der Gehalt an löslichen Kohlenhydraten deutlich abnimmt.

2.2.1.2 Stärke

Analog zu den freien Zuckern ist auch der Gehalt der Stärke von der Jahreszeit abhängig. Allerdings verhalten sich die Zu- beziehungsweise Abnahme konträr zu denen der freien Zucker: während der Gehalt an freien Zuckern zum Frühjahr hin abnimmt, steigert sich der Stärkegehalt ab Temperaturen von 5 – 10 °C auf ein Maximum in den Monaten April/Mai. Die einsetzende Photosynthesetätigkeit zu Beginn der Vegetationsperiode wird für diesen Anstieg verantwortlich gemacht (vgl. HÖLL 1985 sowie 2000, zit. nach WINTER 2008). Durch enzymatischen Abbau der Stärke kann es zu einer Freisetzung von Glucose kommen. Ähnlich den freien Zuckern kommt es auch bei der Stärke zu Gehaltsverlusten durch Vorgänge während der Lagerung (WINTER 2008).

TERZIEV und BOUTELJE (1998) berichten von einem konstanten Stärkegehalt nach der Trocknung ($> 52\text{ }^{\circ}\text{C}$) und begründen dies mit der geringen Löslichkeit der Stärke und der dadurch verbundenen fehlenden Möglichkeit mit dem Kapillarwasser wandern zu können. Auch FAIX (2003b) bestätigt die Wasserunlöslichkeit der Stärkegranulate. Allerdings beschränkt er diese Unlöslichkeit auf Temperaturen von unter $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei Temperaturen zwischen $50 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ quellen sie jedoch in großem Maße an (Gelierungstemperatur).

2.2.2 Lipophile Inhaltsstoffe

Die umgangssprachlich auch als „nordischer Ölbaum“ bezeichnete Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) besitzt einen vergleichsweise hohen Gehalt an Fetten (bis zu 4 % im Sommer, im Winter bis zu 6 %) (SANDERMANN 1966; FAIX 2003b).

Mengenmäßig dominieren bei den Fettsäuren in den Parenchymzellen der Kiefer vor allem Öl-, Linol- und Linolensäure sowie gelegentlich Pinolen-, Eicosatrien-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- und Lignocerinsäure. Die Anzahl der C-Atome variiert zwischen 16 und 20, wobei C-18 Fettsäuren den überwiegenden Teil der freien Fettsäuren darstellen (vgl. SARANPÄÄ und NYBERG 1987; EKMAN und HOLMBOM 2000; PIISPANEN und SARANPÄÄ 2002; FAIX 2003b).

Tabelle 2: Zusammensetzung der Fettsäuren von *Pinus sylvestris* (EKMAN und HOLMBOM 2000).

Sättigungsgrad	Anteil [%]	Hauptkomponente [%]
gesättigt	2,7	-
einfach ungesättigt	37,0	Ölsäure (35,3)
zweifach ungesättigt	42,2	Linolsäure (40,5)
dreifach ungesättigt	16,6	Pinolensäure (10,6)

Nach FENGEL und WEGENER (1989) liegen die Fettsäuren im Splint jedoch meist in veresterter Form (mit Glycerin) vor, wobei die Triglyceride sowie die Sterylester quantitativ überwiegen und freie Fettsäuren gar nicht oder nur in Spuren vorkommen (vgl. auch ASSARSSON und ÅKERLUND 1966; EKMAN 1979; SJÖSTRÖM 1981; LANGE *et al.* 1989; EKMAN und HOLMBOM 2000; PIISPANEN und SARANPÄÄ 2002; WILLFÖR *et al.* 2003).

ASSARSSON und ÅKERLUND (1966) beziffern den Triglyceridgehalt der Kiefer als doppelt so hoch wie den der Fichte, der Gehalt an freien Fettsäuren ist jedoch quantitativ gleichwertig.

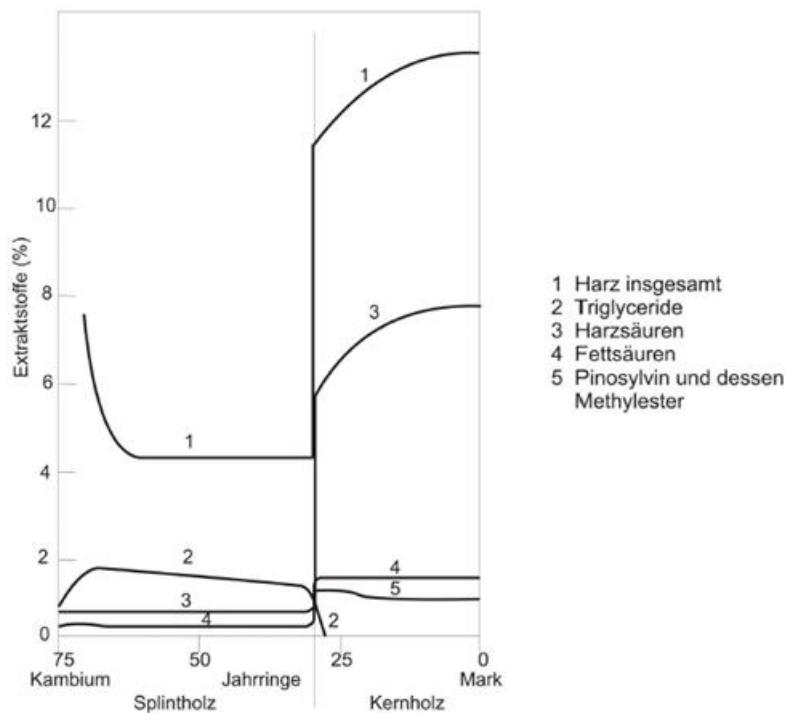


Abbildung 3: Verteilung der Harzkomponenten über den Stammquerschnitt einer 75-jährigen Kiefer (*Pinus sylvestris*) (EKMAN und HOLMBOM 2000).

FAIX (2003b) gibt an, dass die in den Parenchymzellen gespeicherten Fette (Triglyceride) im alkalischen Aufschluss durch Verseifung in freie Fettsäuren und Glycerin gespalten werden². Aufgrund dessen ist eine Spaltung der Triglyceride durch eine Carbonatbehandlung als durchaus wahrscheinlich anzusehen. Ob allerdings diese Verseifung als ausschlaggebender Mechanismus zur Hemmung eines Pilzbefalles angesehen werden kann (→ Kapitel 2.1.3, Seite 8) ist fraglich, da auch die Spaltprodukte Fettsäure und Glycerin als pilzliche Nahrungsgrundlage dienen.

ASSARSSON *et al.* (1963) konnten beweisen, dass es bei der Lagerung von Fichte (*Picea abies* Karst.) zunächst zu einem kurzzeitigen Anstieg des Gehaltes an unmodifizierten freien Fettsäuren kommt, der im Verlauf der weiteren Lagerung abfällt. Die enzymatische

² Derart gewonnene Fettsäuren dienen als Grundlage für die Tallseifenherstellung.

Hydrolyse der freien Fettsäureester beziehungsweise die Oxidation der ungesättigten Fett- und Harzsäuren werden für diese Abnahme verantwortlich gemacht. Auch SJÖSTRÖM (1981), FAIX (2003b), BELITZ *et al.* (2007) und NIELSEN *et al.* (2008) weisen auf diesen Umstand hin. Nach ASSARSSON *et al.* (1963) und EKMAN (2000) verläuft diese Reaktion bei der Lagerung von Hackschnitzeln wesentlich schneller als bei der Rundholzlagerung. Als Ursachen für die Verluste wurden unter anderem Mikroorganismen, der Stoffwechsel der Parenchymzellen sowie die Luftexponiertheit verantwortlich gemacht.

Der Grad und die Geschwindigkeit der Veränderung lipophiler Inhaltsstoffe sind generell von den bei der Lagerung vorherrschenden Bedingungen abhängig. Neben einem entsprechenden Sauerstoffgehalt stellt die Temperatur ein wichtiges Kriterium bei einer Veränderung der Extraktstoffkonzentration dar: Wärme beschleunigt die Hydrolyse der Triglyceride und Sterylester sowie die Oxidation beziehungsweise Polymerisation und den Abbau der freien Fettsäuren (vgl. EKMAN 2000; NIELSEN *et al.* 2008).

2.3 Mikrobielle Verfärbungen

Gemäß der Klassifizierung von BAUCH (1984) und BUTIN (1995), beide verändert und zitiert nach SCHMIDT (2006), gehören sowohl Schimmel- als auch Bläuebefall zu den mikrobiell verursachten Verfärbungen des Holzes. Taxonomisch betrachtet zählen zu den bläueverursachenden Pilzen etwa 100 Arten aus den Gruppen Ascomyceten und Deuteromyceten. Die Schimmelpilze umfassen zusätzlich noch die Gruppe der Zygomyceten (SCHMIDT 2006; VOLKMER 2007). Während Bläuepilze sowohl im Substrat als auch oberflächlich wachsen können, findet das Wachstum der Schimmelpilze nur an der Oberfläche statt und die Verfärbungen reichen nur wenige Millimeter in das Holz hinein (VOLKMER 2007). Dies widerspricht den von LAMBERTZ (2005) festgestellten Verfärbungen durch Schimmelpilze, die über 10 mm in den Splintbereich hinein reichten.

Nach REIß (1998) lässt sich der Lebenszyklus der (Schimmel-) Pilze bei optimalen Umgebungsbedingungen in sechs Phasen unterteilen:

- I. **Anlaufphase (lag-Phase):** Die Sporen haben sich auf einem Nährmedium niedergelassen und beginnen, ihren Stoffwechsel zu aktivieren. Die Dauer der lag-Phase ist sowohl von der Zusammensetzung des Nährmediums und dem Alter der Sporen als auch von der Temperatur und der an den Sporen anliegenden Feuchte abhängig (Übergang von den Sporen zu den keimenden Zellen).
- II. **Beschleunigungsphase:** Die Vermehrungs- und Wachstumsraten nehmen kontinuierlich zu (Ausbildung des Mycels).
- III. **Exponentielle Wachstumsphase (log-Phase):** Die Vermehrungsgeschwindigkeit nimmt konstant zu und erreicht ihr Maximum. In den Sporangien reifen in großer Zahl die Sporen heran, die anschließend durch die Luft weitergetragen werden.
- IV. **Verzögerungsphase:** Die Vermehrungsrate nimmt aufgrund ungünstiger Umweltbedingungen (Mangel an Nährstoffen, Ansammlung giftiger Stoffwechselprodukte) ab.
- V. **Stationäre Phase:** Die Keimzahl bleibt konstant, weil sich ein Gleichgewicht zwischen der Neubildung und dem Absterben der Zellen eingestellt hat.

VI. Absterbephase: Durch Nährstoffmangel oder Anhäufung toxischer Stoffwechselprodukte sterben mehr Zellen als neue gebildet werden.

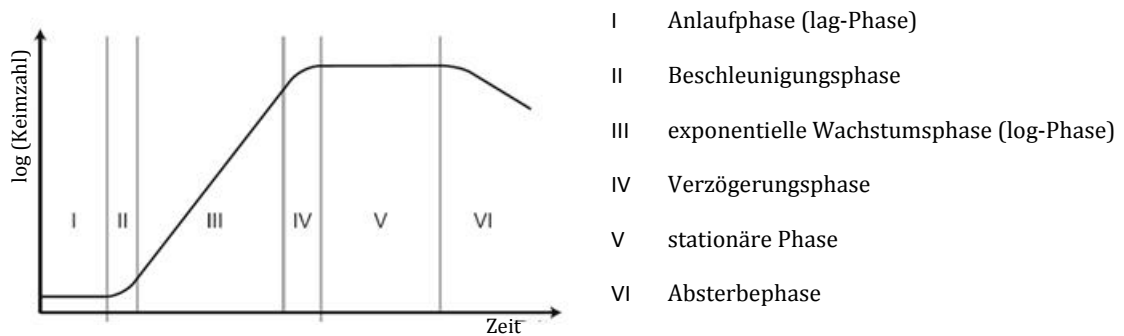


Abbildung 4: Wachstumsphase einer Schimmelpilzkultur (REIß 1998).

Das Mycelwachstum sowie die Sporenbildung und -Keimung hängen neben dem Nahrungsangebot in hohem Maße von der Feuchtigkeit des Substrates, der Luftfeuchtigkeit und Luftbewegung, der Temperatur und dem pH-Wert ab (REIß 1998; SEDLBAUER 2001; SCHMIDT 2006).

Selbst unter ungünstigen Wachstumsbedingungen kann ein Sporulieren der Pilze stattfinden, allerdings wird ein Übergang von dieser Anlaufphase in die Beschleunigungs- beziehungsweise in die exponentielle Wachstumsphase erst durch verbesserte Umweltbedingungen begünstigt (vgl. PECHMANN *et al.* 1964; SEDLBAUER 2001).

Tabelle 3: Optimale physiologische Ansprüche holzverfärbender Pilze (zusammengefasst nach REIß 1998; SEDLBAUER 2001; SCHMIDT 2006; VOLKMER 2007).

Einflussgrösse	Schimmel			Bläue		
	Min.	Opt.	Max.	Min.	Opt.	Max.
Temperatur [°C]	- 15	21 - 43	60	- 3	18 - 29	40
Holzfeuchte [%]	22	> 30	u_{\max}	20	30 - 120	u_{\max}
Wasseraktivität [-]	0,7	0,9 - 1	-	~ 0,6	0,6 - 1	-
rel. Luftfeuchte [%]	70	90 - 100	-	~ 60	60 - 100	-
pH-Wert [-]	2	4,5 - 7	11	2	5 - 6	10,5

2.3.1 Nährstoffangebot

Als Nahrungsgrundlage dienen sowohl Schimmel- als auch Bläuepilzen vornehmlich Nährstoffe, die in den parenchymatischen Zellen des Splintholzes gespeichert sind und in dessen Kapillarwasser vorkommen: Kohlenhydrate wie Zucker (vor allem Glucose, Maltose und Saccharose) und Stärke, Proteine und Lipide. Enzymatischer Zellwandabbau hingegen, welcher die Festigkeitseigenschaften des Holzes vermindert, findet nicht statt (vgl. MAHLKE-TROSCHEL 1950; THUNELL 1952; HAJNY 1966; STRASBURGER *et al.* 1991; SCHOLZ *et al.* 2005; SCHMIDT 2006).

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 (Seite 12) dargestellt, verweisen zahlreiche Autoren auf die Begünstigung eines Pilzbefalls durch die Anreicherung von freien Zuckern an der Holzoberfläche (SEEHANN 1964; THEANDER *et al.* 1993; TERZIEV und BOUTELJE 1998; NUSSBAUM 1999; VIITANEN 2002; NUOPPONEN *et al.* 2003).

FLEET *et al.* (2001) konnten an Proben von *Pinus contorta* eine hohe Abbaurrate von Triglyceriden beziehungsweise von den aus ihnen hydrolysierten Fettsäuren³ durch verschiedene Bläuepilzen nachweisen. Die Degradation an der Oberfläche der Proben war höher als in tieferen Schichten. Auch Glycerin konnte als Nahrungsquelle verwertet werden. Von den freien Zuckern wurden vor allem Mannose und Glucose abgebaut, jedoch in weitaus geringeren Mengen als die Triglyceride; daher können die Lipide, im Gegensatz zu den freien Zuckern, als weitaus wichtigere Nahrungsquelle angesehen werden. Der Stärkegehalt der Proben blieb in den durchgeführten Versuchen unverändert. Mutmaßlich hat eine jahreszeitlich bedingte Mobilisierung der Stärke in andere Teile des Baumes stattgefunden. MARTÍNEZ-INIGO *et al.* (1999) konnten durch Untersuchungen an *Pinus sylvestris* ebenfalls eine hohe Abbaurrate der Fette durch Bläuepilze feststellen. Auch BELITZ *et al.* (2007) beschreiben einen erhöhten Abbau von Triglyceriden durch Schimmelpilze. Obwohl sich diese Studie auf die Kontamination von Lebensmitteln bezieht, können die Ergebnisse aufgrund der vorhandenen Triglyceride im Holz als übertragbar angesehen werden.

³ Pflanzliche Triglyceride können enzymatisch in Glycerin und Fettsäuren gespalten werden, oder werden durch langzeitige Lagerung oder kurzzeitige Erwärmung oxidativ abgebaut (→ Kapitel 2.2, Seite 12).

2.3.2 Hygrothermische Wachstumsbedingungen

Bei einem Befall von Holz stellen der Gehalt an frei verfügbarem Wasser im Substrat beziehungsweise an der Substratoberfläche sowie die Temperatur die entscheidend limitierenden Faktoren für die Entwicklung und Ausbreitung ubiquitär vorhandener Pilzsporen dar (u. a. PECHMANN *et al.* 1964; REIß 1998). Verschiedene wissenschaftlich bedeutende methodische Ansätze und Modelle zur Vorhersage eines Pilzbefalles basieren auf einer Verknüpfung dieser beiden Parameter in Abhängigkeit von der Zeit, wie zum Beispiel das Mould-Index-Verfahren, beschrieben von HUKKA und VIITANEN (1999), oder das Isoplethen-Modell nach SEDLBAUER (2001). Durch die Darstellung dieser hygrothermischen Wachstumsbedingungen können Aussagen über die Sporenauskeimung und das Mycelwachstum eines Pilzes in Abhängigkeit von der Zeit getroffen werden. Basierend auf dem Isoplethenmodell belegen SEDLBAUER und KRUS (2003), dass sich die Sporenauskeimung unter optimalen Bedingungen in nur wenigen Stunden vollziehen kann; die Mycel-Wachstumsrate beträgt unter diesen Bedingungen in der Regel 2 - 5 mm/d.

Feuchtigkeit

Neben dem Nahrungsangebot ist frei verfügbares Wasser die Grundvoraussetzung für das Auskeimen der Sporen und das Hyphenwachstum der Schimmel- und Bläuepilze. BELITZ *et al.* (2007) zufolge ist nicht der Wassergehalt eines Substrates, sondern seine Wasseraktivität⁴ (a_w) für eine Pilzbesiedelung verantwortlich. SCHMIDT (2006) bescheinigt einer optimalen Wasseraktivität des Wirtssubstrates von $a_w = 0,9 - 1,0$ eine begünstigende Wirkung auf die Sporenbildung und Auskeimung von Schimmelpilzen. Dieser Wertebereich entspricht bei entsprechenden klimatischen Bedingungen ($T = 30 \text{ °C}$, r. F. = 95 %) einer Holzfeuchte von $u \geq 30 \text{ %}$ (vgl. REIß 1998; VOLKMER 2007). Nach KÄÄRIK (1980) sowie SCHUMACHER und SCHULZ (1992), beide zitiert nach SCHMIDT (2006), liegen die Feuchteoptima für bläueverursachende Pilze je nach Spezies im Bereich von $u = 30 - 120 \text{ %}$.

⁴ Kennwert für die Menge an frei verfügbarem Wasser eines Substrates. $a_w = p/p_o$, wobei p = Wasserdampfpartialdruck im Substrat bei bestimmter Temperatur und p_o = Sättigungsdampfdruck von reinem Wasser bei bestimmter Temperatur (REIß 1998). Es gilt: $\varphi = a_w \cdot 100\%$, wobei φ = rel. Luftfeuchte.

Die Luftfeuchtigkeit in unmittelbarer Umgebung des Substrates soll nach SEDLBAUER (2001) für die oberflächlich wachsenden Schimmelpilze im Bereich von 90 – 100 % ($r. F_{\min} \geq 70\%$) liegen, um den Metabolismus der Pilze optimal zu beeinflussen. REIß (1998) beschreibt, dass es auch bei Substratfeuchten von $u < 30\%$ noch zu Schimmelwachstum kommen kann, sofern die relative Luftfeuchte direkt über der Substratoberfläche – zumindest periodisch – entsprechend hoch ist.

Grundsätzlich gilt, dass in flüssigem Wasser beziehungsweise unter ständiger Beregnung nur wenige Pilze ausreichende Lebensbedingungen finden (REIß 1998). Ein Sauerstoffgehalt von mindestens 0,14 bis 0,25 % sollte gewährleistet sein (Kähler 2000 zit. in SEDLBAUER 2001).

Temperatur

Neben der Feuchte wirkt sich Wärme sowie geringe Luftbewegung optimal auf den Pilzmetabolismus aus (SEDLBAUER 2001; SCHMIDT 2006). Nach STRASBURGER *et al.* (1991) gilt, dass zum Auslösen eines Wachstumsvorganges, das heisst der Enzymaktivität von Schimmelpilzen beziehungsweise dem Start der lag-Phase (→ Abbildung 4, Seite 19), eine bestimmte Minimaltemperatur überschritten werden muss. Nach ihrer Wärmeträgbarkeit unterscheidet man psychrophile ($T_{\text{opt}} < 20\text{ °C}$), mesophile ($T_{\text{opt}} = 20 - 40\text{ °C}$) und thermophile ($T_{\text{opt}} = 40 - 55\text{ °C}$) Arten (vgl. SCHOLZ *et al.* 2005; SCHMIDT 2006). SCHOLZ *et al.* (2005) konnten zudem beweisen, dass bei der Hackschnitzzellagerung die Entwicklung der Schimmelpilze eine enge Korrelation zur Temperatur in der Schüttung aufweist. Die Anzahl der thermophilen Pilze steigt analog mit der Temperatur signifikant.

Das zum Wachstum der Bläuepilze erforderliche optimale Temperaturspektrum erstreckt sich von 18 – 29 °C; für Schimmelpilze in der Regel von 21 – 43 °C. Temperaturen außerhalb des kritischen Bereiches der tolerierbaren Temperaturen ($< T_{\min}$ und $> T_{\max}$) führen bei den meisten Pilzarten zu letalen Schädigungen. Hitze beispielsweise schränkt die Biosynthese und Wachstumsvorgänge stark ein und kann sie zum Erliegen bringen, da Proteine (Enzyme) denaturieren (DEACON 1997). Bis auf wenige Ausnahmen, wie zum Beispiel *Aspergillus sp.* und *Penicillium sp.*, gilt eine kurzzeitige Erhitzung auf eine Temperatur von (60 -) 80 °C bei feuchter Hitze als ausreichend, um Sporen und Mycel vollständig abzutöten (WAINWRIGHT 1995; REIß 1998).

Experten der „International Forestry Quarantine Research Group“ (IFQRG) weisen darauf hin, dass der ISPM 15 Standard nicht alle im Holz befindlichen Schadorganismen abtöten kann. Besonders hitzetolerante Pilze sind in der Lage, die phytosanitäre Maßnahme zu überdauern. Die Einflüsse von Temperatur und Zeit auf das Wachstum von Pilzen im Zuge der Hitzebehandlung sind Grundlage andauernder Forschungen (SCHAUWECKER 2006; UZUNOVIC *et al.* 2006).

2.3.3 Milieuvoraussetzungen

Der pH-Wert eines Substrates beziehungsweise einer Substratoberfläche stellt ein weiteres wesentliches Kriterium für das Wachstum eines Pilzes dar. Er ist von essentiell Einfluss für dessen Enzymaktivität (SCHMIDT 2006). Während nach DEACON (1997) und NEUBRAND (2004) der optimale Wachstumsbereich für (Schimmel-) Pilze bei pH-Werten zwischen 5 und 6 beziehungsweise 7 liegt, werden insgesamt pH-Werte zwischen 2 und 11 von einzelnen Pilzen toleriert. Außerhalb dieser kritischen Werte wird meist jegliche mikrobielle Aktivität verhindert. Pilze, vor allem Schimmelpilze, sind jedoch in der Lage, den anfänglichen pH-Wert des von ihnen besiedelten Substrates in einen für sich günstigeren Bereich zu verändern. Durch die Ausschüttung verschiedener Stoffwechselprodukte, wie zum Beispiel organische Säuren, kann eine derartige Regulierung des pH-Wertes erfolgen (DEACON 1997; SCHMIDT 2006).

2.3.4 Schutzmaßnahmen

Um einen Pilzbefall zu vermeiden oder einen bereits vorhandenen Befall zu bekämpfen, ohne dabei auf Holzschutzmittel zurückzugreifen, ist die Verschlechterung einer oder mehrerer Umweltbedingungen zwingend notwendig: je ungünstiger diese Bedingungen sind, desto länger dauert die Anlaufphase zur Stoffwechselaktivierung der Sporen (→ Abbildung 4, Seite 19). Der Übergang in die Beschleunigungs- und exponentielle Wachstumsphase soll dadurch vermieden werden. Für die Praxis bedeutet dies, vorrangig ein Absenken der Holzfeuchte beziehungsweise der Wasseraktivität durch die vollständige Trocknung des Materials zu erwirken. Allerdings ist aus betriebswirtschaftlichen Gründen die zusätzliche finanzielle Belastung einer technischen Trocknung im Vergleich zum Nutzen

vor allem für klein- und mittelständige Unternehmen der Holzpackmittelbranche in der Regel unrentabel. Aus Zeit- und Kostengründen kommen daher üblicherweise – trotz strenger Reglementierungen durch die Vorschriften und Richtlinien diverser Poolssysteme, Verbände und Normen (→ Kapitel 1.1, Seite 1) – konventionelle chemische Holzschutzmittel zur Anwendung (ANON. 2006a). Vor allem wasserlösliche Holzschutzkonzentrate, unter anderem auf Basis quartärer Ammonium- und Borverbindungen oder mit den fungiziden Wirkstoffen Propiconazol und Fenpropimorph, sind in der industriellen Praxis zum vorbeugenden Schutz vor Schimmel und Bläue weit verbreitet (zum Beispiel Sinesto B, Wolsin FL-35). Die Inhaltstoffe dieser Mittel gelten laut ihrer Sicherheitsdatenblätter gemäß EG-Verordnung zum Teil als gefährlich für Mensch und Umwelt (ANON. 2008).

Betriebseigene Ökoeffizienzanalysen des Herstellers bescheinigen dem Bläueschutzmittel Sinesto B gegenüber der technischen Trocknung deutliche Vorteile: die Verwendung des Mittels „belastet die Umwelt viel weniger und ist kostengünstiger, als das Holz zu trocknen“ (ANON. 2002). Diese von unabhängigen Wissenschaftlern nicht belegte These steht im Widerspruch zu der toxikologischen Bewertung der BG Chemie: bei Arbeitern finnischer Sägewerke konnte nach dem Einsatz des Holzschutzmittels Sinesto B, das zu 26 % aus 2-Ethylhexansäurenatriumsalz besteht, die Aufnahme von 2-Ethylhexansäure über die Atemwege und die Ausscheidungen mit dem Urin nachgewiesen werden. 2-Ethylhexansäure steht im Verdacht, beim Menschen fruchtschädigend zu wirken (ANON. 2000).

Eine Vielzahl der schimmel- und bläuevermeidenden chemischen Holzschutzmittel ist bezüglich ihrer Wirksamkeitsdauer nur temporär effektiv (u. a. ANON. 2008) und bietet daher nur einen vorübergehenden Schutz.

Abgesehen von den konventionellen chemischen Holzschutzmitteln zur Schimmel- und Bläuevermeidung existieren auch einige wenige toxikologisch und ökologisch unbedenkliche Schutzmittel. Auch diese Substanzen sind in der Regel temporär wirksam beziehungsweise findet keine Fixierung der wirksamen Stoffe im Holz statt. Neben Holzschutzmitteln auf pflanzlicher Wirkstoffbasis zum temporären Schutz vor Bläue (BAUERMANN *et al.* 2000), gibt es ein speziell für die Anwendung in der Holzverpackungsindustrie geeignetes Mittel mit dem Wirkstoff Kaliumsorbit („TC-3“), welches als einziges Schimmel- und Bläueschutzmittel durch die UIC (International Union of Railways) für Europaletten zugelassen ist (ANON. 2004c). Das Anwendungspotential der

genannten Mittel ist allerdings nach Auskunft von Praktikern häufig aufgrund des hohen Beschaffungspreises von untergeordneter Bedeutung (ANON. 2006a).

Der Einsatz von „Trockenbeuteln“ oder anderen hygroskopisch wirkenden Trockenmitteln zur Verringerung der Luftfeuchte beim Containertransport von Holzverpackungsmaterial (ANON. 1996) ist in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt der Ladungsträger (> 21%) von untergeordneter Bedeutung (TIEDEMANN 2003).

Andere ökologisch verträgliche Mittel (zum Beispiel Borax) sind aufgrund mangelnder Fixierung beziehungsweise aus gesundheitlichen Gründen nicht für eine Anwendung auf Holz „welches in direktem Kontakt mit Lebens- oder Futtermitteln kommen kann“ – folglich Verpackungs-holz - geeignet (ANON. 2006c).

Alternative Maßnahmen zum Schutz vor Pilzbefall, wie zum Beispiel die Bestrahlung des Holzes mit Hochfrequenzwellen, befinden sich derzeit noch in der Erprobungsphase (TUBAJIKA *et al.* 2007).

Nach REIß (1998) sind physikalisch oder chemisch wirksame Schutzmaßnahmen nicht immer voneinander zu trennen: hygroskopische Substanzen können die Wasseraktivität des Substrates verringern; manche Säuren können lediglich durch ein Absenken des pH-Wertes das Keimwachstum hemmen. Carbonate, als hygroskopisch wirksame Substanzen, die zudem einen hohen alkalischen pH-Wert aufweisen, könnten demnach durch diese zwei unterschiedlichen Wirkmechanismen begründet die Wachstumsvoraussetzungen für Pilze erheblich einschränken und einen Befall gegebenenfalls temporär unterbinden.

2.4 Fungistatische Wirkung von Alkalien

2.4.1 Historisch

Seit alters her ist die fungistatische Wirksamkeit von alkalischen Substanzen bekannt. Schon im Laufe des 18. Jahrhunderts beschreiben JACKSON (1767) und WHITE (1798), beide zitiert nach BUB-BODMAR und TILGER (1922), die konservierende Wirkung von Calciumcarbonat und Calciumoxid zum Schutz des Holzes.

Natrium- beziehungsweise Kaliumcarbonatlösungen werden als alternatives Mittel zum Schutz von Holzhäusern aus Kiefer und Fichte in Tirol bereits seit über 500 Jahren eingesetzt (CLAUSNITZER 1989; LEIßE 1996; VILL 1997). LÖFFLAD (1978) dokumentiert in seiner Arbeit die diversen Behandlungsparameter sowie den optischen Zustand des Holzes dieser Häuser. Ein regelmäßiges Abbürsten mit Natrium- beziehungsweise Kaliumcarbonatlösungen (2 - 5 %) in Intervallen von 3 - 4 Jahren hemmt demnach neben einer Vergauung des Holzes auch die Fäulnisbildung. VILL (1997) macht für die Inhibierung des Pilzwachstums den pH-Wert der Lösung verantwortlich. Dadurch, dass die behandelten Hölzer nachträglich jedoch mit Wasser oder gegebenenfalls mit Essig- oder Salzsäure abgewaschen werden, um die alkalische Oberfläche zu neutralisieren (LÖFFLAD 1978; WEISSENFELD und KÖNIG 2003), ist davon auszugehen, dass in diesem Falle nicht die Erhöhung des pH-Wertes der Grund für ein Ausbleiben des Pilzwachstums ist. Vielmehr scheint ein Auslaugen der Nährstoffe wahrscheinlicher (siehe unten). Auch VORREITER (1949) sowie MAHLKE und TROSCHEL (1950) beschreiben die Behandlung von Kiefernholz im alkalischen Bad (zum Beispiel 60 °C, 4 - 11 % Natriumcarbonat) zum Schutz vor Bläuebefall. Nach ZIESEMANN *et al.* (2002) werden durch diese „Auslaugung“ die hygroskopischen und quellbaren Inhaltstoffe wie Eiweiße, Stärke und Zucker aus dem Holz herausgelöst und dadurch Pilzen als Nahrungsquelle entzogen. Auch Lignin und ein Teil der Harze werden demnach aus dem Holz gelöst, wobei die Harze durch die Laugenbehandlung verseift werden und dadurch Wasserlöslichkeit erlangen. Ein nachträgliches Abwaschen des alkalibehandelten Holzes soll die Harze schließlich ausspülen.

VORREITER (1949) beschreibt zusätzlich die starke Quellwirkung der Alkalien auf das Holz. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Wirksamkeit zu. Zu beachten ist, dass bei erhöhten Temperaturen (> 100 °C) die Alkalien einen ähnlich degenerierenden Einfluss

auf die Holzsubstanz haben wie beim alkalischen Aufschluss in der Zellstoffherstellung: Hemicellulosen und Lignin werden aus dem Holz an- bzw. herausgelöst (vgl. BUB-BODMAR und TILGER 1922; MAHLKE-TROSCHER 1950; SANDERMANN und LÜTHGENS 1969; FENGEL und WEGENER 1989; GRUBER 2004). Beim Aufschluss von Nadelholz beträgt der Gehalt an aktivem Alkali in der Regel 20 – 25 % bezogen auf atro Holz (FAIX 2003a). Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten alkalischen Lösungen sind aufgrund der geringen Behandlungstemperaturen (circa 20 °C), der niedrigen Konzentrationen (max. 7,5 %) und der nur kurzzeitig oberflächlichen Einwirkdauer (60 s Tauchen) keine oder nur marginale Zerstörungen der Holzsubstanz zu erwarten.

Neben der fungistatischen Wirksamkeit ist auch eine feuerhemmende Wirkung einiger Alkalien bekannt. Die Wirkung der Carbonate, speziell des Kaliumcarbonat, beruht nach VORREITER (1949) sowie MAHLKE und TROSCHER (1950) auf der Bildung einer vorzeitigen Verkohlungs-schicht schon bei niedrigen Temperaturen.

2.4.2 Aktuell

CLAUSNITZER (1989) konnte für 5 %-ige Natrium- und Kaliumcarbonatlösungen (Verarbeitungstemperatur 80 °C, Pinselauftrag) gute Wirksamkeiten gegenüber Pilzbefall im unbewitterten Versuchsaufbau nachweisen. Im frei bewitterten Zustand blieben entsprechende Ergebnisse jedoch aus. Die Auswaschbarkeit der Alkalien aus dem Holz wird von vielen Autoren dokumentiert (u. a. VORREITER 1949; VILL 1997; ZIESEMANN *et al.* 2002; JAKOB 2004). Empfohlen wird vor allem der Schutz des alkalibehandelten Holzes vor unmittelbaren Witterungseinflüssen (vor allem Regen).

In einem Merkblatt zur Vermeidung von Schimmelpilzbefall auf Außenanstrichflächen empfiehlt die DGfH die Reinigung befallener Flächen mit 5 %-iger Natriumcarbonatlösung; eine vorbeugende Wirkung sei demnach allerdings nicht gegeben (ANON. 2003b). Im Gegensatz dazu empfehlen Sachverständige die Behandlung mit Natrium- beziehungsweise Kaliumcarbonatlösungen um die Dauerhaftigkeit von zum Beispiel Holzfenstern zu erhöhen (ANON. 2006b).

Alkalien (vor allem Natriumhydroxid, Natrium- und Kaliumcarbonat) sind in diversen Patentformulierungen zum vorbeugenden Holzschutz als essentieller Bestandteil der

Lösungszusammensetzung beschrieben. Auch Holzschutzkonzentrate auf Basis von Kaliumcarbonat (BIOFA „Wood-Bliss1“) werden zur vorbeugenden und bekämpfenden Behandlung in Innenräumen eingesetzt (ANON. 2003a; SCHNEIDER 2005). Unter anderem werden die hochalkalische Wirkung dieses Mittels sowie der Entzug wichtiger Nährstoffe für die Zerstörung vorhandener Pilzstrukturen verantwortlich gemacht. Aufgrund fehlender biozider Wirkstoffe und dem mangelnden Wirksamkeitsnachweis gemäß einschlägiger Normen wird dem Produkt allerdings das RAL-Gütezeichen zur Auslobung als Holzschutzmittel sowie die amtliche Zulassung durch das DiBt von offizieller Seite verweigert (SCHNEIDER 2005).

3 MATERIAL UND METHODEN

3.1 Versuchsgrundlagen

3.1.1 Datenaufbereitung

Sofern in den einzelnen Untersuchungsabschnitten nicht anders angegeben, erfolgte die Auswertung der Daten (statistische Berechnung und graphische Darstellung) mit dem Programm SigmaPlot (SYSTAT, Version 10.0).

Zur Illustration der numerischen Daten wurde – wo sinnvoll und möglich – die graphische Darstellung mittels Box-Whisker-Plots gewählt. Abbildung 5 beschreibt die einzelnen Kennwerte eines derartigen Plots. Auf die Darstellung des arithmetischen Mittels innerhalb einer Box wurde aus Gründen der Übersicht an den meisten Stellen jedoch verzichtet.

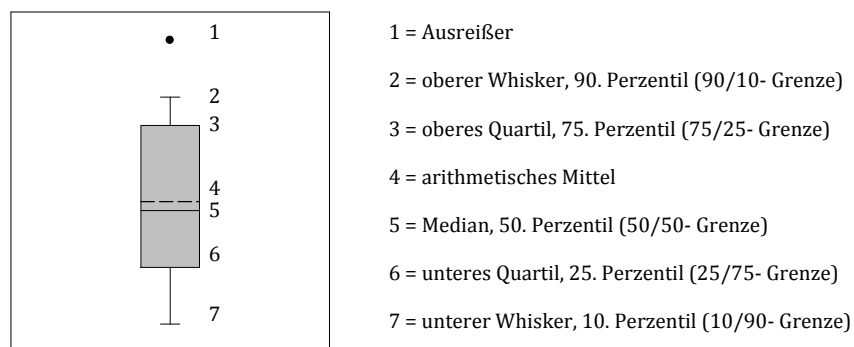


Abbildung 5: Darstellung von Daten mittels Box-Whisker-Plot.

Zur Überprüfung der Signifikanz wurde der über den t-Test ermittelte p-Wert gemäß nachstehender Tabelle zugeordnet:

Tabelle 4: Signifikanzniveaus (nach BÜHL und ZÖFEL 2002).

	Signifikanz
$p > 0,05$	nicht signifikant
$p < 0,05$	signifikant
$p < 0,01$	hoch signifikant
$p < 0,001$	höchst signifikant

Die Interpretation des Korrelationsverhaltens erfolgte durch Einstufung des Korrelationskoeffizienten in die nachstehende Tabelle:

Tabelle 5: Interpretation des Korrelationskoeffizienten (nach BÜHL und ZÖFEL 2002).

	Korrelation
$0 \leq r < 0,2$	sehr geringe Korrelation
$0,2 \leq r < 0,5$	geringe Korrelation
$0,5 \leq r < 0,7$	mittlere Korrelation
$0,7 \leq r < 0,9$	hohe Korrelation
$0,9 \leq r \leq 1$	sehr hohe Korrelation

3.1.2 Probenmaterial

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgten an Probenmaterial der Holzart Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) der Ausgangsdimensionen 2000*98*22 mm beziehungsweise 700*98*22 mm.

Das Holz wurde als sägerauhe Brettware aus einem Sägewerk in Mecklenburg-Vorpommern bezogen und stammte aus dessen unmittelbarer Umgebung. Die Ware wurde stets erst unmittelbar vor der Abholung/Anlieferung eingeschnitten. Das verwendete Holz war nahezu durchgehend ohne Baumkante. Abgesehen von dem Material für den Langzeitversuch der Großserie B₂ war das Holz beim Erhalt frei von jeglichem erkennbarem Schimmel- und/oder Bläuebefall. Jahreszeitlich bedingt (Versuchsbeginn im Spätsommer) war das für die Langzeitversuchsreihe B₂ vorgesehene Holz bereits bei der Anlieferung deutlich sichtbar von Bläue befallen (Handhabung → Kapitel 3.1.7, Seite 35).

Das Material wies unterschiedliche Anteile an Kern- und Splintholz auf, doch verfügte jedes einzelne Brett über einen ausreichenden Anteil an Splintholz, das einem eventuellen späteren Pilzbefall als Besiedelungssubstrat dienen konnte.

3.1.3 Probenaufbereitung

Die Aufbereitung der Proben wurde am vTI in Hamburg durchgeführt und erfolgte unmittelbar nach Ankunft des Rohmaterials, um Lagerzeiten und damit die Gefahr einer Pilzbesiedelung zu vermeiden.

Aus einem Brett wurden jeweils Proben für die Hitzebehandlung (HT) als auch die entsprechende Referenzprobe (ohne HT) entnommen, welche wiederum in unbehandelte und behandelte (in Lösung getauchte) Sektionen aufgeteilt wurden. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass zu jeder hitzebehandelten beziehungsweise schutzbehandelten Probe ein entsprechendes nicht-hitzebehandeltes beziehungsweise nicht-schutzbehandeltes Vergleichsstück aus demselben Ursprungsbrett zur Verfügung stand. Veränderungen infolge einer Hitzebehandlung und/oder Schutzmittelbehandlung konnten demzufolge vergleichend herausgestellt werden.

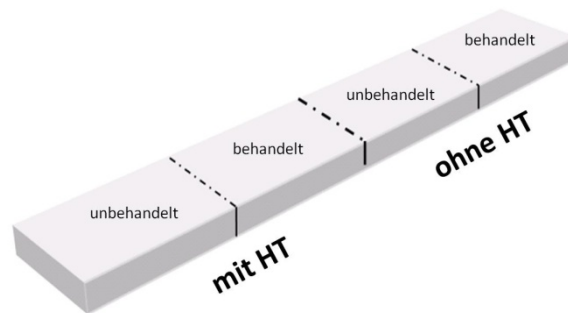


Abbildung 6: Probenaufteilung einzelner Bretter/Balken

Die Aufbereitungsmaßnahmen waren zunächst für alle Versuchsreihen gleich (Codierung, Auftrennen, gegebenenfalls Hitzebehandlung, gegebenenfalls Tauchen), variierten dann jedoch in der Art der Weiterverarbeitung in Abhängigkeit von dem späteren Versuchszweck. Einzelheiten finden sich in den Kapiteln zur Methodik der jeweiligen Untersuchungsziele.

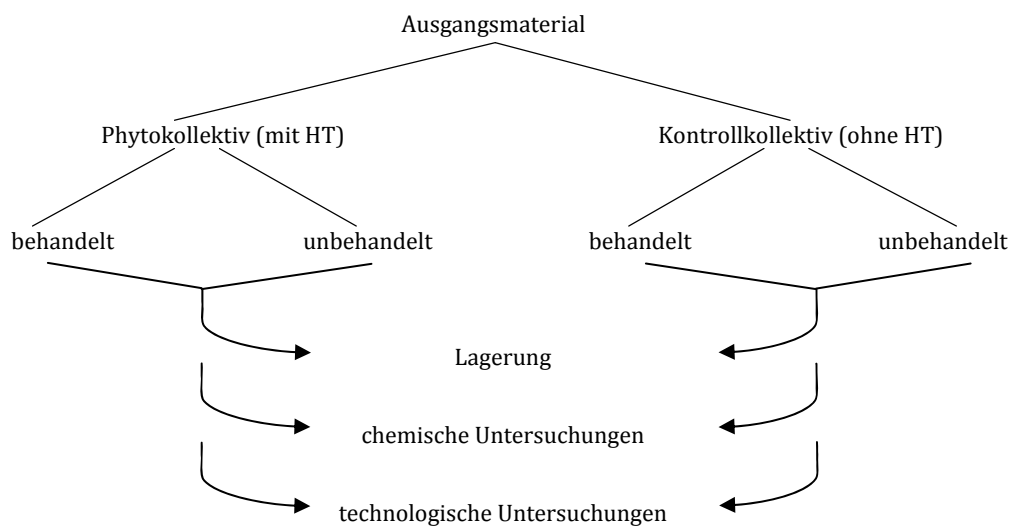


Abbildung 7: Schematischer Verfahrensablauf der Probenaufbereitung

Um den frischen Zustand von zunächst nicht verwendetem Material zu konservieren, wurden die entsprechenden Proben bis zu ihrer späteren Verwendung bei -20 °C luftdicht verpackt eingefroren. Bei Bedarf wurden diese Proben unter Folienabdeckung bei Raumtemperatur für 24 h aufgetaut.

3.1.4 Holzfeuchte

Die Bestimmung der Holz trockenmasse und der Holzfeuchtigkeit erfolgte durch die Darrmethode. Die Proben wurden gewogen (SARTORIUS AG, Typ 1516) und anschließend bei 103±2 °C in einem Trockenschrank (HERAEUS, Typ T 6120) bis zur Gewichtskonstanz gedarrt. Nach Abkühlen der Proben in einem Exsikkator über Silikagel wurde die Darrmasse auf 0,001 g bestimmt. Die Messung der Holzfeuchte fand an einer ausreichend repräsentativen Anzahl von Proben innerhalb jeder Versuchsserie und aller Kollektive statt ($n \approx 20$).

Zur Überprüfung der Feuchteverteilung über den Brettquerschnitt wurden sowohl von nicht-hitzebehandelten als auch von hitzebehandelten Brettern Darrproben aus den oberen 0 – 3 mm als auch aus der Brettmitte entnommen.

Die Berechnung des Holzfeuchtigkeitsgehaltes erfolgte entsprechend DIN 52 183 (1977) und DIN EN 13 183 – 1 (2002):

$$u = \frac{m_u - m_0}{m_0} * 100 \quad (1)$$

u = Feuchtegehalt [%]

m_u = Masse des feuchten Holzes [g]

m_0 = Masse des darrtrockenen Holzes [g]

3.1.5 Hitzebehandlung

Die phytosanitäre Hitzebehandlung des für diesen Zweck bestimmten Materials wurde bei groß dimensionierten Proben beziehungsweise umfangreicher Probenanzahl in einer

Frischlucht/Abluft- Trockenkammer (Hersteller nicht bekannt) und für entsprechend kleiner dimensionierte beziehungsweise einzelne Proben in einem Trockenschrank (HERAEUS Typ UT 6420) durchgeführt. Die Behandlung erfolgte gemäß den in der ISPM Nr. 15 Richtlinie vorgegebenen Behandlungsparametern (→ Kapitel 2.1.1, Seite 5). Dabei diente eine vom französischen Pflanzenschutzdienst ausgegebene und ISPM 15 konforme Hitzebehandlungstabelle als Grundlage für die Überprüfung der Behandlungsdauer in Abhängigkeit von der Kammertemperatur (BBA 2004). Die Kammertemperatur wurde auf 70 °C festgelegt. Innerhalb der ersten Versuchsreihen wurde die Hitzebehandlung zusätzlich noch anhand von Temperaturfühlern an repräsentativen Messstellen im Holz überprüft.

Um auszuschließen, dass der Grund des gesteigerten Befalles hitzebehandelten Holzes in einem Sporulieren thermophiler Pilze zu sehen ist (→ Kapitel 2.3.2, Seite 21), wurde während der Hitzebehandlung (in einem Versuch) die Temperatur für 30 min auf 95 °C erhöht. Diese Temperatureinwirkung hat nach WAINWRIGHT (1995) und REIß (1998) selbst auf thermophile Pilze einen letalen Einfluss (Sterilisation).

3.1.6 Behandlungsmaßnahmen

Die Behandlung der dafür vorgesehenen Proben mit diversen mutmaßlich fungistatisch wirksamen Substanzen (→ Kapitel 3.2, Seite 37) erfolgte im Anschluss an die Hitzebehandlung. Diese Vorgehensweise erwies sich in Vorversuchen als wirksamer als eine Behandlung vor der Hitzebehandlung.

Bei dem in dieser Arbeit angewendeten Behandlungsverfahren handelt es sich gemäß DIN EN 351-1 (2007) um ein sogenanntes „Oberflächenverfahren“⁵. Ab dem Zeitpunkt des vollständigen Untertauchens des Probenkörpers in der Flüssigkeit betrug die Tauchdauer in allen Versuchsreihen 60 s (= Kurztauchen). Die Festlegung dieser Tauchzeit erfolgte in Anlehnung an die in der industriellen Praxis weit verbreitete Methode der kurzzeitigen Tauchbehandlung. Die Proben wurden entweder einzeln, oder – wie in der Praxis üblich – im Block beziehungsweise Paket zusammengefasst getaucht. Aus Gründen des besseren

⁵ „Verfahren, das keine besondere Vorrichtungen oder Abläufe enthält, die vorgesehen sind, um den natürlichen Widerstand des Holzes gegen das Einbringen von anwendungsfertigen Holzschutzmitteln zu überwinden.“ (DIN EN 351-1 2007)

Handlings wurden beim Tauchen im Block in der vorliegenden Arbeit entweder 5*10 Bretter (= Losgröße 50, Großserie B₁) beziehungsweise 5*5 Bretter (= Losgröße 25, Großserie B₂) eines Kollektives paketweise mit Nylonbändern zusammengefasst (→ 3.3.3 „kompakte Stapelung“, Seite 44).

Um überschüssige Flüssigkeit von der Probenoberfläche zu entfernen, erfolgte im Anschluss an den Tauchvorgang ein Abtropfen der Proben. Zu diesem Zweck wurden die Probenkörper mit einer Neigung von circa 45° für fünf Minuten über den Tauchbehältnissen zwischengelagert.

3.1.7 Bewertung des Pilzbefalles

Da das Kernholz der Kiefer aufgrund seiner fungiziden Inhaltsstoffe nicht beziehungsweise nur marginal von Pilzen befallen wird (STRASBURGER *et al.* 1991; SCHMIDT 2006), wurde bei der Bonitierung der Proben nur das Splintholz berücksichtigt, unabhängig davon, welchen Anteil dieses an der Gesamtfläche der Probe hatte. Bewertet wurde ausschließlich das Flächenausmaß des Befalles, nicht aber dessen Intensität. Eine Identifizierung der verschiedenen Pilze fand nicht statt, da dies für den Versuchsablauf von untergeordneter Bedeutung war. Auch eine Unterscheidung zwischen Schimmel- und Bläuebewuchs fand nicht explizit statt. Die Bewertung des Ausmaßes des Pilzbefalles wurde in allen Versuchsreihen nach einem einheitlichen Systemschlüssel durchgeführt (GRÜNDLINGER *et al.* 1998). Zunächst erfolgte eine Einstufung der Fläche des Befalles der einzelnen Proben gemäß nachstehender Bewertungsskala:

Tabelle 6: Bonitierungsschlüssel zur Bestimmung des Befallsgrades durch Pilze (GRÜNDLINGER *et al.* 1998).

Bewertungsstufe	Fläche des Befalls [%]	Beschreibung
0	0	frei von Pilzbefall
1	< 10	Spuren von Bewuchs und/oder Verfärbungen
2	10 - 25	geringer Bewuchs und/oder Verfärbungen
3	25 - 50	mäßiger Bewuchs und/oder Verfärbungen
4	> 50	starker Bewuchs und/oder Verfärbungen

Die Bestimmung des durchschnittlichen Befallsgrades eines Kollektives wurde nach der Bonitierung der Einzelproben mittels folgender Formel berechnet:

$$BG_n = \frac{(0 * x_0) + (1 * x_1) + (2 * x_2) + (3 * x_3) + (4 * x_4)}{n} \quad (2)$$

BG_n	=	durchschnittlicher Befallsgrad
x_0 bis x_4	=	Anzahl der Proben der jeweiligen Bewertungsstufe
n	=	Anzahl der Proben insgesamt

Mit Ausnahme der Langzeitversuchserie wurde wöchentlich eine Bonitierung der Proben über einen Zeitraum von vier Wochen vorgenommen. Im Langzeitversuch fanden Bonitierungen nur nach einmonatiger und sechsmonatiger Lagerung statt. Die Kleinserie Freiland wurde, mangels Pilzbefall, erst nach sechs Monaten bewertet.

Das Versuchsmaterial zur Herstellung der Proben für die Langzeitversuchsreihe wies bereits bei der Anlieferung eine stark ausgeprägte Bläuefärbung auf (→ Kapitel 3.1.2, Seite 31). Durch die Quantität der befallenen Hölzer und die Durchmischung bei der Probenausformung wurde eine natürliche Verteilung des befallenen Holzes auf die einzelnen Kollektive der Versuchsserie angenommen. Eine Berücksichtigung eines bereits bestehenden Befalls blieb aus diesem Grunde bei der späteren Bewertung unberücksichtigt.

3.2 Versuchssubstanzen

In den einzelnen Versuchsreihen wurden neben Natrium- und Kaliumcarbonat als wesentliche Testsubstanzen auch diverse andere Substanzen hinsichtlich ihrer pilzhemmenden Wirkung untersucht. Um eine Optimierung der Wirksamkeit zu erzielen, wurden die Substanzen sowohl einzeln als auch in Kombination mit Carbonat getestet. Die Auswahl der Substanzkombinationen erfolgte sukzessive nach ihrer fungistatischen Wirksamkeit in verschiedenen Konzentrationen. Dabei kamen neben diversen Extraktstoffen, denen eine antibakterielle beziehungsweise fungizide Wirkung zugesprochen wird, auch verschiedene biobasierte Tenside/Seifen zum Einsatz. Diese wirken aufgrund ihrer Amphiphilie⁶ reinigend und besitzen die Eigenschaft, Fette zu binden und durch ihren hydrophilen Teil in wässrige Lösung zu bringen. Zudem begünstigen sie die Benetzung des Holzes, indem sie die Oberflächenspannung der Tauchlösung herabsetzen, welche dadurch größere Benetzungsfähigkeit erhält. Anderweitig als fungistatisch wirksam bekannte Substanzen wurden ebenfalls in die Untersuchungen mit einbezogen. Dabei handelte es sich zum überwiegenden Teil um Konservierungsmittel aus dem Lebensmittelsektor. Allen Testsubstanzen gemein ist eine verhältnismäßig unproblematische ökologische oder gesundheitliche Verwendung. Vergleichend wurde ein konventionelles Bläueschutzmittel (Sinesto B) in die Versuchsreihen mit einbezogen.

Tabelle 7: Klassifizierung verwendeter Substanzen

Extraktstoffe	Tenside/Seifen	Alkalien	Sonstige
Kastanienextrakt	Fettlöser	Natriumcarbonat	Citronensäure
Quebrachoextrakt	Maiskeimölseife	Kaliumcarbonat	Propionsäure
Mimosaextrakt	Schmierseife	Natronwasserglas	Sinesto B
	Spülmittel	Ammoniumcarbonat	Kaliumnatriumtartrat-
	Zucker-Fetts.-Kond.	Natriumhydroxid	Tetrahydrat
	Wasch-/Seifennuss		

⁶ Eigenschaft einer Substanz, sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften aufzuweisen.

Die nachfolgende Tabelle stellt eine Auflistung der einzelnen Substanzen, deren Zusammensetzung, die verwendeten Konzentrationen (wässrige Lösung) sowie der Kombinationsvarianten dar.

Tabelle 8: Versuchssubstanzen

Substanz	Inhaltsstoffe	Konzentration [%]	Kombination
Ammoniumcarbonat (ROTH)	Ammoniumcarbonat	10	-
Citronensäure (BRAUNS HEITMANN)	reinst	10	-
Fettlöser Konzentrat (SONETT)	Zuckertensid (15 – 30 %), Fettalkoholsulfat (5 – 15 %), Orangenschalenöl (1 – 5 %), Fettalkohol (1 – 5 %), ätherisches Lemongrasöl (<1 %)	2/5	Na-Carbonat (7,5 %)
Kaliumcarbonat (ROTH)	≥98 %	5/7,5/10/15/20	Zucker-Fettsäure-Kondensat (2 %, 7,5 %)
Kaliumnatriumtartrat-Tetrahydrat (ROTH)	≥99 %	10	-
Kastanienholzextrakt RN+N (OTTO DILLE)	reinst	10	Na-Carbonat (7,5 %), Waschnuss fl. (10 %)
Maiskeimölseife (LIVOS)	k. A.	1/5	Na-Carbonat (7,5 %)
Mimosarindenextrakt (OTTO DILLE)	reinst	10	Na-Carbonat (7,5 %), Waschnuss fl. (10 %)
Natriumcarbonat (BIESTERFELD GRAËN)	>98 %	5/7,5/10/15/20	diverse
Natriumhydroxid (ROTH)	≥ 99 %	7,5	Zucker-Fettsäure-Kondensat (2 %, 7,5 %)

Fortsetzung Tabelle 8: Versuchssubstanzen			
Substanz	Zusammensetzung	Konzentration [%]	Kombination
Natronwasserglas (ROTH)	reinst	10	-
Propionsäure (ROTH)	≥99,5 %	10	-
Quebrachholzextrakt ATG (OTTO DILLE)	reinst	10	Na-Carbonat (7,5 %), Waschnuss fl. (10 %)
Reisstärke (HOLSTE)	reinst	10	-
Schmierseife flüssig (SONETT)	Olivenölseife (> 30 %), Ethanol (1 – 5 %), ätheri- sches Cajeputöl (< 1 %)	2/5	Na-Carbonat (7,5 %)
Seifennuss-Extrakt (LIVOS)	k. A.	1/5	Na-Carbonat (7,5 %)
Sinesto B (DR. WOLMAN)	Alkyltrimethylam- moniumchlorid (14,1 %)	unverdünnt	-
Spülmittel (SODASAN)	Zuckertenside und Kokosfettalkoholsulfat (10 – 30 %), Ethanol (2 – 5 %), Zitronensäure (2 – 5 %), ätherische Öle (0,5 – 2 %)	2/5	Na-Carbonat (7,5 %)
Waschnuss flüssig (GERHARD WAGNER)	Waschnuss (5 - 15%), <i>nichtionisches Tensid</i> Zuckertensid (< 5 %), <i>anionisches Tensid</i> Cocosfettalkoholsulfat (<5 %), Bernsteinsäure Na- Salz, Pflanzenölseife, Ethanol, Citronensäure	5/10	Na-Carbonat (7,5 %)
Waschnuss-Pulver (GERHARD WAGNER)	reinst	5/10	Na-Carbonat (7,5 %)
Zucker-Fettsäure- Kondensat (LIVOS)	k. A.	1/2/5	Na-/Ka- Carbonat (7,5 %) Na-Hydroxid (7,5 %)

Um Aussagen über das Verhalten der Versuchslösung treffen zu können, wurden neben der Einbringmenge und der Eindringtiefe der Lösung in das Holz auch die Veränderung des pH- Wertes der Holzoberflächen durch die Lösung untersucht. Die Untersuchungen wurden auf Grundlage von Natriumcarbonatlösung durchgeführt, da diese den Hauptbestandteil der Versuchslösungen bildete.

3.2.1 Einbringmenge

Gemäß DIN EN 351-1 (2007) erfolgt die Angabe der aufgenommenen Tauchlösung bei Oberflächenverfahren in Milliliter je Quadratmeter. Die Lösungsaufnahme wurde durch Wägung der Versuchslösungen vor und nach dem Tauchen gravimetrisch ermittelt und im Verhältnis zur Oberfläche der getauchten Probenkörper anhand der nachstehenden Formel berechnet, wobei eine Dichte der Versuchslösungen von näherungsweise 1 g/cm³ angenommen wurde:

$$A_V = A_T = V_2 - V_1 \quad \text{mit: } 1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ ml} = 1 \text{ g} \quad (3)$$

$$E_T = \frac{A_V}{O_P} \quad (4)$$

$$E_S = \frac{E_T * w_S}{100\%} \quad (5)$$

A_V	=	Aufnahme an Lösung durch die Probe [ml]
A_T	=	Aufnahme an Lösung durch die Probe [g]
V_1	=	Volumen der Lösung vor dem Tauchen [ml]
V_2	=	Volumen der Lösung nach dem Tauchen [ml]
E_T	=	Einbringmenge an Lösung [ml/m ² beziehungsweise g/m ²]
O_P	=	Oberfläche der Probe [m ²]
E_S	=	Einbringmenge an Schutzmittel [g/m ²]
w_S	=	Massenanteil des Schutzmittels in der Tauchlösung [%]

3.2.2 Eindringtiefe

Durch Einfärben der Tauchlösung mit Indikatorlösung beziehungsweise Tinte und anschließendem Messen der Verfärbungen im Holz wurde die Eindringtiefe der Lösung bestimmt.

Nach dem Tauchen einzelner Bretter (→ Kapitel 3.1.6, Seite 34) wurden die Proben axial aufgespalten. Auf ein Aufsägen der Proben wurde bewusst verzichtet, um eine Kontamination nicht getauchter Bereiche mit Tauchflüssigkeit durch das Sägeblatt zu vermeiden. Zusätzlich zum vorherigen Einfärben der Tauchlösung wurde auch an bereits getauchten Proben eine nachträgliche Färbung durch Auftragen von Indikatorlösung auf die aufgespaltenen Flächen erwirkt und diese gemessen.

Die Messung der Eindringtiefe erfolgte mittels Präzisionslineal beziehungsweise Messschieber. Gemessen wurde sowohl die radiale/tangentiale als auch die axiale Eindringtiefe der Lösung.

Um die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Holzfeuchte zu bestimmen, wurde die Feuchte der Proben vor dem Tauchen mittels Darrmethode ermittelt.

3.2.3 pH-Wert

Die pH-Werte der als fungistatisch wirksam erwiesenen Versuchslösungen wurden unmittelbar vor und nach den Tauchversuchen mittels Indikatorstäbchen und Indikatorlösung bestimmt.

Um eine erste Einstufung in saure oder basische Bereiche vorzunehmen, wurde zunächst eine Messung mit Universalindikatorstäbchen (ROTH, pH-Fix 0 - 14, Abstufung 1, nicht blutend) durchgeführt. Anschließend fand eine Spezifizierung des Wertes durch dem pH-Bereich entsprechende Indikatorstäbchen (MERCK, Spezialindikatorpapier 4,0 - 7,0 beziehungsweise Alkaltit® 7,5 - 14,0 Abstufung 0,2 - 0,4 beziehungsweise 0,5, nicht blutend) statt. Um Unsicherheiten bei der pH-Wert-Bestimmung auszuschließen, wurde zudem bei einigen Tauchflüssigkeiten ergänzend mit einer Indikatorlösung (MERCK, 4,0 - 10 beziehungsweise 9 - 13,0 Abstufung 0,5 beziehungsweise 1) gearbeitet.

Die pH-Wert-Bestimmung der Lösung wurde bei den chemischen Untersuchungen aufgrund der höheren Präzision mittels pH-Meter durchgeführt (→ Kapitel 3.4.3, Seite 48).

3.3 Lagerversuche

Die einzelnen Kollektive getauchter beziehungsweise nicht getauchter Proben wurden für unterschiedliche Zeiträume gelagert, um die Effizienz einer Behandlung gegenüber fungizidem Befall zu bewerten. In dieser Arbeit werden im Wesentlichen zwei verschiedene Arten der Lagerung unterschieden: zum einen eine Lagerung innerhalb geschlossener Gebäude beziehungsweise Behältnisse (Innenlagerung), zum anderen eine Außenlagerung mit freier Bewitterung (Freilandlagerung). Zudem wurden zwei Arten von Versuchsserien unterschieden: solche mit geringem Probenumfang und kleinen Probenabmessungen pro Kollektiv (Labor-/Kleinserien) und Serien mit entsprechend höherem Probenumfang und größeren Probenabmessungen (Großserien).

Die gewählten Dimensionen der Proben in Breite und Höhe entsprachen bei der Palettenherstellung üblichen Abmessungen. Aus logistischen Gründen und aufgrund der besseren Handhabung variierte die Länge der Proben innerhalb der Versuchsserien jedoch und entsprach damit nicht der üblichen Palettenlänge von 1200 mm.

Tabelle 9: Dimensionen und Verwendungszweck der Proben

Format	Dimension [mm]			Verwendung	Proben/ Kollektiv	Proben/Stapelart*		
	l	b	h			I	II	III
A _n	200	98	22	Laborserien Innenlagerung	20	10	-	10
B ₁	700	98	22	Kleinserie Freiland	20	20	-	-
B ₂	700	98	22	Großserie Freiland/Innen	125	25	50	50
B ₃	800	98	22	Großserie Innenlagerung	50	25	-	25

* I = locker; II = halbkompakt; III = kompakt (→ 3.3.3, Seite 44)

Zunächst wurden im Labormaßstab Kleinserien der einzelnen Substanzen/Substanzkombinationen auf ihre fungistatische Wirksamkeit untersucht. Bei

positiven Versuchsergebnissen dienten diese Substanzen in den Großversuchsserien als Basis für weitere Untersuchungen.

Mit Ausnahme der Freilandversuche der Serien B₁ und B₂, bei denen die Lagerdauer sechs Monate betrug, wurde die Lagerdauer der übrigen Versuchsserien durch den Grad der Befallsstärke beschränkt: bei vollkommener Pilzbesiedelung der Proben eines Kollektives endete der Versuch für dieses Kollektiv.

3.3.1 Innenlagerung

Bei sämtlichen Versuchsserien im Labormaßstab sowie bei der Großserie des Formates B₂ fand eine Innenlagerung der Proben statt. Dabei wurden die Proben im Laborraum (20±3 °C) unter Folienabdeckung gelagert. Die Luftfeuchte innerhalb des Raumes blieb unberücksichtigt, da diese durch den abgeschlossenen Versuchsaufbau ohne Relevanz blieb. Die Möglichkeit des Luftaustausches mit der Umgebung war marginal und beschränkte sich auf die Grenzfläche Folie/Boden. Die Großserie des Formates B₁ wurde aus Platzmangel in einer geschlossenen Kammer gelagert, deren klimatische Bedingungen jedoch denen der Folienlagerung gleichzusetzen waren (20±3 °C, marginaler Luftaustausch mit der Umgebung).

Durch diesen temperierten, nahezu hermetischen Systemaufbau sollte der klimatische Zustand simuliert werden, den saftfrisches Verpackungsholz auf dem Schiffstransport in geschlossenen Containern oder folierten Gebinden erfährt und der als ausschlaggebend für ein optimales Pilzwachstum angesehen wird.

3.3.2 Freilandlagerung

Parallel zu der Großversuchsserie der Kammerlagerung (B₂) fand vom September 2007 bis zum März 2008 eine entsprechende Großversuchsserie auf dem Freigelände des vTI in Hamburg statt. Dieser Versuch sollte den Verlauf des Pilzbefalles und die Hemmwirkung des Carbonates auf frei bewittertem Holz unter real existierenden Bedingungen dokumentieren. Sofern beispielsweise Einschnitt und Palettenherstellung von einander entkoppelt sind, ist eine Außen-Zwischenlagerung des eingeschnittenen Holzes bis zur eigentlichen Verwendung für bis zu zwei Wochen durchaus üblich. Bei entsprechend günstigen

Klimabedingungen hat sich dieser Zeitraum (meist sogar nur wenige Tage) als ausreichend erwiesen, um einen Pilzbefall des lagernden Holzes zu verursachen. Ebenso findet auch eine mehrwöchige Zwischenlagerung von bereits fertig produzierten und hitzebehandelten, nicht getrockneten Paletten statt (HOLZHEIMER 2007).

Die Probenstapel wurden bei ihrer Lagerung oberseitig mit einer Kunststoffolie gegen direkte Bewitterung, wie zum Beispiel Niederschlag, abgedeckt. Die Seitenflächen der Stapel blieben unbedeckt. Die Position der Stapel wurde so ausgerichtet, dass an allen seitlichen Flächen eine freie Bewitterung möglich war. Die Stapel wurden auf Aufbockklötzen und befestigtem Untergrund gelagert, um eine Beschmutzung der unteren Stapelhälften durch aufspritzendes Regenwasser zu vermeiden (→ Abbildung 8, Seite 45).

3.3.3 Stapelvarianten

Um den Einfluss der Stapelart auf die Entwicklung eines Pilzbefalles zu untersuchen, kamen in Anlehnung an die Methodik von GRÜNDLINGER *et al.* (1998) bei der Lagerung verschiedene Stapelvarianten zur Anwendung. Bei den Großversuchen im Freiland und in der geschlossenen Klimakammer (Format B₂) wurden drei Arten der Stapelung unterschieden, wobei eine einzelne Stapellage aus jeweils fünf Brettern bestand (vgl. Abbildung 8):

- a) **locker** – nach jeder Lage gelattet
- b) **halbkompakt** – nach jeder zweiten Lage gelattet
- c) **kompakt** – Lagen ohne Zwischenlattung

Um eine Fremdkontamination zu vermeiden, bestand die Zwischenlattung stets aus getrockneten, pilzf freien Fichten- beziehungsweise Kiefernstäben (20*20 mm).

Bei kleineren Versuchsserien im Labormaßstab (Format A) sowie der zweiten Großserie im Innenraum (Format B₃) wurden die Proben nur locker und kompakt gelagert. Auf eine halbkompakte Lagerung wurde in diesen Serien verzichtet (Abbildung 9, Seite 45). Bei der Kleinserie des Freilandes fand nur eine lockere Lagerung statt.

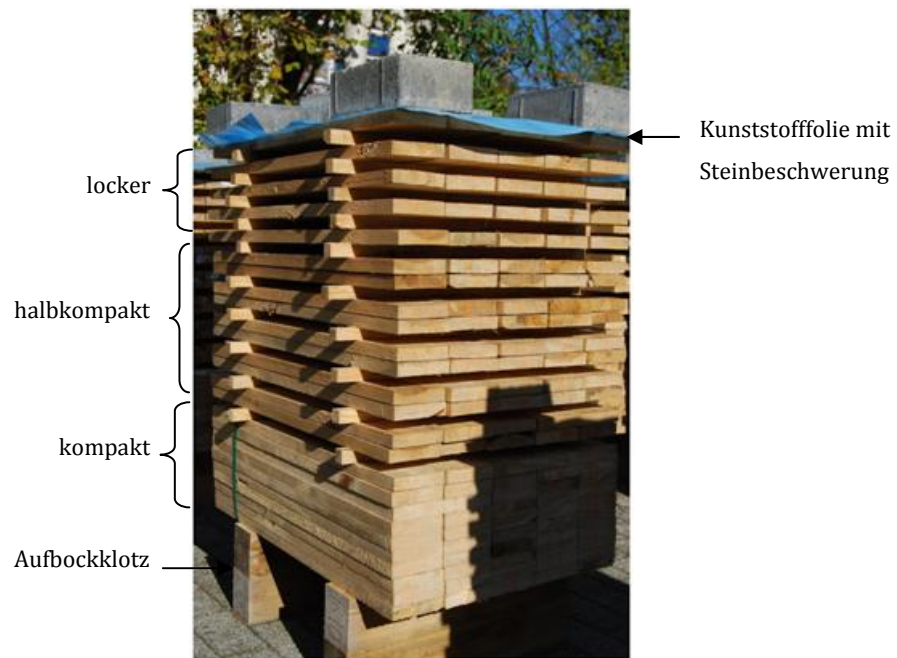


Abbildung 8: Versuchsstapelaufbau Freiland (Format B₁).



Abbildung 9: Versuchsstapelaufbau Innenlagerung Laborserie (Format A_n).

3.4 Chemisch-technologische Untersuchungen carbonatbehandelten Holzes

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die nachfolgenden Ausführungen auf Untersuchungen an saftfrischen hitzebehandelten beziehungsweise nicht-hitzebehandelten und in 7,5 %-iger Natriumcarbonatlösung getauchten Proben (\cong vier Kollektive) der Dimension 200*98*22 mm.

3.4.1 Sorptionsverhalten

Natriumcarbonat ist eine hygroskopische Substanz (ANON. 2007). Inwieweit dieser Umstand Einfluss auf das Sorptionsverhalten des behandelten Holzes nimmt, sollte durch entsprechende Untersuchungen herausgestellt werden. Aus diesem Grund wurde die Ausgleichsfeuchte behandelter und unbehandelter Holzproben (jeweils ohne und mit Hitzebehandlung) bestimmt. Pro Kollektiv wurden fünf Proben im Format 100*40*22 mm hergestellt. Das Tauchen der Proben erfolgte nach dem Zuschnitt. Die Proben wurden in einer Klimakammer mit einer Temperatur von 20 ± 3 °C und einer ansteigenden relativen Luftfeuchte von 35 %, 65 % und 85 % (jeweils ± 10 %) bis zum Erreichen der jeweiligen Gleichgewichtsfeuchte (Gewichtskonstanz) gelagert (vgl. POPPER *et al.* 2006). Am Versuchsende wurden die Proben darrgetrocknet und die Holzfeuchte der Proben je rel. Luftfeuchte bestimmt (\rightarrow Kapitel 3.1.4, Seite 33).

3.4.2 Auswaschung

Da es aus wissenschaftlicher Sicht als unwahrscheinlich gilt, dass es zu einer Fixierung des Natriumcarbonates in entsprechend behandelten Hölzern kommt, besteht grundsätzlich die Möglichkeit der Auswaschung der Substanz aus dem Holz.

Zwar gibt es Normen, welche die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Auswaschbarkeit von Holzschutzmitteln festlegen, doch erwiesen sich diese Normen als wenig geeignet für das Untersuchungsziel der vorliegenden Arbeit. Die Anforderungen an eine Carbonatbehandlung entsprechen nicht denen einer konventionellen und dauerhaften

Holzschutzmittelbehandlung. Im Vordergrund dieser Arbeit steht die temporäre Wirksamkeit zum Schutz saftfrischer (beziehungsweise hitzebehandelter) Ware. Um Aussagen über eine Auswaschung des Carbonates unter real existierenden Bedingungen zu treffen, sollte der Versuchsaufbau zur Prüfung der Auswaschbarkeit daher so praxisnah wie möglich gestaltet werden. Vorrangiges Ziel war, das Auswaschverhalten durch Bewitterung von saftfrischem Holz unmittelbar nach dem Tauchen zu prüfen. Aus diesem Grund fand weder die DIN 52 172 - 2 (1972) noch die DIN EN 84 (1990) Anwendung, bei denen getränkte Holzproben erst nach vierwöchiger Lagerung und/oder unter Druckeinfluss für mehrere Tage ausgewaschen werden. Geeigneter schien eine Prüfung des Auswaschverhaltens auf Basis des Technical Report CEN/TR 15 119 (2005), wobei allerdings eine praxisbezogene Anpassung der Prüfungsmethodik vorgenommen wurde.

Das dieser Arbeit zu Grunde liegende Bewertungskriterium bezüglich des Auswaschverhaltens war die pH-Wert Messung des Auswaschwassers. Dadurch konnten Aussagen über eine etwaige Carbonatmission und die damit verbundenen Wirkstoffverluste durch äußere Umwelteinflüsse (Beregnung) getroffen werden.

Carbonatbehandelte, hitzebehandelte sowie nicht-hitzebehandelte Proben (zwei Versuchsreihen à sechs Proben/Kollektiv) wurden über einen Zeitraum von vier Wochen einer Auswaschung unterzogen. Alle drei Tage wurden drei Proben jedes Kollektives dreimal täglich (nach jeweils 3 h) für 1 min in einen Behälter mit 3 l Leitungswasser getaucht. Das Abtropfen der Proben erfolgte für 30 s senkrecht über einem separaten Behältnis. Zusätzlich wurden drei weitere Proben der einzelnen Kollektive in den gleichen Zeitintervallen mit Leitungswasser besprüht (acht Sprühstöße pro Probenfläche à 1,3 ml Wasser pro Stoß). Das Abtropfwasser wurde aufgefangen. Der pH-Wert des Tauchwassers beziehungsweise des Abtropfwassers wurde für jedes Kollektiv mittels Universalindikatorlösung (MERCK, 4,0 – 10, Abstufung 0,5) bestimmt (→ Kapitel 3.2.3, Seite 41). Zwischen den einzelnen Auswaschintervallen erfolgte eine Innenlagerung der Proben in lockerer Stapelweise unter Folie (→ Kapitel 3.3.1, Seite 43). Die Intensität des Pilzbefalles der einzelnen ausgewaschenen Proben wurde wöchentlich bewertet (→ Kapitel 3.1.7, Seite 35) und mit Referenzproben verglichen.

3.4.3 pH-Wert

Unter der Annahme, dass eine Erhöhung des pH-Wertes der Holzoberflächen für die fungistatische Hemmwirkung verantwortlich ist, wurde die Veränderung des pH-Wertes des behandelten Holzes über einen Zeitraum von vier Wochen dokumentiert.

Neben 7,5 % -iger Natriumcarbonatlösung wurde auch die pH-Wert-Beeinflussung durch Anwendung 7,5 % -iger Kaliumcarbonatlösung untersucht, so dass sich insgesamt die nachfolgenden Kollektive ergaben:

- HT - unbehandelt
- HT - Na₂CO₃ 7,5 %
- HT - K₂CO₃ 7,5 %
- ohne HT- unbehandelt
- ohne HT - Na₂CO₃ 7,5 %
- ohne HT - K₂CO₃ 7,5 %

Es wurden zwei Versuchsbretter pro Kollektiv untersucht. Um Aussagen über die pH-Wert-Veränderung über den Holzquerschnitt zu treffen, wurden sowohl die ersten 0 - 3 mm als auch die darunterliegenden 3 - 6 mm jeder Probe in einer Doppelbestimmung untersucht.

In Anlehnung an die Methodik von SANDERMANN und ROTHKAMM (1959) sowie ROFFAEL *et al.* (2000) wurden 2 g Holzspäne (Durchmesser 3 mm) in 20 ml bidestilliertem Wasser in einer dicht verschlossenen Glasflasche (SCHOTT, Duran 50 ml) aufgeschwemmt und für 24 h bei Raumtemperatur auf einem Laborrüttler (BÜHLER, SM25) mit einer Frequenz von 175 U/min durchgeschüttelt. Im Anschluss wurden die Späne mit einer Pinzette entnommen und die pH-Werte der wässrigen Lösungen mittels pH-Meter (SCHOTT, CG 837) und zugehöriger Einstabmesskette mit integriertem Temperaturfühler (N 2042 A) potentiometrisch bestimmt. Das pH-Meter wurde vor der ersten Messung mit Pufferlösungen (pH 4,00 und pH 7,00) bei 23 °C kalibriert.

Die erste Probenentnahme erfolgte 0,5 h nach dem Tränkvorgang, anschließend wurden alle 48 – 72 h Proben entnommen. Die Lagerung der Proben fand unter Folienabdeckung im Laborraum statt (→ Kapitel 3.3.1, Seite 43). Das Format des Ausgangsmaterials (700*98*22 mm) gewährleistete eine kontinuierliche Probenentnahme.

3.4.4 Extraktion

Um Aufschluss über etwaige Unterschiede der Extraktstoffmengen und deren Zusammensetzung von carbonat-behandelten beziehungsweise unbehandelten sowie hitzebehandelten und nicht-hitzebehandelten Hölzern zu erlangen und um die Validität der Ergebnisse aus Voruntersuchungen zu verifizieren, wurde sowohl der Gehalt an freien Zuckern als auch an lipophilen akzessorischen Bestandteilen bestimmt. Es wurden verschiedene Schichten des Holzquerschnittes untersucht (siehe Probenaufteilung pH-Wert). Zur Vorbereitung der Extraktionen wurden die Proben zunächst in streichholzgroße Abschnitte zerkleinert und anschließend über 48 h gefriergetrocknet (CHRIST, Alpha 2-4LSC: T Stellfläche = +35 °C; Vakuum = 0,0041 mbar; T Kondensator = -81 °C).

3.4.4.1 Freie Zucker

Die Bestimmung der freien Zucker erfolgte in Anlehnung an die Methodik von PULS und RADEMACHER (1986).

Die vorbereiteten gefriergetrockneten Probenspäne wurden in einer Scheibenschwingmühle (HERZOG, HSM 100 P) 60 s zermahlen. Durch diese relativ kurze Mahlzeit konnte eine Erwärmung des Materials weitestgehend ausgeschlossen werden. Das erhaltene Holzmehl wurde im Anschluss in verschlossenen Behältnissen gelagert. Vor der Weiterverarbeitung wurde die Holzfeuchte des Mehls bestimmt.

Es erfolgte eine Dreifachbestimmung der Proben. In einem 25 ml Messkolben wurden jeweils 200 mg Holzmehl mit 20 ml 75 % -igem Methanol für 12 h bei Raumtemperatur extrahiert. Anschließend wurde das Gemisch mit Methanol (75 % -ig) auf 25 ml aufgefüllt, über einem G4-Glasfildertigel abfiltriert und klimatisiert. 15 ml des Filtrates wurden in eine Kristallisierschale überführt und bei 40 °C bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit 5 ml bidestilliertem Wasser aufgenommen, durch einen 0,2 µm Filter abfiltriert und in ein 2 ml Injektionsfläschchen (ROTH, mit Schraubdeckel und Septum) überführt. Die erhaltene Lösung wurde zur Bestimmung der gelösten freien Zucker mittels Anionenaustauschchromatographie mit gepulster amperometrischer Detektion (AEC-PAD) analysiert.

Tabelle 10: Konfiguration AEC-PAD-Analyse

Autosampler	DIONEX AS 50
Pumpe	DIONEX GP 50
Detektor	DIONEX ED 50
Säule	DIONEX, CarboPac PA1, 2,50 m * 4 mm
Durchfluss	1 ml/min
Eluent	100 mmol/l NaOH (75 %)
sonst. Bedingungen	20 min, isokratisch

Die Quantifizierung von Fructose, Glucose und Saccharose basierte auf einer externen Kalibrierung mit Standardlösungen. Durch das Programm Chromeleon (DIONEX, Version 6.4) wurden die ermittelten Daten ausgewertet (vgl. WINTER 2008).

3.4.4.2 Lipophile akzessorische Bestandteile

In einer vorangegangenen Arbeit wurden bereits die lipophilen Extraktstoffe von hitze- und nicht-hitzebehandeltem Holz in ihrer Quantität mit einander verglichen (→ Kapitel 2.1.3, Seite 8). Die Herstellung der Extrakte erfolgte in der genannten Arbeit mittels sukzessiver Extraktion in Anlehnung an das Soxhlet-Verfahren. Da dieses Verfahren mit einigen Nachteilen behaftet ist (→ Vergleich der Extraktionsmethoden Tabelle 11, Seite 51), wurde in der vorliegenden Arbeit die beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE, Accelerated Solvent Extraction) als geeignetes Verfahren zur Gewinnung der lipophilen Extraktstoffe gewählt.

Tabelle 11: Vergleich der Extraktionsmethoden

	Soxhlet	ASE
Zeitaufwand	hoch	sehr gering
Lösemittelverbrauch	hoch	sehr gering
Arbeitsaufwand	hoch	sehr gering
Extraktionseffizienz	niedrig - mittel	hoch

Um thermisch beeinflusste Veränderungen der Proben während einer 70 °C-ASE-Extraktion ausschließen zu können, wurde vergleichend das aus identischen Proben stammende Material bei mildereren Temperaturen (40 °C) mittels ASE-extrahiert sowie einer Kaltextraktion unterzogen.

Zur Vorbereitung der Extraktionen wurden die gefriergetrockneten Probenstifte durch eine Schneidmahlkopfmühle mit einem 3 mm Siebeinsatz weiter zerkleinert (IKA, MF 10 basic: 5000 U/min). Petrolether (MERCK, „zu Analysezwecken“, Siedebereich 40 – 60 °C) diente als alleiniges Extraktionsmittel. Von jeder zu extrahierenden Probe wurde bei ihrer Verwendung die Holzfeuchte bestimmt. Jede Probe wurde in Doppelbestimmung untersucht.

Accelerated Solvent Extraction, ASE

Die beschleunigte Lösemittlextraktion wurde mittels ASE 200 (DIONEX) durchgeführt. Näherungsweise 1 g des gemahlten gefriergetrockneten Probenmaterials wurden in die Edelstahlextraktionszellen (Zellengröße: 11 ml) eingewogen und anschließend mit Diatomeenerde (DIONEX) vermengt.

Die gewonnenen Eluate wurden je erhaltener Menge auf 25 ml eingengt (Abdampfen unter Stickstoffstrom) oder mit Petrolether aufgefüllt und bis zu ihrer weiteren Verwendung dicht verschlossen bei -20 °C gelagert.

Die Extraktionsbedingungen sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 12: Extraktionsparameter ASE

Parameter	Einstellung
Vorheizen	5 min
Heizen	5 min
Statische Phase	7 min
Nachspülen mit Lösungsmittel	80 %
Spülen mit Stickstoff	120 s
Zyklen	2
Druck	100 bar
Temperatur	70 °C / 40 °C

Kaltextraktion

1 g des gemahlene und gefriergetrocknete beziehungsweise klimatisierten Probenmaterials wurde mit 20 ml Petrolether versetzt und in eine 25 ml verschließbare Probenflasche (SCHOTT) überführt. Diese wurde für 48 h bei Raumtemperatur auf einem Rollenmischer (RATEK, Roller Mixer: Stufe 10) umgewälzt, so dass die Holzfragmente im Lösemittel flottierten. Anschließend wurde die Suspension durch einen 8 µm Rundfilter (ROTH) abfiltriert, die erhaltene Extraktlösung auf 25 ml mit dem Lösemittel aufgefüllt und bis zur weiteren Verwendung bei -20 °C eingelagert. Da es bei dieser beschriebenen Versuchsmethodik zu Ablagerungen an der Flaschenwand kam, die ein weiteres Flottieren verhinderten und mit unbestimmbaren Verlusten durch ein Vollsaugen des Filters zu rechnen waren, wurden in einer weiteren Versuchserie die Probenflaschen waagrecht auf einem Laborrüttler (BÜHLER, SM25) eingespannt und mit einer Frequenz von 125 U/min für 48 h geschüttelt. Anschließend erfolgte ein Abnutschen der Extrakt suspension über einem G4-Glasfildertigel in ein bei Raumtemperatur konditioniertes Reagenzglas definierten Gewichtes.

Tabelle 13: Methoden der Kaltextraktion

Methode	Extraktion	Trennung
A	48 h Rollenmischer	Abfiltrieren, 8 µm Rundfilter
B	48 h Laborrüttler	Abnutschen, G4-Fritte

Gravimetrische Bestimmung des Extraktstoffgehaltes

Von den aus der ASE und der Kaltextraktion (Methode A) gewonnenen Extraktlösungen wurden jeweils 10 ml in ein Aluschälchen pipettiert und gewogen. Anschließend wurde das Extraktionsmittel durch offene Lagerung des Schälchens unter einem Abzug bei Raumtemperatur vollständig eingeeengt und das verbliebene Extrakt zurückgewogen.

Das nach Methode B gewonnene Extrakt wurde innerhalb des Reagenzglases zunächst über einem Stickstoffstrom eingeeengt und anschließend bei Raumtemperatur zurückgewogen.

Gaschromatographische Bestimmung des Extraktstoffgehaltes

Um die bei den Extraktionen gewonnenen Stoffgruppen näher zu bestimmen, folgte eine GC-Analyse der Extrakte. Die in dieser Arbeit angewendete Methodik basiert auf dem Verfahren von WINTER (2008) in Anlehnung an ÖRSA und HOLBOM (1994), HOLMBOM (1999) sowie WILLFÖR *et al.* (2003). Entsprechend wurden auch die von WINTER (2008) verwendeten internen Standardsubstanzen zur Stoffgruppenbestimmung eingesetzt.

Tabelle 14: Interne Standardsubstanzen zur GC-Analyse

Substanz	Reinheit [%]	Bestimmungsgruppen
Heneicosanoic acid (SIGMA, Artikel-Nr. H5149)	≈ 99	Fettsäuren, Harzsäuren, langkettige Alkohole
Betulin (SIGMA, Artikel-Nr. B9757)	min. 98	Sterole
Cholesteryl-Heptadecanoat (SIGMA, Artikel-Nr. C5384)	min. 99	Sterylester, Alkylferulaten, Diglyceriden
1,3-Dipalmitoyl-2-Oleocyl-Glycerol (SIGMA, Artikel-Nr. D2157)	≈ 99	Triglyceride

Die internen Standards wurden jeweils mit einer Endkonzentration von ≈ 0,02 mg/ml je Einzelsubstanz im Lösungsmittel angesetzt.

Die einzelnen Extraktlösungen wurden durch Silylierung für die GC-Analytik aufbereitet. Dazu wurde ein aliquoter Teil des Gesamtextraktes in ein Reagenzglas mit Gewinde überführt und mit je 1 ml interner Standardlösung versetzt. Unter einem Stickstoffstrom wurde bei <40 °C das Lösungsmittel abgedampft. Zur Entfernung von Resten des Lösungsmittels und gegebenenfalls von Wasser wurden die Reagenzgläser mit lose aufliegendem Verschlussdeckel in den Vakuumtrockenschrank (HEREAUS, Vacutherm) bei 40 °C und etwa 30 mbar für 30 min gestellt. Anschließend wurde jede Probe mit nachstehenden Silylierungs- beziehungsweise Lösungsmitteln versetzt:

1. 80 µl Bis(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (MERCK, Artikel-Nr. 1.11025)
2. 20 µl Trimethylchlorosilan (FLUKA, Artikel-Nr. 92360)
3. 20 µl Pyridin (destilliert und wasserfrei)

Die Derivatisierung erfolgte mit dicht verschlossenem Flaschendeckel bei 70 °C für 45 min im Trockenschrank. Nach dem Abkühlen wurden die Proben in GC-Probenfläschchen (ROTH, Rotilabo 2 ml, mit Schraubdeckel und Septum) umpipettiert und binnen 24 h gaschromatographisch analysiert. Parallel zu den Extrakten wurde jeweils eine Probe nur mit derivatisierten internen Standards und eine Probe nur mit Silylierungsmittel analysiert.

Die quantitativen Berechnung des Extraktstoffgehaltes über die Peakflächen erfolgte durch die nachstehende, von WINTER (2008) beschriebene Formel:

$$Gehalt = K * \frac{A_{Substanz}}{A_{interner\ Standard}} * \frac{m_{interner\ Standard}}{m_{Holzeinwaage}} * \frac{V_{gesamt}}{V_{aliquot}} \quad (6)$$

<i>K</i>	=	relativer Responsefaktor (hier = 1)
<i>A</i>	=	Peakfläche [mm ²]
<i>m</i>	=	Masse [mg beziehungsweise g]
<i>V</i>	=	Volumen [ml]

Tabelle 15: Konfiguration GC-Analyse

Gaschromatograph	AGILENT, 6890N
Trennsäule	PHENOMENEX, Zebron ZB1, 7,5 m*0,53 mm, 0,15 µm Filmdicke
Trägergas	Helium, 6 ml/min
Kühlfalle	GERSTEL, KAS 4
Temperaturprogramm Kühlfalle	T1: 80 °C – 0,1 min halten; T2: auf 110 °C – mit 0,8 °C/s; T3: auf 340 °C – mit 0,5 °C/s – 5 min halten
Temperaturprogramm Säule	T1: 100°C - 0,5 min halten; T2: auf 340°C – mit 12 °C/min – 5 min halten
Detektor	FID, 340°C
Injektionsvolumen	1 µl (On-Column-Aufgabe)
Injektionskanüle	GERSTEL, 10 µl Volumen, Nadeldimension 0,47*51,5 mm

Die Auswertung der GC-Daten erfolgte mit dem Programm ChemStation (AGILENT). Neben der Identifizierung der Stoffgruppen fand dabei auch eine quantitative Bestimmung des Gehaltes dieser Stoffgruppen statt. Der daraus errechnete Gesamtgehalt der Petroletherextraktion wurde mit den gravimetrisch ermittelten Werten der gleichen Proben verglichen.

Eine Identifizierung der Einzelsubstanzen hat im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nicht stattgefunden.

3.4.5 Brandverhalten

Da aus älteren Literaturquellen bekannt ist, dass Carbonat (vor allem Kaliumcarbonat) eine feuerhemmende Wirkung auf Holzoberflächen hat (MAHLKE-TROSCHER 1950), war auch die Untersuchung des Brandverhaltens getauchter und ungetauchter Proben Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Neben natriumcarbonatbehandelten wurden auch unbehandelte Proben in die Prüfungen mit einbezogen. Es wurden ausschließlich nicht-hitzebehandelte Proben untersucht (250*98*22 mm). Die Proben wurden nach ihrer Tauchbehandlung bis zum Erreichen der Gleichgewichtsfeuchte im Normklima gelagert (23±3 °C / 50±5 % r. F.) oder im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz gedarrt.

Der Versuchsaufbau folgte in Anlehnung an die DIN 4102 - 1 (1998), DIN 53 438 - 1-3 (1984) sowie EN ISO 11 925 - 2 (2002). Ein normgerechter Brennkasten stand für die Untersuchungen nicht zur Verfügung, stattdessen fand die Versuchsdurchführung in einem Prüfraum ohne wesentliche Luftzirkulation statt. Ein Lötbrenner (ROTHENBERGER, Multigas 300: 35 % Propan/65 % Butan) mit regulierbarer Flammdüse (Flammengröße 20 mm) diente als Brennvorrichtung. Die beweglich gelagerte Brennvorrichtung wurde mit gleichmäßiger Geschwindigkeit an die eingespannte, zu beflammende Probe herangeführt, bis der Abstand zwischen Flammdüse und Probe 5 mm betrug. Die Spitze der Flamme traf 40 mm oberhalb des unteren Randes auf der Mittellinie der Probe auf. Die Proben wurden jeweils für 15 s der Beflammung ausgesetzt. Jede Probenseite wurde geprüft. Es wurden zwei verschiedene Beflammungsarten unterschieden:

- I. Beflammung senkrecht eingespannter Proben, $\alpha_{\text{Flamme}} = 45^\circ$ (→ Abbildung 10, Seite 57)
- II. Beflammung waagrecht liegender Proben, $\alpha_{\text{Flamme}} = 45^\circ$

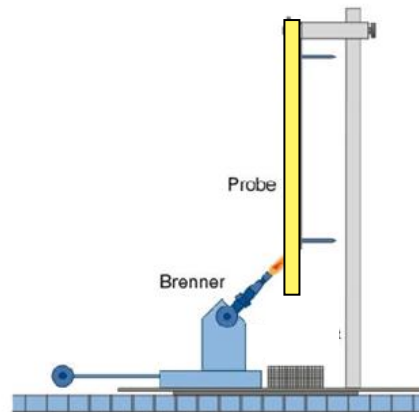


Abbildung 10: Versuchsaufbau Brandverhalten

Die Bewertung des Brandverhaltens der Proben erfolgte anhand zweier unterschiedlicher Kriterien:

- a) Höhe der Brandfläche: nach der Beflammungszeit wurde die gegebenenfalls nach 5 s noch eigenständig brennende Flamme gelöscht.
- b) Nachbrandzeit: nach der Beflammungszeit brannte die Probe bis zum selbständigen Erlöschen nach beziehungsweise wurde nach max. 90 s gelöscht.

3.4.6 Korrosionsverhalten

Um festzustellen, ob es bei der Verwendung und/oder einer längerer Lagerung von Carbonat in den Tauchimprägnieranlagen der Industriebetriebe zu Korrosionserscheinungen der Anlage kommt, wurde in Anlehnung an die DIN 52 168 - 1 (1980) die Korrosionswirkung des Natriumcarbonates auf Metall untersucht. Die genannte Norm wurde allerdings zum Zwecke der besseren Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die in der Praxis vorherrschenden Bedingungen angepasst. Daher wurde auf die Prüfung eines Stahls des Typs St 13 verzichtet um stattdessen den Typus ST37-2 K zu verwenden, welcher beim Bau von Tauchtränkanlagen tatsächlich Verwendung findet.

Geschliffene und rostfreie Stahlproben (150*60*6 mm) wurden schief stehend in 600 ml Bechergläsern eingelagert, welche je mit 350 ml Natriumkarbonatlösung unterschiedlicher Konzentration (5 %; 7,5 %; 10 %) beziehungsweise mit Leitungswasser oder Kaliumhydroxidlösung (6 %) gefüllt waren. Über einen Zeitraum von insgesamt 13 Wochen wurden die Proben bei Raumtemperatur gelagert, wobei die Bechergläser entweder offen oder locker mit Alufolie abgedeckt waren. Die visuelle Bewertung der Stahlproben erfolgte wöchentlich; zudem wurde die Veränderung der Lösung berücksichtigt (Verdunstungen, Ausfällungen).

3.4.7 Statische Festigkeit

Um etwaige Veränderungen der Festigkeitseigenschaften des Holzes durch eine Behandlung mit Natriumcarbonat zu erfassen, wurden entsprechende Proben diversen statischen Prüfungen unterzogen. Untersucht wurden saftfrische hitzebehandelte-beziehungsweise nicht-hitzebehandelte, in 7,5 %-iger Natrium-beziehungsweise Kaliumcarbonatlösung getauchte sowie unbehandelte Proben. Nach ihrer Ausformung wurden die Probenkörper gegebenenfalls getaucht und anschließend bis zur Gewichtskonstanz klimatisiert gelagert (20 ± 2 °C / 65 ± 10 % r. F.).

Zur Bestimmung der Rohdichte nach DIN 52 182 (1976) wurde die Masse und das Volumen jeder Probe vor ihrer Prüfung ermittelt (Waage: SATORIUS, LP 3200 D; Schieblehre: TESA, digit-cal, 150 mm Messlänge, elektronischem Datenausgang gekoppelt mit BOBE, T-Box 205b) und gemäß nachstehender Formel berechnet:

$$\rho_N = \frac{m_N}{V_N} \quad (7)$$

ρ_N	=	Rohdichte der Probe im Normklima [g/cm ³]
m_N	=	Masse der Probe im Normklima [g]
V_N	=	Volumen der Probe im Normklima [cm ³]

Die Abweichung des Faserverlaufes der Proben wurde mittels Winkelmessgerät (HOLEX, Artikel-Nr. 553000) bestimmt.

3.4.7.1 Brinellhärte

Die Bestimmung der Oberflächenhärte erfolgte gemäß DIN EN 1534 (2000) und wurde mit einer Prüfmaschine (ZWICK, Model Z 425) durchgeführt (mit $F = 500$ N und einem Kugeldurchmesser $D = 10$ mm). Aufgrund der Dimensionierung des Ausgangsmaterials fand eine Prüfung der Proben ($\sim 45*45*20$ mm) nur senkrecht zur Faserrichtung statt. Unter Verwendung des Durchmessers des Kugeleindruckes wurde die Brinellhärte entsprechend nachstehender Formel berechnet:

$$H_B = \frac{2F}{\pi * D * (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (8)$$

H_B	=	Härte nach Brinell [N/mm ²]
F	=	Kraft [N]
D	=	Kugeldurchmesser [mm]
d	=	Durchmesser Kugeleindruck [mm]

Der Durchmesser des Kugeleindruckes wurde visuell mittels Messlupe (ZWICK) bestimmt.

3.4.7.2 Druckfestigkeit

Die Ermittlung der Druckfestigkeit und des Druck-Elastizitätsmoduls erfolgte parallel zur Faser gemäß DIN 52 185 (1976) und quer zur Faser gemäß DIN 52 192 (1979). Die Prüfreihen wurden mit einer Universalprüfmaschine (ZWICK, Typ 1485) durchgeführt. Die computergestützte Steuerung sowie die Datenaufnahme und die Erstellung des Kraft-Weg-Diagramms erfolgte durch das Programm TestWorks 4 (MTS). Bei den Prüfungen wurden Kraftaufnehmer der Firma HBM (Typ Z12, 200kN) sowie Wegaufnehmer der Firma MTS (Extensometer, Model 634.31F-24) verwendet. Die Messstrecke betrug in der Regel 40 mm. Die Auswertung des Kraft-Weg-Diagramms erfolgte manuell.

Die Probenkörper für die Querdruckprüfung (20*20*60 mm) mit radialer und tangentialer Orientierung der Fasern wurden teilweise – bedingt durch die Ausgangsdimension – aus zwei (20*20*30 mm) beziehungsweise drei (20*20*20 mm) gleichgroßen, aufeinander folgenden Abschnitten eines Ausgangsprobenkörpers verleimt. Die Verleimung erfolgte quer zur Probenhauptachse. Bei der Prüfung in tangentialer Richtung wurden zudem einige Proben mit verringerter Länge verwendet (20*20*50 mm); die Messstrecke wurde entsprechend angepasst (28 mm).

Für die Berechnung der Druckfestigkeit in Faserrichtung gilt:

$$\beta_D = \frac{F_{max}}{A} \quad (9)$$

β_D	=	Druckfestigkeit [N/mm ²]
F_{max}	=	Höchstkraft [N]
A	=	Querschnittsfläche der Probe [mm ²]

Der Druck-Elastizitätsmodul errechnet sich gemäß nachstehender Formel:

$$E_D = \frac{\Delta F * l_0}{A * \Delta l} \quad (10)$$

E_D	=	Biege-Elastizitätsmodul [N/mm ²]
ΔF	=	Kraftänderung [N]
l_0	=	Anfangslänge der Messstrecke [mm]
A	=	Querschnittsfläche der Probe [mm ²]
Δl	=	Längenänderung [mm]

Da es bei der Prüfung quer zur Faser zu einer Verdichtung des Holzes im plastischen Bereich kommt (und nicht zu einem Abscheren), kann normgemäß keine Druckfestigkeit mit F_{max} ermittelt werden. In der vorliegenden Arbeit werden daher als Kenngrößen für die Druckprüfung quer zur Faser neben dem E-Modul auch die erweiterte Proportionalitätsgrenze $\sigma_{DP} = \frac{F_P}{A}$ [N/mm²] sowie die 1- und 2 %-ige Stauchgrenze $\sigma_S = \frac{F_S}{A}$ [N/mm²] angegeben.

3.4.7.3 Biegefestigkeit

Gemäß DIN 52 186 (1978) wurde die Biegefestigkeit an Proben der Dimension 20*20*360 mm an einer computergesteuerten Universalprüfmaschine (FRANK, Typ 81807, Prüfrahmen 50 kN) bestimmt. Durch das dazugehörige Programm SMVS 81065 (FRANK,

Version 2.0) wurden die Daten aufgenommen und als Kraft-Durchbiegungs-Diagramm ausgewertet. Die Stützweite der beiden Auflager betrug $l = 300$ mm.

Für den Biege-Elastizitätsmodul gilt:

$$E_B = \frac{l^3}{4 * b * h^3} * \frac{\Delta F}{\Delta f} \quad (11)$$

E_B	=	Biege-Elastizitätsmodul [N/mm ²]
l	=	Stützweite [mm]
b	=	Probenbreite [mm]
h	=	Probenhöhe [mm]
ΔF	=	beliebige Kraftdifferenz im elastischen Verformungsbereich [N]
Δf	=	die der Kraftdifferenz entsprechende Durchbiegung in der Probenmitte [mm]

Bei rechteckigem Probenquerschnitt und mittigem Kraftangriff (Dreipunktbiegung) errechnet sich die Biegefestigkeit wie folgt:

$$\beta_B = \frac{3 * F_{max} * l}{2 * b * h^2} \quad (12)$$

β_B	=	Biegefestigkeit [N/mm ²]
F_{max}	=	Höchstkraft [N]

3.5 Ökobilanzierung

Zur Beurteilung der potentiellen Umweltwirkung und zur Darstellung des mutmaßlichen ökologischen Vorteils einer Verwendung von Natriumcarbonat als temporäres Schutzmittel wurde eine vergleichende Ökobilanz erstellt. Zu diesem Zwecke wurden zwei Szenarien einander gegenüber gestellt, welche beide den Schutz des Holzes vor Schimmel und Bläue gewährleisten:

- Szenario A: Die vollständige technische Trocknung von frischem Schnittholz inkl. ISPM 15- Behandlung.
- Szenario B: Eine Kombination aus einer Behandlung mit Natriumcarbonatlösung, einer anschließenden reinen ISPM 15 Hitzebehandlung und einem selbständigen Abtrocknen des Holzes durch Umgebungsluft.

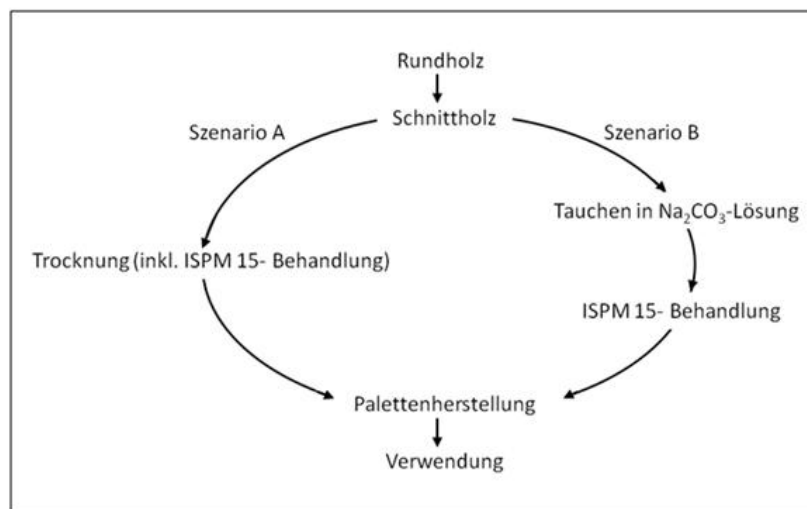


Abbildung 11: Systemgrenzen und Szenariendarstellung der Ökobilanz

Berücksichtigt wurden alle jeweils vom anderen Szenario abweichenden In- und Outputflüsse. Gleiche Einflussfaktoren, wie die Schnittholzbereitstellung und die Palettenherstellung, wurden nicht in die Erhebungen aufgenommen. Daher wird auf eine vollständige Darstellung des Produktlebenszyklus in dieser Arbeit verzichtet und nur entsprechend unterschiedliche Module bilanziell ausgewiesen.

Als funktionale Einheit wurde eine Standard-Euro-Palette (1200*800*144 mm) mit einem nominalen Holzvolumen von 0,034 m³ beziehungsweise einer Gesamtoberfläche von 3,64 m² (ohne Zwischenklötze⁷) gewählt, die aus sägerauhem Kiefernspint-Schnittholz (u = 50 %) hergestellt wurde.

Für die vollständige technische Trocknung des Holzes wurde die Nutzung eines Frischluft-Abluft-Trockners (Wirkungsgrad $\eta = 0,42$) angenommen. Die Zielfeuchte der technischen Trocknung betrug u = 18 %. Zur Modellierung konnte auf ein bereits in der Software-Datenbank vorhandenes Modul „Schnittholztrocknung“ zurückgegriffen werden.

Für die Bilanzierung einer reinen ISPM 15 Behandlung (ohne weitere Trocknung) wurde die Erwärmung der Kammerwände und -Aufbauten, der Kammerluft sowie des frischen Holzes berücksichtigt. Der Energiebedarf für ein 30 minütiges Halten der Zieltemperatur wurde hingegen als vernachlässigbar angesehen. Wärmeverluste wurden ausgeschlossen, da eine ISPM-Behandlung aufgrund der rascheren Wärmeübertragung bei geschlossenen Zu- beziehungsweise Abluftklappen erfolgte. Für eine Modellierung wurden die nachstehenden Parameter festgelegt:

Tabelle 16: Modellierungsparameter ISPM Behandlung (Zieltemperatur 70 °C).
Kennwerte zusammengefasst nach FOGLIA *et al.* (2006), LUTZ *et al.* (2007) und GROBBAUER (2008).

Trocknerabmessungen	5 x 5 x 4 m
Kammerwände*	Aluminium; Stärke 1,5 mm; $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$; $c = 900 \text{ J/kg}^* \text{K}$; $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁸
Holz	50 m ³ ; $\rho_{\text{dtr.}} = 0,51 \text{ g/cm}^3$; u = 50 %; $c_{100\%} = 2800 \text{ J/kg}^* \text{K}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
Luft in der Kammer	50 m ³ ; $\rho = 1,25 \text{ kg/m}^3$; $c = 1000 \text{ J/kg}^* \text{K}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

* + 30 % Aufschlag der Gesamtmenge für übrige Kammereinbauten

⁷ Bei den Zwischenklötzen der Paletten handelt es sich in der Regel um Pressspanklötze, die aufgrund ihres Herstellungsverfahrens definitionsgemäß nicht zum Volumen des im ISPM 15 beschriebenen Holzes gehören.

⁸ Die Ausgangstemperatur der Aufbauten wurde aufgrund eines Dauerbetriebes der Kammer als leicht erhöht festgelegt.

Da die Behandlung des frisch eingesägten Schnittholzes mit Carbonatlösung unmittelbar im Produktionsprozess der Schnittholzherstellung eingegliedert ist (Durchlaufverfahren), entfallen zusätzliche Arbeitsschritte wie zum Beispiel der Transport zum Tauchbecken. Die Lösung wird permanent rückgeführt, so dass keine Abwasseremissionen o. ä. anfallen. Bei einer Konzentration von 7,5 % Na_2CO_3 und einer angenommenen Lösungsaufnahme von 200 ml/m², wurde ein tatsächlicher Substanzverbrauch gemäß Formel 5 (Seite 40) von 15 g/m² festgelegt.

Mit einer Auswaschung des Carbonates ist gemäß Kapitel 4.5.3 (Seite 104) nur innerhalb der ersten Tage unmittelbar nach einer Tauchbehandlung zu rechnen. Aufgrund der empfohlenen, witterungsgeschützten Lagerung behandelter Paletten in dieser Zeit, wurde eine Auswaschung des Carbonates nicht im Bilanzprozess berücksichtigt.

Die auch bei einer Freilufttrocknung (Szenario B) erforderliche Energie für die Verdampfung des im Holz befindlichen Wassers bleibt bei der vorgenommenen Bilanzierung unberücksichtigt, da diese nicht technisch erzeugt sondern direkt von der Umgebungsluft entzogen wird.

Die Modellierung und Auswertung der Sachbilanzdaten erfolgte mit Hilfe der Software GaBi (PE INTERNATIONAL, Version 4). Bei der Erstellung der Wirkungsbilanz wurden die Sachbilanzergebnisse mit Hilfe von Charakterisierungsfaktoren bewertet. Dazu wurden die Faktoren des „Centrum voor Milieuwetenschappen“ der Universität Leiden in der aktualisierten Version von 2007 verwendet (GUINÉE 2002).

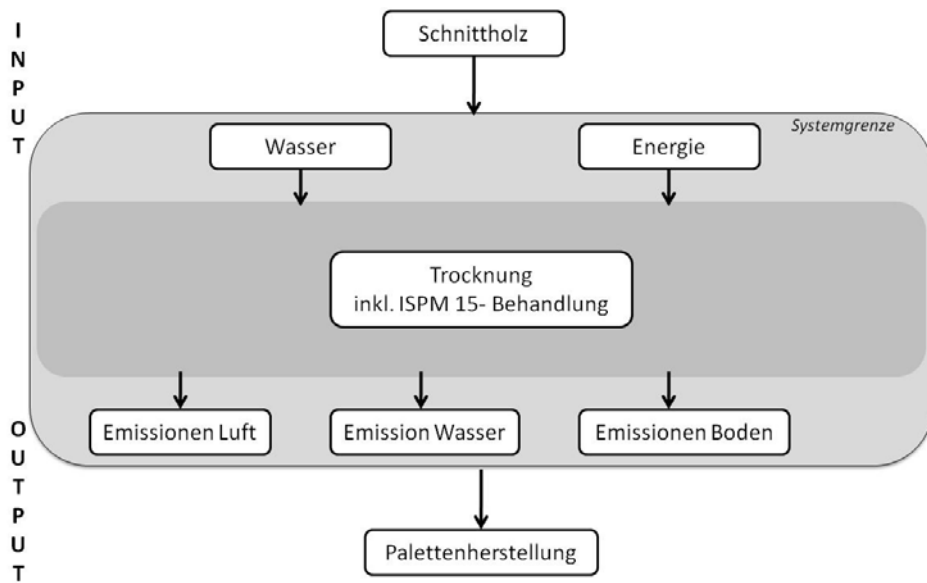


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Modulparameter des Szenarios A

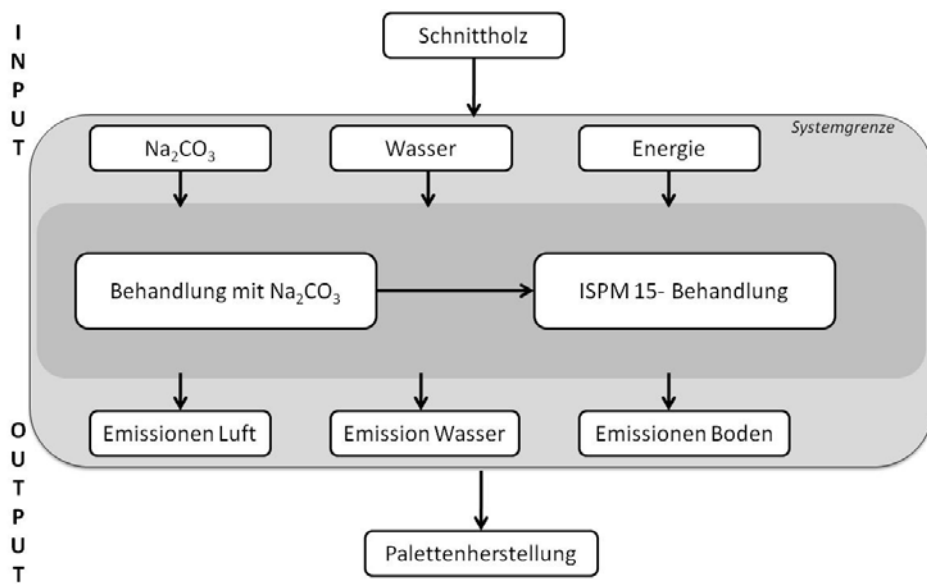


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Modulparameter des Szenarios B

3.6 Ökonomischer Vergleich

Durch eine einfache Gegenüberstellung der Kosten einer Carbonatbehandlung mit anschließender Freilufttrocknung mit den Kosten einer vollständigen technischen Trocknung sollte der mutmaßliche ökonomische Vorteil einer Alkalibehandlung überprüft werden. Eine eingehende ökonomische Analyse beider Verfahren hat im Rahmen des vorliegenden Projektes nicht stattgefunden. Auf detaillierte Angaben für die Investitions- und Betriebskostenrechnung wurde daher verzichtet. Als Bezugsgröße der jeweiligen Kosten diente eine Standard-Europalette (vgl. Kapitel 3.5, Seite 64).

Als Grundlage für die Kosten einer technischen Trocknung wurde der aus der Literatur bekannte Preisaufschlag von durchschnittlich 1 € (regionaler Preisaufschlag zwischen 0,50 - 1,50 €) für eine KD-Europalette zugrunde gelegt (ANON. 2009). Eine weitere Aufschlüsselung dieser Kosten in einzelne Kostenpositionen, wie zum Beispiel Anlagennutzung und Energiekosten, hat nicht stattgefunden.

Die Kosten einer Carbonatbehandlung errechneten sich zunächst aus den Kosten der verbrauchten Menge an 7,5 %-iger Natriumcarbonatlösung je Europalette. Als Berechnungsgrundlage dienten die Preisangaben für die in den Versuchen benötigten Mengen. Bei einem Preis von ca. 1 €/kg Na₂CO₃⁹ und einem Wasserpreis von ca. 2 €/m³ ergeben sich bei einem Wasserverbrauch von 185 ml/Palette und einem Substanzverbrauch von 15 g Na₂CO₃/Palette (vgl. Kapitel 2.1.5) Kosten in Höhe von aufgerundet 0,02 €/Palette. Bei größeren Abnahmemengen sind entsprechende Preisnachlässe von ca. 50 % zu erzielen¹⁰.

Um den undifferenzierten Preisaufschlag für eine technisch getrocknete Palette mit den Kosten einer Carbonatbehandlung vergleichen zu können, wurden die errechneten Kosten einer Carbonatbehandlung zusätzlich mit pauschal 0,15 €/Palette beaufschlagt (Anlagenabschreibung, Handling, Stromkosten, Lagerkosten, Gewinnaufschlag, etc.).

⁹ Bezug über Biesterfeld Graen GmbH Co. KG, Stand 02/2007.

¹⁰ Ab 1000 kg Abnahmemenge Na₂CO₃ gilt ein Kilopreis von 0,55 € (Biesterfeld Graen GmbH Co. KG, Stand 05/2009), beziehungsweise 0,23 € (Sodachem Handels GmbH, Stand 06/2009).

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Sofern im Folgenden nicht anders angegeben, wird aus Gründen der Überschaubarkeit auf eine explizite Darstellung aller Ergebnisse jeder einzelnen Versuchsreihe verzichtet. Stattdessen stellen die aufgeführten Ergebnisse vielmehr eine Zusammenfassung mehrerer Versuchsreihen dar. Dadurch sollen geringe material- oder saisonal bedingte Unterschiede wie zum Beispiel Stammalter, natürliche Variabilität, etc. nivelliert werden. Bei eklatanten Unterschieden der Ergebnisse von vergleichbar angelegten Versuchsreihen wird auf diese Art der Zusammenfassung verzichtet.

4.1 Holzfeuchte

4.1.1 Mittlere Holzfeuchte

In Abhängigkeit von der Lagerdauer des Rundholzes vor dem Einschnitt und von der vorherrschenden Jahreszeit, variierte die mittlere Holzfeuchte bei der Lieferung des Materials zwischen 87 und 139 %, wobei der Schwankungsbereich einzelner Proben zwischen 22 und 184 % lag. Mittlere Feuchtwerte von 46 % innerhalb der Kleinserie Freiland B₁ (Materialbereitstellung Mitte Mai) deuteten auf bereits länger gelagertes Holz hin. Ein Schimmelpilzbefall des Materials erfolgte aufgrund dieser niedrigen Holzfeuchte nur sehr zögerlich und war in seiner Ausprägung weit weniger intensiv als bei Versuchsserien mit einer höheren mittleren Holzfeuchte.

Die Hitzebehandlung des Holzes wirkte sich nicht signifikant auf den Feuchtegehalt aus; im Mittel sank die Holzfeuchte um 3 – 10 %. Die während der Hitzebehandlung vorherrschenden Bedingungen verhinderten ein weiteres Absinken der Holzfeuchte. Die nur kurze Dauer der Behandlung und die milden Behandlungstemperaturen, vor allem aber der hohe Ausgangsfeuchtegehalt der Proben sowie das in sich abgeschlossene Kammersystem

(geschlossene Lüftungsklappen) führten zu einer sehr hohen Luftfeuchtigkeit im Kammerinneren. Unter diesen Bedingungen, die einen raschen Wärmeübergang während der Behandlung gewährleisteten, war ein Abtrocknen des Probenmaterials nicht möglich.

Die Lagerung der Proben unter Folienabdeckung blieb ohne signifikante Auswirkungen auf die Holzfeuchte. Unabhängig von einer vorherigen Hitzebehandlung sank die Holzfeuchte aller Kollektive bei einer vierwöchigen Innenlagerung unter Folie im Schnitt um lediglich 10 % (Abbildung 14). Auch WINTER (2008) beschreibt in seiner Arbeit, dass sich der Ausgangswert der Holzfeuchte bei der folienbedeckten Rundholzlagerung praktisch kaum verändert.

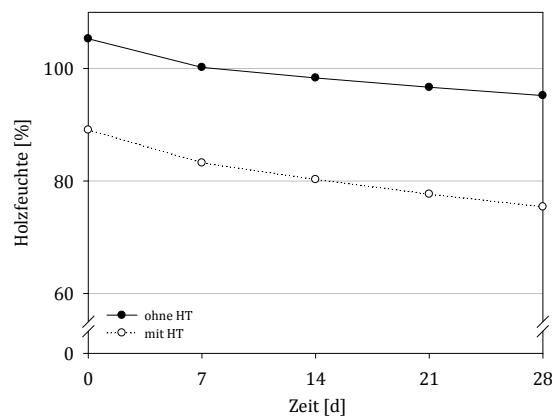


Abbildung 14: Holzfeuchteverlauf bei vierwöchiger Innenlagerung unter Folie in lockerer Stapelweise (Serie B₃).

Wie Abbildung 15 zeigt, führte eine sechsmonatige Außenlagerung durch die exponierte Stellung des Materials im Freiland (Luftzirkulation und Sonneneinstrahlung) zu einer kontinuierlichen Reduktion der Holzfeuchte (→ Kapitel 4.3.3, Seite 76) (vgl. PERSSON und ELOWSON 2001; LIND *et al.* 2004; WINTER 2008).

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

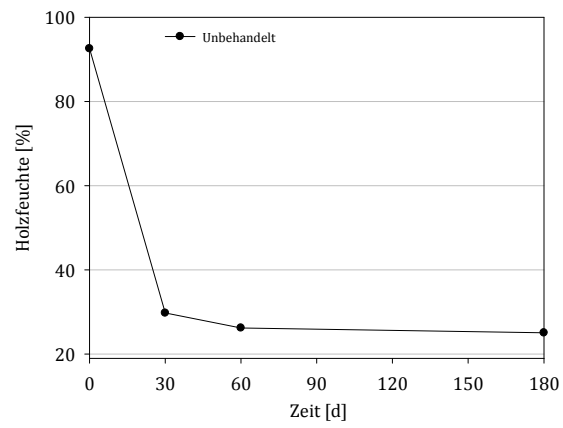


Abbildung 15: Holzfeuchteverlauf bei sechsmonatiger Freilandlagerung in halb-kompakter Stapelweise.

4.1.2 Holzfeuchteprofile

Die Feuchteverteilung über den Probenquerschnitt zeigte erwartungsgemäß ein Gefälle von innen nach außen. Die luftexponierte Lage ermöglichte ein schnelleres Abtrocknen der Außenflächen. Während die Oberflächen (0 – 3 mm) nicht-hitzebehandelter Proben einer Versuchsserie eine mittlere Holzfeuchte von knapp 80 % aufwiesen, lag der Feuchtegehalt in der Probenmitte (5 – 8 mm) bei durchschnittlich 95 %.

Eine Hitzebehandlung der Proben führte, wie bereits erwähnt, zu einer generellen leichten Minderung der Holzfeuchte. Allerdings war diese Minderung an der Probenoberfläche um circa vier Prozentpunkte höher als in der Probenmitte; das Feuchtegefälle von innen nach außen intensivierte sich folglich durch die Hitzebehandlung. Während der Feuchtegehalt der Mittellage hitzebehandelter Proben durchschnittlich um 10 % auf $u = 85\%$ sank, wies die Oberfläche der Proben eine durchschnittliche Minderung von 14 % auf ($u = 66\%$).

Die oberflächliche Absenkung der Holzfeuchte erklärt sich aus der Tatsache, dass ISPM-15-behandeltes Holz in der Regel im warmen Zustand aus der Behandlungskammer entnommen wird. Der Wärmeinhalt des Holzes unterstützt die schnelle oberflächliche Abtrocknung und führt zu einem Transport flüssigen Wassers Richtung Oberfläche.

Ein Unterschied im Feuchteprofil verschieden temperierter Proben konnte nicht festgestellt werden.

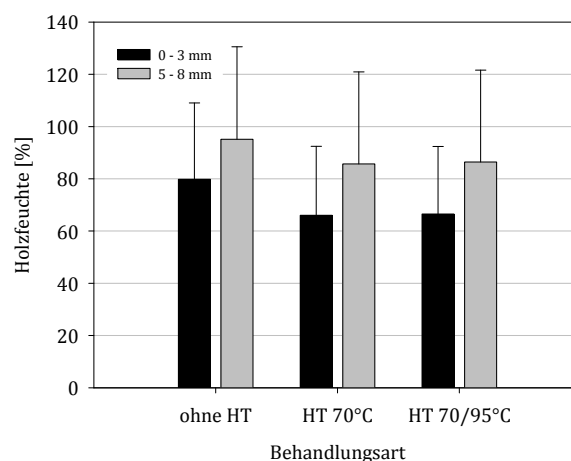


Abbildung 16: Beispielhafte Feuchteverteilung über den Probenquerschnitt.

4.2 Sterilisation

Eine halbstündige Temperaturerhöhung während der Hitzebehandlung von 70 auf 95 °C zur Abtötung eventuell vorhandener thermophiler Pilzsporen an der Holzoberfläche blieb ohne signifikante Auswirkungen auf einen späteren Pilzbefall gelagerter Proben. Ein Befall derart sterilisierter Proben war im zeitlichen Verlauf und in der Ausprägung gleich dem der rein hitzebehandelten Proben. Dadurch lässt sich widerlegen, dass die Temperaturen während der Hitzebehandlung ein Auskeimen mutmaßlich vorhandener Sporen initiieren oder begünstigen. Entgegen den Hypothesen von SCHAUWECKER (2006) und UZUNOVIC *et al.* (2006) kann daher ein Überleben besonders hitzetoleranter Pilze nicht für den im Vergleich zu unbehandeltem Holz erhöhten Befall von hitzebehandeltem Holz verantwortlich sein. Die Klimaverhältnisse innerhalb der Trockenkammer scheinen für die Vermehrung beziehungsweise Auskeimung ubiquitär vorhandener Pilzsporen ohne Bedeutung. Die getroffene Schlussfolgerung steht allerdings unter der Annahme von WAINWRIGHT (1995) und REIß (1998), wonach die kurzzeitige Temperaturerhöhung tatsächlich letal auf vorhandene Pilzsporen wirksam ist. Zur eindeutigen Klärung erweist sich eine Bestimmung der besiedelnden Pilze als sinnvoll, um dadurch Rückschlüsse auf die thermischen Wachstumsvoraussetzungen und letal wirkenden Temperaturen treffen zu können.

4.3 Bonitierungsergebnisse

Der besseren Überschaubarkeit halber wird auf eine detaillierte Darstellung der Einzelergebnisse aller Versuchsreihen an dieser Stelle verzichtet. Eine entsprechende Auflistung findet sich im Anhang. Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich daher zum überwiegenden Teil auf die fungistatisch effektivsten Substanzen.

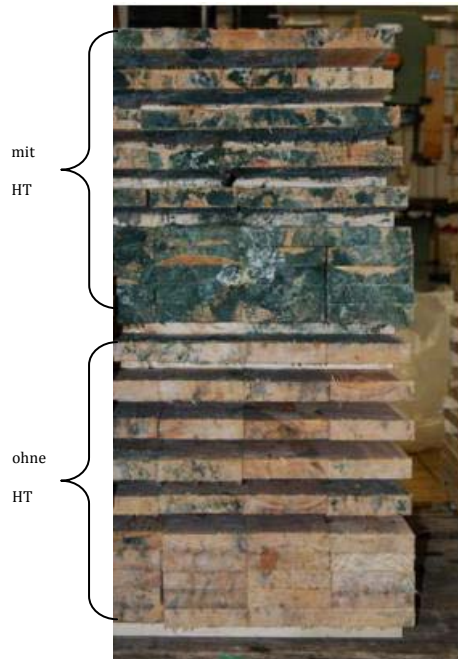
Eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Serien mit gleichem Versuchsaufbau konnte trotz konstanter Lagerbedingungen nicht gewährleistet werden. Teilweise wurde das Material einer Versuchsserie in wesentlich kürzerer Zeit und intensiver von Schimmel befallen als in einer vergleichbar angelegten Serie (vgl. Anhang IV vs. V). Als ursächlich dafür wurde die natürliche Variabilität des Ausgangsmaterials (Herkunft, Stammalter, Lage im Stamm etc.) sowie die unterschiedlichen Einschlag- und Einschnittzeitpunkte (Nährstoffangebot, Holzfeuchte) angesehen. Dennoch war eine Beurteilung der fungistatischen Wirksamkeit aller Substanzen im indirekten Vergleich möglich, indem der Befallsgrad nicht getauchter (unbehandelter) Proben als Referenzgrundlage einer jeden Versuchsserie diente. Durch die Gegenüberstellung der Befallsgrade getauchter und unbehandelter Proben konnten die unterschiedlichen fungistatischen Wirksamkeiten in Relation ermittelt werden. Auch wenn die Werte der Befallsgrade verschiedener Versuchsreihen nicht immer deckungsgleich waren, so konnte doch eine gleiche Tendenz der Ergebnisse aufgezeigt werden.

4.3.1 Befallsänderung durch Hitzebehandlung

Im direkten Vergleich zwischen hitzebehandelten und nicht-hitzebehandelten Proben konnte - wie bereits in Voruntersuchungen - festgestellt werden, dass es zu einer deutlich divergenten Befallsausprägung auf dem Material kommt (vgl. LAMBERTZ 2005). Während hitzebehandeltes Holz prinzipiell innerhalb weniger Tage durch holzverfärbende Pilze besiedelt wurde, fand ein Pilzbefall von nicht-hitzebehandeltem Holz in der Regel in einem wesentlich ausgedehnterem Zeitrahmen statt (vgl. Anhang II). Teilweise konnte jedoch beobachtet werden, dass der Befallsgrad nicht-hitzebehandelter Kollektive im zeitlichen Verlauf eine gleiche oder sogar eine höhere Wertigkeit aufwies wie die vergleichbaren hitzebehandelten Kollektive (→ Anhang VI und VII). Der gravierende Unterschied lag jedoch

bei allen durchgeführten Versuchsserien in dem Befallsbild beider Kollektive: die hitzebehandelten Proben zeigten grundsätzlich ein in Form und Farbe vielfältiger ausgeprägtes Mycel.

a) ohne Schutzmittelbehandlung



b) mit Na₂CO₃ 7,5%



Abbildung 17: Pilzbefallsstruktur bei phytosanitär behandeltem und unbehandeltem Kiefernspiltholz nach drei wöchiger Innenlagerung unter Folienabdeckung.

Die unterschiedlichen Farbausprägungen sowie die pelzig-watteartige Struktur des Bewuchses deuteten auf ein Vorhandensein diverser unterschiedlicher Schimmelpilzarten hin; optisch konnten bis zu zehn unterschiedliche Mycelien detektiert werden. Demgegenüber war der Befall der nicht-hitzebehandelten Proben in seiner Ausprägung weitaus weniger variabel; auf dessen Flächen konnten optisch in der Regel nur zwei bis drei unterschiedliche Mycelien anhand ihres Befallsbildes bestimmt werden.

Da bei der Bewertung eines Pilzbefalls nur der Anteil der tatsächlich besiedelten Fläche Einfluss auf die Bonitierung hatte, nicht aber die Intensität der Ausprägung, konnten beide

Kollektive trotz unterschiedlichen Mycelien den gleichen Befallsgrad aufweisen. Daher sei an dieser Stelle nochmals darauf verwiesen, dass die Mycelausprägung der hitzebehandelten Kollektive generell deutlich intensiver war als bei entsprechenden nicht-hitzebehandelten Kollektiven.

4.3.2 Zeitpunkt der Tauchbehandlung

Wie bereits in Vorstudien erwiesen (LAMBERTZ 2005), war ein Tauchen des Holzes in fungistatisch wirksamen Lösungen nach einer Hitzebehandlung geringfügig effektiver als vor einer Hitzebehandlung.

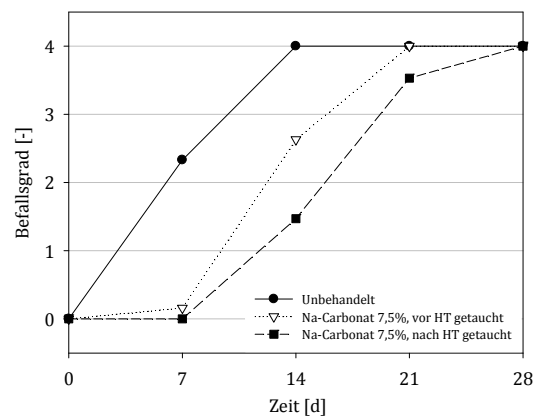


Abbildung 18: Befallsverlauf hitzebehandelter Proben bei folienbedeckter Innenlagerung in Abhängigkeit vom Zeitpunkt einer Tauchbehandlung.

Es ist davon auszugehen, dass während der Hitzebehandlung die Konzentration der fungistatischen Substanzen an der Holzoberfläche durch eine Umverteilung abnahm und deren Wirkung dadurch abgeschwächt wurde. Aufgrund von Konzentrationsgefällen kann es durch Diffusionsvorgänge zu einer Wanderung der Ionen von der Oberfläche in das Innere des Holzes kommen. Die Hitzebehandlung des Holzes beschleunigt dabei die Diffusion, da mit steigender Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit zunimmt.

Aufgrund der in der Praxis üblichen Zwischenlagerung des frisch eingesägten Holzes von bis zu zwei Wochen bis zur Hitzebehandlung besteht bereits während dieser Zeit unter entsprechenden klimatischen Bedingungen die Gefahr einer Pilzbesiedelung. Daher ist eine Tauchbehandlung unmittelbar nach dem Einschnitt weitaus sinnvoller als nach einer Hitzebehandlung - trotz geringerem Wirkungsgrad. Es ist erforderlich, das Material bereits vor seiner Weiterverarbeitung/Hitzebehandlung vor einem etwaigen Befall zu schützen. Aus diesem Grund fand bei weiteren Untersuchungen die Tauchbehandlung des Holzes ausschließlich vor der Hitzebehandlung statt.

4.3.3 Lagerung

Die Lagerungs- und Stapelarten sind von entscheidendem Einfluss für den Verlauf des Pilzbefalls des Materials. Grundsätzlich verursachten die Klima-Verhältnisse bei einer Lagerung des Materials im abgeschlossenen System (Folienabdeckung) innerhalb weniger Tage eine deutlich ausgeprägte Pilzbesiedelung. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 (Seite 21) verdeutlicht, wirkten sich die hygrothermischen Voraussetzungen bei einer derartigen Lagerung vorteilhaft auf den Pilzmetabolismus aus. Eine Innenlagerung des Materials ohne Folienabdeckung war ebenfalls von positivem Einfluss auf das Wachstum der Pilze, wenn auch nicht in der gleichen Intensität wie bei einer folienbedeckten Lagerung. Die Temperatur während der Lagerung von 20 ± 3 °C sowie die nur sehr geringe Luftbewegung im Innenraum begünstigten einen entsprechenden Befall.

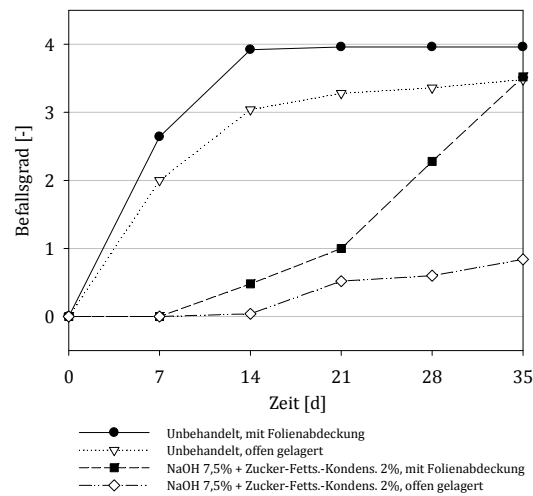


Abbildung 19: Befallsverlauf nicht-hitzebehandelter Proben bei offener und folienbedeckter Innenlagerung (lockere Stapelung).

Die Klima-Parameter der Freilandlagerung des Materials bewirkten einen nur zögerlichen und wenig intensiv ausgeprägten Befall durch holzverfärbende Pilze. Anzumerken ist, dass der auftretende Befall vor allem bei der lockeren und halb-kompakten Stapelweise in den ersten dreißig Tagen der Lagerung durch einen raschen Anstieg gekennzeichnet war, der im weiteren zeitlichen Verlauf der Lagerung nur noch geringfügig an Wertigkeit zunahm. Als Ursachen für den anfänglich stark zunehmenden Befall konnten die noch hohe Holzfeuchte des Materials sowie die milden Außentemperaturen während der Lagerung verantwortlich gemacht werden werden. Mit fortschreitender Lagerdauer kam es zu einem Abtrocknen der Proben beziehungsweise der Probenoberflächen, so dass eine Erhöhung des Befallsgrades aufgrund mangelnder Substratfeuchte/Wasseraktivität vergleichsweise eingeschränkt erfolgte. Obwohl keine weitere Bonitierung zwischen der einmonatigen und der sechsmonatigen Lagerung vorgenommen wurde, war davon auszugehen, dass das Maximum der Befallsausprägung bereits nach weniger als sechs Monaten erreicht wurde und im weiteren Verlauf bis zur Abschlussbonitierung stagnierte. Diese Annahme wurde dadurch gestützt, dass die Außentemperaturen im Verlauf der durchgeführten Versuchsreihe immer weiter sanken. Schließlich lagen diese unter einem für holzverfärbende Pilze optimalen Bereich (18 °C) beziehungsweise frostbedingt auch unterhalb des tolerierbaren Bereiches

(-3 °C) (vgl. Kapitel 2.3.2, Seite 21). Witterungsbedingte Verfärbungen des Materials waren bei der Abschlussbonitierung nicht eindeutig von pilzversursachten Verfärbungen zu trennen und hatten daher ebenfalls einen entscheidenden Einfluss bei der abschließenden Bewertung.

4.3.4 Stapelung

Die verschiedenen Stapelvarianten standen in enger Korrelation mit der jeweiligen Lagerungsart. Bei einer offenen Lagerung des Materials im Freiland erwies sich die lockere Stapelung als günstigste Variante zur Vermeidung von starkem Pilzbefall (vgl. Abbildung 20). Die allseitig luftexponierte Lage derartig gelagerter Proben sowie der fehlende Schutz vor Sonneneinstrahlung bewirkten ein schnelles Abtrocknen der Oberflächen (= Absenken der Wasseraktivität) und unterband in der Folge einen massiven Befall. Eine halb-kompakte beziehungsweise kompakte Stapelung wirkte sich hingegen begünstigend auf einen Bewuchs aus, da ein allseitiges Abtrocknen nicht möglich war. Die Trocknung des Materials erfolgte überwiegend über die Hirnenden und verlief dementsprechend langsamer als bei einer lockeren Stapelung. Verglichen mit einer lockeren Stapelweise war der Feuchtegehalt bei einer kompakten Stapelung um das zweifache erhöht. Der optimale Feuchtebereich für pilzliches Wachstum wurde auf diese Weise über einen längeren Zeitraum aufrecht erhalten.

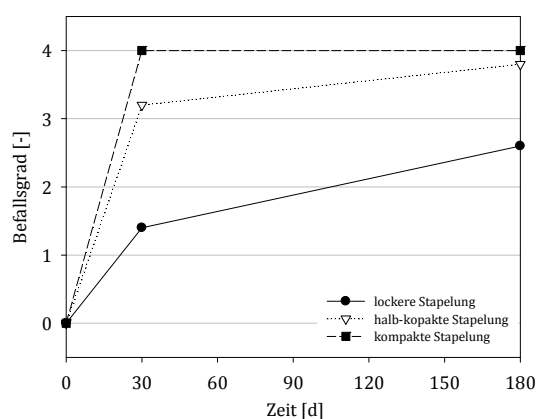


Abbildung 20: Einfluss der Stapelungsart bei sechsmonatiger Freilandlagerung hitzebehandelter Proben (ohne Schutzmittelbehandlung).

Wie Abbildung 21 verdeutlicht, zeigten sich bei einer folienbedeckten Lagerung umgekehrte Effekte: verglichen mit einer lockeren Stapelweise bewirkte eine kompakte Stapelung eine ähnliche Befallsschwere und teilweise sogar eine leichte Hemmung des Befallsverlaufes. Es wurde davon ausgegangen, dass es – trotz Folienabdeckung – bei einer lockeren Stapelung des Materials dennoch zu einem leichten Abtrocknen der Probenoberflächen kam. Bei einer kompakten Stapelweise hingegen, die ohnehin eine Trocknung erschwert (siehe Stapelung Freiland), reichte das Luftvolumen und der marginale Luftaustausch unter der Folie offensichtlich nicht aus, um ein Absinken der Holzfeuchte zu initiieren. Die bereits sehr eingeschränkte Möglichkeit der Trocknung innerhalb der Folienlagerung wurde daher durch eine kompakte Stapelweise noch weiter reduziert. Diese Ausprägung verdeutlichte sich gravierend bei Proben, die mit Schutzsubstanzen behandelt wurden.

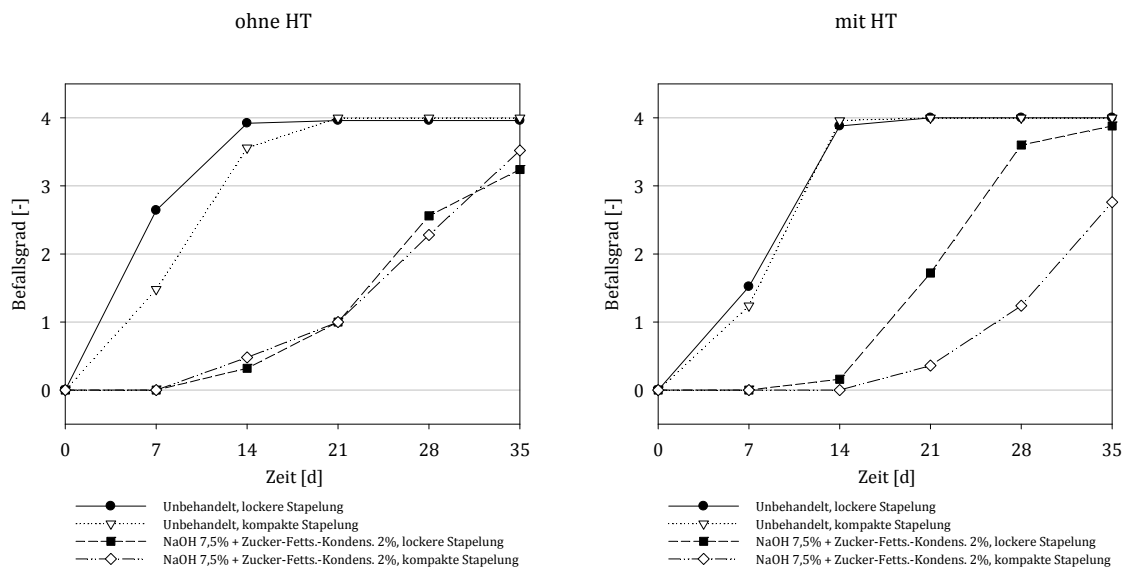


Abbildung 21: Einfluss der Stapelungsart bei folienbedeckter Innenlagerung.

Durch die kompakte Stapelweise in Kombination mit der sehr stark behinderten Trocknung konnte der durch das Tauchen verursachte Flüssigkeitsfilm auf der Probenoberfläche innerhalb eines Paketes über einen längeren Zeitraum aufrecht erhalten werden. Diese „Staunässe“ innerhalb des kompakt gestapelten Probenpaketes hatte

offensichtlich den Effekt einer Nasslagerung. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 (Seite 21) erwähnt, sind die Lebensbedingungen für Pilze im Wasser stark eingeschränkt (vgl. REIß 1998). Der durch die kompakte Stapelung mutmaßlich reduzierte Sauerstoffgehalt führte daher ebenfalls zu einer Befallshemmung (vgl. KÄHLER 2000 zit. in SEDLBAUER 2001).

Im Bereich des Verpackungsholzes ist in der betrieblichen Praxis eine kompakte/ paketweise Stapelung des Materials mit anschließender kurzzeitiger (bis circa zwei Wochen) Freilandlagerung bis zur Weiterverarbeitung üblich (HOLZHEIMER 2007). Für derartige Waren des Niedrigpreissegmentes erweist sich eine Einzelstapelung durch den erhöhten Zeitaufwand und das wesentlich vergrößerte Ladevolumen als zu kostenintensiv. In Abhängigkeit von den im folgenden Kapitel erläuterten fungistatisch wirksamen Substanzen empfiehlt sich gemäß Abbildung 22 eine vorherige Schutzmittelbehandlung des kompakt gelagerten Holzes, um einen Pilzbefall deutlich zu hemmen. Dadurch kann – je nach Schutzsubstanz – auch bei einer kompakten Stapelweise ein hinreichender Schutz von mehr als vier Wochen gewährleistet werden.

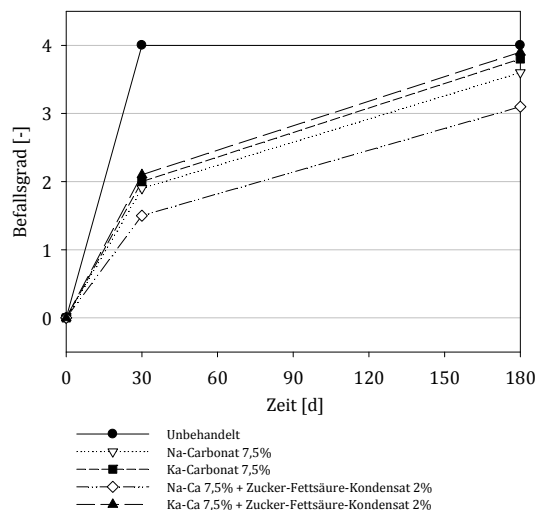


Abbildung 22: Einfluss der Schutzmittelbehandlung bei sechsmonatiger, kompakt gestapelter Freilandlagerung hitzebehandelter Proben.

4.3.5 Temporäre fungistatische Wirksamkeit

Da es mutmaßlich bei keiner der eingesetzten Substanzen zu einer Fixierung im Holz kam, waren alle verwendeten Schutzmittel nur von temporärer Wirksamkeit. Diese im zeitlichen Verlauf nachlassende Hemmung des Pilzbefalls wurde auf eine Abnahme der Konzentration der Substanzen an der Holzoberfläche zurückgeführt. Eine Verlagerung der Substanzen durch Diffusion (Konzentrationsausgleich) in tiefere Holzschichten wurde als Ursache für die nur temporär andauernde Wirksamkeit angesehen.

4.3.5.1 Konservierungsmittel

Die in den Kleinserien eingesetzten Konservierungsmittel des Lebensmittelsektors wiesen in ihrem Hemmverhalten entweder nur eine mäßige (Propionsäure), keine oder sogar eine gegenteilige Wirkung (Citronensäure) auf (→ Anhang I). Von einer weiteren Verwendung dieser Substanzen wurde in der Folge abgesehen.

4.3.5.2 Extraktstoffe

Den unterschiedlichen Extraktstoffen (vgl. Tabelle 7, Seite 37) konnte vor allem bei einer Anwendung auf hitzebehandeltem Material nur eine geringe und unzureichende fungistatische Wirksamkeit nachgewiesen werden. In Kombination mit Natriumcarbonat überstiegen die Befallsgrade die der rein carbonatbehandelten Proben (vgl. Anhang II), wodurch eine weitere Anwendung dieser Substanzen zum temporären Schutz des Materials ausgeschlossen wurde.

4.3.5.3 Alkalien

Die durchgeführten Kleinserien belegten erneut die fungistatische Wirksamkeit von alkalischen Substanzen (vgl. LAMBERTZ 2005). Trotz annähernd gleicher pH-Werte der Versuchslösungen (pH \approx 11,5) war die Effektivität von Kaliumcarbonat geringer als die des Natriumcarbonates (→ Anhang I und VI); aus welchem Grund eine Konzentrationserhöhung des Kaliumcarbonates eine schlechtere Hemmwirkung erzielte, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Natriumhydroxid (pH-Werte der Versuchslösung = 13) erwies sich als das wirksamste Alkali der gesamten Versuchsreihen (→ Anhang VII). Andere basische Substanzen zeigten keine (Ammoniumcarbonat, pH ≈ 9) beziehungsweise im Verhältnis zum Natriumcarbonat eine geringere (Natronwasserglas, pH ≈ 10,5) Hemmwirkung auf pilzliches Wachstum. Abgesehen von der geringeren Hemmwirkung des Kaliumcarbonates gegenüber dem Natriumcarbonat trotz annähernd gleichem pH-Wert konnte allgemeingültig festgestellt werden, dass mit steigender Basizität die fungistatische Wirksamkeit der verwendeten Lösung zunahm.

Bemerkenswert ist, dass Natriumcarbonat in 7,5 und 10 %-iger Konzentration im direkten Vergleich mit dem konventionellen Bläueschutzmittel Sinesto B vor allem bei hitzebehandeltem Material den Befallsgrad deutlich mindern konnte. Bei nicht-hitzebehandeltem Material war hingegen bereits nach 14-tägiger Lagerung eine minimale und nach 28-tägiger Lagerung eine deutliche Überlegenheit des Bläueschutzmittels gegenüber dem Carbonat zu verzeichnen.

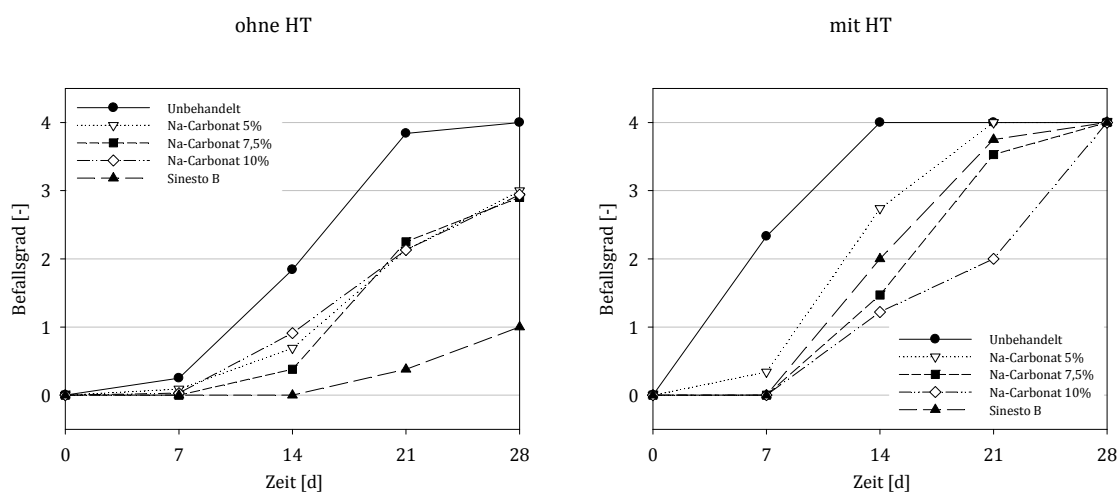


Abbildung 23: Befallsverlauf einer Kleinserie (Carbonat vs. Sinesto B) bei folienbedeckter Innenlagerung (Tauchbehandlung nach HT).

Durch eine Behandlung mit alkalischen Lösungen wurde die Farbe des Holzes beeinflusst. Je alkalischer eine Substanz wirkte, desto mehr verfärbte sich die Holzoberfläche ins

Gelbliche. Nach SANDERMANN und LÜTHGENS (1953) basieren Verfärbungen des Holzes durch alkalische Substanzen vor allem auf Reaktionen mit überwiegend phenolischen Extraktstoffen und möglicherweise auch auf einem Abbau des Lignins. Auch FAIX (2003b) beschreibt den Chemismus der Farbänderung des Holzes als pH-abhängig. Eine „visuelle Neutralisation“ einer bereits im Holz vorhandenen sichtbaren Bläue durch die von einer Natriumcarbonatlösung verursachten gelblichen Verfärbung, wie sie von CLAUSNITZER (1989) beschrieben wird, konnte jedoch nicht bestätigt werden.

4.3.5.4 Tenside/Seifen

Die Wirksamkeit der Alkalien konnte durch Zugabe von Tensiden und Seifen auf pflanzlicher Rohstoffbasis (Spülmittel, Fettlöser) deutlich verbessert werden. Die Verminderung der Oberflächenspannung der basischen Lösungen sowie der amphiphile Charakter der Tenside wurden als Ursache für diesen Effekt angenommen. In weiteren Untersuchungen wurde der Einfluss des Tensidgehaltes in der Lösung bezüglich einer Veränderung im Hemmverhalten untersucht.

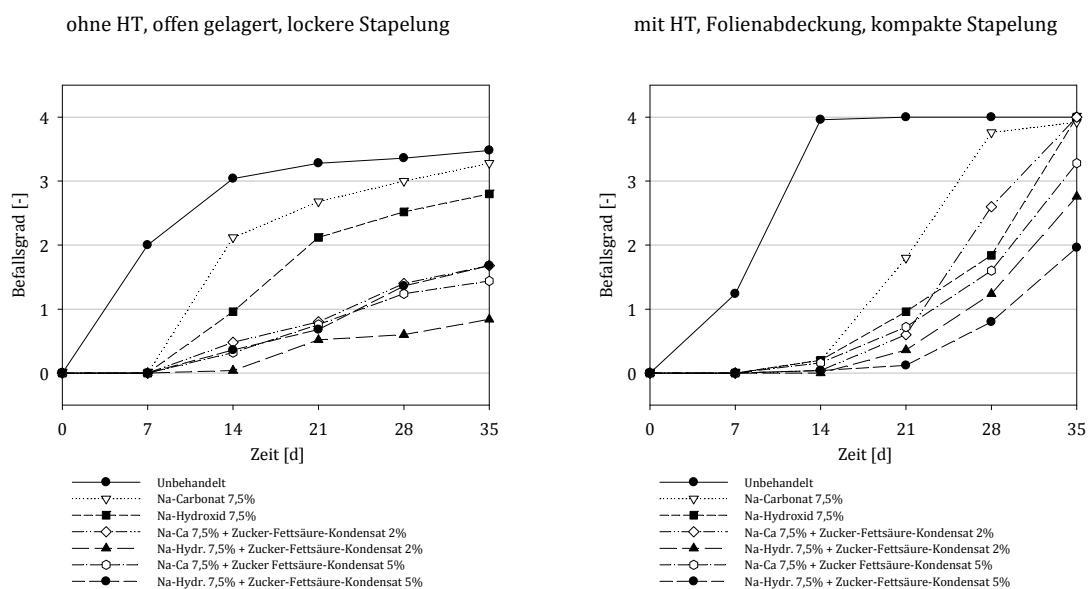


Abbildung 24: Befallsverlauf einer Großserie (Carbonat + Tensid) bei Innenlagerung.

Als optimalste Lösungszusammensetzung erwies sich im Laufe der Versuchsserien ein Gemisch aus Natriumhydroxid (7,5 %) und Zucker-Fettsäure-Kondensat (2 – 5 %) (→ Anhang VII). Niedrigere Konzentrationen hatten eine schlechtere Hemmwirkung zur Folge (→ Anhang V). Die Zugabe von Tensiden/Seifen blieb ohne Auswirkung auf den pH-Wert der basischen Lösungen.

In Abhängigkeit von den Lagerbedingungen (Stapelart, geschlossene/offene Lagerung) konnte durch die optimale Lösungszusammensetzung ein Schutz des Materials vor Pilzbefall von mehr als fünf Wochen bei nicht-hitzebehandelten und bis zu vier Wochen bei hitzebehandelten Proben erzielt werden (Befallsgrad < 1). Entsprechend unbehandelte Referenzproben (ohne jegliche Schutzmittelbehandlung) waren bereits nach 14-tägiger Lagerung vollständig von Pilzen besiedelt (Befallsgrad = 4).

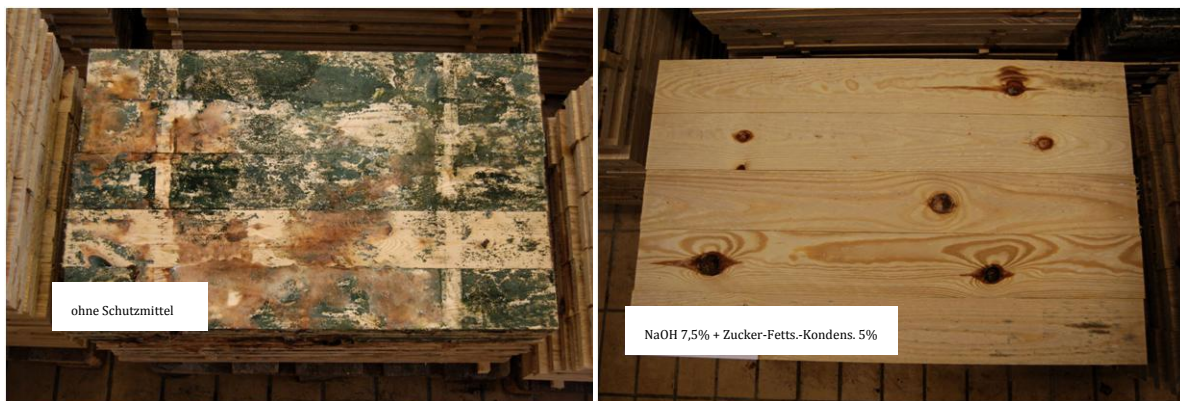


Abbildung 25: Beispielhaftes Befallsbild hitzebehandelter Proben mit und ohne Schutzmittelbehandlung nach dreiwöchiger Innenlagerung unter Folienabdeckung (lockere Stapelweise).

4.4 Extraktstoffe

4.4.1 Freie Zucker

Der Gesamtgehalt an freien Zuckern nicht-hitzebehandelter Kiefersplintproben lag im Mittel bei 0,1 %, wobei die Oberfläche einen geringeren Gehalt aufwies als die Probenmitte (0,06 : 0,14 %) (vgl. Abbildung 26, Seite 86). Dieses Gefälle zwischen innerer und äußerer Lage war generell bei allen Behandlungsarten mit hoch beziehungsweise höchst signifikanter Ausprägung festzustellen. Mengenmäßig stellten die Monosaccharide Glucose und Fructose sowie das Disaccharid Saccharose den größten Anteil freier Zucker innerhalb der Versuchsreihen dar. Das Trisaccharid Raffinose und das Tetrasaccharid Stachyose konnten hingegen nur in geringen Mengen detektiert werden. TERZIEV *et al.* (1997) bestätigen diese Relationen. Hingegen stehen die von TERZIEV und BOUTELJE (1998) erzielten Ergebnisse im Widerspruch: die Autoren detektierten für Raffinose und Stachyose ähnliche Wertenniveaus wie bei Glucose und Fructose. Die Gehalte an Glucose und Fructose entsprachen im Allgemeinen den in der Literatur angegebenen Werten (vgl. THEANDER *et al.* 1993; TERZIEV und BOUTELJE 1998). Abweichungen ergaben sich allerdings in den Gehalten an Saccharose. So konnten THEANDER *et al.* (1993) im Splintholz von *Pinus sylvestris* teilweise nur Spuren von Saccharose nachweisen. Im Gegensatz dazu wird Stachyose von FISCHER und HÖLL (1992) als auch von TERZIEV und BOUTELJE (1998) als der mengenmäßig relevanteste Zucker angegeben. Dies steht im Widerspruch zu den in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnissen, bei denen der Gehalt an Saccharose im Mittel nur geringfügig über dem der Glucose und Fructose lag. Vermutlich kam es infolge der hydrolytischen Spaltung der Saccharose während der Lagerung zu entsprechend geringeren Ausbeuten (vgl. TERZIEV *et al.* 1997). Dieser Zusammenhang soll in den folgenden Ausführungen näher erläutert werden.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

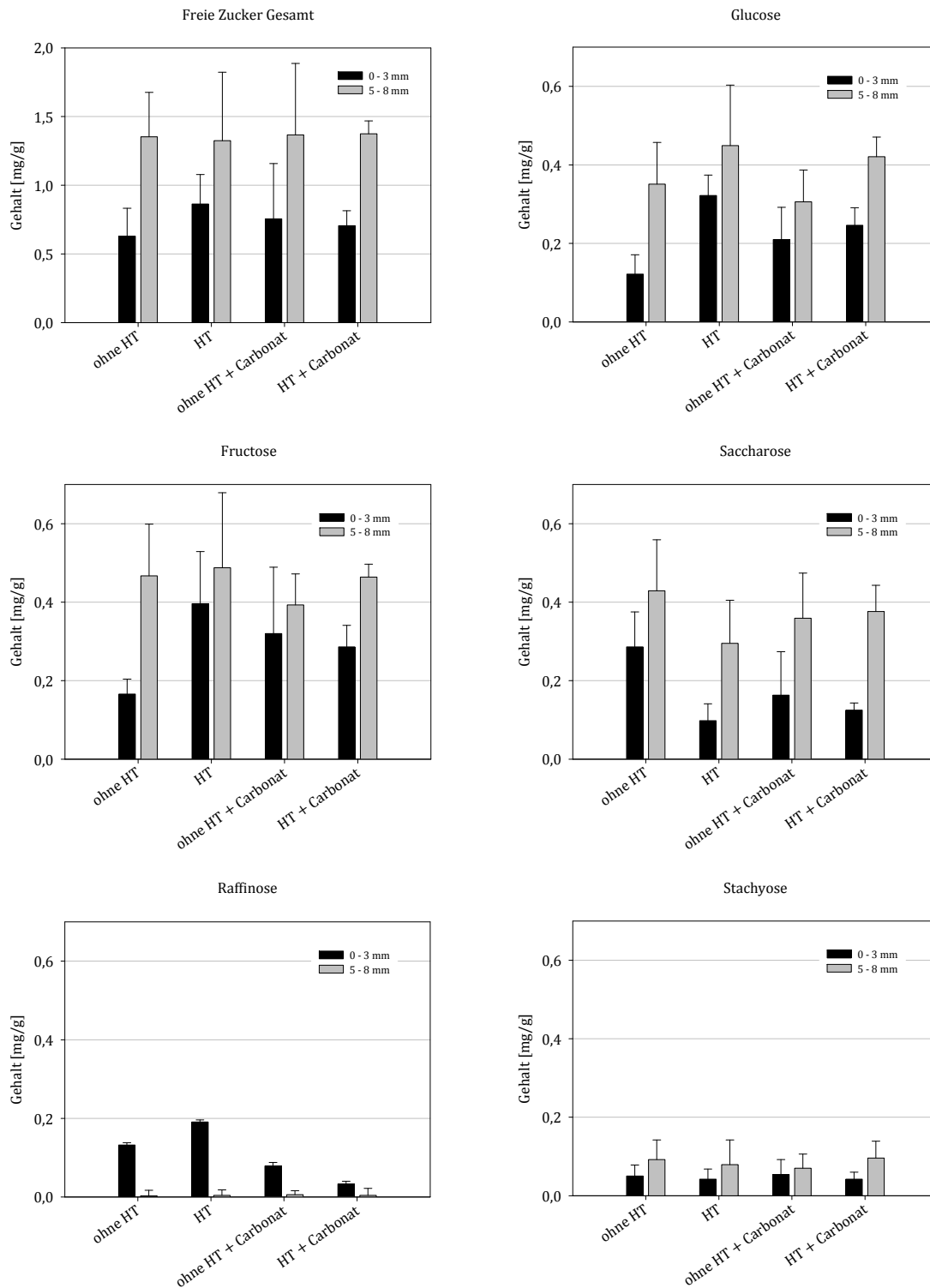


Abbildung 26: Gehalte an freien Zuckern in Abhängigkeit von der Behandlungsart und der Lage innerhalb der Probe (bezogen auf atro Holz; n = 9 Proben/Kollektiv in Doppelbestimmung).

Obwohl der Gehalt an Glucose und Fructose an der Holzoberfläche durch eine Hitzebehandlung höchst signifikant zunahm, so war doch die Zunahme der Gesamtgehalte an der Probenoberfläche lediglich von signifikanter Ausprägung. Es kam gleichzeitig zu einer Reduktion anderer Zuckerarten im Holz. Während es durch die Hitzebehandlung zu einer Verringerung der Gehalte an Saccharose und Stachyose kam, stiegen im Gegenzug die Gehalte an Glucose und Fructose deutlich an, wobei die Zunahme an der Holzoberfläche wesentlich ausgeprägter war als in der Mittelschicht. Eine Anreicherung der genannten Zucker (Fructose und Glucose) an der Oberfläche durch Migration (Wanderung mit dem Kapillarwasser) aus dem Inneren der Proben, wie sie andere Autoren beschreiben (vgl. Kapitel 2.2.1.1, Seite 12) (THEANDER *et al.* 1993; TERZIEV und BOUTELJE 1998; NUSSBAUM 1999; VIITANEN 2002; FAIX 2003b; NUOPPONEN *et al.* 2003), wurde als unwahrscheinlich angesehen, da im inneren Bereich keine signifikante Änderung der Zuckergehalte zu verzeichnen war. Vielmehr schien die Zunahme in einem Abbau anderer Saccharide begründet zu sein. Der leicht saure pH-Werte der Kiefer und die freien Holzsäuren (vgl. Kapitel 4.5.4, Seite 107) sowie die Temperatur während der Hitzebehandlung könnten eine säurekatalysierte hydrolytische Spaltung der Saccharose, der Stachyose aber auch der Stärke im Holz positiv beeinflusst haben (vgl. RUNKEL und WILKE 1951; TERZIEV *et al.* 1997; TJEERDSMA *et al.* 1998). Als Spaltprodukte könnten Glucose und Fructose entstanden sein.

Eine Carbonatbehandlung des Holzes war von unterschiedlicher Auswirkung. In der Regel kam es durch die alkalische Behandlung zu einer Reduktion der löslichen Zucker, welche jedoch ohne jegliche Signifikanz war.

Die Oberflächen nicht-hitzebehandelter Proben wiesen bei Glucose und Fructose sowie der gesamte Probenquerschnitt hitzebehandelter Proben wies bei Saccharose und Stachyose nach einer Carbonatbehandlung eine mehr oder weniger deutliche Zunahme auf. Der kausale Zusammenhang für dieses Verhalten konnte nicht abschließend geklärt werden. Eingehendere Untersuchungen sind diesbezüglich nötig.

Eine Begründung des Pilzbefalls auf Basis des Nahrungsangebotes an freien Zuckern wurde in Anbetracht der ohnehin geringen Gesamtmengen an freien Zuckern an der Oberfläche (0,063 %) als unwahrscheinlich erachtet. Zwar stieg der Gesamtgehalt relativ gesehen um mehr als 35 %, absolut betrachtet betrug die Zunahme allerdings nur 0,02 Prozentpunkte.

4.4.2 Lipophile Inhaltsstoffe

4.4.2.1 Erhebungsmethoden der Ausbeuteermittlung

Sowohl unter Anwendung der GC-Stoffgruppenbestimmung als auch durch die gravimetrische Messung konnten die lipophilen Substanzen der Petroletherfraktion quantitativ erfasst und direkt miteinander verglichen werden. Abbildung 27 zeigt die Gesamtgehalte einer Versuchsreihe mit n = 6 Proben pro Kollektiv und Lage, die jeweils in Doppelbestimmung erfasst wurden.

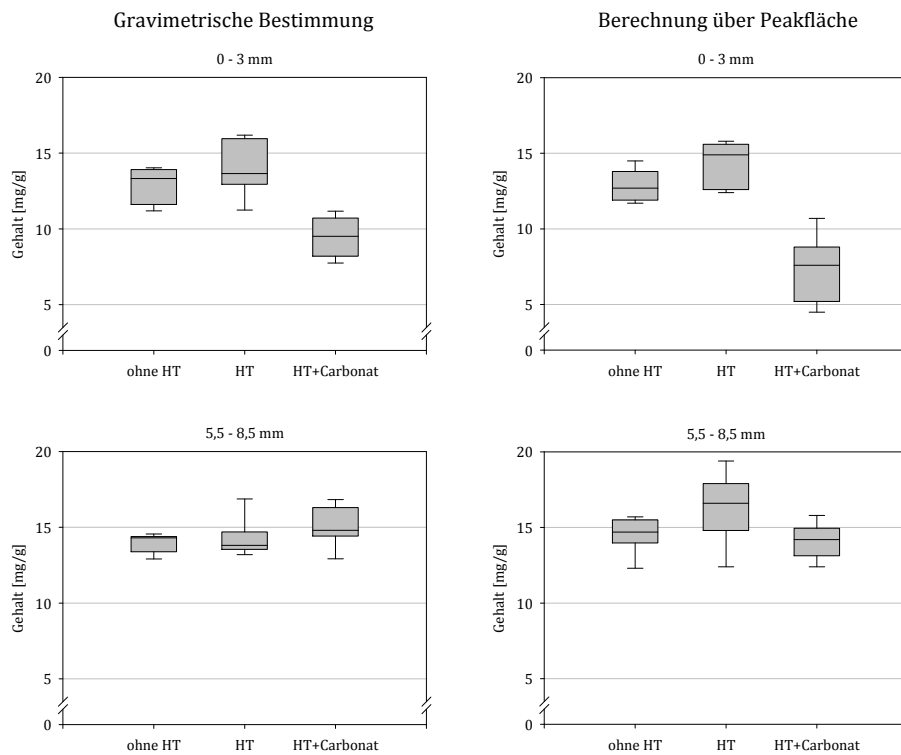


Abbildung 27: Gesamtgehalte lipophiler Inhaltsstoffe der ASE70 °C-Petroletherfraktion in Abhängigkeit von der Behandlungsart, der Lage innerhalb der Probe sowie der Erhebungsmethodik (Proben der Großserie B₂).

Literaturangaben zufolge liegen gravimetrisch bestimmte Extraktstoffgehalte meist über den errechneten Werten einer chromatographischen Analyse (vgl. WINTER 2008). In den durchgeführten Versuchsreihen konnte diese These jedoch nicht bestätigt werden; es konnten in der Regel keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Abbildung 27 verdeutlicht, dass der Gesamtgehalt lipophiler Inhaltsstoffe beider Erhebungsmethoden in weiten Bereichen übereinstimmte. Die Ergebnisse wiesen überwiegend dasselbe Wertenniveau auf, wobei es vereinzelt zu stärkeren Streuungen kam. Teilweise konnte gar keine Differenz zwischen den beiden Bestimmungsmethoden detektiert werden (Kollektiv „ohne HT“, 0 – 3 mm), oder die über die GC-Analyse bestimmten Gehalte lagen marginal über denen der gravimetrischen Bestimmung („ohne HT“, 5,5 – 8,5 mm, sowie „HT“ alle Schichten). Eine Ausnahme bildete der lipophile Anteil carbonatbehandelter Proben, welcher vor allem in der obersten Probenschicht einen deutlich höheren Gehalt bei einer gravimetrischen Bestimmung aufwies und signifikant von dem chromatographisch bestimmten Gehalt abwich. Mutmaßlich wurde die gravimetrische Messung durch die Hygroskopizität des Carbonates verfälscht. Es wurde angenommen, dass es dadurch zu einer Feuchtaufnahme aus der Umgebungsluft bei der offenen Einengung im Raumklima kam, die in der Folge die Ausbeutewerte verfälschten. Im geschlossenen Vialsystem der GC-Analyse war eine derartige hygroskopische Feuchtaufnahme nicht möglich. Zudem wurden die gaschromatographisch bestimmten Extrakte vor ihrer Derivatisierung im Vakuumtrockenofen nachgetrocknet. Dieser Umstand begründet einen geringeren Feuchtegehalt dieser Proben.

Hervorzuheben sind die teilweise hohen Unterschiede der Werte innerhalb der Doppelbestimmung bei allen durchgeführten Versuchsreihen unabhängig von der Bestimmungsmethodik. Während die Unterschiede der gravimetrisch bestimmten Gehalte im Mittel bei 0,7 mg/g lagen (Spannweite 0,1 – 2,2 mg/g), wies die Berechnung auf Basis der gaschromatographischen Analyse Unterschiede von im Mittel 1,8 mg/g auf (Spannweite 0,3 – 3,4 mg/g). Im Falle der gravimetrischen Bestimmungen waren die Unterschiede durch Messungenauigkeiten zu erklären. Durch die offene Lagerung der Extrakttschälchen im Laborraum kann es durchaus zu einer Anreicherung von Partikeln/Fremdkörpern aus der Umgebungsluft gekommen sein, welche in der Folge die Messergebnisse verfälschten. Welche Ursache die teilweise erheblichen Unterschiede innerhalb einer Doppelbestimmung

bei der chromatographischen Berechnung der Gehalte hatte, konnte hingegen nicht abschließend geklärt werden. Bei allen doppelbestimmten Proben, die eine deutliche Differenz aufwiesen, unterschieden sich die Proben in ihren Gehalten an freien Fett- und Harzsäuren. Gemäß WINTER (2008) kann es durch die Festlegung der Basislinie oder durch leichte Ungenauigkeiten bei der Auswertung der Chromatogramme zu einer relativ großen Änderung der Peakflächen und dementsprechend zu deutlichen Abweichungen der Gehalte kommen. Eine erneute Berechnung der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Gehalte auf Basis der gespeicherten Chromatogramme brachte allerdings die gleichen, bereits berechneten Werte hervor, so dass eine fehlerhafte Messung bei der chromatographischen Auswertung ausgeschlossen werden konnte. Infolgedessen wurde angenommen, dass es bereits während der Probenherstellung, der Lagerung oder der GC-Analyse zu einer Veränderung der Extrakte, vor allem im Bereich der freien Fett- und Harzsäuren, gekommen war.

Unter Berücksichtigung der Differenz der Werte einer Doppelbestimmung wiesen die in Abbildung 27 dargestellten gravimetrisch bestimmten und die errechneten Gehalte sehr gute Übereinstimmungen auf.

Eine Beeinflussung der Ausbeutewerte der Kaltextraktion in Abhängigkeit verschiedener Versuchsmethoden (vgl. Tabelle 13, Seite 52) konnte nicht festgestellt werden. Die beiden beschriebenen Methoden der Kaltextraktion lieferten nach gravimetrischer Bestimmung gleiche Werteniveaus der Ausbeute.

4.4.2.2 Vergleich Extraktionsmethoden

Abbildung 28 (Seite 91) verdeutlicht den Einfluss der Extraktionsmethoden auf die Bestimmung des Gesamtgehaltes lipophiler Inhaltsstoffe. Diese Darstellung bezieht sich auf die Untersuchung einer einzelnen Probe in Doppelbestimmung und wird daher nur als deren Mittelwert dargestellt.

Unabhängig von der Bestimmungsmethodik der Extraktionsausbeuten konnten für die Kaltextraktion und die 40 °C-ASE-Extraktion sehr gute Übereinstimmungen gefunden werden. Ein Vergleich der Ausbeutewerte einer ASE-Extraktion bei 40 °C und einer Kaltextraktion zeigte, dass die Menge extrahierter Substanzen quantitativ nahezu gleich

blieb. Marginale Unterschiede gründeten mutmaßlich auf Messungenauigkeiten. Im Verhältnis zu der relativ hohen internen Abweichung bei der Doppelbestimmung einer Probe zeigten die Ergebnisse der verschiedenen Extraktionsmethoden untereinander sehr gute Übereinstimmungen.

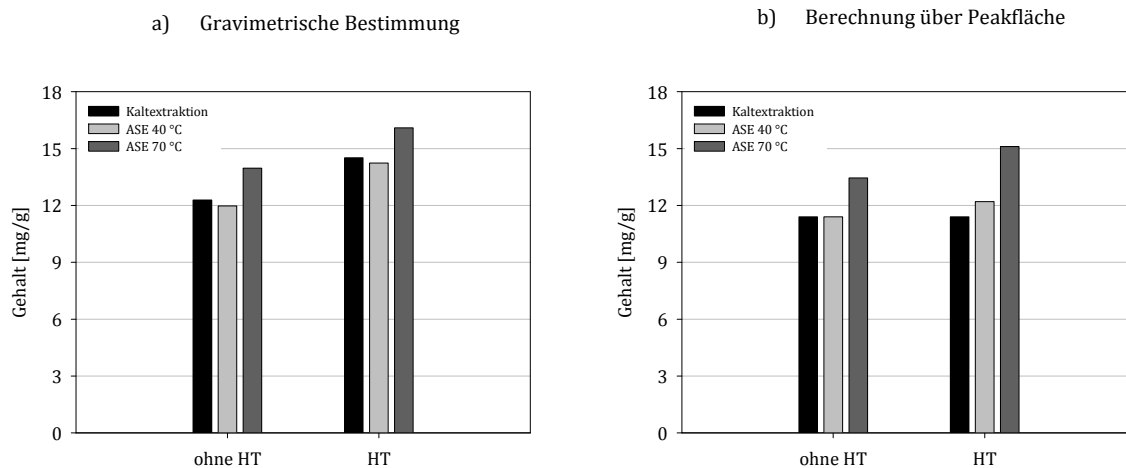


Abbildung 28: Vergleich der gravimetrisch bestimmten und errechneten Ausbeuten einer Probe der Petroletherfraktion in Abhängigkeit verschiedener Extraktionsmethoden (0 - 3 mm, Probe der Großserie B₂).

Eine Erhöhung der ASE-Extraktionstemperatur auf 70 °C hatte eine Steigerung der Ausbeute zur Folge. Bei einer gravimetrischen Bestimmung konnte diese Steigerung mit durchschnittlich 17 % beziffert werden; bei einer Berechnung des Gehaltes über die Peakflächen lag die Steigerung im Bereich von 27 %. Eine von WINTER (2008) gravimetrisch festgestellte Ausbeutesteigerung von 10 - 15 % bei einer Erhöhung der Extraktionstemperatur von 40 auf 60 °C beziehungsweise von 60 auf 80 °C konnte dadurch in jedem Fall bestätigt werden.

Obwohl bekannt ist, dass bei einer Extraktionstemperatur von 90 °C rund 95 % der lipophilen Inhaltstoffe im Holz extrahierbar sind (WILLFÖR *et al.* 2003), wurde von einer weiteren Erhöhung der Extraktionstemperatur abgesehen, um die Extraktstoffe nicht durch zu hohen Temperatureinfluss zu verändern. Eine ASE-Extraktion bei 70 °C stellt für die innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen die effektivste Methodik dar, bei

verhältnismäßig milden Temperaturen eine hohe Ausbeute an lipophilen Extraktstoffen zu erzielen.

Durch die in Abbildung 28 (Seite 91) gezeigten Einzelergebnisse konnte im Gegensatz zur Darstellung der Gesamtergebnisse in Abbildung 27 (Seite 88) festgestellt werden, dass es zu den von WINTER (2008) beschriebenen geringfügig höheren Werten bei einer gravimetrischen Bestimmung im Vergleich mit einer chromatographischen Extraktermittlung kam. Offensichtlich relativiert sich dieses Verhältnis jedoch bei der Darstellung der Gesamtergebnisse durch hohe Abweichungen und Ausreißer einzelner Proben (vgl. Abbildung 28, Seite 91).

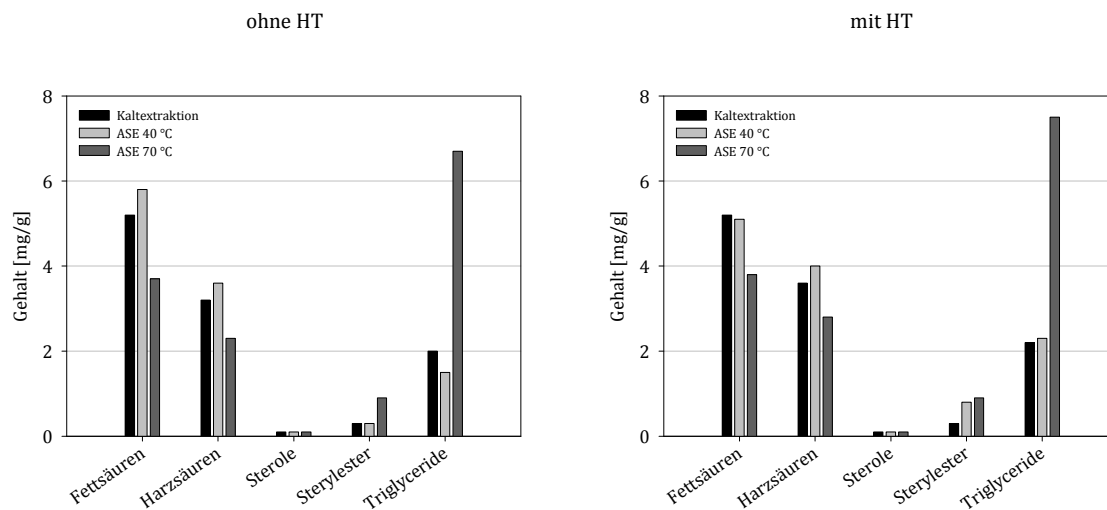


Abbildung 29: Vergleich der Stoffgruppengehalte in Abhängigkeit von der Extraktionsmethode (0 – 3 mm, Großserie B₂).

Durch die GC-Stoffgruppenbestimmung konnte festgestellt werden, dass es im Zuge einer Extraktionstemperaturerhöhung auf 70 °C zu einer Änderung der Extraktzusammensetzung kam. Abbildung 29 zeigt die in Abbildung 28b (Seite 91) dargestellten Gesamtgehalte aufgeschlüsselt in einzelne Stoffgruppengehalte. Daraus ist zu entnehmen, dass bei einer Extraktionstemperatur von 70 °C deutlich mehr Triglyceride extrahiert werden konnten, als

bei entsprechend milderen Extraktionstemperaturen. Die vorherrschenden Parameter Temperatur und Druck einer ASE-Extraktion förderten offensichtlich die Extraktionsfähigkeit der höhermolekularen Bestandteile (Triglyceride) im Holz. Die Extraktionsausbeuten an freien Fett- und Harzsäuren lag hingegen unterhalb der Werte einer 40 °C-ASE-Extraktion beziehungsweise Kaltextraktion. Aus welchen Gründen diese Differenz auftrat, konnte nicht abschließend geklärt werden. Die Zunahme des Triglyceridgehaltes infolge einer Hitzebehandlung soll unter anderem im nachfolgenden Kapitel erläutert werden.

4.4.2.3 Ausbeuteniveaus

ASSARSSON und ÅKERLUND (1966) beziffern den Gehalt des Petroletherextraktes der von ihnen untersuchten Kiefernproben mit 2,29 %. HAFIZOGLU (1983) konnte bei der Untersuchung von *Pinus sylvestris* je nach Herkunft des Holzes Gesamtextraktwerte zwischen 2,3 und 3 % nachweisen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von LANGE *et al.* (1989) veröffentlicht. Die Gesamtausbeute der von ihnen untersuchten Proben variierte zwischen 2,2 und 3,9 %. WEIßMANN *et al.* (1992), ARRABAL und CORTIJO (1994), EKMAN und HOLMBOM (2000) sowie FAIX (2003b) geben ähnliche Werteniveaus wie die bereits genannten Autoren an (2 - 2,5 %).

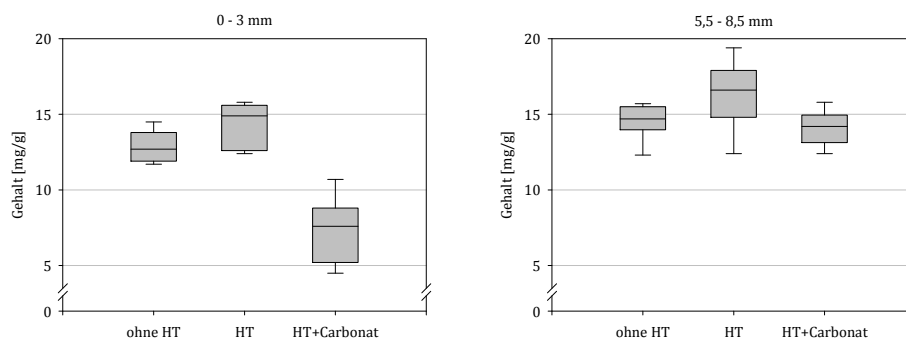


Abbildung 30: Lipophile Ausbeuteniveaus in Abhängigkeit von der Behandlungsart und der Lage innerhalb der Probe (Proben der Großserie B₂, Gehalt rechnerisch ermittelt über Peakfläche).

Verglichen mit den Angaben der entsprechenden Literatur, liegt das Niveau der in Abbildung 30¹¹ (Seite 93) dargestellten Werte deutlich niedriger. Die Gesamtausbeute lipophiler Holzinhaltstoffe bei den nicht-hitzebehandelten Proben der Großserie B₂ lag zwischen 13 und 14 mg/g beziehungsweise 1,3 und 1,4 % absolut (bezogen auf atro Holz).

Wie schon erörtert wurde, handelte es sich bei dem innerhalb der Versuchsserie B₂ verwendeten Holz um Material, welches vor dem Einschnitt bereits längere Zeit als Stammware gelagert wurde. Die dargestellten Werte der genannten Autoren beruhen jedoch ausschließlich auf der Untersuchung saftfrischen Holzes, welches unmittelbar nach dem Einschlag verwendet oder aber bis zu seiner Analyse tiefgefroren gelagert wurde. Der eklatante Unterschied der Messwerte ist daher durch die bereits in Kapitel 2.2.2 (Seite 15) beschriebene Abnahme der lipophilen Inhaltsstoffe während der Lagerung des Holzes zu erklären. Hydrolytische und oxidative Spaltungsreaktionen wurden dabei für die Degradation verantwortlich gemacht (vgl. ASSARSSON *et al.* 1963; 1981; EKMAN 2000; FAIX 2003b; BELITZ *et al.* 2007; NIELSEN *et al.* 2008). Zudem war auch der bei Anlieferung stark ausgeprägte Bläuebefall des Holzes (vgl. Kapitel 3.1.2, Seite 31) mutmaßlich für eine Abnahme des lipophilen Gesamtgehaltes verantwortlich. Nach WANG *et al.* (1995) sind verschiedene bläueverursachende Pilze (*Ophiostoma piceae*, *Ophiostoma ainoae* sowie das kommerzielle Produkt Cartapip, eine Albinovariante von *Ophiostoma piliferum*) in der Lage, den Harzgehalt des Holzes um 67 % senken. Ähnliche Ergebnisse konnten auch ROCHELEAU *et al.* (1999) für die Untersuchung von Pappelholz finden

Diese Annahmen bestätigen die Ergebnisse einer weiteren Versuchsserie (Großserie B₃), bei der das Probenmaterial unmittelbar nach dem Fällen eingeschnitten und untersucht wurde und das Material zudem frei von jeglichem Bläuebefall war. Bei der gravimetrischen Bestimmung des Feststoffgehaltes der Petroetherfraktion dieser Versuchsreihe (Kaltextraktion und 70 °C-ASE-Extraktion) konnten insgesamt erheblich höhere lipophile Extraktgehalte detektiert werden. Bei einer Spannweite der Werte von 1,2 – 3,5 % innerhalb der verschiedenen Proben lag der Gehalt im Mittel bei 2,2 % und entspricht damit den Angaben der publizierten Literatur (siehe oben).

¹¹ Die Abbildung ist der bereits an anderer Stelle dargestellten Abbildung 27 (Seite 88) entlehnt. Da der aufgeführte Text sich unmittelbar auf diese Abbildung bezieht, wurde eine erneute Darstellung als sinnvoll erachtet.

Generell konnte bezüglich der Verteilung über den Holzquerschnitt festgestellt werden, dass es zu einem hoch signifikanten Extraktstoffgefälle von Innen nach Außen kam (vgl. Abbildung 30, Seite 93). Die sauerstoffexponierte Lage der Probenoberfläche, welche die Abbaureaktionen der lipophilen Extraktstoffe begünstigte (vgl. EKMAN 2000; NIELSEN *et al.* 2008), wurde für den höheren Extraktstoffgehalt im Inneren des Materials als verantwortlich erachtet.

Abbildung 30 (Seite 93) belegt, dass es im Zuge der Hitzebehandlung zu einer Zunahme der Gesamtgehalte der lipophilen Extraktstoffe kam. Diese Änderung war jedoch nur an der Probenoberfläche signifikant, wohingegen bei einem Vergleich der Probeninnenlagen kein signifikanter Unterschied ermittelt werden konnte. Die Ausbeutesteigerung variierte innerhalb dieser Versuchsreihe zwischen 0 - 25 % und lag im Mittel bei 13 % (relativer Bezug). Die auf vorherigen Untersuchungen basierte Erkenntnis, dass es zu einer Ausbeutesteigerung lipophiler Extraktstoffe infolge einer Hitzebehandlung von über 50 % kommt (LAMBERTZ 2005), konnte anhand der durchgeführten Versuche nicht untermauert werden. Allerdings sei an dieser Stelle auf die hohe Streuung der untersuchten Proben der vorliegenden Arbeit verwiesen, die in der Summe das Ergebnis stark beeinflusst haben. Erschwerend kommt hinzu, dass es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben um Material handelte, welches ohnehin einen geringeren lipophilen Gesamtgehalt (mit starken Streuungen) aufwies. Obwohl bei der Auswahl der Extraktionsproben auf eine optische Reinheit des Materials geachtet wurde, konnte ein beginnender Pilzbefall doch nicht gänzlich ausgeschlossen werden. In diesem Zusammenhang wurde als mögliche Ursache für die geringen Ausbeutesteigerungen und die starken Schwankungen ein bereits fortgeschrittener Abbau der lipophilen Extraktstoffe angenommen (siehe oben).

Das Extraktstoffgefälle von Innen nach Außen minimierte sich durch eine Hitzebehandlung: es konnten demnach keine signifikanten Unterschiede mehr zwischen dem Extraktstoffgehalt der Oberfläche und der Mittelschicht festgestellt werden.

Eine Carbonatbehandlung des Holzes hatte höchst signifikanten Einfluss auf die Ausbeute lipophiler Inhaltsstoffe aus der Probenoberfläche. Bedingt durch die Eindringtiefe der Lösung (vgl. Kapitel 4.5.1, Seite 101) und dem zeitlich verzögerten pH-Wert-Ausgleich durch Diffusion über den Probenquerschnitt (vgl. Kapitel 4.5.4, Seite 107) blieben die Ausbeuten in tiefer liegenden Holzschichten von einer Carbonatbehandlung nahezu unbeeinflusst. Im

Mittel nahm die Extraktstoffausbeute hitzebehandelter Proben nach einer Carbonatbehandlung um 48,2 % ab. Gleichwertige Niveauabsenkungen konnten für eine Carbonatbehandlung nicht-hitzebehandelten Holzes ermittelt werden. In Kapitel 2.2.2 (Seite 14) wurde bereits auf die Verseifung der Triglyceride während des alkalischen Aufschlusses verwiesen (vgl. FAIX 2003b). Auch BELITZ *et al.* (2007) postulieren, dass es unter Einwirkung von Alkali zu einer Spaltung (Verseifung) der Fette kommt.

Insgesamt betrachtet konnte bezüglich der lipophilen Gesamtextraktmengen der Versuchsserie B₂ zusammenfassend folgendes Verhältnis ermittelt werden:

ohne HT : nur HT : HT mit Carbonat = 1 : 1,1 : 0,5.

Die Darstellung der Ergebnisse der Stoffgruppenzusammensetzung der Gesamtextrakte erlaubte eine eingehendere Analyse. Abbildung 31 (Seite 97) schlüsselt die Gehalte der vier wichtigsten Stoffgruppen der Petroletherfraktion in Abhängigkeit von der Behandlungsart auf. Auf eine Abbildung der Sterole wurde verzichtet, da diese quantitativ nur in äußerst geringen Mengen (0,14 mg/g) extrahierbar und folglich von untergeordneter Bedeutung waren. Zudem zeigte sich in dieser Stoffgruppe keine signifikante Änderung durch eine Hitzebehandlung oder eine Behandlung mit Carbonat.

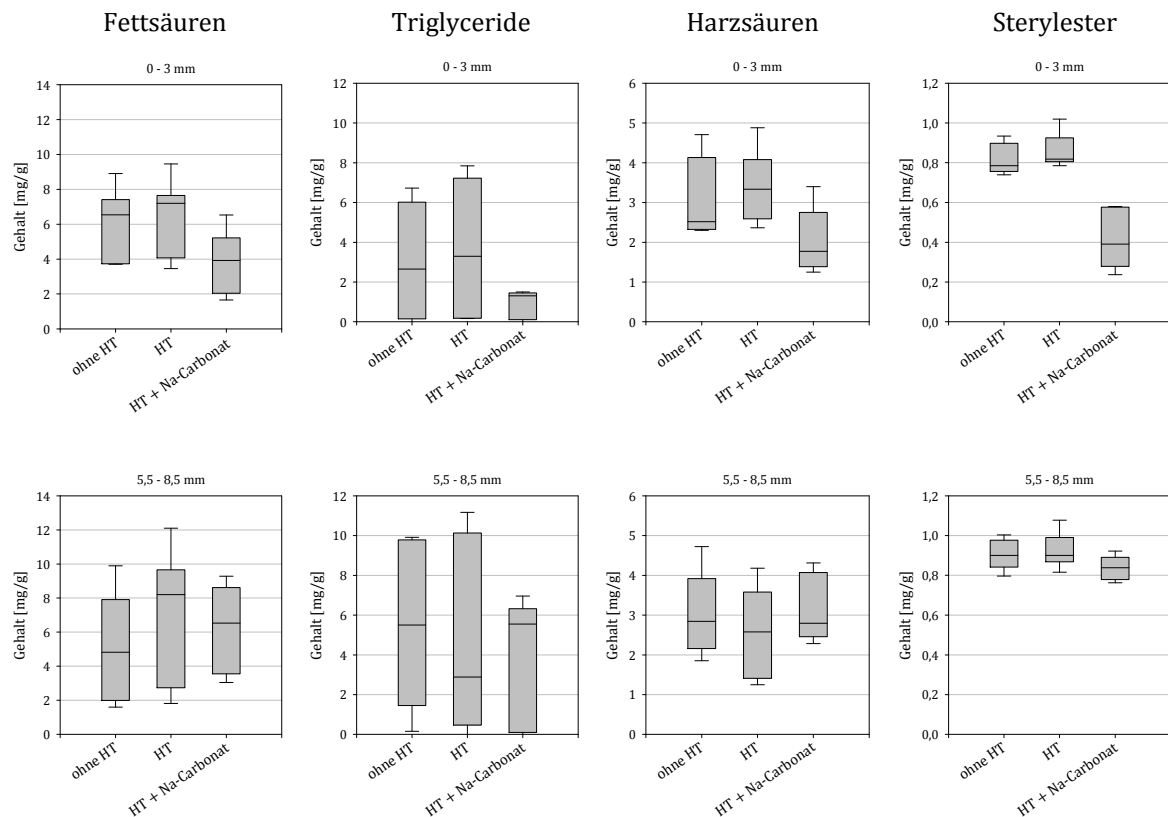


Abbildung 31: Gehalte lipophiler Stoffgruppen in Abhängigkeit von der Behandlungsart (Proben der Großserie B₂, Darstellungen unterschiedlich skaliert).

Diverse Autoren geben die Triglyceride als die mengenmäßig größte Stoffgruppe im frischen Holz an. ASSARSSON und ÅKERLUND (1966) beziffern den Anteil der Triglyceride mit 38 % des Gesamtextraktes. Freie Fettsäuren konnten von den beiden Autoren hingegen nur in geringen Mengen detektiert werden (7,5 %). Auch bei LANGE *et al.* (1989) stellten die Triglyceride den größten Anteil des Gesamtextraktes dar, freie Fettsäuren wurden teilweise nur in Spuren nachgewiesen. SARANPÄÄ und PIISPANEN (1994) konnten bei der Analyse der einzelnen Stoffgruppen von *Pinus sylvestris* einen Triglyceridgehalt von 16,6 - 35,6 mg/g feststellen, den Gehalt an Sterylester beziffern sie mit 0,46 - 1,41 mg/g, den der Sterole mit 0,7 mg/g. Zu sehr ähnliche Ergebnissen bezüglich des Triglyceridgehaltes kommen je nach Lage der Probe im Stamm auch PIISPANEN und SARANPÄÄ (2002); den Gehalt freier Fettsäuren

geben die Autoren mit 0,7 mg/g an. FISCHER und HÖLL (1992) extrahierten 18 mg/g Triglyceride aus Kiefernholz, der Gehalt an freien Fettsäuren war bei den Autoren von untergeordneter Bedeutung. Bereits in Kapitel 2.2.2 (Seite 15) wurde über die Verteilung der Harzkomponenten referiert und die Dominanz der Triglyceride im frischen Holz beschrieben. Die Fettsäuren liegen im Splint meist in veresterter Form vor, wobei die Triglyceride sowie die Sterylester als quantitativ größte Fraktion überwiegen und freie Fettsäuren gar nicht oder nur in Spuren vorkommen (EKMAN 1979; SJÖSTRÖM 1981; FENGEL und WEGENER 1989; EKMAN und HOLMBOM 2000; WILLFÖR *et al.* 2003). Wie bereits beschrieben, beruhen die Ergebnisse aller oben genannten Autoren auf der Analyse saftfrischer Ware. Es ist daher ersichtlich, dass in diesen Studien nur geringe Ausbeuten an freien Fettsäuren und dem gegenüber die Triglyceride als Hauptbestandteil einer Petroletherfraktion detektiert wurde.

Wie Abbildung 31 (Seite 97) zu entnehmen ist, wichen die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Stoffgruppengerhalte deutlich von den in der Literatur genannten Angaben ab. Gegensätzlich konnte festgestellt werden, dass der Gehalt der freien Fettsäuren mengenmäßig über dem Gehalt der Triglyceride lag. Für nicht-hitzebehandelte Proben konnten für die freien Fettsäuren an der Probenoberfläche Ausbeuten im Bereich von durchschnittlich 6,2 mg/g detektiert werden, wohingegen die Ausbeute an Triglyceriden im Mittel bei 2,6 mg/g lag.

Es ist bekannt, dass die Triglyceride mit fortschreitender Lagerung zu freien Fettsäuren hydrolysiert werden, welche dann im weiteren Verlauf biologischen und chemischen Abbaureaktionen unterworfen sind (ASSARSSON *et al.* 1963; ASSARSSON und ÅKERLUND 1967; SVEDBERG *et al.* 2004). Nach EKMAN (2000) hängt die Hydrolyserate der Triglyceride dabei im Wesentlichen von der Temperatur ab. FAIX (2003b) beschreibt zusätzlich die enzymatische Spaltung der Esterbindungen der Triglyceride durch diverse Bläuepilze. Da es sich bei dem für die Fettanalytik verwendeten Probenmaterial der vorliegenden Arbeit um sommergelagertes Holz handelte, welches zusätzlich noch starken Bläuebefall aufwies, waren der geringe Gehalt an Triglyceriden und der hohe Fettsäuregehalt eindeutig zu erklären. Auch der allgemein geringe Gesamtgehalt lipophiler Inhaltsstoffe konnte durch diesen Umstand weiter verifiziert werden: nach der hydrolytischen Spaltung der Esterverbindungen der Triglyceride kann eine autoxidative Spaltung der freien Fettsäuren

erfolgen, die neben anderen Faktoren auch vom Sauerstoffgehalt, der Temperatur und dem Wassergehalt abhängig ist. Durch diesen Vorgang entstehen aus nicht-flüchtigen Verbindungen flüchtige Fraktionen (VOCs), die überwiegend Aldehyde und Ketone enthalten (SVEDBERG *et al.* 2004; BELITZ *et al.* 2007; MAKOWSKI 2007). Ebenso wie die Fettsäuren sind auch die Harzsäuren oxidativen Abbaureaktionen unterworfen. Es ist daher unmittelbar ersichtlich, dass in der Folge der Gesamtgehalt der extrahierbaren lipophiler Inhaltsstoffe (freie und veresterte Fettsäuren) deutlich abnimmt. Dies steht im Einklang mit den ermittelten Gesamtausbeuten der Petroletherfraktion dieser Arbeit.

Auch die im Holz enthaltenen Sterylester unterliegen hydrolytischen Abbaureaktionen. Nach EKMAN (2000) verläuft dieser Abbau im Vergleich zu dem Abbau der Triglyceride jedoch wesentlich verlangsamt. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Gehalte der Sterylesterfraktion entsprachen demzufolge in ihrem Wertenniveau dem in der Literatur angegebenen Ausbeutebereich für saftfrisches Holz (vgl. SARANPÄÄ und PIISPANEN 1994).

Wie Abbildung 31 (Seite 97) zu entnehmen ist, konnten im Probeninneren, verglichen mit der Probenoberfläche, deutlich höhere Gehalte an Triglyceriden erzielt werden und entsprechend niedrigere Ausbeuten an freien Fettsäuren. Durch die luft- und temperaturexponierte Lage der Probenaussenseiten kam es an diesen Stellen zu einem vermehrten hydrolytischen und oxidativen Abbau der lipophilen Extraktstoffe (siehe oben). Für die Stoffgruppen der Sterylester und Harzsäuren konnte aufgrund der beschriebenen verzögerten Abbaureaktionen kein derartiges Ausbeutegefälle detektiert werden.

Eine Hitzebehandlung des Holzes führte, wie schon beschrieben, zu einer geringfügigen Zunahme an lipophilen Extraktstoffen. Vor allem für die Stoffgruppe der Fettsäuren, der Triglyceride und der Sterylester konnte eine entsprechende Erhöhung an der Probenoberfläche ermittelt werden. Ein Anstieg der Triglyceride und der Sterylester stand jedoch nicht im Einklang mit den bereits dargelegten Abbaureaktionen, denen diese beiden Stoffgruppen vor allem an der Oberfläche unter thermischem Einfluss unterworfen sind (vgl. EKMAN 2000). Es konnte jedoch festgestellt werden, dass es parallel zu dieser Zunahme an der Oberfläche zu einer Abnahme des Triglyceridgehaltes (Median) im Probeninneren kam. Es wurde vermutet, dass es im Zuge der Hitzebehandlung zu einer Art Migration dieser Stoffgruppe an die Holzoberfläche kam. Die geringfügige Zunahme an freien Fettsäuren sowohl an der Probenoberfläche als auch im Inneren wurde auf die bereits beschriebene

hydrolytische Spaltung eines Teils der Triglyceride zurückgeführt. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf verwiesen, dass die insgesamt nur geringfügige Änderung mutmaßlich auf dem bereits durch Lagerung ohnehin reduzierten Gesamtgehalt an lipophilen Inhaltstoffen beziehungsweise Triglyceriden basierte. Es ist anzunehmen, dass es bei frischerem Holz, mit einem entsprechend hohen Anteil an Triglyceriden, zu einer wesentlich deutlicheren Änderung kommen würde (Abnahme der Triglyceride und Zunahme der freien Fettsäuren). Die insgesamt große Streuung der Werte deutete zum einen auf die natürliche Variabilität beziehungsweise Heterogenität der Proben hin, zum anderen wurden unterschiedliche Lagerzeiträume der Proben vor ihrer Bereitstellung angenommen, die in der Folge zu verschiedenen Gesamtgehalten beziehungsweise Stoffgruppengehalten führten.

Durch eine Carbonatbehandlung konnte – wie erwartet – die Ausbeute aller in Abbildung 31 (Seite 97) dargestellten Stoffgruppen deutlich reduziert werden. Nach EKMAN und HOLMBOM (2000) können die Triglyceride im Holz im alkalischen Aufschluss sehr leicht hydrolysiert (verseift) werden. BACK (2000) gibt an, dass es während des alkalischen Aufschlusses (NaOH) zu diversen Reaktionen des Harzes kommt. Die freien Fett- und Harzsäuren werden zu Natriumseifen, Triglyceride zu Natriumseifen und Glycerin, Sterylester zu Natriumseifen und Sterolen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dabei mit der Reihenfolge der Aufzählung ab. Aus bereits erwähnten Gründen (Eindringtiefe der Carbonatlösung) konnte im Probeninneren keine derart eindeutige Reduktion festgestellt werden.

4.5 Einfluss alkalischer Substanzen

Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich – sofern nicht anders angegeben - auf eine Behandlung des Holzes mit 7,5 % -iger Natriumcarbonatlösung. Da sich erst gegen Ende der Versuchsserien Natriumhydroxid als fungistatisch effektivste Substanz erwies, musste aus Zeitgründen auf eine Verwendung in den bereits abgeschlossenen chemisch-technologischen Untersuchungen verzichtet werden. Es wird dennoch angenommen, dass der Einfluss des Natriumhydroxids auf das Holz vergleichbar dem des Natriumcarbonates ist, obwohl sich der pH-Wert beider Substanzen geringfügig unterscheidet.

4.5.1 Tauchverhalten

Unabhängig von der Versuchssubstanz betrug die Eindringtiefe der Lösungen in radialer und tangentialer Richtung zwischen 1 und 2 mm, in axialer Richtung zwischen 10 und 20 mm. Weder eine einzelne oder paketweise Tauchbehandlung, noch eine vorherige Hitzebehandlung wirkten sich auf die Eindringtiefe der Lösungen aus.

Die Gesamtaufnahmemenge an Tauchlösung variierte stark in Abhängigkeit von der Anzahl der getauchten Proben. So lag der Verbrauch an Versuchslösung innerhalb der Großversuchsserie bei brettweiser Behandlung bei durchschnittlich 342,71 ml/m², bei einer paketweisen Behandlung bei 441,23 ml/m². Hingegen konnte in Kleinversuchsserien mit geringerer Probenanzahl ein durchschnittlicher Verbrauch von 243,5 ml/m² bei einer brettweisen Behandlung gemessen werden. Die unterschiedlichen Aufnahmemengen begründeten sich in den Mengen an überschüssiger Flüssigkeit auf der Probenoberfläche nach dem Tauchvorgang. Neben der tatsächlich aufgenommenen Flüssigkeitsmenge konnte der überwiegende Teil der auf der Probenoberfläche befindlichen Flüssigkeit nicht gänzlich durch Abtropfen über dem Tauchbecken in den Tauchkreislauf zurückgeführt werden. Der verbleibende Anteil tropfte entweder nach erfolgter Stapelung ab, oder er verdunstet an der Oberfläche während der Lagerung. Je mehr Proben getaucht wurden, je größer waren die Verluste an nicht aufgenommener Flüssigkeit. Vor allem eine paketweise Behandlung hielt entsprechend große Mengen an überschüssiger Flüssigkeit innerhalb des Bündels zurück. Aus den genannten Gründen schien die Messung der volumetrischen Veränderung der Tauchflüssigkeit als ergebnisverfälschend und ungeeignet für die Bestimmung der

tatsächlichen Lösungsmittelaufnahme. Im Gegensatz zu einer Messung der Volumenverluste der Versuchslösungen nach einer Tauchbehandlung konnte durch Wägung der Holzproben vor und nach der Tauchbehandlung eine genauere und vor allem konstantere Aufnahmemenge an Tauchflüssigkeit ermittelt werden. Diese lag bei einer brettweisen Tauchbehandlung im Durchschnitt bei 191 ml/m^2 , wobei es auch bei diesem Ermittlungsverfahren zu einer relativ hohen Schwankungsbreite der Werte kam. Die unterschiedlichen Feuchtegehalte sowie die Beschaffenheit der Probenoberfläche korrelierten eng mit der Aufnahmemenge an Tauchflüssigkeit. Je höher der Feuchtegehalt der Proben, desto geringer die Menge an aufgenommener Flüssigkeit. Ein hoher Astanteil sowie eine wenig raue Probenoberfläche senkten das Aufnahmevermögen der Proben deutlich. Die durch Wägung der einzelnen Proben bestimmte durchschnittliche Aufnahmemenge des Materials entsprach den in der Literatur genannten Werten. Nach GRÜNDLINGER *et al.* (1998) beträgt die Aufnahmemenge an Tauchflüssigkeit bei Kiefer mit einer Feuchte über Fasersättigung je nach verwendeter Tauchlösung zwischen 130 und 210 ml/m^2 .

Bei der ermittelten durchschnittlichen Aufnahmemenge an Tauchflüssigkeit von 191 ml/m^2 und einer Lösungskonzentration von $7,5 \%$ ergab sich rechnerisch gemäß Formel 5 (Seite 40) eine durchschnittliche Einbringmenge an Schutzmittel von $14,3 \text{ g/m}^2$.

Eine Ermittlung der tatsächlich aufgenommenen Lösungsmenge bei paketweiser Behandlung war durch die dargestellte Methode der Einzelwägung nicht möglich.

4.5.2 Sorptionsverhalten

Angaben in der Literatur (CLAUSNITZER 1989), welchen zufolge mit Natriumcarbonat behandeltes Holz gegenüber unbehandeltem Holz eine um 2 % erhöhte Holzfeuchte besitzt, konnten durch entsprechende Versuche nicht bestätigt werden. Unklar ist in diesem Zusammenhang allerdings, welche Einbringmenge an Natriumcarbonat der genannte Autor seiner Aussage zu Grunde legte.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde das Feuchtaufnahmevermögen der Proben durch die Hygroskopizität des Carbonates nur marginal beeinflusst.

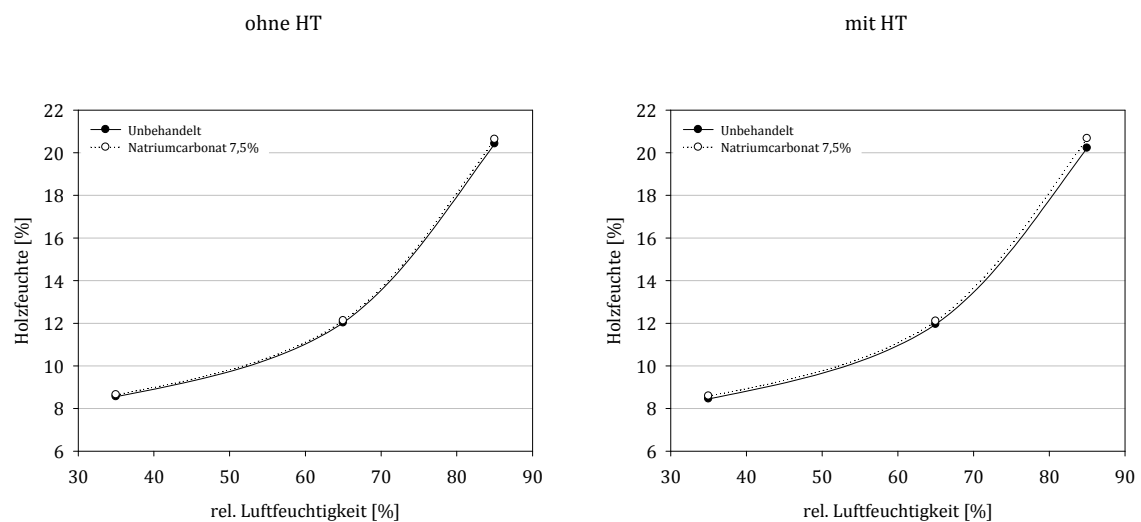


Abbildung 32: Sorptionskurve von mit Natriumcarbonat behandeltem und unbehandeltem Kiefernplintholz bei 20°C (n = 7 Proben/Kollektiv).

Bei einer durchschnittlichen Einbringmenge an Natriumcarbonat von 14,3 g/m² konnte sowohl bei hitzebehandelten als auch nicht bei hitzebehandelten Proben eine höchst signifikante Erhöhung der Holzfeuchte von durchschnittlich 0,1 % detektiert werden. Im Bereich von 85 % r. F. kam es zu einer minimal größeren Erhöhung (0,2 ohne HT, 0,4 % mit HT).

Durch eine Hitzebehandlung wurde das Feuchtaufnahmevermögen des Holzes geringfügig gesenkt: im Mittel sank die Holzfeuchte im Bereich der Physiosorption (r. F. = 35 beziehungsweise 65 %) um 0,06 % ab; im Bereich der Kapillarkondensation (r. F. = 85 %) um 0,2 %. Diese Absenkungen waren in sämtlichen Sorptionsbereichen hoch signifikant.

Auch POPPER *et al.* (2005) konnten für wärmebehandelte (100 °C) Proben von *Pinus radiata* im Bereich der Physiosorption nur einen unwesentlichen Unterschied im Sorptionsvermögen feststellen, wohingegen im Bereich der Kapillarkondensation eine etwas erhöhte Herabsetzung (~ 0,2 % bei Fasersättigung) zu beobachten war. Dieses Absenken führen POPPER *et al.* (2005) auf eine Veränderung des polymolekular gebundenen Wassers zurück. NAGRODSSKI zitiert in ENGER (1937) beschreibt eine um 2 % geringere Gleichgewichtsfeuchte bei Holz, welches bei 70 – 90 °C getrocknet wurde gegenüber natürlich getrocknetem Material. Folglich reichen daher die bei einer phytosanitären Behandlung herrschenden Temperaturen (auch ohne eine vollständige Trocknung) aus, um eine geringfügige Verringerung der Gleichgewichtsfeuchte zu erwirken.

4.5.3 Auswaschung

Durch die Messung des pH-Wertes des Abtropfwassers von mit Natriumcarbonat behandeltem Holz konnte festgestellt werden, dass vor allem die Carbonatbehandlung nicht-hitzebehandelter Proben beziehungsweise eine Tauchbehandlung nach einer Hitzebehandlung anfänglich zu einer erhöhten Basizität des Abtropfwassers führten (~ pH 9 bei Sprühbeanspruchung nach einem Tag). Innerhalb der folgenden sechs Tage der Lagerung kam es zu einer kontinuierlichen Abnahme des pH-Wertes des Auswaschwassers bis auf einen Wert von pH 7,9, anschließend stagnierte der Verlauf. Das Auswaschwasser derjenigen Proben, welche bereits vor einer Hitzebehandlung mit Natriumcarbonat behandelt wurden, wies einen um 0,8 Einheiten geminderten pH-Wert auf. Es war zu vermuten, dass es bereits während der Hitzebehandlung zu einer Diffusion des Carbonates in tiefer gelegene Holzschichten kam, so dass die Carbonatkonzentration an der Probenoberfläche deutlich abnahm. Der pH-Wert des Abtropfwassers blieb weitestgehend konstant im Bereich von pH 7,9.

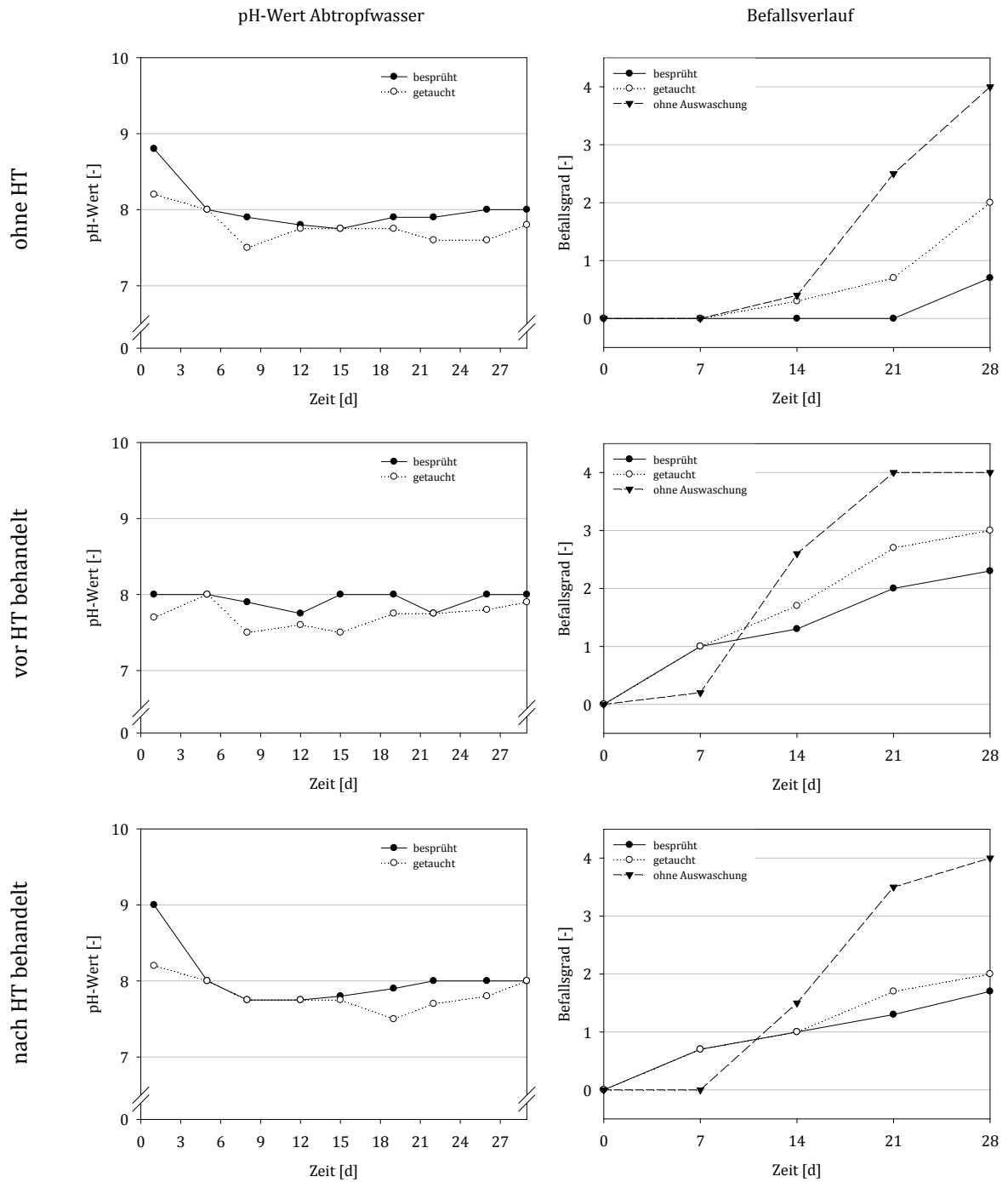


Abbildung 33: Änderung des pH-Wertes des Abtropfwassers sowie Befallsverlauf natriumcarbonatbehandelter und auswaschbeanspruchter Proben.

Die pH-Werte der Auswaschwässer getauchter Proben lagen im Allgemeinen 0,2 – 0,6 Einheiten unter den entsprechenden Werten von besprühten Proben. Es wurde angenommen, dass es bereits während des Tauchens zu einem Herauslösen des Schutzmittels kam. Das nach dem Tauchen gemessene Abtropfwasser enthielt demzufolge weniger Carbonat als das Abtropfwasser besprühter Proben, welches unmittelbar und ohne eine vorherige Auswaschung (durch Tauchen) gemessen werden konnte

Schwankungsbreiten bei der pH-Messung ergaben sich insbesondere durch Ableseungenauigkeiten der Werteskala der Universalindikatorlösung. Zudem erwies sich eine Abstufung des Messbereiches in 0,5 Intervall-Einheiten als zu ungenau um die exakte Veränderung des pH-Wertes zu bestimmen. Es empfiehlt sich daher für zukünftige Untersuchungen eine pH-Messung mittels pH-Meter.

Der Befallsverlauf auswaschbeanspruchter Proben korrelierte eng mit dem pH-Wert des Auswaschwassers. Mit abnehmendem pH-Wert der Abtropflösung stieg die Befallsintensität der ausgewaschenen Proben in der Regel an. Dieser Umstand verdeutlichte erneut, dass eine abnehmende Konzentration an Carbonat und der dadurch verursachte sinkende pH-Wert der Probenoberfläche die fungistatische Wirkung sukzessive abklingen ließ.

Innerhalb der hitzebehandelten Kollektive erfolgte ein Befall auswaschbeanspruchten Proben im Vergleich zu nicht ausgewaschenen Proben zu Beginn der Lagerung in wesentlich kürzerer Zeit. Im weiteren Verlauf der Lagerung und einem stagnierenden pH-Wert des Auswaschwassers verzögerte sich jedoch ein Fortschreiten des Befalls auswaschbeanspruchter Proben. Offensichtlich führte die permanente Auswaschbeanspruchung zu einer extrem hohen Feuchte auf den Probenoberflächen während der Lagerung. Wie bereits in Kapitel 4.3.4. (Seite 78) dargestellt, wirkt sich eine zu nasse Oberfläche nachteilig auf die Entwicklung des Pilzmetabolismus aus und kann zu einer Hemmung führen oder zumindest eine Verzögerung des Befalls bewirken.

Die durchgeführten Untersuchungen bestätigen die ursprüngliche Annahme, dass es zu keiner Fixierung des Carbonates im Holz kommt. In Anlehnung an ILLNER und PEEK (1996) empfiehlt es sich daher, behandeltes Holz unmittelbar nach dem Tränkvorgang vor direkter Beregnung zu schützen (zum Beispiel Dachunterstand), um so eine Auswaschung des Behandlungsmittels von der Holzoberfläche zu vermeiden.

4.5.4 pH-Wert

Der pH-Wert der Kiefer ist allgemein im leicht sauren Milieu angesiedelt, wobei GROSSER und TEETZ (1998) sowie WAGENFÜHR (2007) Wertebereiche von 4,3 - 5,1 beschreiben; ROFFAEL *et al.* (1992) konnten hingegen auch Werte oberhalb von pH = 5,9 detektieren. Schwankungen ergeben sich insbesondere durch unterschiedliche Standortfaktoren sowie die natürliche Variabilität einzelner Stämme bedingt durch Alter, Höhe, Einschlagzeit, Feuchte (vgl. SANDERMANN und ROTHKAMM 1959; ROFFAEL 1989). Nach SANDERMANN *et al.* (1970) und ROFFAEL (1989) wird die Acidität des Holzes jedoch maßgeblich durch das Vorhandensein freier und gebundener Säuren beeinflusst.

Einfluss Hitzebehandlung

Das aus einer Großserie stammende Material zur Messung der pH-Wert-Änderung in Abhängigkeit von der horizontalen Lage innerhalb der Probe wies im Mittel einen Ausgangswert von pH 5,99 in den ersten 0 - 3 mm auf und in den darauffolgenden 3 - 6 mm einen Wert von pH 6,07. Als Grund für den hoch signifikant gesteigerten Wert in tieferliegenden Schichten wurde zum einen die etwas höhere Holzfeuchte im Probeninneren angenommen (vgl. Kapitel 4.1.2, Seite 71). Durch einen erhöhten Wasseranteil (pH 7) könnte eine Verschiebung in den neutraleren Bereich stattgefunden haben; im Gegenzug könnte sich der pH-Wert bei Wasserentzug in etwas saurere Bereiche verschieben. Auch eine Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft, wie sie SANDERMANN und ROTHKAMM (1959) beschreiben, könnte ebenfalls zu einem Absinken des pH-Wertes geführt haben.

Eine Hitzebehandlung des Holzes führte in allen Schichten zu einer höchst signifikanten Veränderung, wobei ein Absinken der pH-Werte um jeweils 0,4 Einheiten zu detektieren war. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 (Seite 15) beschrieben, kann es in Abhängigkeit von der Temperatur zu einer deutlichen Zunahme an freien Fettsäuren kommen (vgl. EKMAN 2000; NIELSEN *et al.* 2008). PACKMAN (1960), ROFFAEL (1989) sowie CHOON und ROFFAEL (1990) konnten beweisen, dass bei der Lagerung von Holz in hoher relativer Luftfeuchtigkeit bereits bei Temperaturen von unter 50 °C erhebliche Mengen an flüchtigen Säuren freigesetzt werden. Der Grad der Säurebildung durch hydrolytische Spaltung nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu (vgl. KOLLMANN und FENGEL 1965; TJEERDSMA und MILITZ

2005). Demzufolge boten auch die während der phytosanitären Behandlung vorherrschenden Klimaparameter optimale Voraussetzungen, um eine Zunahme an freien Fett- und auch Harzsäuren sowie Ameisen- und Essigsäure zu forcieren und den pH-Wert des Holzes infolgedessen zu senken.

Abgesehen von leichten Schwankungen und Ausreißerwerten, welche auf Messungenauigkeiten zurückzuführen waren, blieb der pH-Wert im Verlauf einer vierwöchigen Lagerung bei beiden unbehandelten Kollektiven (mit und ohne HT) auf einem relativ konstanten Niveau und wies keine signifikante Veränderung auf.

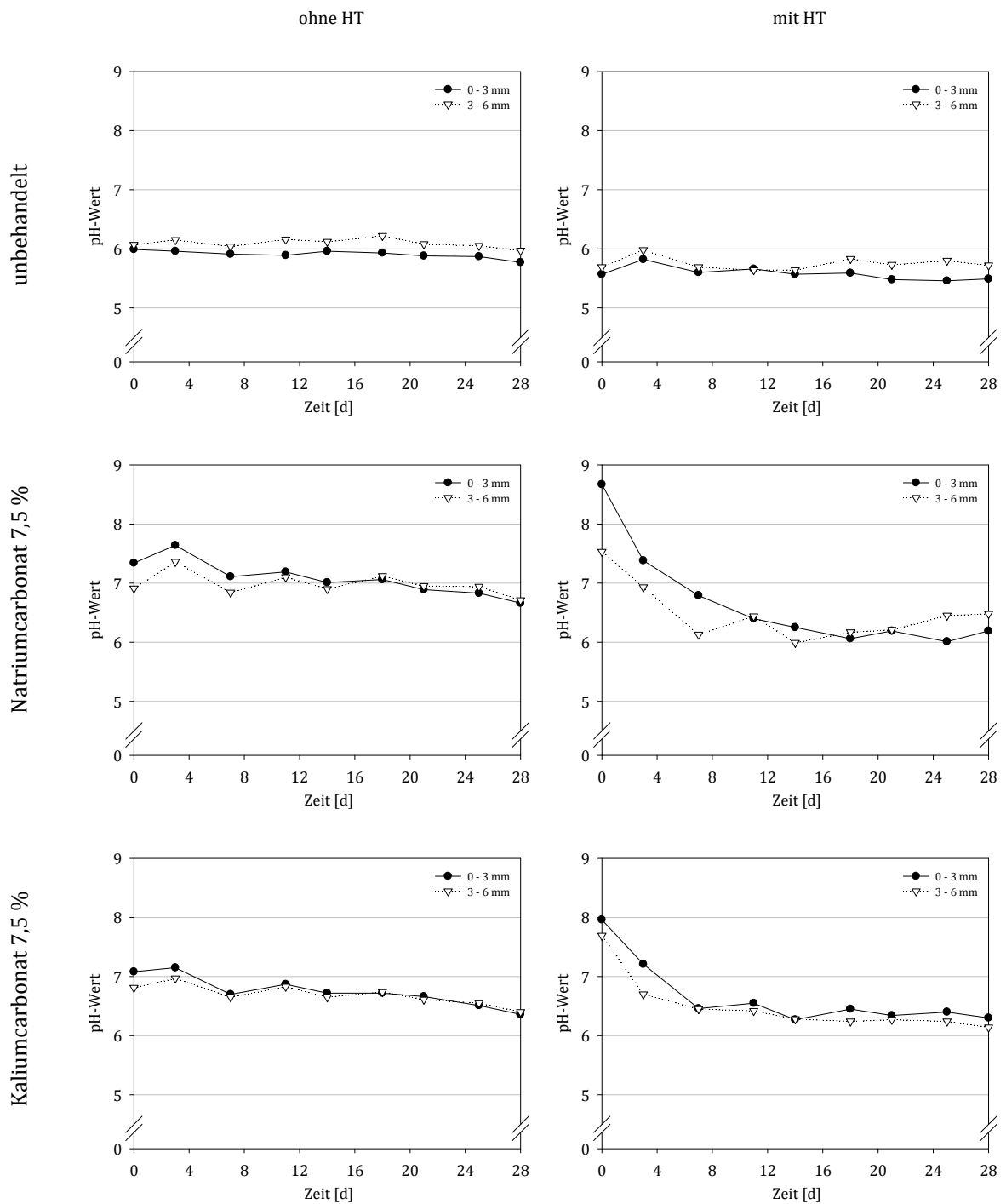


Abbildung 34: Änderung des pH-Wertes bei Proben einer Großserie über einen Versuchszeitraum von vier Wochen.

Einfluss Carbonatbehandlung

Eine Behandlung des Holzes mit 7,5 % -iger Natrium- beziehungsweise Kaliumcarbonatlösung führte natürlicherweise allgemein zu einer Erhöhung des pH-Wertes, wobei eine Natriumcarbonatbehandlung grundsätzlich von stärkerem Einfluss war als eine Behandlung mit Kaliumcarbonat. Die Erhöhung konnte als statistisch höchst signifikant ermittelt werden.

Bei nicht-hitzebehandelten Proben lag die Erhöhung 0,5 h nach dem Tauchen an der Oberfläche zwischen 1,1 (K_2CO_3) beziehungsweise 1,4 Einheiten (Na_2CO_3). Im Laufe der Lagerung nahm der pH-Wert getauchter Proben kontinuierlich ab. Nach einer vierwöchigen Lagerdauer konnte ein pH-Wert an der Oberfläche der Proben von 6,3 (K_2CO_3) beziehungsweise 6,6 (Na_2CO_3) gemessen werden. Die pH-Werte der Oberfläche lagen somit bei Versuchsende über 0,3 beziehungsweise 0,6 Einheiten über dem Wert des unbehandelten Holzes. Die allgemein im Verhältnis zur Basizität der Carbonatlösung nur relativ geringe Änderung des pH-Wertes des Holzes wurde neben einem Konzentrationsausgleich auch auf die Pufferkapazität des Materials zurückgeführt (vgl. ROFFAEL *et al.* 1992).

In tiefer liegenden Schichten des Holzes war der Einfluss einer Carbonatbehandlung zu Beginn der Versuchsreihe etwas weniger ausgeprägt als an der Probenoberfläche. Mit fortschreitender Lagerdauer (8 – 12 Tage) kam es zu einem Ausgleich der pH-Werte der einzelnen Holzschichten und es konnte kein wesentlicher Gradient mehr zwischen den einzelnen Schichten festgestellt werden. Ein Konzentrationsausgleich durch Diffusionsvorgänge wurde als mögliche Ursache für diese Angleichung angesehen.

Eine Carbonatbehandlung hitzebehandelter Proben führte 0,5 h nach dem Tauchvorgang zu einer erheblichen Erhöhung des pH-Wertes um bis zu 3,1 Einheiten (Na_2CO_3). Dieser zu Beginn sehr hohe Wert sank bereits in den ersten 4 – 8 Tagen der Lagerung stark ab, um sich im weiteren Verlauf nur noch graduell einem Endwert von 6,2 anzunähern (Na_2CO_3 , Probenoberfläche). Aus welchen Gründen die anfängliche pH-Erhöhung wesentlich deutlicher in Erscheinung trat gegenüber nicht-hitzebehandelten Proben, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Die durchgeführten Untersuchungen belegen, dass durch eine Carbonatbehandlung der pH-Wert des Holzes zunächst – wenn auch teilweise nur geringfügig - oberhalb des für Pilze

optimalen Bereiches von pH 5 – 6 verschoben wurde. Zwar lagen die ermittelten Werte durchaus noch im Toleranzbereich der Milieuanforderungen holzverfärbender Pilze, dennoch konnte eine Abhängigkeit zwischen einer Veränderung des pH-Wertes infolge einer Carbonatbehandlung und der temporären Inhibierung einer mikrobiellen Verfärbung festgestellt werden. Der zeitliche Verlauf der pH-Wert-Absenkung nach einer Carbonatbehandlung verlief relativ konform mit der Befallsvermeidung. In den ersten sieben Tagen nach einer Carbonatbehandlung konnte eine deutliche Hemmwirkung diagnostiziert werden, wobei der pH-Wert sukzessive von pH 8,67 auf pH 6,79 abfiel. Ein weiteres Absinken des pH-Wertes ging mit einer deutlichen Befallszunahme einher. Die etwas bessere Hemmwirkung des Natriumcarbonates gegenüber dem Kaliumcarbonat wurde entsprechend auf die höhere Anfangsbasizität auf der Probenoberfläche zurückgeführt. Die Alkalität der Holzoberfläche infolge einer Carbonatbehandlung wurde daher als eine Ursache für die Hemmung der Sporenkeimung beziehungsweise Beeinträchtigung des Pilzmetabolismus und einen dadurch zeitlich verzögerten Befall angesehen.

4.5.5 Abbrand

Die Prüfung klimatisierter Versuchsproben führte unabhängig von einer vorherigen Carbonatbehandlung zu keinem signifikanten Unterschied im Abbrandverhalten. Beide Probenkollektive (unbehandelt beziehungsweise carbonatbehandelt) wiesen eine gleichwertige Nachbrandzeit von maximal 5 s auf. Mutmaßlich hemmte der Feuchtegehalt der Proben eine eigenständige Brandentwicklung. Um dennoch Gegensätzlichkeiten im Abbrandverhalten herausstellen zu können und dabei den Einfluss der Holzfeuchte zu eliminieren, erfolgte die Untersuchung des Brandverhaltens an darrtrockenen Proben. Die nachfolgenden Ergebnisse beschränken sich daher auf deren Untersuchungsergebnisse.

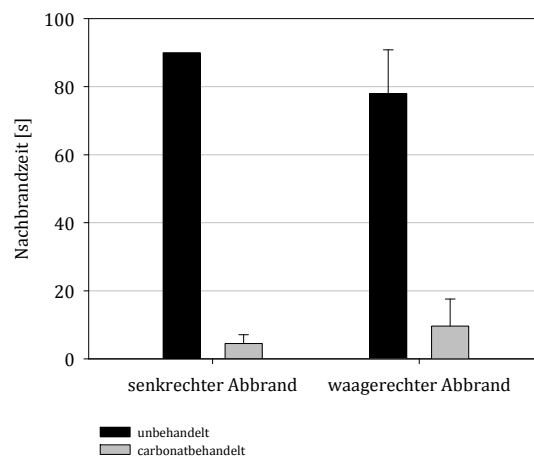


Abbildung 35: Nachbrandzeit behandelter und unbehandelter Proben (gedarrt) bis zum selbständigen Erlöschen (bis max. 90 s).

Abbildung 35 stellt die Nachbrandzeit unbehandelter und carbonatbehandelter Proben in Abhängigkeit von der Beflammungsart dar. Während die Flamme der unbehandelten, senkrecht beflamten Proben bis zur maximalen Prüfzeit von 90 s nachbrannte und dann gelöscht wurde, konnte bei den carbonatbehandelten Proben eine durchschnittliche Nachbrandzeit von 5,1 s ermittelt werden, bevor die Flamme selbständig erlosch. Bei einem waagerechten Abbrand der Proben konnten unter Berücksichtigung der Standardab-

weichungen ähnliche Werte erzielt werden, wobei allerdings die mittlere Abbrandzeit des unbehandelten Kollektives 12 s unter dem Wert der entsprechenden senkrechten Beflammung lag. Für das carbonatbehandelte Kollektiv verlängerte sich die Nachbrandzeit bei waagerechter Beflammung um durchschnittlich 4 s. Die Abbrandzeit konnte folglich durch eine Carbonatbehandlung des Holzes um 88 % bei waagerecht beflamten Proben und um 94 % bei senkrecht beflamten Proben gesenkt werden.

Carbonate (hier: Natriumcarbonat) sind nicht brennbar (ANON. 2004b) und ihre Verwendung als Flammschutzmittel beziehungsweise feuerhemmender Zusatzstoff ist infolgedessen durchaus üblich (z. B. SCHMIDT und MEISENBACH 1994; TSCHERNUTH und NEUHERZ 2002). Nach VORREITER (1949) sowie MAHLKE und TROSCHER (1950) beruht die feuerhemmende Wirkung auf der Bildung einer vorzeitigen Verkohlungs-schicht. SCHMIDT und MEISENBACH (1994) geben an, dass es im Brandfall bei der Zersetzung des Carbonates zu der Bildung eines Inertgases (CO_2) kommt, wodurch ein Stickeffekt verursacht und eine gewisse Löschwirkung erzielt wird.

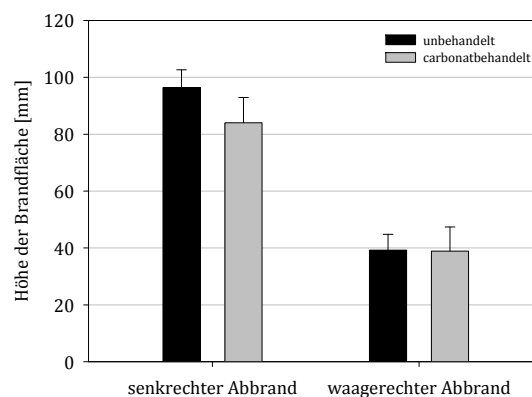


Abbildung 36: Bewertung der Brandflächenhöhe (Flamme nach 5 s Nachbrand gelöscht).

Die unterschiedlichen Höhen der Brandflächen nach einer 5 s dauernden Nachbrandzeit sind Abbildung 36 zu entnehmen. Eine Carbonatbehandlung des Holzes bewirkte demzufolge bei senkrechter Beflammung eine Minimierung der Längsausdehnung der

Brandfläche von 14 mm. Bei einem waagerechten Abbrand zeigte sich kein Unterschied zwischen beiden Kollektiven. Generell war jedoch die Flächenausdehnung bei dieser Art des Versuchsaufbaues wesentlich weniger stark ausgeprägt als bei einem senkrechten Abbrand. Grund dafür war die Flammenausdehnung, welche bei einer senkrechten Beanspruchung der Proben quasi parallel zur Materialoberfläche verlief. In der Folge wurde die gesamte Probenfläche, welche mit der aufsteigenden Flamme in Kontakt kam, mehr oder weniger stark verbrannt. Bei einer waagerechten Versuchsanordnung verbrannte die Probe hingegen nur im Durchmesser der Flamme. Eine weitere Flächenausdehnung war aufgrund der Kürze der Nachbrandzeit (5 s) nicht zu verzeichnen.

Wegen der nicht gänzlich normkonformen Versuchsanordnung (vgl. Kapitel 3.4.5, Seite 56) wird an dieser Stelle auf eine Klassifizierung der jeweiligen Kollektive in die einzelnen Brandschutzklassen verzichtet.

4.5.6 Korrosion

Erste Anfragen bei Tränkanlagenherstellern beziehungsweise Maschinenbauunternehmen verwiesen darauf, dass der Stahl der Tränkbecken bei alkalischen pH Werten unbedingt durch eine Beschichtung zu schützen sei beziehungsweise auf Edelstahl zurückgegriffen werden müsse, um eine Zersetzung des Materials zu vermeiden (HUBEL 2007). Weitere Nachforschungen ergaben jedoch, dass Lösungen mit alkalischen pH Werten problemlos für Tauchbecken zu verwenden sind. Daher ist auch der Gebrauch von Tauchbecken aus „normalem“ unbeschichtetem Stahl in Abbeizunternehmen, welche stark alkalische Mittel verwenden, ohne zusätzliche Spezialbeschichtung möglich (EMAMI 2007; FAULHABER 2007; HEINRICH 2007; KOHLSCHMIDT 2007; SCHMÖGER 2007). Lediglich saure Medien zeigen eine stark korrosive Wirkung (EMAMI 2007; FAULHABER 2007).

Es ist allgemein bekannt, dass die Korrosionsrate im flüssigen Medium vordergründig durch die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt wird. Mit sinkendem pH-Wert nimmt die Geschwindigkeit des Korrosionsvorgangs daher zu. Da in basischen Lösungen die Wasserstoffionenkonzentration gering ist, ergibt sich daraus ein gewisser Korrosionsschutz (vgl. ISCHNER und SINGER 2005; BRIEHL 2007; HILLEMEIER 2009; MARQUARDT 2009). Abbildung 37 veranschaulicht die pH-Abhängigkeit des Korrosionsverhaltens von Eisen anhand des Pourbaix-Diagramms.

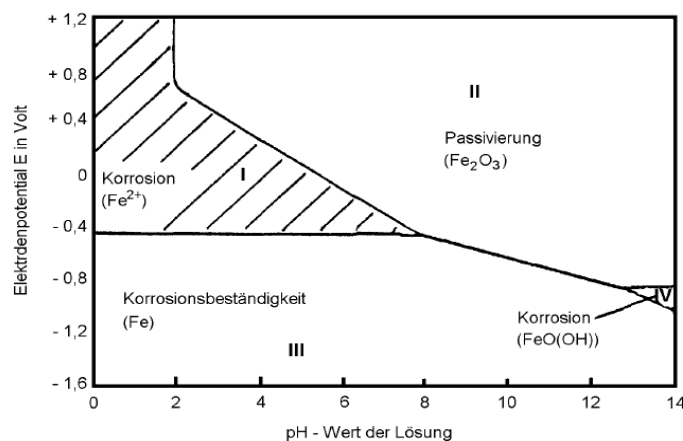


Abbildung 37: Vereinfachtes Pourbaix-Diagramm bei 25 °C für Eisen in wässriger Lösung (nach HILLEMEIER 2009).

Übereinstimmend mit der Literatur konnte in den durchgeführten Versuchsreihen keinerlei korrodierende Wirkung der verwendeten alkalischen Lösungen festgestellt werden. Diese Beobachtung war konzentrationsunabhängig. Die zu Referenzzwecken in Leitungswasser eingelagerte Stahlprobe wies hingegen massive Korrosionserscheinungen auf.

An den Probenflächen oberhalb der Flüssigkeitsgrenze der in Carbonat gelagerten Proben kam es ebenfalls zu deutlichen Korrosionserscheinungen (Rost), die auf Oxidationsvorgänge in Wechselwirkung mit Feuchtigkeit und Sauerstoff zurückzuführen waren (Abbildung 38a).

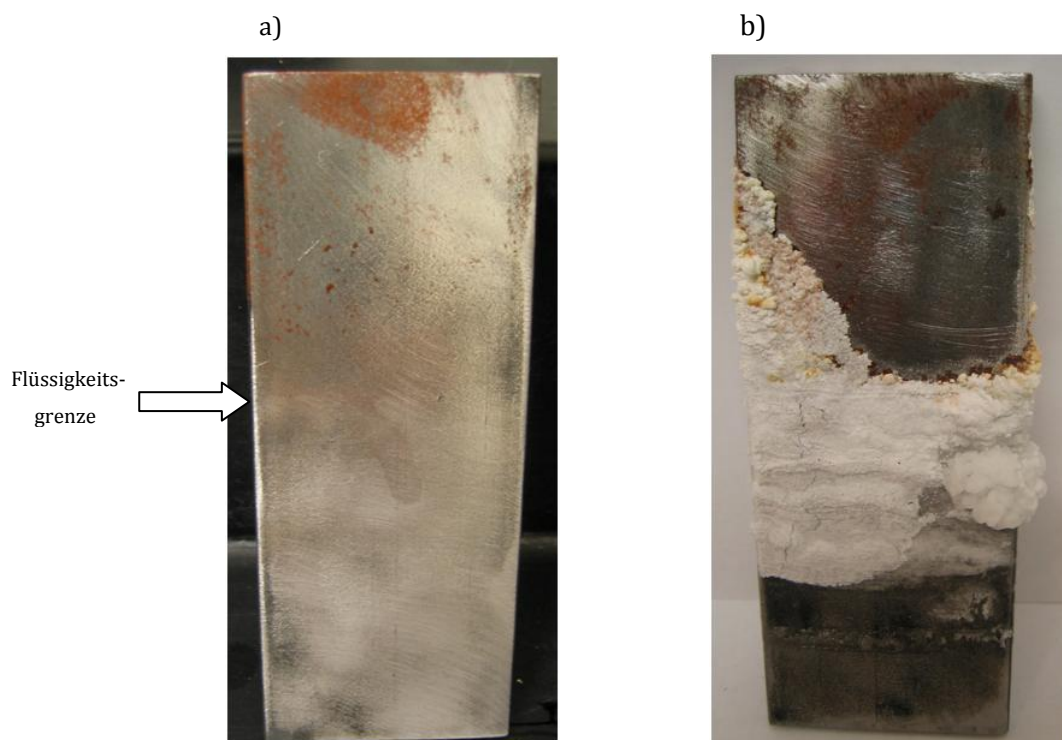


Abbildung 38: a) Schadbild der Korrosion nach 13-wöchiger abgedeckter Lagerung in 7,5 %iger Natriumcarbonatlösung. b) Kristalline Ablagerungen nach Verdunsten der Lösung bei offener Lagerung.

Bei einer unbedeckten Lagerung der Proben und einem Verdunsten des Wassers aus der Carbonat-Lösung, kam es zu dichten kristallinen Ablagerungen an den Stahloberflächen

(Abbildung 38b, Seite 114) und an den Bechergläsern. Diese Rückstände waren mechanisch beziehungsweise durch eine Wasserspülung leicht zu beseitigen und stellten keinerlei Beschädigung des Materials dar. Ausblühungen konnten auch bei einer Verwendung von Kaliumhydroxidlösung festgestellt werden, wenn auch nicht in der gleichen Intensität. Angaben vor Praktikern der Abbeizbranche zufolge sind die beschriebenen Kristallisationserscheinungen an den Tauchanlagen jedoch als unproblematisch zu betrachten, da sie – wie bereits erwähnt – mühelos zu entfernen sind (u. a. HEINRICH 2007; SCHMÖGER 2007; STOLDT 2008).

Um eine Sauerstoffkorrosion an der Tauchanlage zu vermeiden, wird eine entsprechende basenbeständige Beschichtung des Materials (Stahltyp ST37-2 K) als ausreichend erachtet. Auf eine Verwendung von Edelstahl (zum Beispiel Typ V2A) kann aus ökonomischen Gründen verzichtet werden.

4.5.7 Festigkeitsbestimmungen

Bei der Ausformung der Proben zur Festigkeitsbestimmungen war es aufgrund des teilweise nur mäßigen Splintholzanteils und der nicht normgerechten Jahrringlage nicht möglich, alle Behandlungsarten (unbehandelt, natrium- beziehungsweise kaliumcarbonatbehandelt) und zusätzlich noch die beiden unterschiedlichen Sektionen nicht-hitzebehandelt beziehungsweise hitzebehandelt aus denselben Probenbrettern herzustellen. Nur die entsprechend carbonatbehandelten beziehungsweise unbehandelten Proben einer Sektion entstammten jeweils denselben Probenbrettern. Diese Proben sind daher direkt miteinander vergleichbar. Die einzelnen Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Sektionen (ohne HT/mit HT) sind hingegen nicht unmittelbar miteinander vergleichbar, da die Prüflinge aus verschiedenen Ausgangsbrettern hergestellt wurden und deren natürliche Variabilität berücksichtigt werden muss. Die mittlere Rohdichte hitzebehandelter Proben unterscheidet sich demzufolge höchst signifikant von der Rohdichte der nicht-hitzebehandelten Proben (Ausnahme: Druck tangential = kein signifikanter Unterschied). Die nachfolgenden Ausführungen dienen daher ausschließlich der Dokumentation einer etwaigen Veränderung der Festigkeitseigenschaften durch eine Carbonatbehandlung.

Aus Gründen der besseren Überschaubarkeit erfolgt zunächst eine kurze Darstellung der Einzelergebnisse der verschiedenen Untersuchungen, welche in Kapitel 4.5.7.4 (Seite 128) dann zusammenfassend diskutiert werden. Eine detaillierte Auflistung der einzelnen Kennwerte findet sich im Anhang VIII – XII.

4.5.7.1 Brinellhärte

Wie Anhang VIII und Abbildung 39 (Seite 119) zu entnehmen ist, konnten keine bedeutenden Differenzen im Wertenniveau der verschiedenen Kollektive ermittelt werden. Die Mittelwerte der Brinellhärte variierten zwischen 20,38 und 24,82 N/mm².

Bei einem direkten Vergleich der Mittelwerte konnte eine geringfügige Herabsetzung der Brinellhärte von 2 – 7% beobachtet werden. Die statistische Analyse der Daten ergab jedoch, dass eine Carbonatbehandlung der Prüfkörper ohne signifikante Auswirkungen auf deren Brinellhärte blieb ($p = 0,19 - 0,75$). Die Darstellung der Box-Plots in Abbildung 39

unterstreicht dieses Ergebnis nochmals. Mit geringen Abweichungen stimmten die Kennwerte der Auswertungs-Boxen der unbehandelten mit den carbonatbehandelten Proben überein. Diese Beobachtung war unabhängig von der verwendeten Substanz (Natrium- beziehungsweise Kaliumcarbonat) und konnte sowohl bei nicht hitzebehandelten, als auch bei hitzebehandelten Proben festgestellt werden.

Die Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Angaben von CLAUSNITZER (1989), der berichtet, dass die Werte der Brinellhärte durch eine Carbonatbehandlung um 26,3 % sinken.

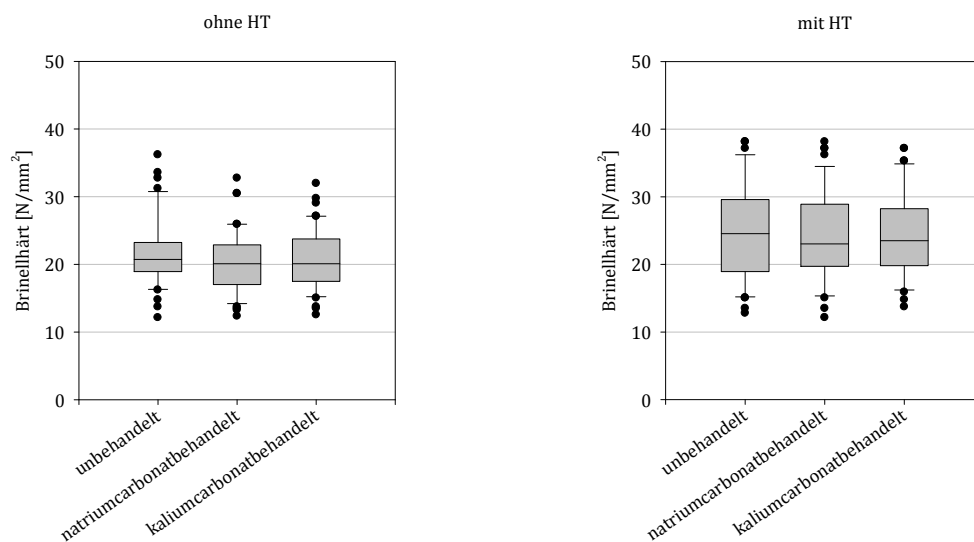


Abbildung 39: Brinellhärte unbehandelter und carbonatbehandelter Proben.

Generell entsprechen die Mittelwerte der Rohdichte und der Brinellhärte unter Berücksichtigung der natürlichen Streuung vollkommen den in der Literatur angegebenen Werten (vgl. SELL 1997; WAGENFÜHR 2007).

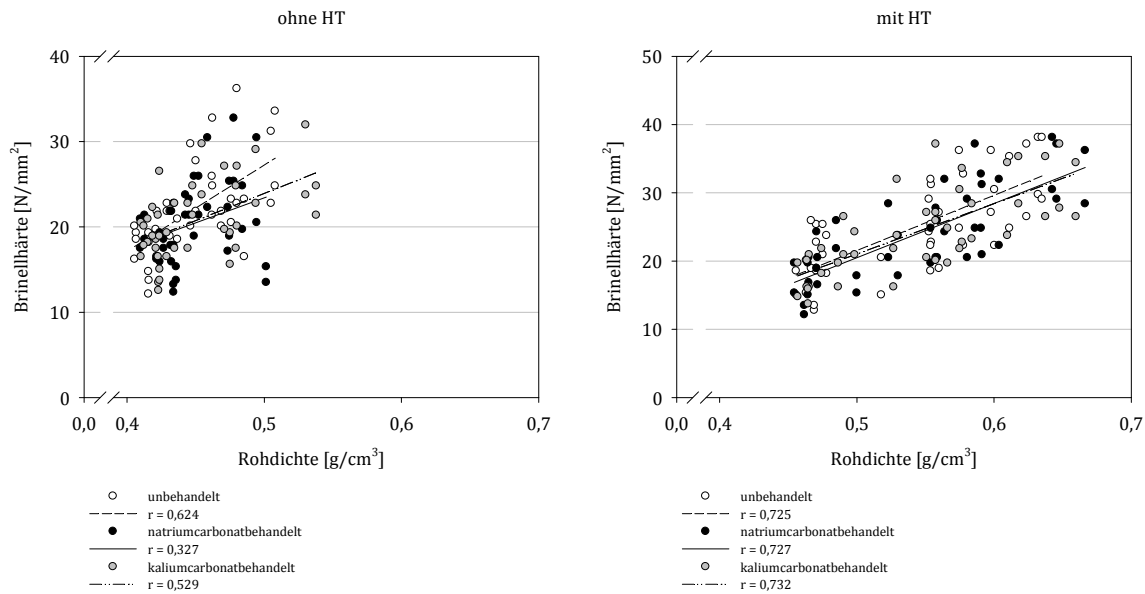


Abbildung 40: Darstellung der Brinellhärte in Abhängigkeit von der Rohdichte.

Abbildung 40 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der Rohdichte und der Brinellhärte. Es ist eindeutig zu erkennen, dass bei den verschiedenen Behandlungsarten (unbehandelt beziehungsweise carbonatbehandelt) eine ähnlich breite Streuung der Einzelwerte vorliegt.

Insgesamt konnte für die nicht-hitzebehandelten Proben eine nur geringe bis mittlere Korrelation der Brinellhärte in Abhängigkeit von der Rohdichte festgestellt werden, wohingegen bei den hitzebehandelten Proben durchweg eine hohe Korrelation vorlag. Durch den bereits erörterten Variationsbereich innerhalb der Versuchsproben waren diese Unterschiede zu begründen.

4.5.7.2 Druckfestigkeit

Druckfestigkeit parallel zur Faser

Wie Anhang IX zu entnehmen ist, lag die mittlere Druckfestigkeit aller untersuchten Proben im Bereich von 39,42 und 44,7 N/mm² und der Druck-E-Modul zwischen 12013 und 12662 N/mm² (vgl. SELL 1997; DIN 68364: 2003; WAGENFÜHR 2007). Dabei konnte bei einer

Betrachtung der Mediane eine Abnahme der Druckfestigkeit durch eine Carbonatbehandlung von bis zu 10 % detektiert werden (vgl. Abbildung 41). Eine statistische Analyse ergab keine signifikanten Änderungen.

Unterschiede entstanden bei den ermittelten Kennwerten des Druck-E-Moduls, welcher durch eine Behandlung mit Carbonat geringfügig erniedrigt wurde (5 % Na_2CO_3 mit HT) oder aber geringfügig erhöht wurde (5 % Na_2CO_3 ohne HT). Da dieses Ergebnis in sich widersprüchlich war, wurden die gemessenen Abweichungen auf die natürliche Variabilität der Prüfkörper (vgl. Kapitel 4.5.7.4, Seite 128) zurückgeführt. Die relativ breiten Streuungsbereiche, die sowohl aus den Darstellungen der Box-Plots in Abbildung 43 (Seite 122) aber auch bei der Darstellung der Einzelwerte in Abbildung 44 (Seite 123) zu entnehmen sind, stützten diese Vermutung.

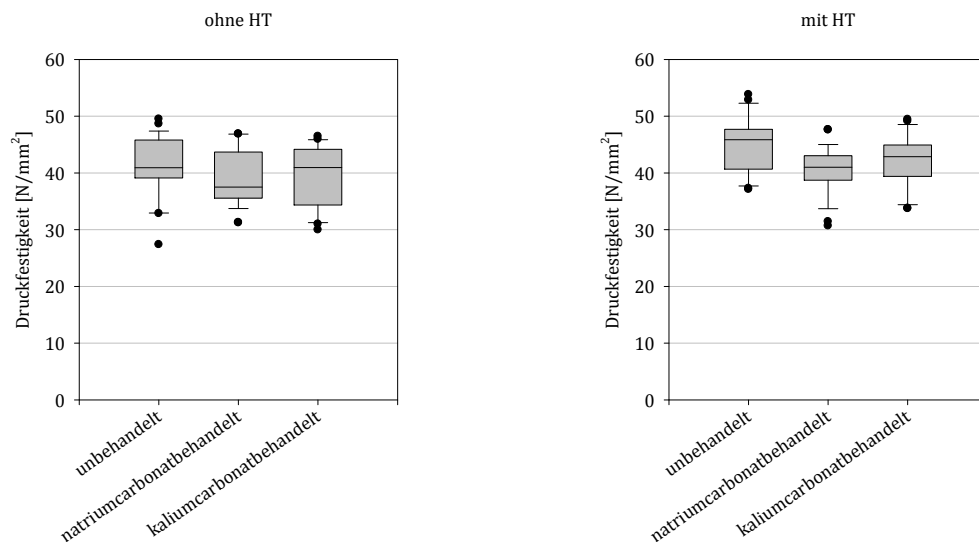


Abbildung 41: Druckfestigkeit parallel zur Faser unbehandelter und carbonatbehandelter Proben.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

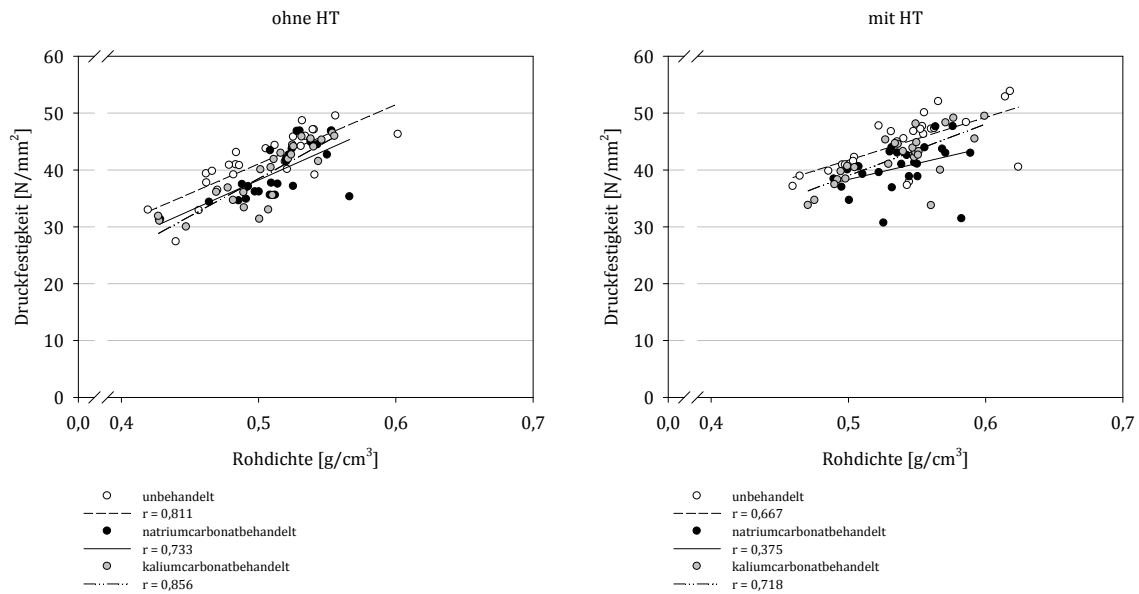


Abbildung 42: Darstellung der Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Rohdichte.

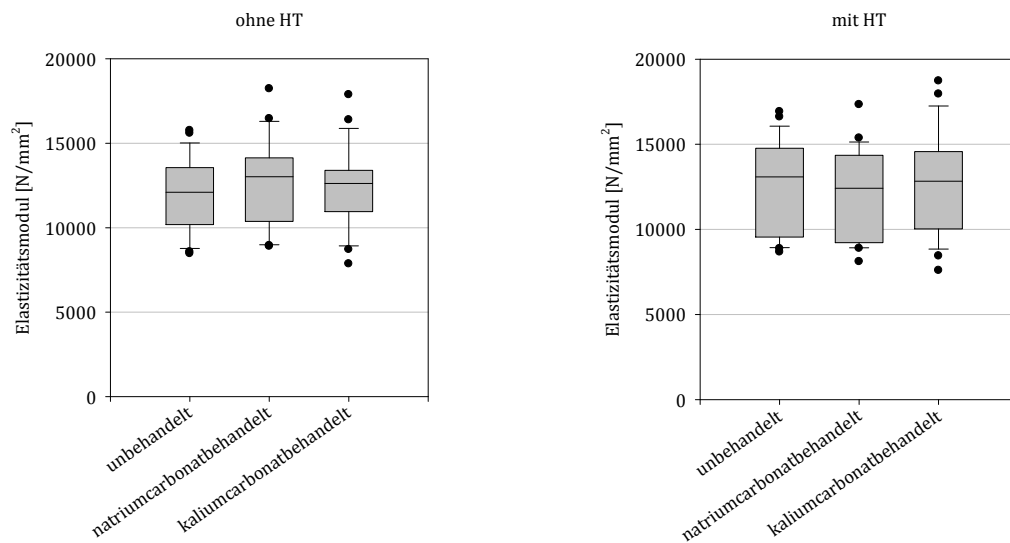


Abbildung 43: Druck-E-Modul parallel zur Faser von unbehandelten und carbonatbehandelten Proben.

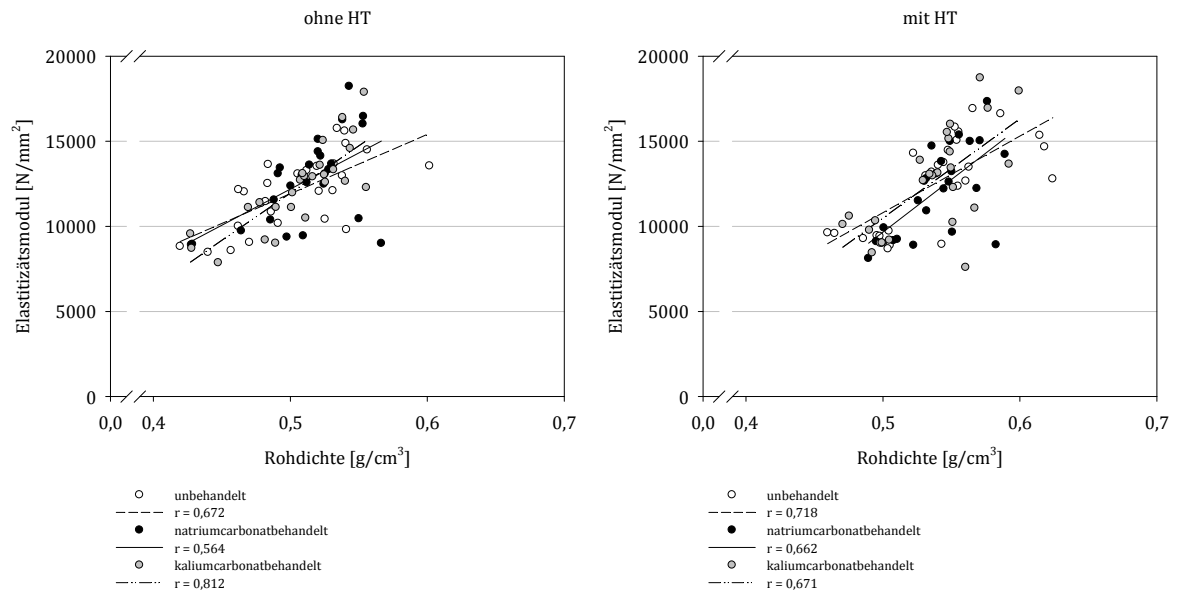


Abbildung 44: Darstellung der Druck-E-Modul parallel zur Faser in Abhängigkeit von der Rohdichte.

Druckfestigkeit quer zur Faser (radial)

Der Mittelwert des Druck-E-Modul in radialer Richtung lag mit 541 - 617 N/mm² deutlich unter den in der Literatur angegebenen Werten von circa 1000 N/mm² (vgl. DIN 68364: 2003). Als eindeutige Ursache für diese Differenz konnte die unzureichende Ausrichtung der Jahrringe herausgestellt werden. Die verwendeten Probenkörper wiesen teilweise eine derart abweichende Jahrringlage auf, dass die Druckeinwirkung nahezu in tangentialer Richtung erfolgte. Nach NIEMZ (1993) ist die Festigkeit in tangentialer Richtung niedriger als in radialer Richtung. Daher erklärten sich auch die eher für den tangentialen Druck-E-Modul typischen Kennwerte von circa 500 N/mm². Einige Proben, welche aufgrund ihrer Jahrringausrichtung Kennwerte von unter 350 N/mm² aufwiesen, wurden bereits im Vorfeld nicht bei der Datenerhebung berücksichtigt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

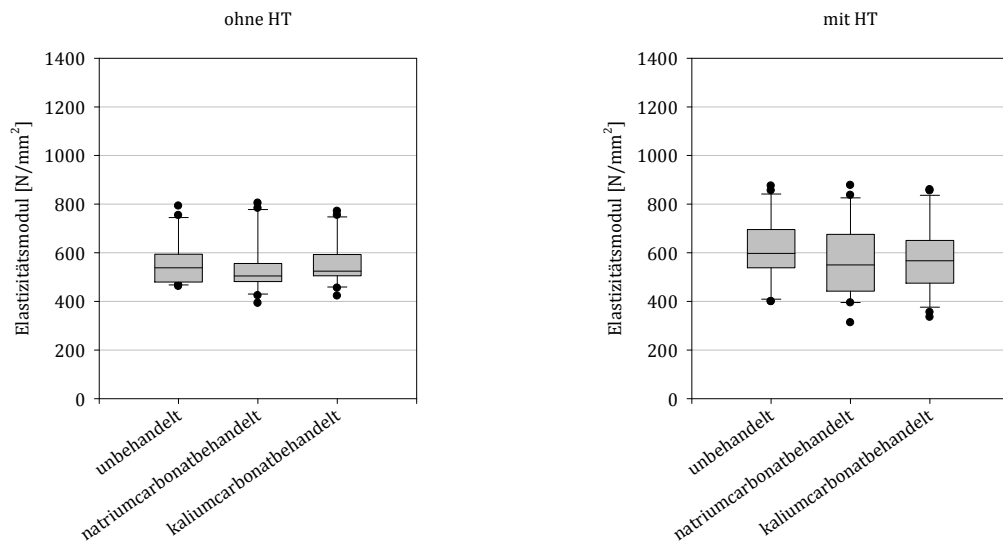


Abbildung 45: Druck-E-Modul quer zur Faser (radial) von unbehandelten und carbonatbehandelten Proben.

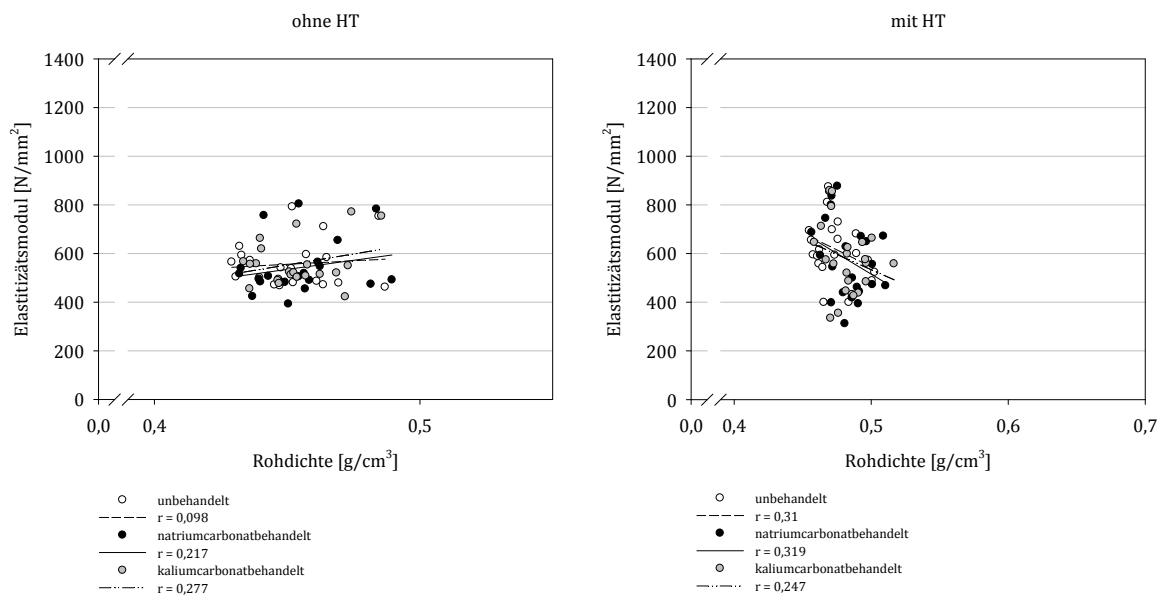


Abbildung 46: Darstellung der Druck-E-Modul quer zur Faser (radial) in Abhängigkeit von der Rohdichte.

Abgesehen von den erklärten Abweichungen blieb eine Carbonatbehandlung des Holzes ohne nennenswerten Einfluss auf den E-Modul (K_2CO_3 ohne HT) oder führte zu einer geringfügigen Absenkung von max. 8 %. Abbildung 45 (Seite 124) verdeutlicht, dass keine eindeutigen Unterschiede für die ermittelten Kennwerte festzustellen waren.

Abbildung 46 (Seite 124) ist zu entnehmen, dass keine beziehungsweise nur eine geringe Korrelation zwischen den der Rohdichte und dem Druck-E-Modul zu verzeichnen war. Bei den hitzebehandelten Kollektiven konnte sogar eine leicht abnehmende Tendenz des E-Modul mit zunehmender Rohdichte erkannt werden. Es muss allerdings beachtet werden, dass der Dichtebereich der Einzelwerte äußerst eng gefasst war ($0,47 - 0,52 \text{ N/mm}^2$), so dass die Angaben über ein etwaiges Korrelationsverhalten im Grunde nicht möglich waren beziehungsweise ohne Aussagekraft blieben.

Druckfestigkeit quer zur Faser (tangential)

Die Mittelwerte des Druck-E-Modul in tangentialer Richtung lagen bei 424 (ohne HT) und 442 N/mm^2 (mit HT). Diese Wertenniveaus deckten sich mit den bekannten Angaben in Normschriften (vgl. DIN 68364: 2003).

Durch eine Carbonatbehandlung konnte sowohl eine geringfügige Erhöhung des Mittelwertes (5 % K_2CO_3 ohne HT) als auch eine geringfügige Absenkung (5 % K_2CO_3 mit HT) beobachtet werden. Statistisch betrachtet erwirkte eine Carbonatbehandlung keine signifikante Veränderung.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

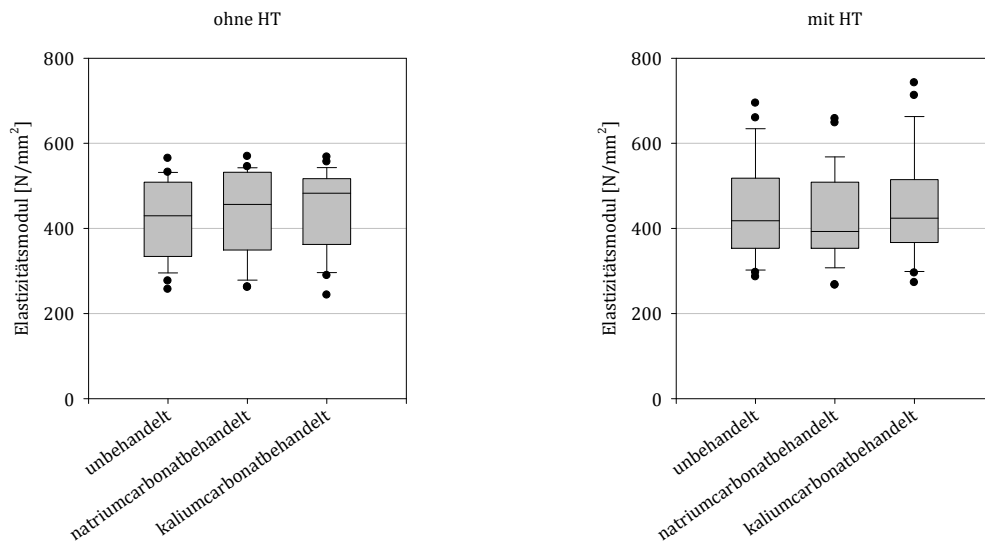


Abbildung 47: Druck-E-Modul quer zur Faser (tangential) von unbehandelten und carbonatbehandelten Proben.

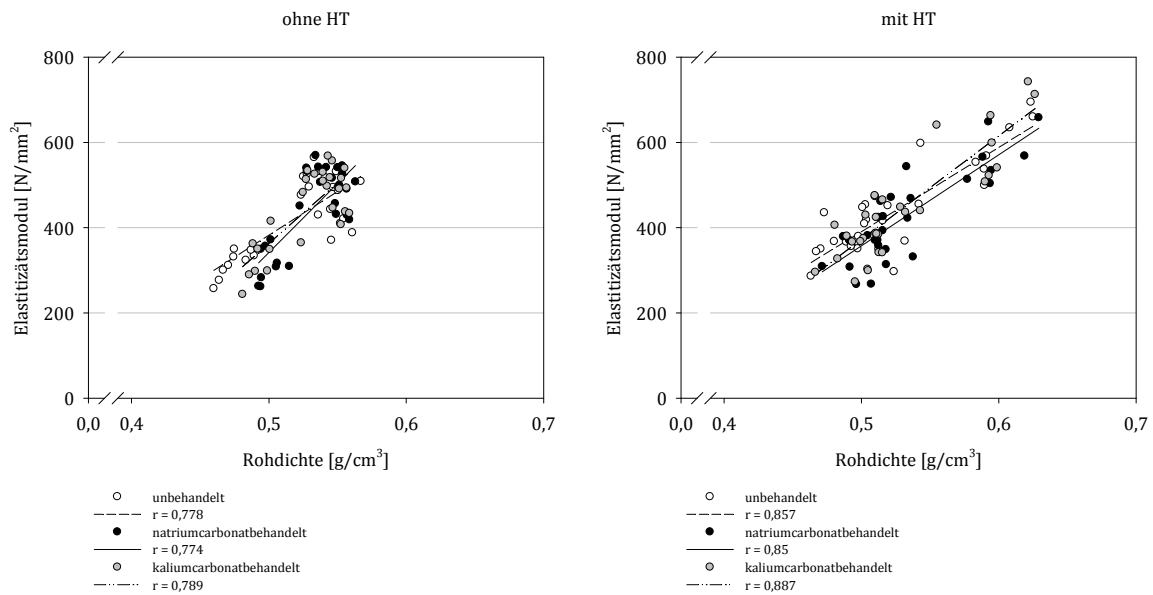


Abbildung 48: Darstellung der Druck-E-Modul quer zur Faser (tangential) in Abhängigkeit von der Rohdichte.

4.5.7.3 Biegefestigkeit

Mangels ausreichender Probenanzahl erfolgte die Untersuchung der Biegefestigkeit nur an hitzebehandelten Proben. Analog zu den bereits diskutierten Festigkeitsuntersuchungen konnten auch bei der Prüfung der Biegefestigkeit keine signifikante Änderung durch eine Carbonatbehandlung festgestellt werden.

Die Werte der Biegefestigkeit lagen im Mittel bei 93,82 N/mm², die des Biege-E-Modul bei 11599 N/mm². Diese Werte stimmten sehr gut mit den Literaturangaben überein (vgl. SELL 1997; DIN 68364: 2003; WAGENFÜHR 2007). Eine Carbonatbehandlung hatte im Schnitt eine Absenkung der Werte von circa 3-7 % zur Folge. Die Wertenniveaus der Variationskoeffizienten entsprechen den Angaben der Norm (DIN 68364: 2003).

Die aus Abbildung 50 (Seite 128) zu entnehmenden sehr breiten Streubereiche der Einzelmesswerte der Rohdichte waren auf die in Kapitel 4.5.7.4 (Seite 128) erörterte natürliche Variabilität der Holzproben zurückzuführen. Es konnte insgesamt eine hohe bis sehr hohe Korrelation im Verhältnis Rohdichte zu Biegefestigkeit detektiert werden.

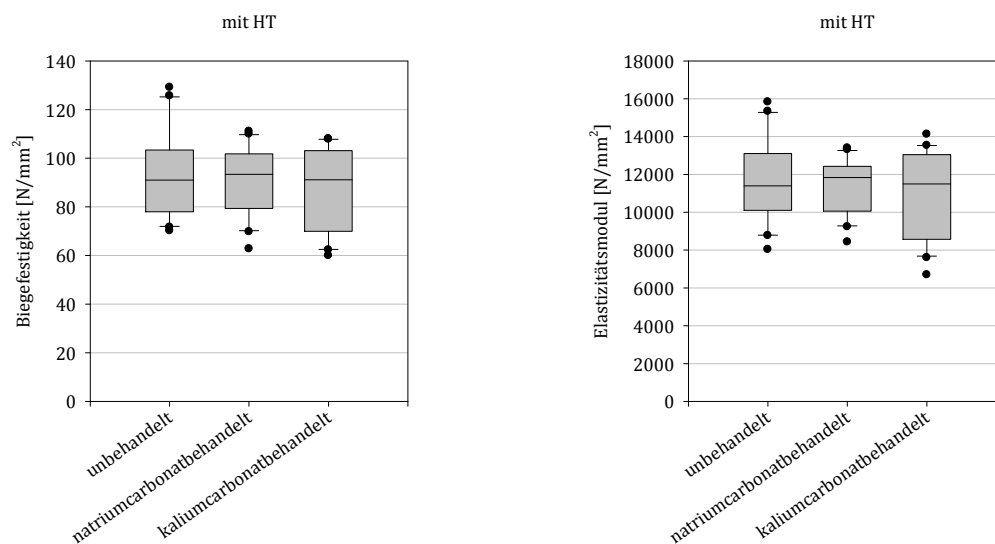


Abbildung 49: Biegefestigkeit und Biege-E-Modul hitzebehandelter Proben in Abhängigkeit von einer Carbonatbehandlung.

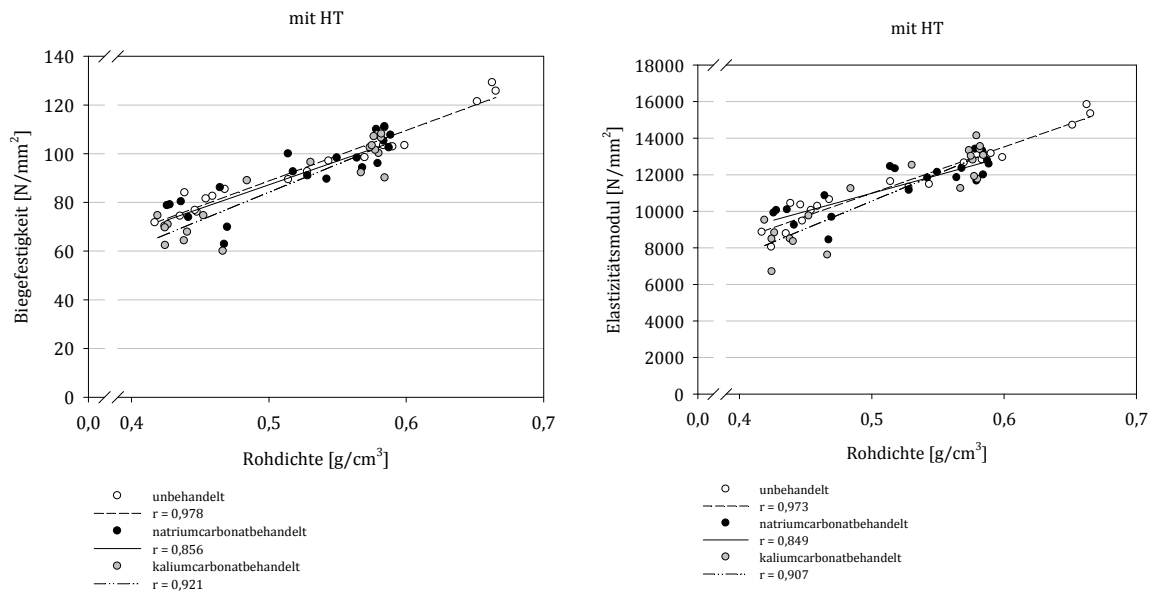


Abbildung 50: Korrelationsverhalten der Rohdichte zur Biegefestigkeit (links) beziehungsweise zum Biege-E-Modul (rechts) in Abhängigkeit von einer Carbonatbehandlung.

4.5.7.4 Resultat der Festigkeitsprüfungen

Bei sämtlichen Festigkeitsuntersuchungen konnte übereinstimmend festgestellt werden, dass es zu keiner signifikanten Änderung der Festigkeiten beziehungsweise elastomechanischen Eigenschaften durch eine Carbonatbehandlung der Proben kam.

Mit Ausnahme der Werteniveaus des radialen Druck-E-Moduls stimmten die ermittelten Materialkennwerte der Untersuchungen durchweg mit den Angaben der Literatur und den Normen überein (vgl. SELL 1997; DIN 68364: 2003; WAGENFÜHR 2007). Analog zur DIN 68364: 2003 lagen die ermittelten Variationskoeffizienten in den in der Norm angegebenen Wertebereichen. Die Festigkeit beziehungsweise die elastomechanischen Eigenschaften zeigten in der Regel eine mittlere bis sehr hohe Korrelation mit der Rohdichte ($r = 0,564 - 0,856$). Abweichungen ergaben sich insbesondere durch die natürliche Variabilität der verschiedenen Probenbretter einer Untersuchungsreihe, welche auch für die teils breite Streuung der Einzelwerte beziehungsweise eine erhöhte Standardabweichung verantwortlich waren. Nach NIEMZ (1993) sind vor allem die Wuchs- und Standortbedingungen, die soziologische Stellung des Baumes im Bestand sowie die

strukturellen Parameter (Früh-/Spätholzanteil, Jahrringbreite, Baumalter, Reaktionsholz, Rohdichteverteilung im Stamm) von entscheidendem Einfluss auf die Dichte und damit auf die technologischen Eigenschaften des Holzes (vgl. auch NIEMZ und SONDEREGGER 2003). Mit steigender Rohdichte nehmen die Festigkeitseigenschaften des Holzes zu.

Eine degenerative Wirkung des Alkalis (hier Carbonat) auf die Holzsubstanz, wie sie aus der Zellstoffherstellung bekannt ist, konnte im Zuge der durchgeführten Untersuchungen nicht detektiert werden. Bereits in Kapitel 2.4.1 (Seite 26) wurde darauf verwiesen, dass die in der vorliegenden Arbeit verwendeten alkalischen Lösungen aufgrund der geringen Behandlungstemperaturen, der niedrigen Konzentrationen und der nur kurzzeitigen oberflächlichen Einwirkdauer keine oder nur eine marginale Zerstörungen der Holzsubstanz erwarten ließen. Eine signifikante Veränderung der Festigkeitseigenschaften des Holzes konnte deshalb, wie erwartet, nicht festgestellt werden.

4.5.8 Ökobilanz

Der Nachweis eines ökologischen Vorteils einer Verwendung von Natriumcarbonat als temporäres Schutzmittel soll durch die nachfolgenden Ausführungen erfolgen. Auf eine detaillierte Darstellung der vollständigen Sachbilanzdaten (Stoff und Energiebilanz) wird verzichtet. Stattdessen werden die Input-Mengen an Energie und die potentielle Umweltwirkung einer vollständigen technischen Trocknung und einer kombinierten Carbonat- und Hitzebehandlung miteinander verglichen (Wirkungs-abschätzung).

Die gesamten Input-Mengen an regenerierbaren und nicht-regenerierbaren energetischen Ressourcen sind in Abbildung 51 dargestellt. Eine vollständige technische Trocknung des Schnittholzes zur Produktion einer Palette hatte demzufolge einen Gesamtenergie-Input von 63 MJ, wohingegen eine Carbonatbehandlung und eine anschließende Hitzebehandlung des Holzes einen Gesamtbedarf von circa 8 MJ aufwiesen.

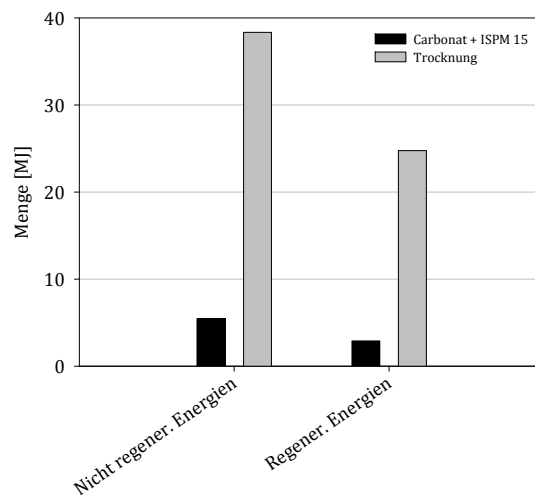


Abbildung 51: Input an Energiebedarf in Abhängigkeit des Szenarios (pro Euro-Palette).

Eine Energieeinsparung von über 85 % im Vergleich zu einer vollständigen technischen Trocknung ergab sich zum einen aus den vorherrschenden Behandlungsbedingungen, welche einen raschen Wärmeübergang gewährleisteten (geschlossene Lüftungsklappen,

extrem hohe Luftfeuchtigkeit) und zum anderen aus der wesentlich verkürzten Verweildauer des Materials bei einer reinen Hitzebehandlung. Da die Holzfeuchte durch eine reine Hitzebehandlung nachgewiesener Maßen nicht signifikant verändert wird (vgl. Kapitel 4.1.1, S. 68), entfällt der Verbrauch großer Energiemengen, die für ein Verdunsten des Wassers bei einer technischen Trocknung benötigt werden. Vielmehr wird lediglich Energie benötigt, um die Kammer, das Holz und die Luft auf eine Temperatur von 70 °C zu erwärmen.

Abbildung 52 stellt die wichtigsten Output-Wirkungskategorien dar. Auch durch diese Darstellung wird deutlich, dass die emittierten Mengen einer kombinierten Carbonat- und Hitzebehandlung im Schnitt 85 % unter denen einer vollständigen technischen Trocknung lagen.

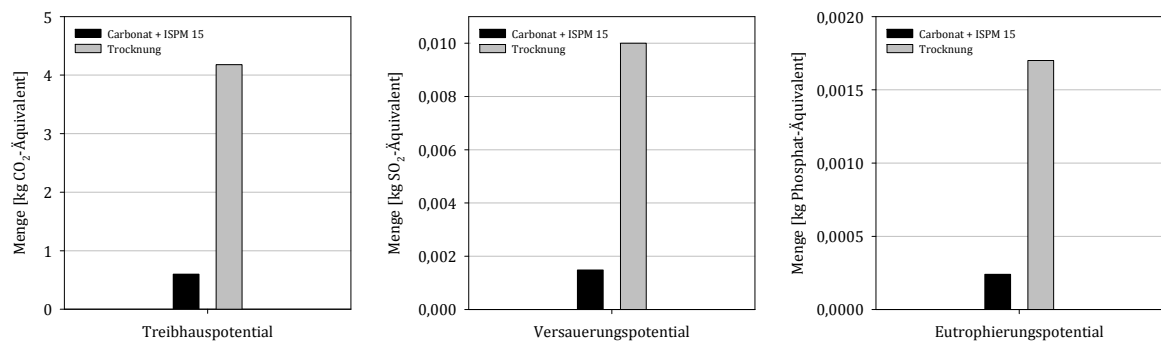


Abbildung 52: Output bedeutender Wirkungskategorien in Abhängigkeit des Szenarios (pro Euro-Palette).

Bei einem Vergleich der Energie-Input-Mengen als auch bei der Wirkungsabschätzung zeigt sich eine kombinierte Carbonat- und Hitzebehandlung als ökobilanziell deutlich günstiger gegenüber einer vollständigen technischen Trocknung des Materials.

Es muss beachtet werden, dass eine vollständige technische Trocknung des Materials ein zur direkten Weiterverwendung geeignetes Produkt hervorbringt. Aufgrund einer Holzfeuchte von unter 20 % ist diese Ware unmittelbar nach der Trocknung bereits hinreichend vor einem Pilzbefall geschützt. Hingegen muss dem carbonatbehandelten

Material beziehungsweise der fertig produzierten Palette die Möglichkeit eingeräumt werden, selbständig Abtrocknen zu können, da die fungistatische Wirkung des Carbonates nur einige Wochen andauert. Zwar verursacht dieses selbstständiges Abtrocknen des carbonatbehandelten Holzes durch Umgebungsluft keine ökobilanziell relevanten In- und Output-Ströme, jedoch ergeben sich möglicherweise durch eine entsprechend witterungsgeschützte und luftexponierte Lagerung Auswirkungen aus ökonomischer Sicht.

4.5.9 Kostenanalyse

Ein Vergleich der Kosten beider Behandlungen verdeutlichte den ökonomischen Vorteil einer Carbonatbehandlung mit anschließender natürlicher Trocknung gegenüber der vollständigen technischen Trocknung einer Palette.

Die errechneten Kosten einer Carbonatbehandlung (reiner Rohstoffverbrauch) belaufen sich auf ca. 0,02 €/Palette. Mit einem zusätzlichen angenommenen Aufschlag von 0,15 €/Palette für Investitions- und Betriebskosten (vgl. Kapitel 3.6, Seite 67) betragen die Gesamtkosten einer Behandlung ca. 0,17 €/Palette. Im Gegensatz dazu beträgt der Preiszuschlag für technisch getrocknete Ware je nach Region in Deutschland zwischen 0,50 -1,50 €/Palette (ANON. 2009). Durch die Ergebnisse der Ökobilanz kann der enorme Kostenunterschied bei einem Vergleich einer Carbonatbehandlung mit einer vollständigen technischen Trocknung leicht erklärt werden. Der Energiebedarf bei der technischen Trocknung einer Palette ist um das 8-fache höher als bei einer reinen ISPM-15 Behandlung. Dementsprechend werden auch die zusätzlichen Kosten einer Trocknung maßgeblich durch den Energiepreis bestimmt.

Durch den Verzicht auf eine vollständige technische Trocknung der Ware können demnach Kosten in Höhe von 0,35 – 1,35 €/Palette eingespart werden.

Die Oberfläche carbonatbehandelter Ware muss zunächst durch regengeschützte Lagerung an der Frischluft abtrocknen, um einen längerfristigen Schutz vor holzverfärbenden Pilzen zu bieten. Dahingegen ist die technisch getrocknete Ware sofort verwendbar. Allerdings muss auch technisch getrocknete Ware bis zu ihrer Verwendung vor Witterungseinflüssen (Regen) geschützt gelagert werden. Ein Wiederbefeuchten bereits getrockneter Ware kann unter entsprechenden klimatischen Bedingungen wieder einen Pilzbefall verursachen.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Berichte aus der betrieblichen Praxis und aus wissenschaftlichen Voruntersuchungen, welchen zufolge es nach einer reinen phytosanitären Hitzebehandlung ohne weitere Trocknung zu einem verstärkten Schimmel- und Bläuebefall von Kiefernspiltholz kommt, konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Die hitzebehandelten Hölzer wiesen im Vergleich zu nicht-hitzebehandelten Exemplaren ein deutlich gesteigertes und intensiveres Befallsbild auf. Mittels chemischer Analysen konnten verschiedene Ursachen eruiert werden, welche einen derartigen Befall begründen. Auf der Basis dieser Erkenntnisse wurden im weiteren Verlauf der Arbeit diverse Substanzen und Substanzkombinationen auf ihre fungistatische Wirksamkeit und ihren ökologischen und ökonomischen Nutzen geprüft.

Veränderungen durch Hitzebehandlung

Während die Holzfeuchte und deren Verteilung über den Probenquerschnitt durch eine Hitzebehandlung keine signifikante Änderung erfuhr, konnten sowohl für den pH-Wert des Holzes als auch für den Gehalt an freien Zuckern und lipophilen Extraktstoffen signifikante Veränderungen detektiert werden.

Der pH-Wert des Kiefernspiltholzes sank infolge der Hitzebehandlung durchschnittlich von pH 6 auf pH 5,5, wobei der Optimalbereich für Schimmelpilze zwischen pH 4,5 – 7 und für Bläue bei pH 5 – 6 liegt.

Da der pH-Wert sowohl vor wie auch nach der Hitzebehandlung innerhalb eines für den Pilzmetabolismus optimalen Bereiches lag, wurde eine pH-Änderung als wenig ausschlaggebend auf einen gesteigerten Pilzbefall erachtet.

Die Menge an extrahierbaren freien Zuckern und lipophilen Inhaltstoffen erfuhr durch eine Hitzebehandlung vor allem an der Materialoberfläche eine deutliche Zunahme. Da die

genannten Stoffgruppen holzverfärbenden Pilze als Nahrungsgrundlage dienen, implizierte dieser Zuwachs eine deutliche Erhöhung des Nährstoffangebotes und wurde daher als ursächlich für einen verstärkten Schimmel- und Bläuebefall nach einer Hitzebehandlung angesehen.

Während der Anteil an freien Zuckern an der Oberfläche nach einer Hitzebehandlung im Mittel um 35 % anstieg, konnte die Ausbeute lipophiler Extraktstoffe lediglich um durchschnittlich 13 % gesteigert werden. Die Relation der Gesamtmengen der Extraktstoffe stellte jedoch die Bedeutsamkeit der lipophilen Fraktion heraus. Bei nicht-hitzebehandelten Proben konnten bezogen auf atro Holz bei den freien Zuckern Gesamtausbeuten im Bereich von 0,063 % detektiert werden, bei den lipophilen Extraktstoffen konnten hingegen Ausbeuteniveaus im Bereich von 1,3 - 2,2 % erzielt werden. Demzufolge bildeten die lipophilen Inhaltstoffe mengenmäßig die dominierende Nahrungsquelle für holzverfärbende Pilze.

Eine Migration der Extraktstoffe aus tiefer gelegenen Holzschichten an die Oberfläche konnte ausgeschlossen werden, da es im Inneren des Materials zu keiner signifikanten Mengenänderung kam. Vielmehr kam es zu einer Freisetzung oder zu einer verbesserten Extrahierbarkeit dieser Stoffe infolge der Hitzebehandlung.

Temporär fungistatisch wirksame Substanzen

Um die Qualitätseinbußen durch eine verstärkte Schimmel- und Bläuebildung zu vermeiden, ohne dabei auf eine kostenintensive technische Trocknung oder konventionelle chemische Holzschutzmittel zurückzugreifen, wurden verschiedene ökologisch unbedenkliche Substanzen auf ihre fungistatische Wirksamkeit untersucht. Dabei galt es, eine Mindestdauer der Wirkung zu erreichen, die im Wesentlichen durch zwei Aspekte definiert wurde: Zum einen sollte ein Pilzbefall von saftfrischem Verpackungsholz bei einem mehrwöchigen Containertransport vermieden werden, zum anderen sollte die Zeitspanne bis zum selbständigen Abtrocknen der Materialoberfläche auf ein für Pilze unattraktives Niveau überbrückt werden.

Durch umfangreiche Versuche konnten alkalische Substanzen mit einem pH-Wert > 10 in Kombination mit biobasierten Tensiden diesbezüglich als geeignet herausgestellt werden.

Vor allem durch wässrige Lösungen von Natrium- beziehungsweise Kaliumcarbonat oder Natriumhydroxid (je 7,5 %) in Verbindung mit einem Zucker-Fettsäure-Kondensat (2-5 %) konnte – je nach Lagerung – eine mehrwöchige Hemmung des Pilzbefalles erzielt werden. Zum Erreichen dieses Effektes genügte ein circa 60 sekundiges Eintauchen des Holzes in die Lösung.

Chemisch-technologische Untersuchungen ergaben, dass eine alkalische Oberflächenbehandlung (mit Natriumcarbonat) von unterschiedlichem Einfluss auf die Materialeigenschaften war. Während das Sorptionsverhalten, der Gehalt an freien Zuckern sowie die Festigkeitseigenschaften des Holzes durch eine Behandlung nicht signifikant beeinflusst wurden, konnte eine erhebliche Veränderung des pH-Wertes, der lipophilen Extraktstoffe an der Oberfläche und des Abbrandverhaltens detektiert werden.

Das Abbrandverhalten konnte durch eine Carbonatbehandlung des Holzes positiv beeinflusst werden. Die Nachbrandzeit nach einem Beflammen mit einem Brenner wurde um mehr als 80 % reduziert.

Der pH-Wert des Holzes stieg infolge einer alkalischen Behandlung zunächst um mehrere Einheiten an (von pH 6 auf > pH 8). Im weiteren Verlauf einer vierwöchigen Lagerung sank die Basizität der Oberfläche aufgrund eines Konzentrationsausgleichs kontinuierlich bis auf einen Endwert von pH 6,5 ab. Somit lag der pH-Wert zu Beginn der Lagerung zwar durchaus im für holzverfärbende Pilze tolerierbaren, aber außerhalb des optimalen Bereiches.

Die Ausbeute an lipophilen Extraktstoffen an der Holzoberfläche konnte durch eine Alkalibehandlung aufgrund von Verseifungsreaktionen nachweislich um mehr als die Hälfte reduziert werden. Infolgedessen standen diese Stoffe den pilzlichen Organismen nicht mehr als Nahrungsquelle zur Verfügung.

Die fungistatische Wirksamkeit der alkalischen Substanzen beruhte demnach auf dem Zusammenwirken zweier unterschiedlicher Mechanismen: einer Anhebung des pH-Wertes und einer Reduktion der lipophilen Inhaltsstoffe. Mit steigender Basizität der verwendeten alkalischen Mittel nahm die Effektivität ihrer Wirkung zu. Infolgedessen erwies sich Natriumhydroxid als das wirksamste aller verwendeten Alkalien.

Praktische Anwendbarkeit

Um die Verwendbarkeit der fungistatisch wirksamen Substanzen in der betrieblichen Praxis sicherzustellen, fanden entsprechende Untersuchungen statt.

Hinsichtlich einer Verwendung in industriellen Tauchanlagen konnte für keine der alkalischen Lösungen ein korrosives Verhalten auf Stahl nachgewiesen werden. Bei einer Verwendung von Natriumcarbonat kam es im Zuge von Verdunstungsreaktionen zu kristallinen Ablagerungen, welche allerdings mühelos durch Bewässern wieder zu beseitigen waren. Natriumhydroxid-Lösungen bildeten keine vergleichbaren Rückstände.

Auswaschversuche bestätigten, dass es nicht zu einer Fixierung der Substanzen im Holz kam. Unmittelbar nach einer Tauchbehandlung war der Grad der Auswaschbarkeit besonders hoch. Daher muss die Ware nach einer Behandlung zwingend vor Witterungseinflüssen geschützt gelagert werden, um die Effektivität einer alkalischen Behandlung zu garantieren. Um gleichzeitig ein Trocknen des Holzes zu gewährleisten, empfiehlt sich eine überdachte Außenlagerung (offener Unterstand) des behandelten Materials.

Von bedeutendem Einfluss auf eine Pilzbesiedelung und deren weitere Ausprägung wirkte sich die Stapelungsart des Holzes aus. Bei einer Außenlagerung erwies sich die lagenweise Stapelung gegenüber einer kompakten Stapelung des Materials aufgrund der allseitig luftexponierten Lage und dem raschen Abtrocknen der Oberflächen als deutlich günstiger bezüglich einer Befallsvermeidung. Jedoch konnten auch bei einer aus ökonomischen Gründen häufig angewendeten kompakten Stapelweise nach einer vorherigen Alkalibehandlung sehr gute fungistatische Effekte erzielt werden.

Bei einer vergleichenden Analyse der Umweltwirkung konnten die eindeutigen ökologischen Vorteile einer Natriumcarbonatbehandlung in Kombination mit einer reinen ISPM 15 Hitzebehandlung gegenüber einer vollständigen technischen Trocknung (incl. ISPM 15 Hitzebehandlung) des Materials herausgestellt werden. Sowohl der Energie-Input als auch die Wirkungsindikatoren konnten im Vergleich zu einer technischen Trocknung um 85 % gesenkt werden.

Bedingt durch den erheblichen Energiebedarf ist die finanzielle Belastung bei einer technischen Trocknung mit einem Aufschlag von bis zu 1,50 €/Palette deutlich höher als bei

einer nur kurzandauernden reinen Hitzebehandlung mit vorheriger Alkalibehandlung (+ 0,17 €/Palette). Allerdings ist das Material nach einer vollständigen technischen Trocknung unmittelbar und uneingeschränkt verwendbar, wohingegen für alkali- und rein hitzebehandeltes Holz vor beziehungsweise während einer Verwendung die Möglichkeit des Abtrocknens gegeben sein muss. Eine Ausnahme stellt ein Gebrauch von Einwegholzverpackungen im Containerversand dar: aufgrund der klimatischen Verhältnisse im Container besteht nicht die Möglichkeit eines selbständigen Abtrocknens des Materials. Dennoch stellt eine Alkalibehandlung einen aus ökonomischer Sicht günstigen und zeitlich ausreichenden Schutz dar.

Ausblick

Die Verwendung von alkalischen Lösungen zur temporären Inhibierung holzverfärbender Pilze ist basierend auf den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen als kostengünstige und ökologische Alternative zu einer technischen Trocknung und zu konventionellen chemischen Holzschutzmitteln anzusehen. Da ein Befall durch eine Behandlung jedoch nur zeitlich hinausgezögert, nicht aber gänzlich verhindert wird, muss zur nachhaltigen Vermeidung von pilzbedingten Verfärbungen die Möglichkeit des Abtrocknens gegeben sein.

Das dargelegte Verfahren bietet vor allem klein- und mittelständischen Unternehmen entsprechende Möglichkeiten um konkurrenzfähig zu bleiben und im internationalen Wettbewerb des Verpackungssektors bestehen zu können.

Nicht nur für den Bereich von hitzebehandeltem Verpackungsholz birgt das dargestellte Verfahren großes Potential. Bei fettreichen Bäumen ist auch ein temporärer Schutz frisch gefällter Stämme (Auftrag als pastöse Masse) und frisch eingesägter Schnittholzware bis zum natürlichen oder technischen Trocknen denkbar, sofern eine witterungsgeschützte Lagerung des Materials gewährleistet ist. Die Wirkung auf überwiegend zuckerbeziehungsweise stärkehaltiges Material gilt es in weiterführenden Versuchen nachzuweisen.

LITERATURVERZEICHNIS

- ANON. (1996): Schlanker rund um die Welt - Exportverpackungen orientieren sich neu. Verpackungs-Rundschau (6): 42-44.
- ANON. (2000): 2-Ethylhexansäure, Nr. 275. Toxikologische Bewertungen. Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Heidelberg. URL: <http://www.bgchemie.de/files/95/ToxBew275-L.pdf>. Stand: 27.10.2008.
- ANON. (2002): Wolman: Holzschutzmittel gut benotet. URL: http://www.phaenomenfarbe.de/pf_111_2002_09.htm#_Toc22638556. Stand: 15.01.2007.
- ANON. (2003a): BIOFA Wood-Bliss 1 Holzschutz Konzentrat. Technisches Merkblatt. BIOFA Naturprodukte, Boll.
- ANON. (2003b): Vermeidung von Schimmelpilzbefall an Anstrichflächen außen. Merkblatt. Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e. V., München.
- ANON. (2004a): Handbuch für Verpackungen. Paletten. Verband der chemischen Industrie e. V., Frankfurt a. M.: 6. URL: http://www.vci.de/template_downloads/tmp_VCIInternet/Kap2~DokNr~78483~p~101.pdf. Stand: 30.07.2008.
- ANON. (2004b): Natriumkarbonat, kalziniert. Sicherheitsdatenblatt (MSDS). URL: <http://www.fmcchemicals.com/Portals/chem/Content/Docs/MSDS%20Translations/Soda%20Ash%20German.pdf>. Stand: 24.01.2007.
- ANON. (2004c): Technisches Merkblatt TC-3. Timberclean Hygieneproductions GmbH. URL: http://tc-3.com/DEU/WZ_Techn_Merkblatt_D.pdf. Stand: 09.01.2009.

- ANON. (2006a): Anwendung von Holzschutzmittel in der Holzverpackungsindustrie. Persönliche Mitteilung diverser Sitzungsteilnehmer. HPE Sitzung Fachabteilung Paletten, Göttingen.
- ANON. (2006b): Holzfenster. Grundinformationen. Contrat GmbH. URL: <http://www.enius.de/bauen/holzfenster.html>. Stand: 09.08.2006.
- ANON. (2006c): Technisches Merkblatt - BORAX-Holzimprägnierung. BIOFA Naturprodukte W. Hahn GmbH. URL: <http://www.biofa.de/objekte/tms/tm2031.pdf?PHPSESSID=f60b4d093d59f8b62d4c92f9c5d8b624>. Stand: 09.01.2009.
- ANON. (2007): Natriumcarbonat - Sicherheitsdatenblatt. Sodawerk (Hrsg.), Strassfurt. URL: http://www.sodawerk.de/fileadmin/bilder/produkte/sicherheit_pdf/leichtsoda.pdf. Stand: 10.11.2008.
- ANON. (2008): Sicherheitsdatenblatt - Wolsin FL-35. URL: <http://www.bayerlholz.de/download/wolsin.pdf>. Stand: 09.01.2009.
- ANON. (2009): Palettenhersteller verzeichnen starke Einbrüche beim Auftragseingang. EUWID Holz 83(4): 8.
- ARRABAL, C. und CORTIJO, M. (1994): Fatty and Resin Acids of Spanish *Pinus pinaster* Ait. Subspecies. Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS) 71(9): 1039-1040.
- ASSARSSON, A. und ÅKERLUND, G. (1967): Studies on wood resin, especially the change in chemical composition during seasoning of the wood, Part 5. Changes in composition of nonvolatile extractives during water seasoning of unbarked spruce, pine, birch and aspen logs. Svensk Papperstidning 70(6): 205-212.
- ASSARSSON, A. und ÅKERLUND, G. (1966): Studies on wood resin, especially the change in chemical composition during seasoning of the wood, Part 4: The composition of the petroleum ether soluble nonvolatile extractives from fresh spruce, pine, birch and aspen wood. Svensk Papperstidning 69(16): 517-525.

- ASSARSSON, A.; CROON, I. und DONETZHUBER, A. (1963): Studies on wood resin, especially the change in chemical composition during seasoning of the wood, Part 2. A comparison of chip seasoning of spruce wood (*Picea abies* Karst.) with log seasoning. Svensk Papperstidning 22(22): 940-948.
- BACK, E. L. (2000): Deresination in pulping and washing. In: BACK, E. L. und ALLEN, L. (Hrsg.): Pitch control, wood resin and deresination. TAPPI Press, Atlanta: 207.
- BACK, E. L.; und ALLEN, L. H. (2000): Pitch Control, Wood Resin and Deresination. TAPPI Press, Atlanta.
- BAUA (2007): TRGS 512: Technische Regeln für Gefahrstoffe - Begasung. BAuA, Dortmund.
URL: http://www.baua.de/nn_5846/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/TRGS-512.pdf. Stand: 22.07.2008.
- BAUERMANN, U.; EGGERS, U. und FILBRICH, R. (2000): Bläueschutz auf pflanzlicher Wirkstoffbasis. Holz-Zentralblatt 126(123): 1680, 1682.
- BBA (2004): Leitlinie zur Anwendung des IPPC Standards ISPM Nr. 15 in Deutschland. Teil A: „Verpackungsmaterial zur Ausfuhr“. BBA, Braunschweig. URL: http://www.forstschutz.nrw.de/Verpackungsholz/Betriebspruefung_Neueinweisung/Betriebsregistrierung/Leitlinie_Verpackungsholz.pdf. Stand: 22.07.2008.
- BELITZ, H.-D.; GROSCH, W. und SCHIEBERLE, P. (2007): Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- BRIEHL, H. (2007): Korrosion von Metallen. In: Chemie der Werkstoffe. Teubner Verlag. 2. Auflage: 107-118.
- BUB-BODMAR, F. und TILGER, B. (1922): Die Konservierung des Holzes in Theorie und Praxis. Verlag Paul Parey, Berlin.

BÜHL, A. und ZÖFEL, P. (2002): SPSS 11 - Einführung in die moderne Datenanalyse unter Windows. Pearson Studium, München. 8. Auflage.

CEN/TR 15 119 (2005): Durability of wood and wood-based products - Estimation of emissions from preservative treated wood to the environment. European Committee for Standardization, Brussels.

CHOON, K. K. und ROFFAEL, E. (1990): The acidity of five hardwood species. *Holzforschung* 44(1): 53-58.

CLAUSNITZER, K.-D. (1989): Historischer Holzschutz im Hochbau., Universität Hannover.

DEACON, J. W. (1997): Modern mycology. Blackwell Science, 3. Auflage.

DIN 52 168 - 1 (1980): Prüfung von Holzschutzmitteln. Bestimmung der Korrosionswirkung auf Metalle. Holzschutzmittel in flüssigen oder gelösten Zustand. Beuth Verlag, Berlin.

DIN 52 172 - Blatt 2 (1972): Prüfung von Holzschutzmitteln. Beschleunigte Alterung von geschütztem Holz. Auswaschbeanspruchung für die Bestimmung der ausgewaschenen Wirkstoffmenge. Beuth Verlag, Berlin.

DIN 52 182 (1976): Prüfung von Holz - Bestimmung der Rohdichte. Beuth Verlag, Berlin.

DIN 52 183 (1977): Prüfung von Holz. Bestimmung des Feuchtegehaltes. Beuth Verlag, Berlin.

DIN 52 185 (1976): Prüfung von Holz - Bestimmung der Druckfestigkeit parallel zur Faser. Beuth Verlag, Berlin.

DIN 52 186 (1978): Prüfung von Holz. Biegeversuch. Beuth Verlag, Berlin.

DIN 52 192 (1979): Prüfung von Holz - Druckversuch quer zur Faserrichtung. Beuth Verlag, Berlin.

- DIN 53 438 - 1-3 (1984): Prüfung von brennbaren Werkstoffen - Verhalten beim Beflammen mit einem Brenner. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 4102 - 1 (1998): Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen - Teil 1: Baustoffe. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 68364 (2003): Kennwerte von Holzarten - Rohdichte, Elastizitätsmodul und Festigkeiten. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 13 183 - 1 (2002): Feuchtegehalt eines Stückes Schnittholz - Teil 1: Bestimmung durch Darrverfahren. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 13 698-1 (2004): Produktspezifikation für Paletten – Teil 1: Herstellung von 800 mm x 1200 mm-Flachpaletten aus Holz. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 84 (1990): Holzschutzmittel. Beschleunigte Alterung von behandeltem Holz vor biologischen Prüfungen. Auswaschbeanspruchung. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 351-1 (2007): Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten - Mit Holzschutzmitteln behandeltes Vollholz - Teil 1: Klassifizierung der Schutzmitteleindringung und -aufnahme. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 1534 (2000): Parkett und andere Holzfußböden - Bestimmung des Eindruckwiderstandes (Brinell) - Prüfmethode. Beuth Verlag, Berlin.
- EKMAN, R. (1979): Analysis of the nonvolatile extractives in Norway spruce sapwood and heartwood. *Acta Academiae Aboensis, Ser. B* 39(4).
- EKMAN, R. (2000): Resin during storage and in biological treatment. In: BACK, E. L. und ALLEN, L. (Hrsg.): *Pitch control, wood resin and deresination*. TAPPI Press, Atlanta: 185-195.
- EKMAN, R. und HOLMBOM, B. (2000): The chemistry of wood resin. In: BACK, E. L. und ALLEN, L. H. (Hrsg.): *Pitch control, wood resin and deresination*. TAPPI Press, Atlanta: 37-65.

- EMAMI, S. (2007): Auskünfte zum Material von Tauchanlagen für den Abbeizbetrieb. Abbeizbetrieb Emami, Bonn. Mündliche Mitteilung vom 13.02.2007.
- EN ISO 11 925 - 2 (2002): Prüfung zum Brandverhalten von Bauprodukten - Teil 2: Entzündbarkeit bei direkter Flammeneinwirkung. CEN, Brüssel.
- ENGER, K. (1937): Neuere Erkenntnisse über die Vergütung der Holzeigenschaften. Mitteilungen Fachausschuss Holzfragen 18: 2-3.
- FAIX, O. (2003a): Grundlagen der Holzchemie, Teil I: Die Gerüstsubstanzen, fachübergreifende Zusammenhänge, Holz als Chemierohstoff, Umweltchemie, relevante Verfahren und Produkte der chemischen Holztechnologie. Vorlesungsskript Studiengang Holzwirtschaft, Universität Hamburg.
- FAIX, O. (2003b): Grundlagen der Holzchemie, Teil II B. Akzessorische Bestandteile, Biosynthese und Repetitorium der chemischen Grundlagen. Vorlesungsskript Studiengang Holzwirtschaft, Universität Hamburg.
- FAULHABER, D. (2007): Auskünfte zum Material von Tauchanlagen für den Abbeizbetrieb. HAUG Chemie GmbH, Sinsheim. Mündliche Mitteilung vom 14.02.2007.
- FENGEL, D. und WEGENER, G. (1989): Wood - Chemistry, Ultrastructures, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin.
- FISCHER, C. und HÖLL, W. (1992): Food reserves of scots pine (*Pinus sylvestris* L.). II. Seasonal changes and radial distribution of carbohydrate and fat reserves in pine wood. Trees (6): 147-155.
- FLEET, C.; BREUIL, C. und UZUNOVIC, A. (2001): Nutrient consumption and pigmentation of deep and surface colonizing sapstaining fungi in *Pinus contorta*. Holzforschung 55(4): 340-346.

- FOGLIA, A.; SONDEREGGER, W.; NIEMZ, P.; BADER, H. und WEBER, A. (2006): Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit neuartiger Holzwerkstoffe und Werkstoffverbunde. Teil 1: Untersuchungen zu ausgewählten Einflussfaktoren auf die Wärmeleitfähigkeit von Holz- und Verbundwerkstoffen. Teil 2: Untersuchungen zu ausgewählten Einflussfaktoren auf den Diffusionswiderstand von Holz- und Verbundwerkstoffen. ETH Zürich Institut für Baustoffe, Holzphysik. Forschungsbericht für das Kuratorium des Fonds zur Förderung der Wald- und Holzforschung Nr. 2004.02.
- FRIEBEL, S.; HORA, G.; MITSCKE, A.; WITTENBERG, K. und MSGARD, F. (2004): Fungicidfree topcoats for exterior wood applications. Paint Research Assoziation Teddington UK, 4th international Wood coating congress, Paper 25.
- GROBBAUER, M. (2008): Wärmeschutz. Glossar bauphysikalischer Eigenschaften von Holz. Zuschnitt (30): 6-7.
- GROSSER, D. und TEETZ, W. (1998): Informationsdienst Holz - Kiefer 2. Einheimische Nutzhölzer (Loseblattsammlung). Holzabsatzfond, Bonn.
- GRUBER, E. (2004): Grundlagen der Zellstofftechnologie. Kapitel 9: Natron- (Soda)-Aufschluss. Vorlesungsskriptum zum Lehrgang "Papiertechnik" an der Berufsakademie Karlsruhe.
- GRÜNDLINGER, R.; BRANDSTÄTTER, M.; JANOTTA, O. und MELZER, H. (1998): Holzschutzmittel zum vorbeugenden Schutz von Schnittholz. Holz-Zentralblatt 124(148): 2254-2255.
- GUINÉE, J. B. (2002): Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards. Kluwer Academic, Dordrecht.
- HAFIZOGLU, H. (1983): Wood extractives of *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra* Arn. and *Pinus brutia* Ten. with special reference to nonpolar components. Holzforschung 37(6): 321-326.
- HAJNY, G. J. (1966): Outside storage of pulpwood chips. Tappi 49(10): 97-105.

- HEINRICH, W. (2007): Auskünfte zum Material von Tauchanlagen für den Abbeizbetrieb. Ablaugerei Heinrich, Heilbronn. Mündliche Mitteilung vom 14.02.2007.
- HILLEMEIER, B. (2009): Skriptum Fachgebiet Baustoffkunde und Baustoffprüfung. Technische Universität Berlin, Institut für Bauingenieurwesen. URL: http://www.bau.tu-berlin.de/uploads/media/Baustoffkunde_I_Diplom_.pdf. Stand: 17.03.2009.
- HOLMBOM, B. (1999): Extraktives. In: SJÖSTRÖM, E. und ALÉN, R. (Hrsg.): Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking. Springer Verlag: 125-148.
- HOLZHEIMER, G. (2007): Informationen zur Herstellung und Tränkung von Kiefernholz für Verpackungszwecke. Persönliche Auskunft. 06.03.2007.
- HUBEL, S. (2007): Verwendbarkeit von Stählen für Tauchbecken mit alkalischen Lösungen. REU Holzimprägnier-/Tauchanlagen, Nördlingen. Mündliche Mitteilung vom 05.11.2007.
- HUKKA, A. und VIITANEN, H. (1999): A mathematical model of mould growth on wooden material. Wood Science and Technology 33: 475-485.
- ILLNER, M. und PEEK, R.-D. (1996): Erfassung und Sanierung der Belastung von Böden und Wässern durch Holzschutzmittel. Abschlussbericht BMBF Forschungsvorhaben FKZ 14406637. Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg.
- IPPC (2006): ISPM No. 15: Guidelines for regulating wood packaging material in international trade (2002) [with modifications to Annex I (2006)]. FAO, Rome. URL: https://www.ippc.int/cds_upload/1152091663986_ISPM_15_2002_with_Annex1_2006_E.pdf. Stand: 22.07.2008.
- ISCHNER, B. und SINGER, R. F. (2005): Korrosion und Korrosionsschutz. In: Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik. Springer Verlag, Berlin. 4. Auflage: 135-161.

- JAKOB, M. (2004): Unkonventionelle Methoden der Oberflächenbehandlung von Holz. Fachbereich Holz, Hochschule für Architektur, Bau und Holz, Biel.
- JKI (2008): Verpackungsholz - Nicht-EU-Staaten, die den ISPM Standard Nr. 15 anwenden. URL: http://www.jki.bund.de/cln_044/nn_1030794/DE/Home/pflanzengesundheit/einfuhr_ausfuhr/holzverpackung/holzverpackung_ipsm15laender.html. Stand: 23.07.2008.
- KOHLSCHMIDT, M. (2007): Auskünfte zum Material von Tauchanlagen für den Abbeizbetrieb. Ablaugerei Kohlschmidt, Gnemern. Mündliche Mitteilung vom 13.02.2007.
- KOLLMANN, F. und FENGEL, D. (1965): Änderung der chemischen Zusammensetzung von Holz durch thermische Behandlung. Holz als Roh- und Werkstoff 23(12): 461-468.
- LAMBERTZ, G. (2005): Untersuchungen zur Entwicklung von Schimmel und Bläue auf phytosanitär behandeltem Schnittholz. Diplomarbeit, Fachbereich Biologie. Universität Hamburg.
- LANGE, W.; KUBEL, H. und WEIßMANN, G. (1989): Die Verteilung der Extraktstoffe im Stammholz von *Pinus sylvestris* L. Holz als Roh- und Werkstoff 47: 487-489.
- LAUVENBERG, S. VON (2007): Ein Ladungsträger mit Zukunft. FM- Das Logistikmagazin (2): 34-35.
- LEHMANN, M. (2005): Schlussbericht Mikrowellenbehandlung als Alternative zur phytosanitären Hitzebehandlung von Holz: Machbarkeitsstudie. Forschungsbericht, Hochschule für Architektur, Bau und Holz, Biel.
- LEICHT, T. (2007): Entwicklungschancen und Herausforderungen für die HPE-Industrie. Vortrag "Erstes Zukunftforum HPE-Industrie", Kassel.
- LEIßE, B. (1996): Holz natürlich schützen. C. F. Müller Verlag, Heidelberg.

- LIND, T.; LÖNNBERG, B.; PERSSON, E.; ELOWSON, T. und ELSANDER, A. (2004): Dry stroage and water sprinkling of spruce pulpwood. Part 2: Effects on groundwood pulp properties. *Paperi ja Puu* 86(8): 450-455.
- LÖFFLAD, H. (1978): Eignung von Soda und Holzaschenlauge als alternatives Holzschutzmittel, das früher häufig verwendet wurde, aber heute in Vergessenheit geraten ist. Abschlussarbeit Fachbereich Holztechnik, Fachhochschule Rosenheim.
- LUTZ, P.; JENISCH, R.; KLOPFER, H.; FREYMUTH, H.; PETZOLD, K.; STOHRER, M.; FISCHER, H. M. und RICHTER, E. (2007): Lehrbuch der Bauphysik. Verlag Vieweg + Teubner. 6. Auflage.
- MAGEL, E.; EINIG, W. und HAMPP, R. (2000): Carbohydrates in trees. In: GUPTA, A. K. und KNAUR, N. (Hrsg.): Carbohydrate reserves in plants - synthesis and regulation. *Development in crop science* 26: 317-336.
- MAHLKE-TROSCHEL (1950): Handbuch der Holzkonservierung. Dritte Auflage, Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg.
- MAKOWSKI, M. (2007): Untersuchungen über die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen von OSB aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.). Dissertation, Universität Hamburg.
- MARQUARDT, H. (2009): Ortung korrodierender Stahlbewehrung in Beton. Skriptum. Institut für Baustoffe und Bauphysik an der Fachhochschule Nordostniedersachsen, Buxtehude. URL: <http://www.fh-buxtehude.de/buxtehude/marquardt/Korr-Bew-Text-m-Lit.pdf>. Stand: 17.03.2009.
- MARTÍNEZ-INIGO, M. J.; IMMERZEEL, P.; GUTIERREZ, A.; DEL RÍO, J. C. und SIERRA-ALVAREZ, R. (1999): Biodegradability of extractives in sapwood and heartwood from scots pine by sapstain and white-rot fungi. *Holzforschung* 53(3): 247-252.
- NEUBRAND, H. (2004): Schimmelpilzschäden im Holzbau sind vermeidbar. *Holz-Zentralblatt* 130(66): 858-859.

- NIELSEN, N. P. K.; NØRGAARD, L.; STROBEL, B. W. und FELBY, C. (2009): Effect of storage on extractives from particle surfaces of softwood and hardwood raw materials for wood pellets. *European Journal of Wood and Wood Products* 67(1): 19-26.
- NIEMZ, P. (1993): *Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe*. DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen.
- NIEMZ, P. und SONDEREGGER, W. (2003): Untersuchungen zur Korrelation ausgewählter Holzeigenschaften untereinander und mit der Rohdichte unter Verwendung von 103 Holzarten. *Schweizerische Zeitschrift für Forstwesen* 154(12): 489-493.
- NUOPPONEN, M.; VUORINEN, T.; JÄMSÄ, S. und VIITANIEMI, P. (2003): The effects of heat-treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. *Wood Science and Technology* 37: 109-115.
- NUSSBAUM, R. M. (1999): Natural surface inactivation of scots pine and norway spruce evaluated by contact angle measurements. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57(6): 419-424.
- ÖRSA, F. und HOLBOM, B. (1994): A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents. *Journal of Pulp and Paper Science* 20(12): 361-365.
- PACKMAN, D. F. (1960): The acidity of wood. *Holzforschung* 14 (6): 178-183.
- PECHMANN, H. VON; GRAESSLE, E. und WUTZ, A. (1964): Untersuchungen über Bläuepilze an Kiefernholz. *Forstwissenschaftliches Centralblatt* 83(9-10): 290-314.
- PERSSON, E. und ELOWSON, T. (2001): Moisture content and discoloration of wood during dry and wet storage of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) pulpwood. *Paperi ja Puu* 82(2): 132-137.
- PIISPANEN, R. und SARANPÄÄ, P. (2002): Neutral lipids and phospholipids in Scots pine (*Pinus sylvestris*) sapwood and heartwood. *Tree Physiology* 22: 661-666.

- POPPER, R.; NIEMZ, P. und EBERLE, G. (2005): Untersuchungen zum Sorptions- und Quellungsverhalten von thermisch behandeltem Holz. Holz als Roh- und Werkstoff 63(2): 135-148.
- POPPER, R.; NIEMZ, P. und TORRES, M. (2006): Einfluss des Extraktstoffanteils ausgewählter fremdländischer Holzarten auf deren Gleichgewichtsfeuchte. Holz als Roh- und Werkstoff 64(6): 491-496.
- PULS, J. und RADEMACHER, P. (1986): Chemische Untersuchungen an Fichten aus Waldschadensgebieten. Holz als Roh- und Werkstoff 44(8): 307-312.
- REIB, J. (1998): Schimmelpilze - Lebensweise, Nutzen, Schaden, Bekämpfung. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- ROCHELEAU, M.-J.; SITHOLÉ, B. B.; ALLEN, L. H. und NOËL, Y (1999): Fungal treatment of Aspen for wood resin reduction: Effect on aged Aspen wood chips at room temperature and at 5°C. Holzforschung 53(1): 16-20.
- ROFFAEL, E. (1989): Abgabe von flüchtigen organischen Säuren aus Holzspänen und Holzspanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 47(11): 447-452.
- ROFFAEL, E.; MIERTZSCH, H. und SCHWARZ, T. (1992): Pufferkapazität und pH-Wert des Splintholzsaftes der Kiefer. Holz als Roh- und Werkstoff 50(4): 171.
- ROFFAEL, E.; POBLETE, H. und TORRES, M. (2000): Über die Acidität von Kern- und Splintholz der Kastanie (*Castanea sativa*) aus Chile. Holz als Roh- und Werkstoff 58(1-2): 120-122.
- RUNKEL, R. O. H. und WILKE, K. D. (1951): Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Holz als Roh- und Werkstoff 9(7): 260-270.

- SANDER, K. (2008): Containerbegasungen – Verbrauchergefährdung durch Brommethan in Produkten? Vortrag: BfR Verbraucherforum Produktsicherheit. Berlin. URL: http://www.bfr.bund.de/cm/232/containerbegasungen_verbrauchergefaehrdung_durch_brommethan_in_produkten.pdf. Stand: 24.07.2008.
- SANDERMANN, W. (1966): Holzinhaltstoffe, ihre Chemie und Biochemie. Die Naturwissenschaften 53(20): 513-525.
- SANDERMANN, W. und LÜTHGENS, M. (1953): Untersuchungen über Verfärbungen von Hölzern. Holz als Roh- und Werkstoff 11(11): 435-440.
- SANDERMANN, W. und LÜTHGENS, M. (1969): Über das Verhalten alter und neuer Waschmittel in hölzernen Waschmaschinen. Holzforschung und Holzverwertung 21(5): 124-126.
- SANDERMANN, W. und ROTHKAMM, M. (1959): Über die Bestimmung der pH-Werte von Handelshölzern und deren Bedeutung für die Praxis. Holz als Roh- und Werkstoff 17(11): 433-440.
- SANDERMANN, W.; GERHARDT, U. und WEIßMANN, G. (1970): Untersuchungen über flüchtige organische Säuren in einigen Holzarten. Holz als Roh- und Werkstoff 28(2): 59-67.
- SARANPÄÄ, P. und NYBERG, H. (1987): Lipids and sterols of *Pinus sylvestris* L. sapwood and heartwood. Trees 1: 82-87.
- SARANPÄÄ, P. und PIISPANEN, R. (1994): Variation in the amount of triacylglycerols and steryl esters in the outer sapwood of *Pinus sylvestris* L. Trees 8(5): 228-231.
- SCHAUWECKER, C. F. (2006): The phytosanitation of solid wood packaging materials using wood preservatives. Master-Thesis, Oregon State University.
- SCHAUWECKER, C. F. und MORRELL, J. J. (2008): Ability of pressure treatment with wood preservatives to kill or limit emergence of invasive insects using *Arhopalus* Products as a model species. Forest Products Journal 58(10): 56-60.

- SCHMIDT, I. und MEISENBACH, H. (1994): Masse mit mindestens einem feuerhemmenden Zusatzstoff. Schutzrecht DE4220518A1.
- SCHMIDT, O. (2006): Wood and tree fungi - biology, damage, protection and use. Springer Verlag, Berlin.
- SCHMÖGER, G. (2007): Auskünfte zum Material von Tauchanlagen für den Abbeizbetrieb. Ablaugservice Schmöger, Großrinderfeld. Mündliche Mitteilung vom 14.02.2007.
- SCHNEIDER, W. (2005): Diskriminierung eines ungiftigen Holzschutzmittels. Wohnung + Gesundheit (114): 32-33.
- SCHOLZ, V.; IDLER, C.; DARIES, W. und EGERT, J. (2005): Schimmelpilzentwicklung und Verluste bei der Lagerung von Hackschnitzeln. Holz als Roh- und Werkstoff 63(6): 449-455.
- SCHUBERT, B.; WIENHAUS, O. und BLOßFELD, O. (1990): Untersuchungen zum System Holz-Zement: Einfluss unterschiedlicher Zementarten auf das Abbindeverhalten von Holz-Zement-Mischungen. Holz als Roh- und Werkstoff 48(5): 185-189.
- SCHWARZ, H.-G. und SIMATUPANG, M. H. (1984): Eignung von Buchenholz zur Herstellung zementgebundener Holzwerkstoffe. Holz als Roh- und Werkstoff 42(7): 265-270.
- SEDLBAUER, K. (2001): Vorhersage von Schimmelpilzbildung auf und in Bauteilen. Dissertation Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, Universität Stuttgart.
- SEDLBAUER, K. und KRUS, M. (2003): Schimmelpilz aus bauphysikalischer Sicht - Beurteilung durch a_w -Werte oder Isoplethensysteme? Fraunhofer-Institut für Bauphysik. URL: http://www.bauphysik.de/HT/pub/fachpub_d/awwerte_oder_isoplethensysteme.pdf. Stand: 03.01.2009.
- SEEHANN, G. (1964): Über den Einfluß einer Auswaschung von Nadelholz auf das Wachstum von Bläuepilzen. Holz als Roh- und Werkstoff 22(11): 409-413.

- SELA, S. (2008): Guidelines for the oversight of the application of the phytosanitary measure: heat treatment. Report to the International Forestry Quarantine Research Group September 2008. URL: https://www.ippc.int/servlet/BinaryDownloaderServlet/205632_guidelines.pdf?filename=1222260303242_IFQRG_2008_14_Heat_treatment_guidelines.pdf&refID=205632. Stand: 14.01.2009.
- SELL, J. (1997): Eigenschaften und Kenngrößen von Holzarten. Baufachverlag, Zürich. 4. Auflage.
- SJÖSTRÖM, E. (1981): Wood chemistry - fundamentals and applications. Academic Press, New York.
- STOLDT, S. (2008): Auskünfte zum Material von Tauchanlagen für den Abbeizbetrieb. Abbeizbetrieb Stoldt, Krempel. Mündliche Mitteilung vom 22.05.2008.
- STRASBURGER, E.; NOLL, F.; SCHENK, H. und SCHIMPER, A. F. W. (1991): Lehrbuch der Botanik. Hrsg. : SITTE, P.; ZIEGLER, H.; EHRENDORFER, F. und BERSINSKY, A., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart - Jena - New York. 33. Auflage.
- SVEDBERG, U. R. A.; HÖGBERG, H.-E.; HÖGBERG, J. und GALLE, B. (2004): Emission of Hexanal and Carbon Monoxide from Storage of Wood Pellets, a Potential Occupational and Domestic Health Hazard. *The Annals of Occupational Hygiene* 48(4): 339-349.
- TERZIEV, N. und BOUTELJE, J. (1998): Effects of felling time and kiln-drying on color and susceptibility of wood to mold and fungal stain during an above-ground field test. *Wood and Fiber Science* 30(4): 360-367.
- TERZIEV, N.; BOUTELJE, J. und LARSSON, K. (1997): Seasonal Fluctuations of Low-molecular-weight Sugars, Starch and Nitrogen in Sapwood of *Pinus sylvestris* L. *Scandinavian Journal of Forest Research* 12(12): 216-224.

- THEANDER, O.; BJURMAN, J. und BOUTELJE, J. B. (1993): Increase in the content of low-molecular carbohydrates at lumber surfaces during drying and correlations with nitrogen content, yellowing and mould growth. *Wood Science and Technology* 27: 381-389.
- THUNELL, B. (1952): Einwirkung der Bläue auf die Festigkeitseigenschaften der Kiefer. *Holz als Roh- und Werkstoff* 10(9): 362-365.
- TJEERDSMA, B. F. und MILITZ, H. (2005): Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 63(2): 102-111.
- TJEERDSMA, B. F.; BOONSTRA, M.; PIZZI, A.; TEKELY, P. und MILITZ, H. (1998): Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh- und Werkstoff* 56(3): 149-153.
- TSCHERNUTH, C. und NEUHERZ, W. (2002): Method for producing a building element for fire protection. Schutzrecht EP20020004086.
- TUBAJIKA, K. M.; JONAWIAK, J. J.; MACK, R. und HOOVER, K. (2007): Efficacy of radio frequency treatment and its potential for control of sapstain and wood decay fungi on red oak, poplar, and southern yellow pine wood species. *Journal of Wood Science* 53(3): 258-263.
- UIC-Norm 435-2 (2005): Gütenorm für eine europäische Vierweg-Flachpalette aus Holz mit den Abmessungen 800 x 1200 mm. Eisenbahntechnische Publikationen (ETF), Paris.
- UTEß, M. (2008): Chronologie der Verwendung von Methylbromid zur Begasung von Containern mit Holzpaletten und Verpackungsmaterial aus Holz. Persönliche Mitteilung, 27.08.2008.

- UZUNOVIC, A.; BYRNE, T.; ALLEN, L.; MORRELL, J.; ORMSBY, M. und BRITTON, K. (2006): Time-temperature schedules to kill wood inhabiting fungi: proposed test methods. URL: http://www.forestry-quarantine.org/Documents/2006_Uzunovic-HT-protocol.pdf. Stand: 27.03.2008.
- VELDMAN, W.; und KNOL DE VOS, T. (2004): Erste Ergebnisse einer Untersuchung der Emission von begasten Waren. URL: www.uke.uni-hamburg.de/institute/arbeitsmedizin/downloads/universitaetsprofessur-arbeitsmedizin/Veldman_Knol_emission_studies.pdf. Stand: 03.05.2007.
- VIITANEN, H. (2002): Mold growth on painted wood. Proceedings Sonderseminar Cost E18: "Biologischer Abbau von beschichtetem und unbeschichtetem Holz - Beschichtungen und Trägermaterial", Lissabon.
- VILL, E. (1997): Natürlicher Holzschutz - Wirksamer Schutz auch ohne Gift. Lier-Verlag.
- VOLKMER, T. (2007): Schimmelpilze auf beschichteten Holzfassaden: chemische und physikalische Einflussfaktoren. Dissertation Fakultät für Forst- und Umweltwissenschaften Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Brsg.
- VORREITER, L. (1949): Holztechnologisches Handbuch Band 1: Allgemeines, Holzkunde, Holzschutz und Holzvergütung. Fromme, Wien.
- WAGENFÜHR, R. (2007): Holzatlas. Fachbuchverlag, Leipzig.
- WAINWRIGHT, M. (1995): Biotechnologie mit Pilzen – Eine Einführung. Springer Verlag, Heidelberg.
- WANG, Z.; CHEN, T.; GAO, Y.; BREUIL, C. und HIRATSUKA, Y (1995): Biological Degradation of Resin Acids in Wood Chips by Wood-Inhabiting Fungi. Applied and Environmental Microbiology 61(1): 222–225.

- WEISSENFELD, P. und KÖNIG, H. (2003): Holzschutz ohne Gift: Holzschutz und Holzoberflächenbehandlung in der Praxis. Ökobuch Faktum.
- WEIßMANN, G.; LANGE, W.; KUBEL, H. und WENZEL-HARTUNG, R. (1992): Untersuchungen zur Cancerogenität von Holzstaub. Holz als Roh- und Werkstoff 50(11): 421-428.
- WILLFÖR, S.; HEMMING, J.; REUNANEN, M.; ECKERMAN, C. und HOLBOM, B. (2003): Lignans and lipophilic extractives in Norway spruce knots and stemwood. Holzforschung 57(1): 27-36.
- WINTER, H. (2008): Auswirkung verschiedener Lagerungsbedingungen auf die Qualität von Fichtenschleifholz. Dissertation im Department Biologie, Universität Hamburg.
- ZIESEMANN, G.; KRAMPFER, M. und KNIERIEMEN, H. (2002): Natürliche Farben - Anstriche und Verputze selber herstellen. AT Verlag, 5. Auflage.

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Mittelwerte der Ergebnisse der sukzessiven Extraktion von Kiefernspiltholz (atro) (LAMBERTZ 2005).....	8
Tabelle 2: Zusammensetzung der Fettsäuren von <i>Pinus sylvestris</i> (EKMAN und HOLMBOM 2000).....	15
Tabelle 3: Optimale physiologische Ansprüche holzverfärbender Pilze (zusammengefasst nach REIß 1998; SEDLBAUER 2001; SCHMIDT 2006; VOLKMER 2007).	19
Tabelle 4: Signifikanzniveaus (nach BÜHL und ZÖFEL 2002).....	30
Tabelle 5: Interpretation des Korrelations-koeffizienten (nach BÜHL und ZÖFEL 2002).	30
Tabelle 6: Bonitierungsschlüssel zur Bestimmung des Befallsgrades durch Pilze (GRÜNDLINGER <i>et al.</i> 1998).	35
Tabelle 7: Klassifizierung verwendeter Substanzen.....	37
Tabelle 8: Versuchssubstanzen.....	38
Tabelle 9: Dimensionen und Verwendungszweck der Proben.....	42
Tabelle 10: Konfiguration AEC-PAD-Analyse.....	50
Tabelle 11: Vergleich der Extraktionsmethoden.....	51
Tabelle 12: Extraktionsparameter ASE	52

Tabelle 13: Methoden der Kaltextraktion	52
Tabelle 14: Interne Standardsubstanzen zur GC-Analyse	53
Tabelle 15: Konfiguration GC-Analyse.....	55
Tabelle 16: Modellierungsparameter ISPM Behandlung (Zieltemperatur 70 °C).	64

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Struktur des Pilzbefalles auf hitzebehandeltem (links) und nicht- hitzebehandeltem (rechts) Kiefernspiltholz nach zweiwöchiger Lagerung unter Folie in sehr feuchtem Klima (LAMBERTZ 2005).....	7
Abbildung 2: Schadbilder hitzebehandelter Proben nach zweiwöchiger Lagerung unter Folie. Obere beiden Reihen ohne zusätzliche Behandlung; darunter liegende Reihen mit verschiedenen Substanzen behandelt (LAMBERTZ 2005).....	10
Abbildung 3: Verteilung der Harzkomponenten über den Stammquerschnitt einer 75- jährigen Kiefer (<i>Pinus sylvestris</i>) (EKMAN und HOLMBOM 2000).....	16
Abbildung 4: Wachstumsphase einer Schimmelpilzkultur(REIß 1998).....	19
Abbildung 5: Darstellung von Daten mittels Box-Whisker-Plot.....	29
Abbildung 6: Probenaufteilung einzelner Bretter/Balken.....	32
Abbildung 7: Schematischer Verfahrensablauf der Probenaufbereitung	32
Abbildung 8: Versuchsstapelaufbau Freiland (Format B ₁).	45
Abbildung 9: Versuchsstapelaufbau Innenlagerung Laborserie (Format A _n).	45
Abbildung 10: Versuchsaufbau Brandverhalten	57
Abbildung 11: Szenariendarstellung Ökobilanz	63

Abbildung 12: Schematische Darstellung der Modulparameter des Szenarios A	66
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Modulparameter des Szenarios B.....	66
Abbildung 14: Holzfeuchteverlauf bei vierwöchiger Innenlagerung unter Folie in lockerer Stapelweise (Serie B ₃).....	69
Abbildung 15: Holzfeuchteverlauf bei sechsmonatiger Freilandlagerung in halb-kompakter Stapelweise.	70
Abbildung 16: Beispielhafte Feuchteverteilung über den Probenquerschnitt.....	71
Abbildung 17: Pilzbefallsstruktur bei phytosanitär behandeltem und unbehandeltem Kiefernspiltholz nach drei wöchiger Innenlagerung unter Folienabdeckung.....	74
Abbildung 18: Befallsverlauf hitzebehandelter Proben bei folienbedeckter Innenlagerung in Abhängigkeit vom Zeitpunkt einer Tauchbehandlung.	75
Abbildung 19: Befallsverlauf nicht-hitzebehandelter Proben bei offener und folienbedeckter Innenlagerung (lockere Stapelung).	77
Abbildung 20: Einfluss der Stapelungsart bei sechsmonatiger Freilandlagerung hitzebehandelter Proben (ohne Schutzmittelbehandlung).	78
Abbildung 21: Einfluss der Stapelungsart bei folienbedeckter Innenlagerung.....	79
Abbildung 22: Einfluss der Schutzmittelbehandlung bei sechsmonatiger, kompakt gestapelter Freilandlagerung hitzebehandelter Proben.	80
Abbildung 23: Befallsverlauf einer Kleinserie (Carbonat vs. Sinesto B) bei folienbedeckter Innenlagerung (Tauchbehandlung nach HT).....	82
Abbildung 24: Befallsverlauf einer Großserie (Carbonat + Tensid) bei Innenlagerung.....	83

Abbildung 25: Beispielhaftes Befallsbild hitzebehandelter Proben mit und ohne Schutzmittelbehandlung nach dreiwöchiger Innenlagerung unter Folienabdeckung (lockere Stapelweise).....	84
Abbildung 26: Gehalte an freien Zuckern in Abhängigkeit von der Behandlungsart und der Lage innerhalb der Probe (bezogen auf atro Holz).	86
Abbildung 27: Gesamtgehalte lipophiler Inhaltsstoffe der ASE-Petroletherfraktion in Abhängigkeit von der Behandlungsart, der Lage innerhalb der Probe sowie der Erhebungsmethodik (Proben der Großserie B ₂).....	88
Abbildung 28: Vergleich der gravimetrisch bestimmten und errechneten Ausbeuten einer Probe der Petroletherfraktion in Abhängigkeit verschiedener Extraktionsmethoden (0 – 3 mm, Probe der Großserie B ₂).....	91
Abbildung 29: Vergleich der Stoffgruppengerhalte in Abhängigkeit von der Extraktionsmethode (0 – 3 mm, Großserie B ₂).....	92
Abbildung 30: Lipophile Ausbeuteniveaus in Abhängigkeit von der Behandlungsart und der Lage innerhalb der Probe (Proben der Großserie B ₂ , Gehalt rechnerisch ermittelt über Peakfläche).....	93
Abbildung 31: Gehalte lipophiler Stoffgruppen in Abhängigkeit von der Behandlungsart (Proben der Großserie B ₂ , Darstellungen unterschiedlich skaliert).	97
Abbildung 32: Sorptionskurve von mit Natriumcarbonat behandeltem und unbehandeltem Kiefernspaltholz bei 20°C.....	103
Abbildung 33: Änderung des pH-Wertes des Abtropfwassers sowie Befallsverlauf natriumcarbonatbehandelter und auswaschbeanspruchter Proben.....	105
Abbildung 34: Änderung des pH-Wertes bei Proben einer Großserie über einen Versuchszeitraum von vier Wochen.....	109

Abbildung 35: Nachbrandzeit behandelte und unbehandelte Proben bis zum selbständigen Erlöschen (bis max. 90 s).	112
Abbildung 36: Bewertung der Brandflächenhöhe (Flamme nach 5 s Nachbrand gelöscht).113	
Abbildung 37: Vereinfachtes Pourbaix-Diagramm bei 25 °C für Eisen in wässriger Lösung (nach HILLEMEIER 2009).	115
Abbildung 38: a) Schadbild der Korrosion nach 13-wöchiger abgedeckter Lagerung in 7,5 %iger Natriumcarbonatlösung. b) Kristalline Ablagerungen nach Verdunsten der Lösung bei offener Lagerung.	116
Abbildung 39: Brinellhärte unbehandelte und carbonatbehandelte Proben.	119
Abbildung 40: Darstellung der Brinellhärte in Abhängigkeit von der Rohdichte.	120
Abbildung 41: Druckfestigkeit parallel zur Faser unbehandelte und carbonatbehandelte Proben.	121
Abbildung 42: Darstellung der Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Rohdichte.	122
Abbildung 43: Druck-E-Modul parallel zur Faser von unbehandelten und carbonatbehandelten Proben.	122
Abbildung 44: Darstellung der Druck-E-Modul parallel zur Faser in Abhängigkeit von der Rohdichte.	123
Abbildung 45: Druck-E-Modul quer zur Faser (radial) von unbehandelten und carbonatbehandelten Proben.	124
Abbildung 46: Darstellung der Druck-E-Modul quer zur Faser (radial) in Abhängigkeit von der Rohdichte.	124

Abbildung 47: Druck-E-Modul quer zur Faser (tangential) von unbehandelten und carbonatbehandelten Proben 126

Abbildung 48: Darstellung der Druck-E-Modul quer zur Faser (tangential) in Abhängigkeit von der Rohdichte. 126

Abbildung 49: Biegefestigkeit und Biege-E-Modul hitzebehandelter Proben in Abhängigkeit von einer Carbonatbehandlung. 127

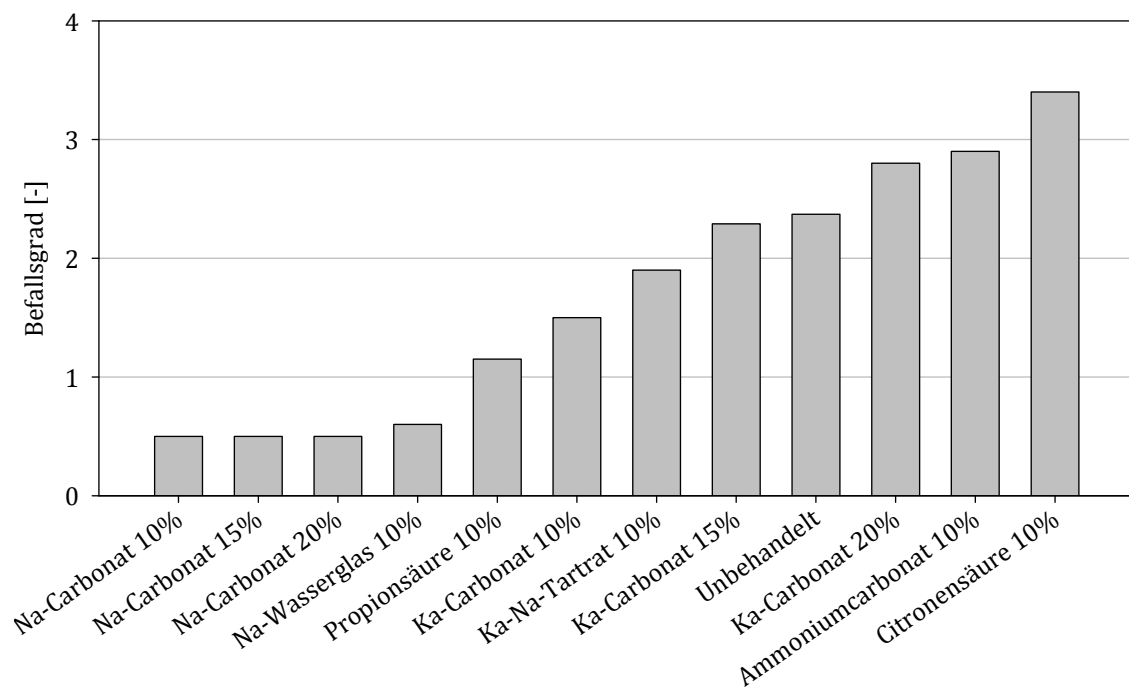
Abbildung 50: Korrelationsverhalten der Rohdichte zur Biegefestigkeit beziehungsweise zum Biege-E-Modul in Abhängigkeit von einer Carbonatbehandlung. 128

Abbildung 51: Input an Energiebedarf in Abhängigkeit des Szenarios (pro Euro-Palette).. 130

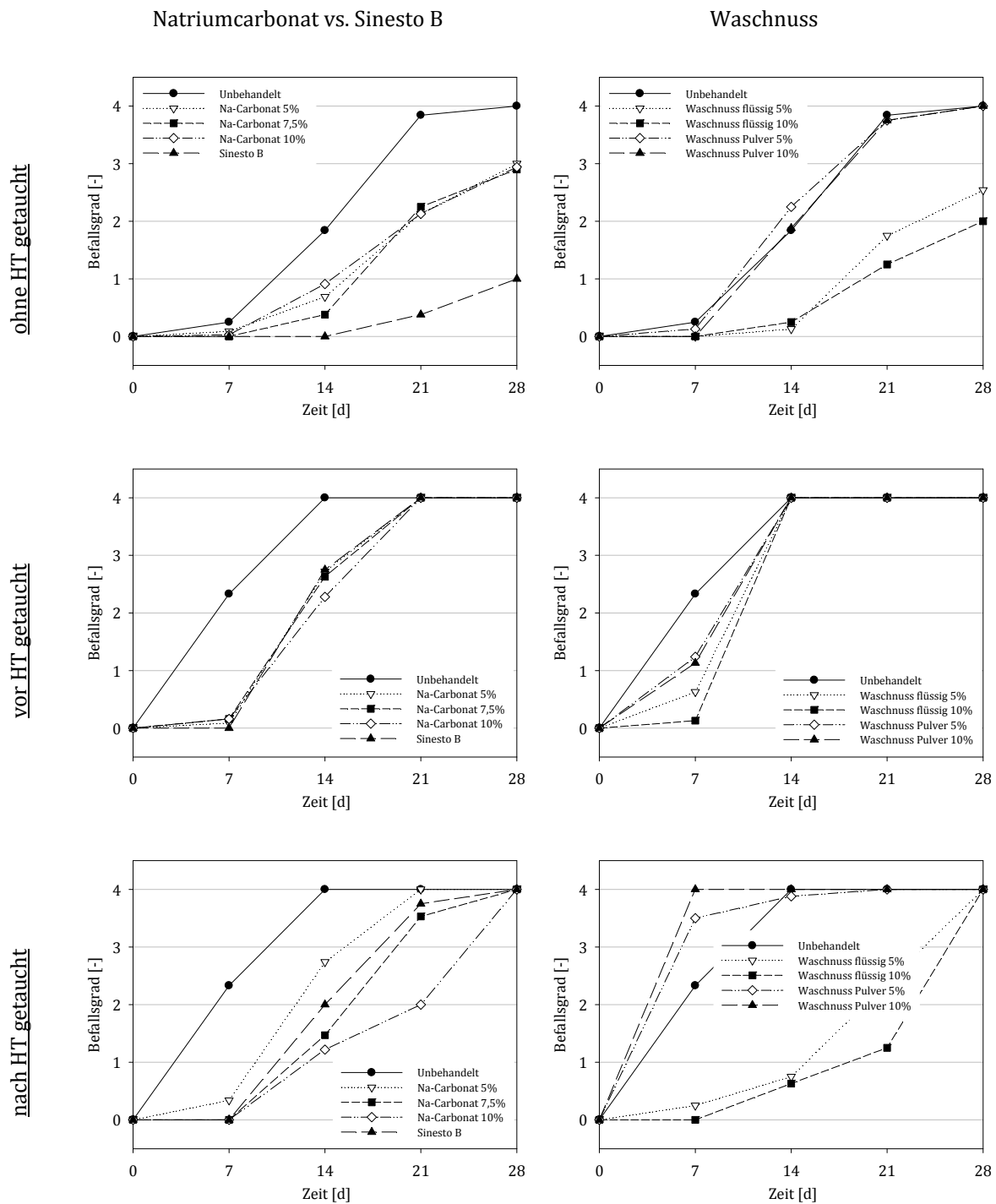
Abbildung 52: Output bedeutender Wirkungskategorien in Abhängigkeit des Szenarios (pro Euro-Palette). 131

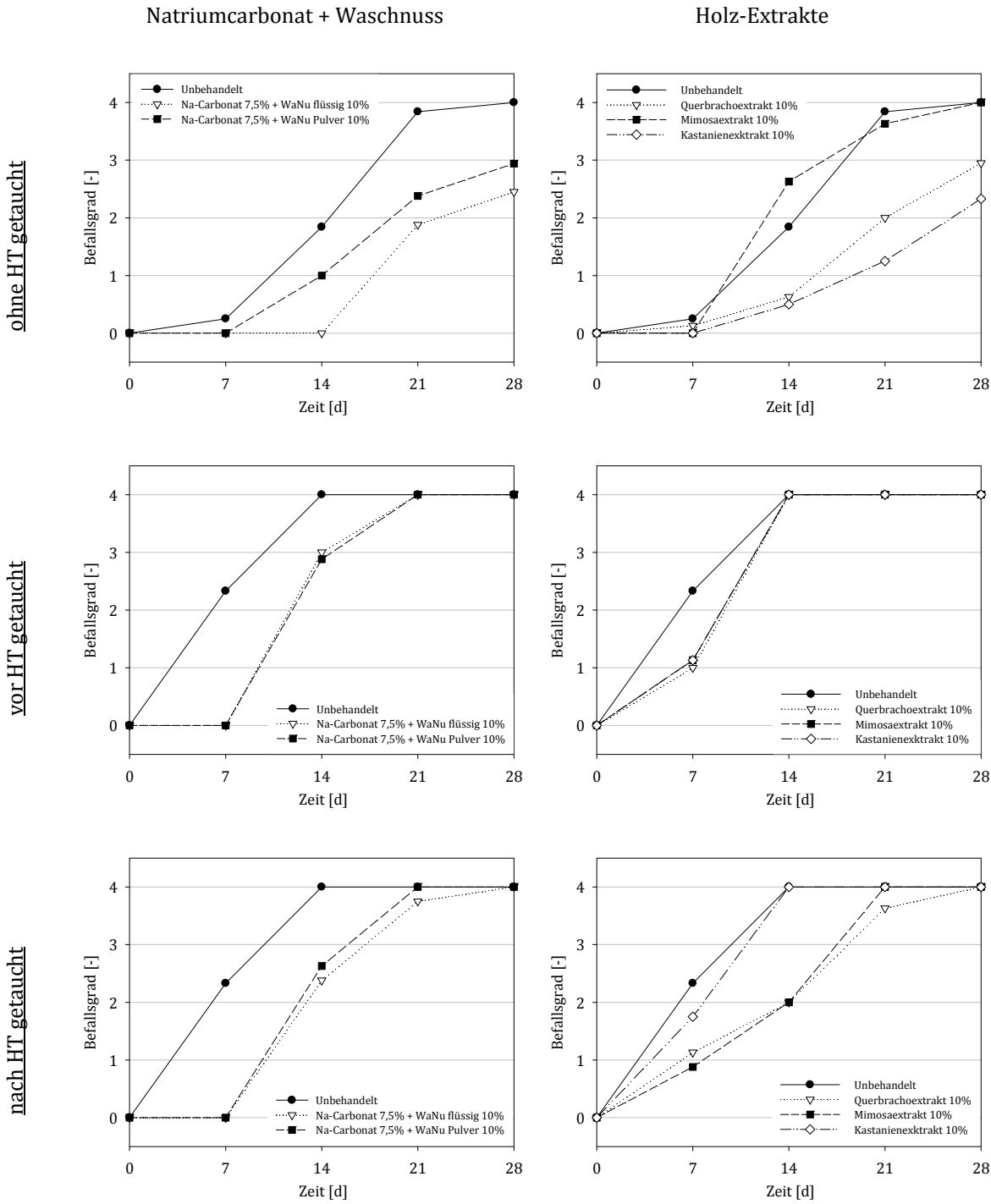
ANHANG

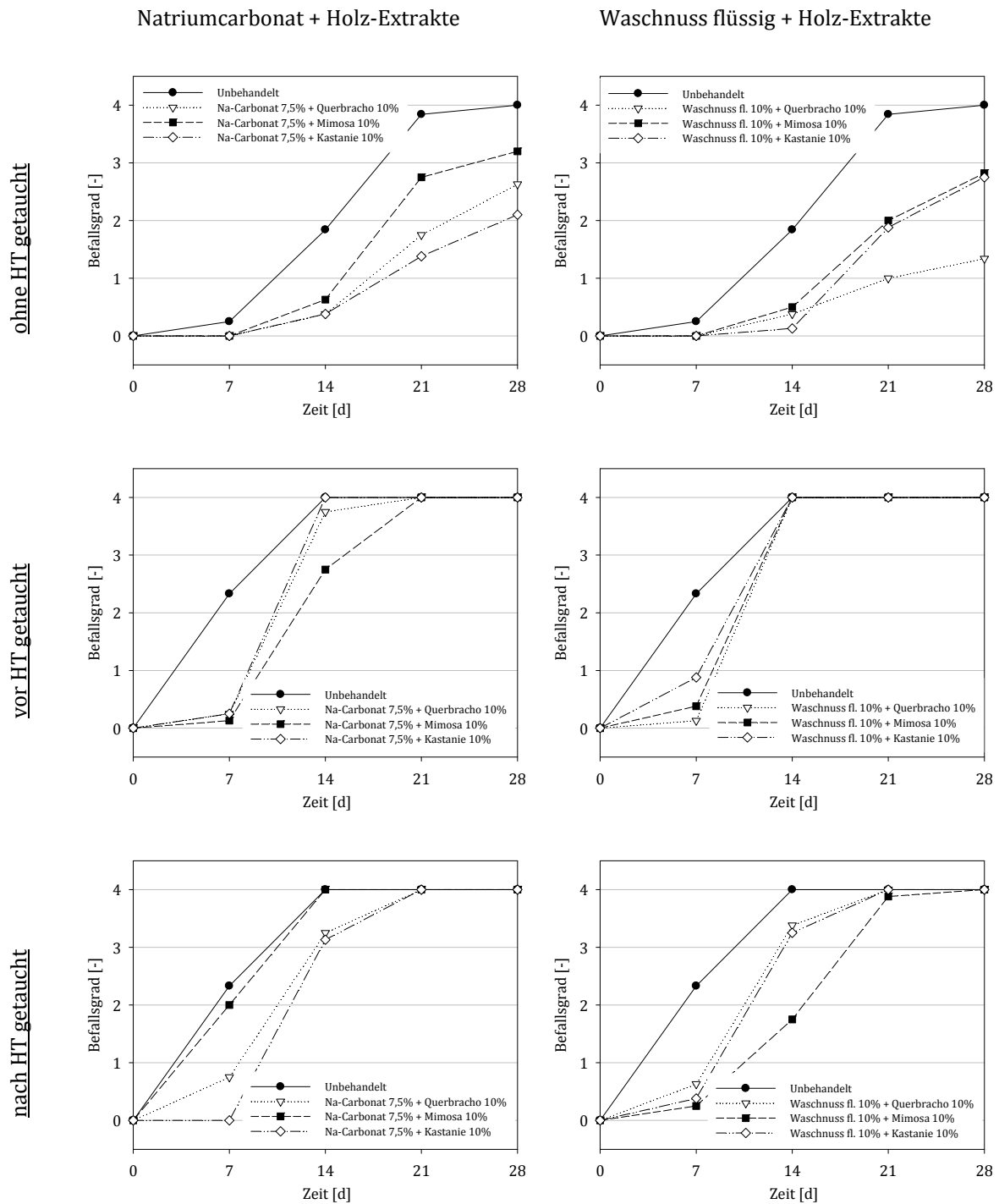
I. Durchschnittlicher Befallsgrad hitzebehandelter Proben nach sechs monatiger Freilandlagerung



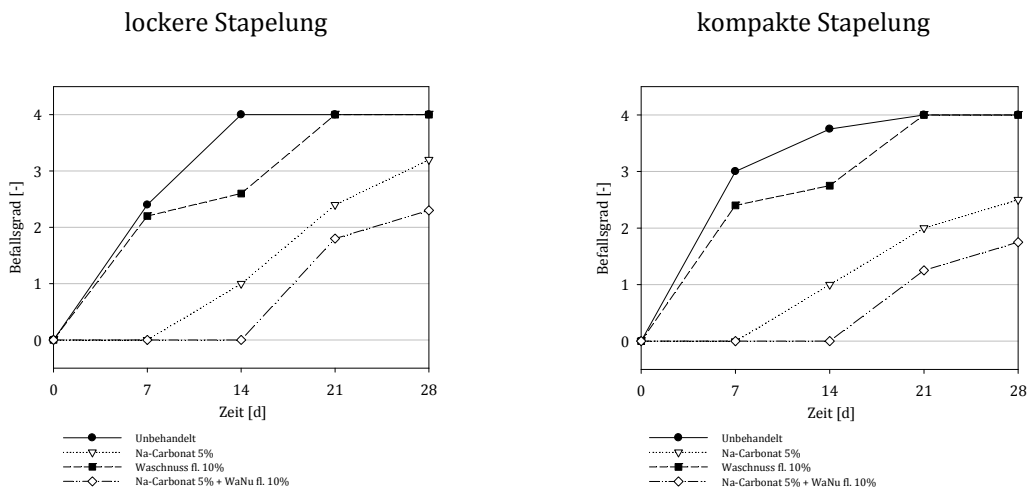
II. Befallsverlauf einer Kleinserie bei folienbedeckter Innenlagerung (Vergleich ohne HT / mit HT, sowie Zeitpunkt der Schutzmittelbehandlung).



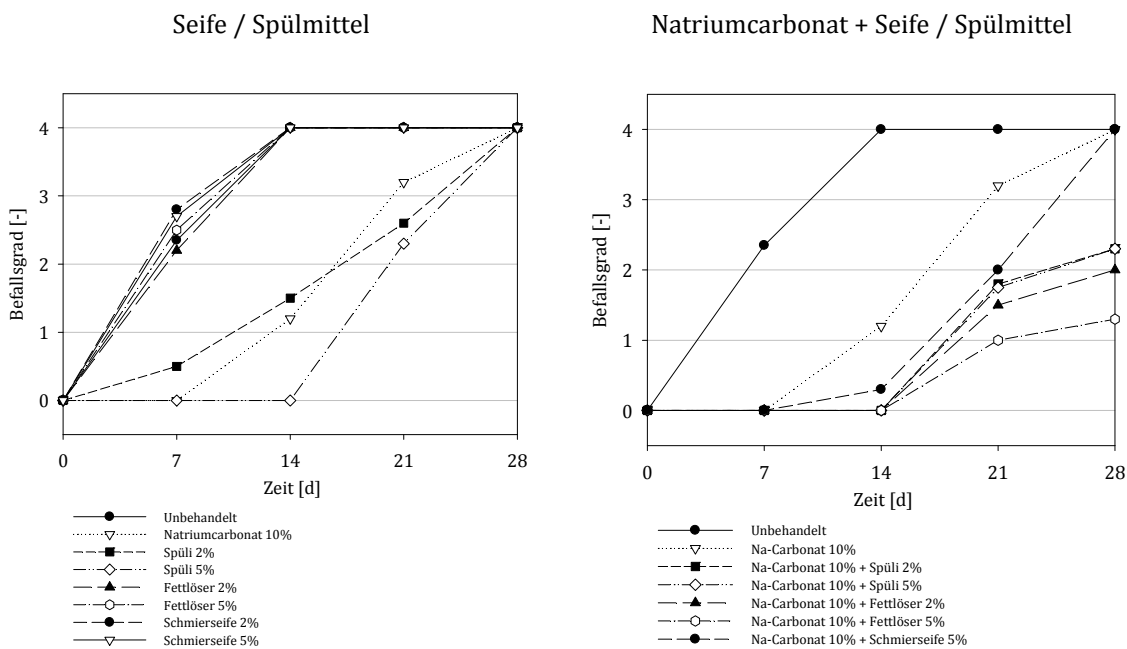




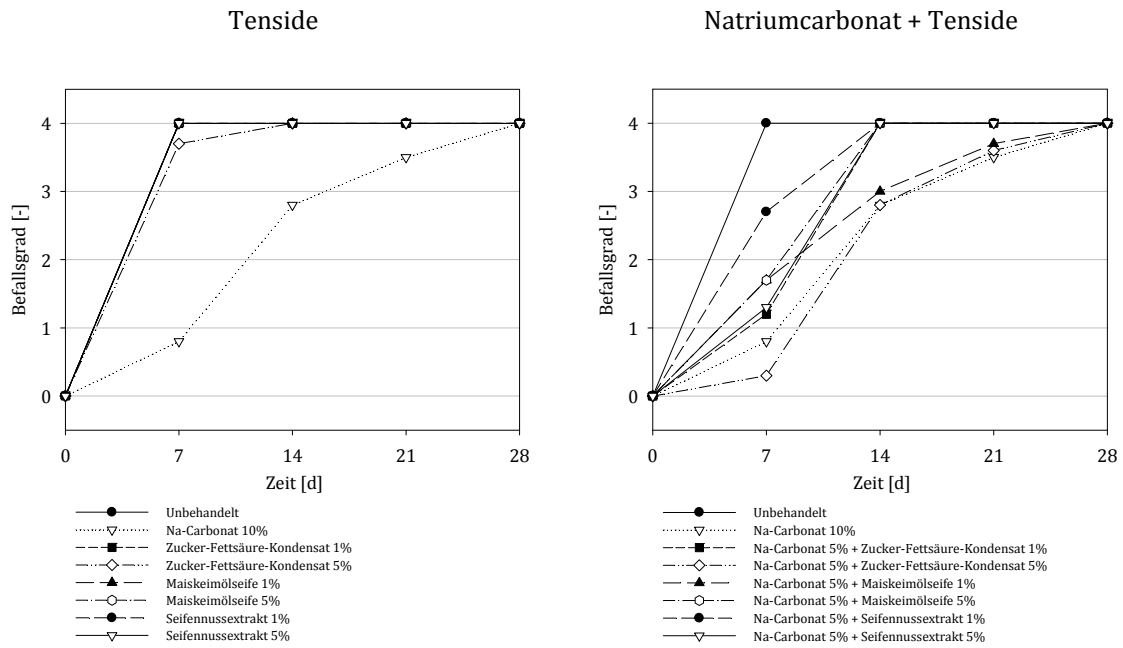
III. Befallsverlauf einer hitzebehandelten Kleinserie (Innenlagerung unter Folienabdeckung) in Abhängigkeit von der Stapelungsweise.



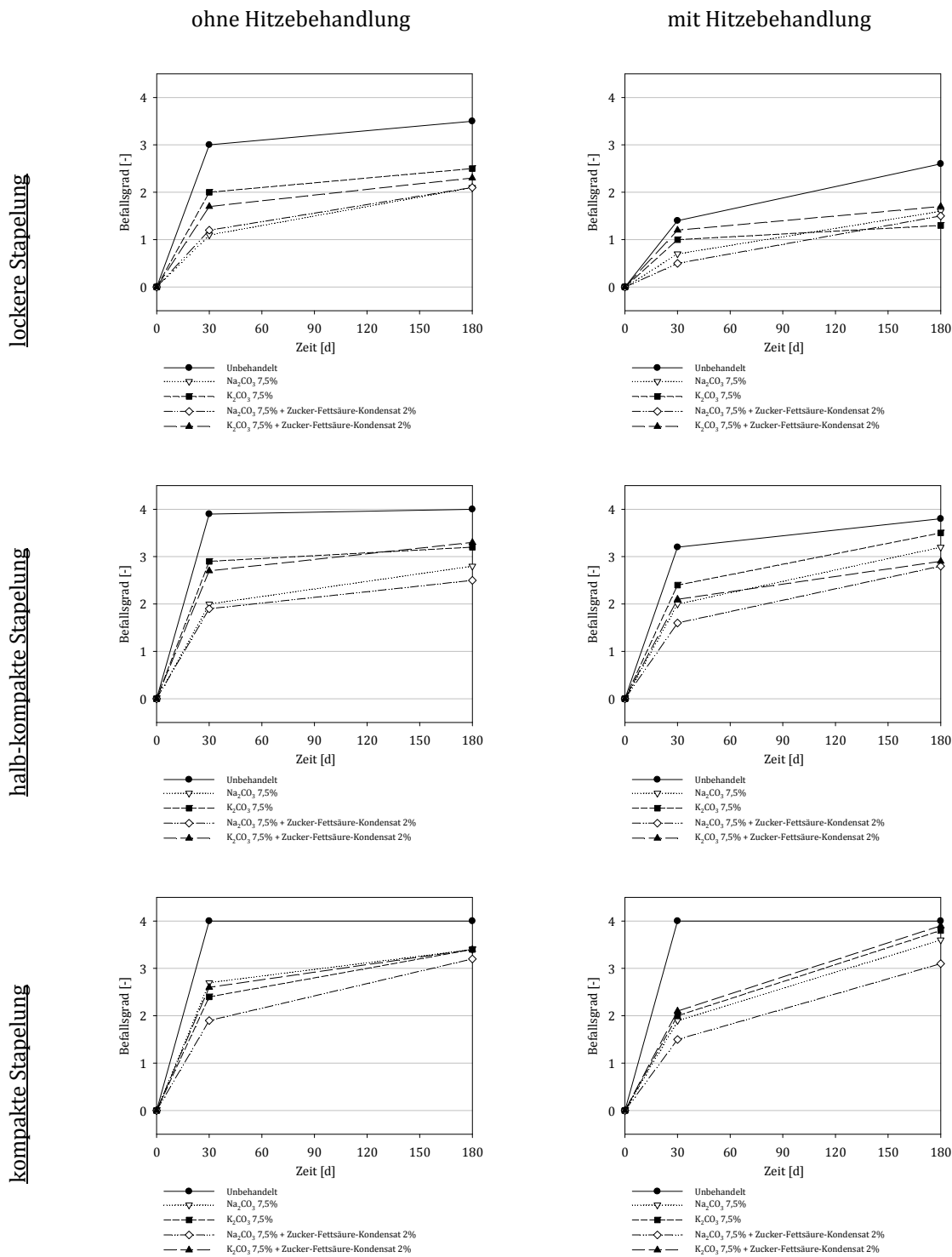
IV. Befallsverlauf einer hitzebehandelten Kleinserie unter Zugabe verschiedener biologischer Seifen und Spülmittel bei folienbedeckter Innenlagerung.



V. Befallsverlauf einer hitzebehandelten Kleinserie unter Zugabe verschiedener biologischer Tenside bei folienbedeckter Innenlagerung.



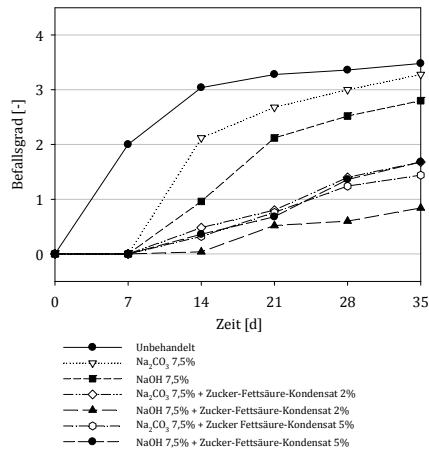
VI. Großversuch Freiland in Abhängigkeit von Stapelungsart (Material bereits bei der Anlieferung stark verblaut).



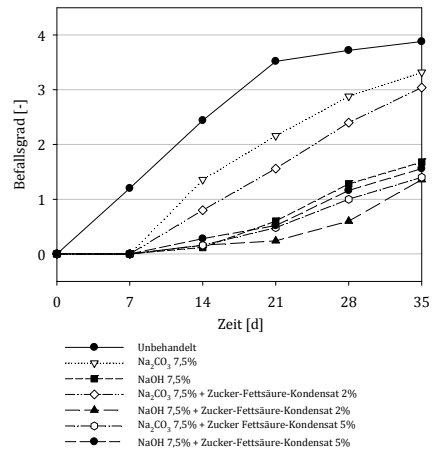
VII. Großversuch Innen

ohne HT, offen gelagert

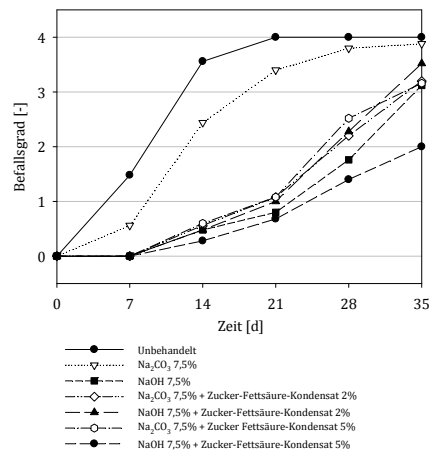
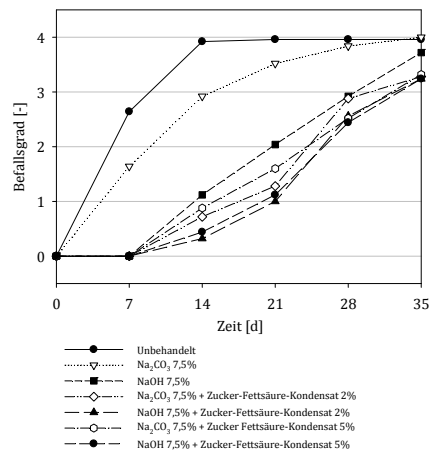
lockere Stapelung



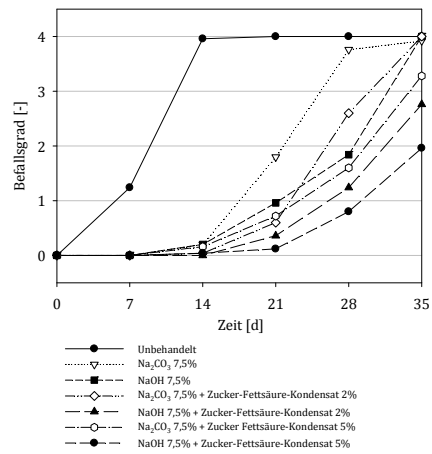
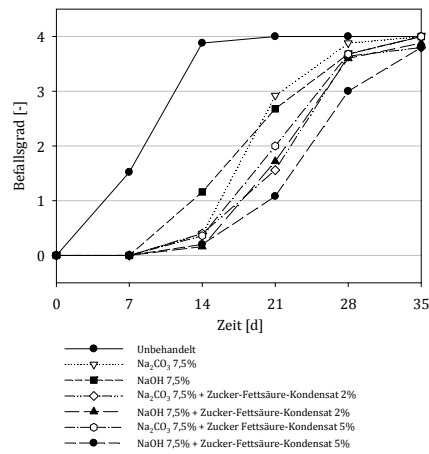
kompakte Stapelung



ohne HT, unter Folienabdeckung gelagert



mit HT, unter Folienabdeckung gelagert



VIII. Mittelwerte, Standardabweichungen (s) und Variationskoeffizienten (v) der Brinellhärteprüfung ($H_{B\ 500\perp}$) (n = 21 ohne HT, n = 22 mit HT).

	unbehandelt	Na₂CO₃	K₂CO₃
	ohne HT/mit HT	ohne HT/mit HT	ohne HT/mit HT
Holzfeuchte [%]	13,76 / 14,0	14,07 / 14,0	13,63 / 13,8
s [%]	0,15 / 0,37	0,60 / 0,42	0,30 / 0,34
v [%]	1,05 / 2,63	4,23 / 2,99	2,21 / 2,50
Rohdichte [g/cm³]	0,45 / 0,54	0,45 / 0,54	0,45 / 0,55
s [g/cm ³]	0,03 / 0,06	0,03 / 0,07	0,04 / 0,06
v [%]	7,17 / 11,56	5,95 / 12,11	8,40 / 11,84
Brinellhärte [N/mm²]	21,77 / 24,82	20,38 / 23,98	20,73 / 24,37
s [N/mm ²]	5,12 / 6,89	4,71 / 6,72	4,50 / 6,43
v [%]	23,50 / 27,76	23,12 / 28,02	21,70 / 26,39

IX. Mittelwerte, Standardabweichungen (s) und Variationskoeffizienten (v) der Materialkennwerte der Druckfestigkeit parallel zur Faser (n = 27 ohne HT, n = 26 mit HT).

	unbehandelt	Na₂CO₃	K₂CO₃
	ohne HT/mit HT	ohne HT/mit HT	ohne HT/mit HT
Holzfeuchte [%]	13,42 / 13,53	14,09 / 13,84	13,62 / 13,68
s [%]	0,50 / 0,26	1,16 / 0,73	0,74 / 0,39
v [%]	3,75 / 1,90	8,27 / 5,26	5,46 / 2,87
Rohdichte [g/cm³]	0,50 / 0,54	0,51 / 0,54	0,51 / 0,53
s [g/cm ³]	0,04 / 0,04	0,03 / 0,03	0,03 / 0,03
v [%]	8,07 / 7,98	6,58 / 5,10	6,89 / 6,52
Druckfestigkeit [N/mm²]	41,36 / 44,70	39,42 / 40,51	39,32 / 42,15
s [N/mm ²]	5,21 / 4,86	4,93 / 4,11	5,44 / 4,41
v [%]	12,59 / 10,87	12,52 / 10,13	13,84 / 10,46
Druck-E-Modul [N/mm²]	12013 / 12582	12662 / 12066	12317 / 12508
s [N/mm ²]	2106 / 2695	2532 / 2569	2415 / 3030
v [%]	17,53 / 21,42	20 / 21,30	19,61 / 24,22

X. Mittelwerte, Standardabweichungen (s) und Variationskoeffizienten (v) der Druckfestigkeit quer zur Faser (radial) (n = 21 ohne HT, n = 22 mit HT).

	unbehandelt	Na₂CO₃	K₂CO₃
	ohne HT/mit HT	ohne HT/mit HT	ohne HT/mit HT
Holzfeuchte [%]	13,25 / 13,13	13,51 / 13,9	13,11 / 13,35
s [%]	0,12 / 0,2	0,09 / 1,3	0,16 / 0,67
v [%]	0,9 / 1,55	0,64 / 9,34	1,25 / 5,06
Rohdichte [g/cm³]	0,45 / 0,47	0,45 / 0,48	0,45 / 0,48
s [g/cm ³]	0,02 / 0,01	0,02 / 0,01	0,01 / 0,01
v [%]	3,63 / 3,07	3,58 / 3,03	3,2 / 2,91
Druck-E-Modul [N/mm²]	557 / 617	541 / 571	560 / 578
s [N/mm ²]	96,27 / 130,99	113,21 / 156,34	94,53 / 143,08
v [%]	17,29 / 21,24	20,92 / 27,37	16,89 / 24,76
erw. Prop.-Grenze [N/mm²]	2,16 / 1,99	2,13 / 1,99	2,11 / 1,94
s [N/mm ²]	0,2 / 0,36	0,21 / 0,46	0,2 / 0,5
v [%]	9,04 / 18,35	9,72 / 23,02	9,51 / 25,68
Stauchgrenze 1 %	3,01 / 2,95	2,98 / 2,89	3,02 / 2,87
s [N/mm ²]	0,17 / 0,43	0,14 / 0,56	0,16 / 0,55
v [%]	5,51 / 14,67	4,73 / 19,37	5,22 / 19,26
Stauchgrenze 2 %	3,1 / 3,06	3,08 / 3,01	3,11 / 2,97
s [N/mm ²]	0,2 / 0,51	0,2 / 0,64	0,18 / 0,65
v [%]	6,54 / 16,71	5,53 / 21,21	5,79 / 21,95

XI. Mittelwerte, Standardabweichungen (s) und Variationskoeffizienten (v) der Druckfestigkeit quer zur Faser (tangential) (n = 28 ohne HT, n = 29 mit HT).

	unbehandelt	Na₂CO₃	K₂CO₃
	ohne HT/mit HT	ohne HT/mit HT	ohne HT/mit HT
Holzfeuchte [%]	13,74 / 13,57	14,74 / 13,92	13,64 / 13,55
s [%]	2,17 / 0,39	1,38 / 0,49	0,36 / 0,32
v [%]	15,79 / 2,90	9,38 / 3,50	2,63 / 2,37
Rohdichte [g/cm³]	0,52 / 0,53	0,53 / 0,53	0,53 / 0,53
s [g/cm ³]	0,03 / 0,05	0,02 / 0,04	0,03 / 0,05
v [%]	6,71 / 9,15	4,55 / 7,93	4,89 / 8,55
Druck-E-Modul [N/mm²]	424 / 442	439 / 426	443 / 447
s [N/mm ²]	92,17 / 110,98	100,83 / 106,10	93,56 / 124,32
v [%]	21,75 / 25,10	22,95 / 24,92	21,11 / 27,79
erw. Prop.-Grenze [N/mm²]	2,62 / 3,12	2,59 / 3,12	2,62 / 3,11
s [N/mm ²]	0,42 / 0,74	0,54 / 0,81	0,57 / 0,76
v [%]	16,08 / 23,70	20,93 / 25,85	21,56 / 24,45
Stauchgrenze 1 %	4,51 / 4,87	4,46 / 4,80	4,50 / 4,83
s [N/mm ²]	0,81 / 1,05	0,99 / 1,01	0,98 / 1,02
v [%]	17,89 / 21,63	22,24 / 21,07	21,82 / 21,09
Stauchgrenze 2 %	4,72 / 4,98	4,66 / 4,87	4,77 / 4,96
s [N/mm ²]	0,90 / 1,09	1,06 / 1,01	1,10 / 1,02
v [%]	19,01 / 21,90	22,71 / 20,65	23,04 / 20,55

XII. Mittelwerte, Standardabweichungen (s) und Variationskoeffizienten (v) der Biegefestigkeit hitzebehandelter Proben (n = 20).

	unbehandelt	Na₂CO₃	K₂CO₃
Holzfeuchte [%]	12,92	13,17	13,05
s [%]	0,18	0,27	0,2
v [%]	1,38	1,72	1,55
Rohdichte [g/cm³]	0,52	0,52	0,51
s [g/cm ³]	0,09	0,06	0,07
v [%]	16,14	11,57	13,52
Biegefestigkeit [N/mm²]	93,82	91,31	87,42
s [N/mm ²]	17,92	13,7	17,42
v [%]	19,11	15,01	19,92
Biege-E-Modul [N/mm²]	11599	11403	10981
s [N/mm ²]	2199	1409	2304
v [%]	18,96	12,36	20,98

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Gerda Lambertz
Geburtsdatum: 9. Februar 1976
Geburtsort: Neuss
Familienstand: Lebenspartnerschaft

Schulbildung

1982 bis 1986: Grundschule Hemmerden
1986 bis 1995: Erasmus – Gymnasium, Grevenbroich

Ausbildung

1995 bis 1998: Tischlerlehre, Schreinerei Klinkhammer & Knüpfer, Meerbusch
Abschluss: Gesellenbrief

Hochschulbildung

1998 bis 2005: Studium Holzwirtschaft, Universität Hamburg
Abschluss: Diplom Holzwirtin

Berufliche Tätigkeit

seit 09/2005: Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Johann Heinrich von Thünen-Institut (ehemals Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft), Hamburg

EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der gekennzeichneten Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Ich erkläre, dass ich mich an keiner anderen Universität um eine Promotion beworben habe und diese Arbeit zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Hamburg, Juli 2009