



Naturstoffe - Ein Potenzial im Materialschutz?

Beispiel Holzschutzmittel

Andrea Steitz, Elitza Stoyanova, Daniel Stratev, Kathrin Kusstatscher, Notburga Pfabigan, Roland Gründlinger

1. Exkurs / Einleitung

Der Kampf gegen die mikrobielle Zerstörung von Werkstoffen ist so alt wie die Menschheit. Sehr früh wurden bereits Verfahren entwickelt, um Werkstoffe zu konservieren – eine bedeutende Kunst.

Fast alle Materialien sind der biogenen Wertminderung oder Zerstörung ausgesetzt wodurch hohe wirtschaftliche Verluste entstehen. Bekannt ist, dass Holz- und Holzwerkstoffe, Leder, Textilien, Papier und Karton, Farben, Klebstoffe sowie Mineralöle durch Mikroorganismen abgebaut werden können. Aber auch Beton, Glas, Mauersteine, Natursteine sowie Metalle, Kunststoffe und Gummi unterliegen dem zerstörenden Einfluss von Mikroorganismen (Brill, 1995)

Spezialisierte Organismen wie Pilze und Insekten nützen Holz als Lebens- bzw. Nahrungsgrundlage, zersetzen es dabei und führen die zersetzte Holzsubstanz als Nährstoff der Natur zurück. Bei unseren Bauhölzern ist dieses Verhalten unerwünscht und bedingt, dass Holz entweder konstruktiv so gut geschützt werden muss, dass sich die den Organismen zuträglichen Bedingungen, insbesondere entsprechende Holzfeuchten, nicht einstellen, oder dass chemische Holzschutzmaßnahmen zu setzen sind.

In den letzten Jahren ist die Holzschutz- und Anstrichmittelindustrie-Branche durch die strengen Vorschriften an die Gesundheits- und Umweltverträglichkeit der bis dato verwendeten Wirkstoffe unter Druck geraten. Von hoher Priorität für die Branche ist daher das Auffinden von Alternativen zu den bisher eingesetzten Wirkstoffen.

Auf dem Gebiet des Alternativen Holzschutzes haben sich nicht erst in den letzten Jahren Bestrebungen entwickelt, Naturstoffe als potentielle Alternativsubstanzen zu untersuchen. Bereits in den 90er Jahren wurde die Entwicklung von sog. biologischen Holzschutzmitteln auf Basis von Pflanzeninhaltsstoffen vorangetrieben (Wegen et al. 1998). In dieser Untersuchung wurden einerseits unterschiedliche Prüfverfahren optimiert und andererseits ein umfangreiches Screening umweltverträglicher Substanzen auf ihre fungitoxische Wirkung durchgeführt. Seit Ende der Achtzigerjahre werden Tannin-basierende Formulierungen für den Einsatz im Holzschutz untersucht. Vielversprechenden Ergebnissen im Labor standen dabei drastische Verschlechterungen nach Auswaschung entgegen. Gegenwärtig wird an der Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen Bewitterung geforscht. (Tondi, 2015).

Vor allem in letzter Zeit werden verstärkt Naturstoffe hinsichtlich ihrer antimikrobiellen Eigenschaften untersucht und neue Ergebnisse in Konferenzen vorgestellt: So wurde in einer vorläufigen Studie das Flavonoid Rutin auf seine hemmende Wirkung auf *Gloeophyllum trabeum* und *Tratmetes versicolor* untersucht. Beide Pilze zeigten Hemmungen allerdings wurde ihr Wachstum nicht komplett unterbunden. Daher sollen hier weitere Untersuchungen mit höheren Konzentrationen von Rutin folgen (Yan et al. 2017). Weiters reicht die Bandbreite der Untersuchungen von Flechten- (*Usnea filipendula*) und Mistelextrakten (*Viscum album*), die auf ihre Eigenschaften als hemmende Substanz auf das Wachstum von *Coniophora puteana* untersucht wurden (Yildiz et al. 2017) bis zu Untersuchungen mit Rindenextrakten vor allem mit Roßkastanie- und Pappelextrakten, die Hemmungen bei Braun- und Weißfäulepilze (Özgenc & Durmaz 2017) zeigten.

2. Stand der Technik

Verbautes Holz unterliegt bei ungünstigen Umweltbedingungen dem biologischen Abbau und Veränderungen durch Mikroorganismen wie holzverfärbende und holzzerstörende Pilze. Insbesondere in der Außenanwendung ist für einen wirtschaftlich sinnvollen Einsatz das Holz durch chemische Holzschutzmittel zu schützen. Dabei wird die Anzahl der zur Verfügung stehenden Wirkstoffe, die in Holzschutzmitteln eingesetzt werden können, durch die aktuelle Gesetzgebung (Biozidprodukteverordnung (EU) Nr. 528/2012) stark eingeschränkt. Daher ist nicht nur für die Holzschutzmittelindustrie, sondern auch für den Materialschutz im Allgemeinen die Erforschung von umweltverträglicheren, wirksamen Alternativstoffen, wie z.B. Terpenoiden von großem Interesse.

2.1. Natürliche Dauerhaftigkeit

Die Wege zur natürlichen Resistenz von Bäumen sind Gegenstand mehrerer wissenschaftlicher Untersuchungen (z.B. Tholl and Lee, 2011). Eine natürliche Resistenz besitzen nicht nur Bäume, sondern Pflanzen allgemein. Grund dafür ist die Notwendigkeit des Schutzes gegen Angriffe von Pilzen und Insekten, die die Pflanzenstrukturen zerstören, um notwendige Nährstoffe zu gewinnen. Als Antwort darauf werden seitens der Pflanzen Substanzen im sekundären Stoffwechsel gebildet, die das Wachstum zerstörender und verfärbender Pilze inhibieren (Hart et al. 1975, 1979). Bei Bäumen werden diese Substanzen vermehrt im Kernholz gespeichert und weniger im Splint. In Nadelhölzern finden sich diese Abwehrstoffe in höheren Konzentrationen als in einheimischen Laubhölzern. In Bäumen werden diese sekundären Metaboliten immer wieder produziert, besonders bei mechanischen Verletzungen. Das Kernholz, als die physiologisch nicht mehr aktive Struktur des Stammes, enthält kaum Holzreservestoffe, die wiederum in dem physiologisch aktiven Splintholz ausreichend zu finden sind. Das, zusammen mit der Wasserleitungsfunktion, macht das Splintholz zum bevorzugten Ziel für Pilze. Durch die sekundären Inhaltsstoffe bleibt das Kernholz nach dem Fällen länger geschützt und von Mikroorganismen nahezu unbedenken, während das Splintholz durch die Reservestoffe, wie Zucker leichter angreifbar für Pilze ist (Schultz et al. 2000).

2.2. Quellen von Alternativstoffen

Laut Forschungsuntersuchungen sind die Substanzen, die unter anderen aktiv an der natürlichen Resistenz im Holz beteiligt sind einerseits Monoterpene, und andererseits Harzsäuren (ein Teil der Gruppe der Diterpene) (DeGroot et al. 1972). Diese Stoffe sind reichlich in Abfallprodukten der Holzindustrie, wie Nadeln, Rinde und Sägespänen enthalten.

Eine andere Quelle sind Kondensate aus der Holz Trocknung. Die anfallenden Prozessgaskondensate bei der Vakuumtrocknung von Holz und bei der thermischen Holzveredelung unterliegen den Emissionsverordnungen und sind folglich getrennt zu entsorgen, oder nur mit Zustimmung des Kanalisationsunternehmens in die öffentliche Kanalisation einzuleiten (WKO, 2005). Gleichzeitig sind die darin enthaltenen organischen Verbindungen nach einer Rückgewinnung von großem Interesse und könnten für höherwertige Aufgaben genutzt werden (Stratev et al. 2013; Rathke et al. 2013). Hier wurden zum Beispiel bei der Rückgewinnung von Biomolekülen aus Prozessgaskondensaten der thermischen Holzveredelung Wasserdampfdestillate mit starken Hemmeigenschaften gegenüber dem Wachstum von *Aspergillus nidulans* gewonnen (Überall et al., 2009).

Des Weiteren sind einige von den genannten Terpenen, wie Pinene, Limonene, Terpinolene in Gewürzen wie Rosmarin, Koriander, Kümmel, und auch in verschiedenen Ölen, z.B. Orangen-, Zitronen-, Koriander-, Eukalyptusöl, enthalten. In Österreich fallen im Jahr bis zu 1100 Tonnen Trockenmasse Gewürzmittelrückstände an. Diese enthalten ihrerseits bis zu 2 % Terpenoide (Parthasarathy et al. 2008) und könnten somit eine weitere Quelle zur Gewinnung von Alternativstoffen darstellen.

Reststoffe aus der Holzindustrie – Waldhackgut (2,6 Mio.t Frischmasse) und Sägenebenprodukte (7,8 Mio.t Frischmasse) werden vorwiegend zur energetischen Nutzung herangezogen (Österreichischer Biomasseverband, 2014). Diese stellen eine Quelle für Terpene und Harzsäuren dar. Bei Nadeln beträgt der Anteil bis zu 8% (Manninen et al. 2002), bei Zapfen 4-7 %, und in der Rinde können bis zu 10-15 % enthalten sein (Eberhardt et al. 1994). Bei Nadelhölzern fällt eine Schlagabraummenge zwischen 20-30 % an, wobei es wichtig zu berücksichtigen ist, dass rund ein Drittel davon im Wald verbleiben soll, um dem Boden wichtige Nährstoffe nicht zu entziehen (Kühmaier, 2007). Denn ein wichtiger Aspekt den es zu berücksichtigen gilt ist, dass die Extraktion der erwünschten Substanzen nicht im Konflikt mit der weiteren Nutzung steht.

Ein laufendes Forschungsvorhaben an der Holzforschung Austria soll essentielle Fragestellungen klären, ob die Gewinnung von Alternativstoffen für die Holzschutzmittelindustrie zielführend und wirtschaftlich ist.

3. Forschungsprojekt „Terpenguard“

3.1. Zielsetzung

Es ist Ziel dieses Forschungsprojektes terpenoid- und harzhaltige biogene Rohstoffe als Ausgangsstoffe für pilzwachstumshemmende Substanzen zu erforschen. Im Sinne der Nachhaltigkeit wird dabei auch die Möglichkeit untersucht, diese Substanzen aus Abfällen, z.B. der Gewürzmittelindustrie, der Holzerte und –



trocknung, zu gewinnen. Dabei steht weiters im Vordergrund, die Anwendung von umweltverträglichen Verbindungen zu präferieren.

Daher werden im Rahmen des laufenden Forschungsprojektes Extraktstoffe gewonnen und auf ihre pilzhemmenden Eigenschaften hin untersucht. Zu diesem Zweck erfolgte die Etablierung eines Verfahrens zur Abschätzung (Quantifizierung und qualitativen Charakterisierung) des Rohstoffpotentials in Bezug auf Terpenoid- bzw. Harzgehalt. Mehr als 50 unterschiedliche Rohstoffe aus zahlreichen Holzarten werden untersucht. Hier ist vor allem eine möglichst vollständige Extraktion der Holzinhaltstoffe essentiell für die richtige Erhebung des Potentials für die Anwendung im Holzschutz. Die GC/MS Spektren der detektierten Substanzen werden in einer Datenbank hinterlegt, um eine gute Auffindbarkeit und Vergleichbarkeit für die spätere Planung der Untersuchungen der Substanzen zu gewährleisten.

Im nächsten Schritt unterlaufen die erhaltenen Extraktstoffe ein Screening, indem sie hinsichtlich der minimalen Hemmkonzentrationen (Minimum Inhibitory Concentration, MIC) auf die wachstumshemmende Eigenschaft gegenüber ausgewählten Pilzen (z.B. *Aspergillus niger*, *Aureobasidium pullulans*,...) untersucht werden. Dieses Verfahren wurde an der Holzforschung Austria im Rahmen des Forschungsprojektes neu etabliert (Abbildung 1).

Nach der Bestimmung der MIC-Werte der einzelnen Extraktstoffe, wird deren Wirkung in Kombination mit anderen in Abfallextrakten vorhandenen Stoffen untersucht. Ein weiterer Forschungsansatz, stellt die Möglichkeit der zumindest teilweisen Substitution von herkömmlichen Wirkstoffen durch Extraktstoffe biogener Herkunft dar. Anschließend an das MIC-Screening werden im Rahmen von biologischen Tests die Extraktstoffe, die eine hemmende Wirkung auf das Pilzwachstum zeigten unter kontrollierten Laborbedingungen auf ihre biologische Wirksamkeit in Verbindung mit Holz untersucht.

Ein weiterer Schritt in dem von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft unterstützten Projekt ist die Einbindung von Holzschutzmittel-Herstellern. Gemeinsam mit ihnen werden die wirksamen Verbindungen in Holzschutzmitteln formuliert und vergleichend mit traditionellen Holzschutzmitteln, hinsichtlich der in der Praxis erforderlichen Wirksamkeit, untersucht.

Für die praktische Anwendung der neuen Substanzen ist die Fixierung der extraktstoffbasierten Holzschutzmittel von zentralem Interesse. Daher ist die Untersuchung darüber, ob über eine gewisse Expositionszeit ein Nachlassen der biologischen Wirksamkeit festzustellen ist, bzw. ob sich diese Extraktstoffe im Eluat nachweisen lassen unumgänglich. Dazu wird der Gehalt an Terpenoiden und Harzsäuren im Eluat mittels chromatographischen Methoden (GC-MS/FID) bestimmt. Ergänzend werden Eluate auf eventuelle ökotoxikologische Auswirkungen (Algen-, Leuchtbakterien- und Daphnientests) untersucht.

Die Forschungsergebnisse sollen zum einen dazu beitragen, Reststoffe aus der Holz- und Gewürzmittelindustrie, die sonst nur mehr einer thermischen Verwertung zugeführt werden im Sinne einer kaskadischen Nutzung für die Anwendung in chemischen Holzschutzmitteln zu nutzen, zum anderen ist die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen anstelle von Syntheseprodukten aus der Erdölchemie ein zusätzlicher relevanter Umweltaspekt.

3.2. Vorläufige Ergebnisse

3.2.1. Extraktion, Gewinnung und weitgehende Aufreinigung von Inhaltsstoffen

Der erste Schritt in diesem Forschungsvorhaben war das Assessment von Ausgangsstoffen zur Gewinnung von Terpenoiden und Harzsäuren. Das Material zur Gewinnung von Terpenen und Harzsäuren aus Abfällen und Nebenprodukten wurde aus der österreichischen Holzindustrie, Sägewerken und der Gewürzmittelindustrie bezogen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Liste der Reststoffe aus der Holzverarbeitungs- und Gewürzmittelindustrie, die im Rahmen des Forschungsprojektes untersucht werden.

Ausgangsstoff	Reststoff	Reststoff aus	Lieferant
Gewürze	z.B.: Kümmel, Gewürznelken, Wacholderbeeren, Pfeffer, Koriander, Rosmarin, Zimt	Gewürzproduktion	Gewürzhändler
tropische dauerhafte Hölzer	z.B.: Cumaru, Ipe, Teak, Itauba, Garapa	Verarbeitung, Zuschnitt	Parketthersteller
einheimische Hölzer	z.B.: Fichte, Kiefer, Holztrocknung, Buche, Lärche, Zirbe	Sägespäne, Rinde, Nadeln, Kondensat, Hackschnitzel, Waldhackgut	Sägewerke

Für die Erhebung des Potenzials von Reststoffen für die Anwendung im Holzschutz, ist eine möglichst vollständige Extraktion der Holzinhaltsstoffe essentiell. Daher wurden zu Beginn des Forschungsprojektes zwei unterschiedliche Verfahren untersucht. Hier wurden eine Hochdruckextraktion und eine Mikrowellen-Extraktion, die mit verschiedenen Lösungsmittel betrieben wurden ausgewählt.

Um möglichst viele Substanzklassen, die in den untersuchten Proben vorhanden sein könnten, zu erfassen, wurden die Extraktionen mit polaren Lösungsmittel, apolaren Lösungsmittel sowie diversen Mischungen daraus durchgeführt. Dadurch waren bei Verwendung der unterschiedlichen Extraktionsansätze auch die Zusammensetzung der Extrakte, unterschiedlich, was durch unterschiedliche Färbungen der Extrakte je nach Lösungsmittel auch visuell sichtbar war. Hinsichtlich der Methoden wurden eine Hochdruckextraktion und eine Mikrowellen-Extraktion ausgewählt. In Abbildung 1 ist ein Vergleich der Effizienz der beiden Extraktionssysteme bei gleichen Bedingungen (Rohstoff- und Lösemittelmenge und Lösemittelzusammensetzung), dargestellt. Daraus wird der Unterschied in der quantitativen Extraktausbeute bei vergleichbaren Ausgangsmengen an Probenmaterial, Lösungsmittel und Extraktionsbedingungen ersichtlich. Die Effizienz der Hochdruckextraktion ist mehr als eine Zehnerpotenz höher als die der Mikrowellenextraktion.

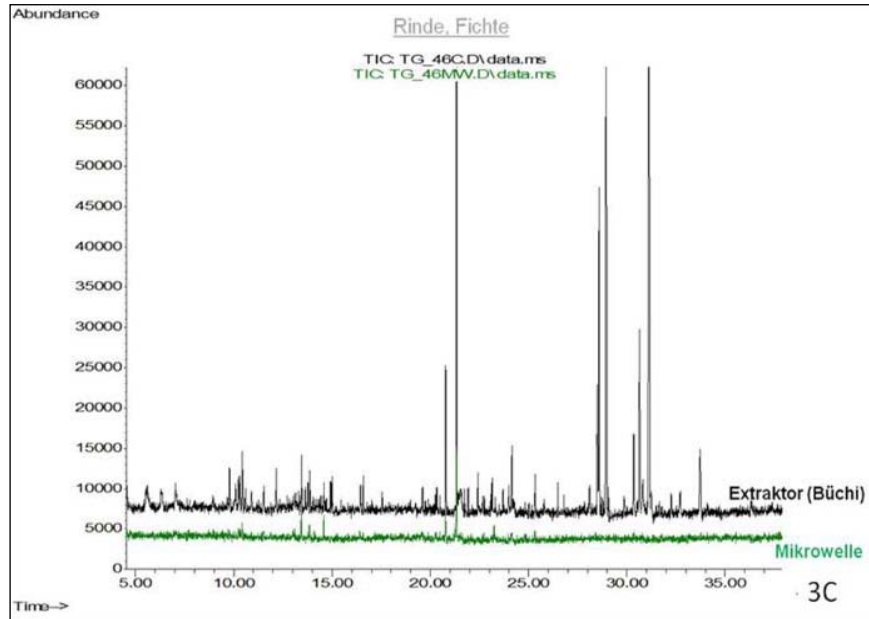


Abbildung 1: Vergleich der Hochdruck- und der Mikrowellenextraktionssysteme ohne Aufkonzentrierung

3.2.2. Wirksamkeit der Extrakte

Die Extraktstoffe werden zurzeit in einem Screening hinsichtlich ihrer biologischen Wirksamkeit auf die minimale Hemmkonzentration (MIC) hin untersucht (Abbildung 2).

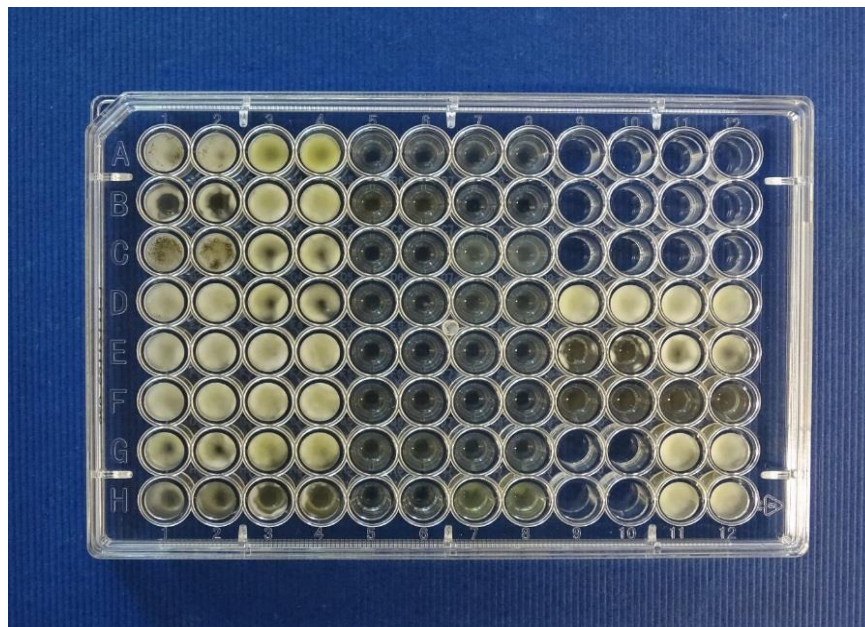


Abbildung 2: MIC-Test

Vorläufige Ergebnisse zeigten, dass die Extraktstoffe von Nelke, Zimt und Zirbe eine hemmende Wirkung auf das Wachstum von *Aspergillus niger* und *Aureobasidium pullulans* hatten. Auch die Kombinationen dieser Extrakte mit einem herkömmlichen Wirkstoff zeigten, dass die Substanzen eine unterstützende pilzhemmende Wirkung bei gleichzeitiger Verringerung der Einsatzkonzentration des herkömmlichen Wirkstoffes aufwiesen.

Da es sich bei dem vorliegenden Forschungsprojekt um ein noch nicht abgeschlossenes Projekt handelt, sind die Ergebnisse noch nicht zur Gänze verifiziert und bisher auch noch nicht veröffentlicht worden.

4. Danksagung

Das Projekt „Terpenguard“ wird von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG), von Firmen- und Industriepartnern und der Arbeitsgemeinschaft Holzschutzmittel im Fachverband der chemischen Industrie finanziell unterstützt. Wir danken für die Unterstützung.

5. Literatur

- Brill, H. (1995): Allgemeine Schutzmaßnahmen gegen biogene Materialzerstörung. In: Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz, Hrsg.: Brill H., 279-286.
- DeGroot, R.C. (1972): Growth of wood-inhabiting fungi in saturated atmospheres of monoterpenoids. In: Mycologia 64 (4), S. 863–870.
- Eberhardt, T.L.; Han, J.S.; Micales, J.A. and Young, R.A. (1994): Decay resistance in conifer seed cones: role of resin acids as inhibitors of decomposition by white-rot fungi. Holzforschung, 48 (4): 278-284.
- EDG, 1994: EDG-Richtlinie-„Trocknungsqualität“, zur Bestimmung und Bewertung der Trocknungsqualität vom technisch getrocknetem Schnittholz, European Drying Group, 23.10.1994.
- Hart, J.H. (1975): Wardell J.F.; Hemingway R.W.: Formation of Oleoresin and Lignans in Sapwood of White Spruce in Response to Wounding. In: Phytopathology (65), S. 412–417.
- Hart, J.H. (1979): Shrimpton D. M.: Role of Stilbenes in Resistance of Wood to Decay. In: Phytopatholog 69 (10), S. 1138–1143.
- Kühmaier, (2007):
http://www.waldwissen.net/waldwirtschaft/holz/logistik/bfw_logistikkette_hackgut/bfw_logistikkette_hackgut_2008_5.pdf
- Manninen, A. M.; Tarhanen, S.; Vuorinen, M.; Kainulaine, P. (2002): Comparing the variation of needle and wood terpenoids in Scots pine provenances. In: J Chem Ecol 28 (1), S. 211–228.
- Österreichischer Biomasseverband, 2014:
<http://www.biomasseverband.at/presse/presseaussendungen/pressematerialien-2014/stoffliche-nutzung-und-bioenergie-ergaenzen-sich/>
- Özgenç, Ö. & Durmaz, S., (2017): The Protective Effect of Different Tree Bark Extractives against Decay Fungi. International Research of Wood Protection IRG/WP/17-30707.
- Parthasarathy, V. A.; Chempakam, B.; Zachariah, T. John (2008): Chemistry of spices. Wallingford, UK, Cambridge, MA: CABI Pub.
- Rathke, J.; Stratev, D. (2013): Analysis of the chemical constituents of dry-kiln condensate and its technological recovery - Part 1: Volatile extractives, In: *BioRes.* 8(4), S. 5783-5793.
- Schultz, Tor P. (2000): Nicholas, Darrel D.: Naturally durable heartwood: evidence for a proposed dual defensive function of the extractives. In: Phytochemistry 54 (1), S. 47–52.
- Stratev, D.; Hansmann, C.; Rathke, J. (2013): Analysis of the Chemical constituents of Kiln-dry Condensate and its Technological Recovery – Part 2: Semi-volatile and Non-volatile Extractives. In: *BioRes.* 8(4), S. 3337-3346.
- Tholl, D.; Lee, S. (2011): Elucidating the Metabolism of Plant Terpene Volatiles: Alternative Tools for Engineering Plant Defenses? In: The Biological Activity of Phytochemicals Recent Advances in Phytochemistry, Vol. 41 2011, S. 159–178.
- Tondi, G. (2015): Tannine als Holzschutzwirkstoffe. In: Tagungsband Wiener Holzschutztage 2015, 116-123.
- Überall, F. (2009): Rückgewinnung von Biomolekülen aus Prozessgaskondensaten der thermischen



Holzveredelung zur Entwicklung neuer Holzprodukte. Berichte aus Energie- und Umweltforschung 4/2009.

Wegen, H.W.; Hiller, J.C.; Höllbacher, G.; Grohs, B.-M.; Kunz, B. (1998): Entwicklung von biologischen Holzschutzmitteln auf Basis von Pflanzeninhaltsstoffen. 21. Holzschutz-Tagung der DGfH 1998.

WKO, Wirtschaftskammern Österreichs (2005): Umweltmerkblatt für Sägewerke.

Yan, L.; Morell Jeffrey J.; Zhong, J., Mao, X. (2017): Anti-fungal activity of rutin –metal complexes as wood protectants. International Research of Wood Protection IRG/WP/17-30708.

Yildiz, Ü.C.; Kilic, C.; Gürgen, A.; Yildiz, S. (2017): Possibility of using lichen (*Usnea filipendula*) and mistletoe (*Viscum album L.*) extracts as potential natural wood preservative. International Research of Wood Protection IRG/WP/17-30712.