



CURRICULUM VITAE

Mag.
NOTBURGA PFABIGAN

Abteilung Holzschutz und Bioenergie

Holzforschung Austria

Franz-Grill-Straße 7
1030 Wien

n.pfabigan@holzforschung.at

geboren am 09.02.1968 in Wr. Neustadt

1987 Reifeprüfung

1988 - 1994

Studium der Biologie (mit den Schwerpunkten Botanik und
Mikrobiologie) an der Universität Wien
Diplomarbeit an der Technischen Universität Wien

seit 1995

wissenschaftliche Mitarbeiterin der HOLZFORSCHUNG
AUSTRIA

Arbeitsschwerpunkte:

Chemischer Holzschutz

Chemische Holzschutzmittel

Holzschutzmittelprüfung

Schädlingsbestimmung

Qualitätsmanagement

Mitarbeit in zahlreichen Forschungsprojekten die Themen
chemischer Holzschutz / chemische Holzschutzmittel betreffend



Holzschutzmittel oder nicht?

Alternativen zu klassischen Bioziden

Notburga Pfabigan, Andrea Steitz, Kathrin Kusstatscher, Roland Gründlinger

Einleitung

Zahlreiche Materialien müssen vor einem Befall durch Schadorganismen geschützt werden, sofern sie eine lange Gebrauchs- bzw. Standdauer erreichen sollen. So auch nicht dauerhafte Hölzer in entsprechenden Anwendungsbereichen. Holzschutz umfasst dabei den baulichen Holzschutz, den Oberflächenschutz und den chemischen Holzschutz. Sie alle tragen dazu bei, Holz vor Schadorganismen zu schützen. Im Holzbau wird der bauliche Holzschutz erfreulicherweise meist berücksichtigt und der Oberflächenschutz als notwendig akzeptiert, bei chemischem Holzschutz jedoch scheiden sich die Geister. Chemischer Holzschutz und Holzschutzmittel werden von der Allgemeinheit, aber auch von der (österreichischen) Holzindustrie sehr kritisch gesehen. Dabei ist der richtige Einsatz von chemischen Holzschutzmitteln durchaus im Sinne einer nachhaltigen, ressourcenschonenden Wirtschaftsweise. Biozide, bzw. biozidhaltige Produkte wie chemische Holzschutzmittel leisten einen wichtigen Beitrag zur Erhaltung von Hölzern, der daraus hergestellten Werkstoffe und/oder Bauprodukte bzw. machen sie den Einsatz von Holz für manche Anwendungen überhaupt erst möglich.

Dieser Beitrag soll erläutern, wann ein Schutzmittel eigentlich ein Holzschutzmittel ist, wie diese wirken, auf die Frage eingehen wieso Alternativen für chemischen Holzschutz überhaupt interessant sind und welche Alternativen zu Bioziden bzw. Holzschutzmitteln auf dem Markt sind bzw. für den Holzschutz Potential haben.

1. Wann ist ein Schutzmittel ein Holzschutzmittel?

Als biozidhaltige Produkte fallen Holzschutzmittel unter die Biozid-Verordnung (VO (EU) Nr. 528/2012), im Folgenden kurz als BPV bezeichnet. Biozidprodukte sind lt. Art. 3, Abs. 1, lit. a der BPV folgendermaßen definiert: jeglicher Stoff oder jegliches Gemisch in der Form, in der er/es zum Verwender gelangt, und der/das aus einem oder mehreren Wirkstoffen besteht, diese enthält oder erzeugt, der/das dazu bestimmt ist, auf andere Art als durch bloße physikalische oder mechanische Einwirkungen Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, ihre Wirkung zu verhindern oder sie in anderer Weise zu bekämpfen.

Im Anhang V der BPV im Folgenden kurz als BPV bezeichnet, sind die Biozidproduktarten gemäß Art. 2, Abs. 1 beschrieben. Unter der Hauptgruppe 2: Schutzmittel, Produktart 8: Holzschutzmittel, werden diese definiert als „Produkte zum Schutz von Holz, ab dem Einschnitt im Sägewerk, oder Holzzeugnisse gegen Befall durch holzerstörende oder die Holzqualität beeinträchtigende Organismen, Insekten einbegriffen. Diese Produktart umfasst sowohl Präventivprodukte als auch Kurativprodukte“. Damit sind Holzschutzmittel klar abgegrenzt von Anstrichstoffen wie Lacken, Lasuren oder Farben, die in erster Linie die Aufgabe haben, dekorativ zu wirken und das Holz physikalisch zu schützen.

Die in Holzschutzmitteln enthaltenen Wirkstoffe (Biozide) haben die Funktion Schadorganismen abzutöten oder am Wachstum zu hindern. In Art. 3, Abs. 1, lit. a und c der BPV ist ein Wirkstoff als Stoff oder Mikroorganismus definiert, der auf andere als physikalische oder mechanische Art eine Wirkung auf oder gegen Schadorganismen entfaltet.

Zur Abgrenzung von Beschichtungsschutzmitteln und Schutzmittel für Produkte während der Lagerung sind im Folgenden auch die Definitionen für die Produktarten 7 und 6 angeführt:

Produktart 7: Beschichtungsschutzmittel. „Produkte zum Schutz von Beschichtungen oder Überzügen gegen mikrobielle Schädigung oder Algenwachstum zwecks Erhaltung der ursprünglichen Oberflächeneigenschaften von Stoffen oder Gegenständen wie Farben, Kunststoffen, Dichtungs- und Klebkitten, Bindemitteln, Einbänden, Papieren und künstlerischen Werken“.

Produktart 6: Schutzmittel für Produkte während der Lagerung. „Produkte zum Schutz von Fertigerzeugnissen (außer Lebens- und Futtermittel, kosmetische Mittel oder Arzneimittel oder medizinische Geräte) in Behältern gegen mikrobielle Schädigung zwecks Verlängerung ihrer Haltbarkeit. Produkte zum Schutz von Rodentizid-, Insektizid- oder anderen Ködern bei deren Lagerung oder Verwendung“.

Der Unterschied zwischen diesen Produktarten besteht somit ganz klar darin, was durch das Biozid/die Biozide im jeweiligen Produkt geschützt werden soll: bei Holzschutzmitteln ist es das Holz, bei Beschichtungsschutzmitteln die Beschichtung selbst (das ist der ausgehärtete Lack- oder Lasurfilm, der wiederum das Holz schützt), Produktart 6 betrifft sog. „Topfkonservierer“, diese Biozide schützen ein Schutzmittel während der Lagerung.

2. Wieso Alternativen zu Bioziden?

Klassische Biozide für den Holzschutz zeichnen sich durch ein breites Wirkspektrum und ein gutes Dosis-Wirkungsverhältnis aus. Sie sollten gut im Holz fixieren, chemisch und physikalisch lange stabil sein und im Holz nicht biologisch abgebaut werden. Neben diesen Kriterien müssen Wirkstoffe aber auch ein geeignetes Humantoxizitätsprofil aufweisen, dürfen weder als CMR-Stoff, endokrinschädigend noch als sensibilisierend eingestuft sein. Sie müssen ein geeignetes Umwelttoxizitätsprofil aufweisen und sollten sie in die Umwelt freigesetzt werden, ist ein möglichst rascher Abbau in unproblematische Abbauprodukte erwünscht. Sie sollten einfach zu formulieren sein, d.h. in gelöster oder emulgierter Form im Endprodukt vorliegen und eine gute Lagerstabilität aufweisen. Nicht zuletzt sollten sie kostengünstig sein, d.h. ein attraktives Dosis-Wirkungs-Preisverhältnis aufweisen (Leithoff 2015). Das sind hohe Anforderungen. Auch Alternativen müssen sich an diesen messen. Die Motivation für die Suche nach Alternativen hat im Wesentlichen zwei Gründe:

Einerseits wurde in Folge des Holzschutzmittelskandals in den 1980er Jahren die Europäische Kommission aufgefordert Biozide zu regulieren (einheitlicher Binnenmarkt) (Krause 2016). Das mündete in der Biozid-Produkte-Richtlinie der Europäischen Kommission (98/8/EG), welche im Jahr 2012 durch die bereits erwähnte Biozid-Verordnung (BPV) abgelöst wurde. Andererseits haben sich zu jener Zeit aufgrund von Gesundheits- und Umweltbedenken Bestrebungen weg von den klassischen Bioziden, hin zu natürlichen Stoffen entwickelt. Die BPV greift diese auch auf. Sie beruht auf dem Vorsorgeprinzip und soll sicherstellen, dass die Herstellung und Bereitstellung von Wirkstoffen und Biozidprodukten auf dem Markt keine schädlichen Auswirkungen auf die Gesundheit von Mensch oder Tier und keine unannehmbaren Auswirkungen auf die Umwelt haben. Diese Verordnung legt unmittelbar geltende Regeln fest und soll gewährleisten, dass Rechtsvorschriften in der gesamten Union gleichzeitig und in harmonisierter Weise angewendet werden. Das Zulassungsverfahren für Holzschutzmittel besteht aus einem zweistufigen Verfahren: nach der Registrierung und der Bewertung des Wirkstoffes beginnt die nationale Produktzulassung. Wirkstoffe werden zeitlich befristet in die Unionsliste genehmigter Wirkstoffe aufgenommen, um in regelmäßigen Überprüfungen dem wissenschaftlichen und technischen Fortschritt Rechnung zu tragen.

Für das Datenpaket, dass für einen Wirkstoff im Rahmen der europäischen Zulassung notwendig ist, fallen in der Regel Kosten von weit mehr als 3 Mio. € an (bis zu 15 Mio. €). Wirkstoffe für den Holzschutz kommen aus dem Pflanzenschutz, da das Marktpotential im Pflanzenschutz um ein Vielfaches größer als im Materialschutz ist. Der Pflanzenschutz hat beim Wirkstoff-Screening aber andere Ziele im Fokus: Persistenz ist unerwünscht. Die Wirkstoffe müssen schnell in die Pflanze aufgenommen, verteilt und auch wieder schnell abgebaut werden. Es überrascht daher nicht, dass nur selten Neuentwicklungen von Wirkstoffen für den Holzschutz gemacht werden. Die Strategie liegt eher darin, verschiedene Wirkstoffe möglichst geschickt zu kombinieren. Mittlerweile ist aber das Spektrum der Wirkstoffe aus denen gewählt werden kann recht dünn (Leithoff 2015). Neben der BPV haben auch die REACH-Verordnung ((EG) Nr. 1907/2006) und die CLP-Verordnung ((EG) Nr. 1272/2008) Auswirkungen auf Biozide. Die Wirkstoffgenehmigung im Rahmen der BPV berücksichtigt die Auswirkungen einer Einstufung grundsätzlich. Das CLP-Verfahren hingegen ist rein gefahrenbasiert und betrachtet die Auswirkungen dieser Einstufung nicht. Aber die Einstufung des CLP-Verfahrens hat eine richtungsweisende Bedeutung für die Genehmigung (Walter 2017).

Naturstoffe die eine biozide Wirksamkeit aufweisen unterliegen übrigens dem gleichen Prozedere wie synthetische Stoffe. Allerdings werden in Art. 25 der BPV bestimmte Bedingungen beschrieben, unter denen für ein Biozidprodukt ein Antrag auf ein vereinfachtes Zulassungsverfahren gestellt werden kann. Das betrifft Produkte mit Wirkstoffen die in Anhang I angeführt sind, die keine bedenklichen Stoffe und keine Nanomaterialien enthalten, hinreichend wirksam sind und deren Handhabung keine persönliche Schutzausrüstung erfordert.

3. Alternativen zu klassischen Bioziden

Die kommerziell am weitesten entwickelten und verbreiteten Alternativen zu klassischen Bioziden sind wohl die Methoden der Holzmodifikation. Durch physikalische Verfahren, wie der thermischen Modifikation, und chemische Verfahren, wie der Acetylierung von Holz mit Acetanhydrid, der Furfurylierung mit Furfurylalkohol oder der Vernetzung mit DMDHEU wird die Resistenz gegen Schadorganismen und die Dimensionsstabilität von Holz



verbessert. Die von Schubert und Ihssen (2013) probagierte Laccase-katalysierte Anbindung von Iod (oder anderer Substanzen) an Holz ist eine weitere Möglichkeit im Holzschutz, die zu den Methoden der Holzmodifikation gezählt werden kann. Des Weiteren werden Naturstoffe, insbesondere Pflanzeninhaltsstoffe die fungitoxische Wirksamkeit aufweisen oder auch Farbpigmente aus Mikroorganismen für die Anwendung im Holzschutz intensiv untersucht. Lebende Organismen, die ein breites Aktivitätsspektrum gegen Holz zerstörende und/oder verfärbende Pilze aufweisen, wie jene der Gattungen *Trichoderma*, *Gliocladium*, *Bacillus*, *Pseudomonas* oder auch *Streptomyces* können zur Biokontrolle von Schadorganismen verwendet werden. Neben dem direkten Einsatz der lebenden Organismen können diese Mikroorganismen auch dazu dienen, Verbindungen herzustellen, die dann wie synthetisch hergestellte Biozide im Holzschutz eingesetzt werden. Nicht außer acht gelassen sollte auch die Nutzung von möglichen Synergismen von Wirkstoffen, Antioxidantien und stabilisierenden Mechanismen werden. Eine geschickte Kombination dieser könnte dazu führen, dass die Menge des eingesetzten Biozides deutlich reduziert werden kann. Im Folgenden werden einige der Alternativen näher vorgestellt.

3.1. Holzmodifikation

Holzmodifikation bedeutet, Hölzer durch biozidfreie chemische oder thermische Eingriffe in die Zellwand auf molekularer Ebene so zu verändern, dass nicht oder wenig dauerhafte Hölzer eine erhöhte Dauerhaftigkeit erhalten und/oder eine Verbesserung der Dimensionsstabilität erzielt wird. Derart sollen verfügbare, einheimische Holzarten aufgewertet werden, sodass auf klassische, biozidhaltige, chemische Holzschutzmittel verzichtet werden kann. Bereits in den 1930er Jahren wurden weltweit diverse Verfahren zur Holzmodifizierung entwickelt. Technisch weiterentwickelt und kommerzialisiert wurden diese Verfahren allerdings erst in den 1990er Jahren.

Im Wesentlichen geht es bei der Holzmodifikation darum, die Einlagerung von Wasser in die Zellwände des Holzes zu minimieren. Da Wassermoleküle an die im Holz vorhandenen Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) binden, basieren Holzmodifikationsmethoden darauf, eine Veränderung, Abspaltung oder Blockierung der in der Zellwand befindlichen Hydroxylgruppen zu bewirken und derart die Wasseraufnahme zu behindern. Die meisten Holzmodifikationsmethoden bewirken eine Veränderung der Ausgleichsfeuchte. Bei allen Arten der Holzmodifikation treten nicht nur erwünschte Verbesserungen der Holzeigenschaften auf, sondern es treten, abhängig von der Modifikationsmethode, unerwünschte Veränderungen auf, die sich für einige Anwendungen negativ auswirken. So werden bei allen Modifikationen die Holzfestigkeiten verändert, z.T. tritt eine Versprödung und gesteigerte Rissbildung auf. Ebenso treten Farbänderungen und z.T. eine verstärkte Geruchsbildung auf. Nicht unproblematisch sind die für einige Verfahren eingesetzten korrosiven Chemikalien, was besondere Anforderungen an die Produktionsanlagen, die Bearbeitungsmaschinen und letztendlich auch für die Befestigungsmaterialien (Verbindungsmittel) bedeutet.

Zur **chemischen Modifikation** von Holz werden verschiedene Chemikalien eingesetzt. Dabei wird versucht, möglichst viele der zugänglichen OH-Gruppen der Holzzellwandbestandteile mit Hilfe der jeweiligen Chemikalien durch strukturelle Veränderungen oder Blockade unzugänglich zu machen. Ein Beispiel ist die Acetylierung von Holz (Accoya®-Holz), bei der Essigsäureanhydrid unter Veresterung mit den OH-Gruppen des Holzes reagiert. Durch die chemisch gebundenen Acetylgruppen verbleibt das Holz in einem gequollenen Zustand und die Reaktionsfähigkeit des Holzes gegenüber Feuchte ist reduziert. Acetyliertes Holz zeigt daher vermindertes Quellen und Schwinden, eine erhöhte Dimensionsstabilität und eine erhöhte Dauerhaftigkeit des Holzes gegenüber Holz zerstörenden Pilzen. In ästhetisch anspruchsvollen Anwendungsbereichen muss acetyliertes Holz mit einem biozidhaltigen Deckanstrich geschützt werden, denn es kann von Bläue- und Schimmelpilzen bewachsen werden und vergraut in ähnlicher Weise wie unbehandeltes Holz.

Eine weitere chemische Modifikationsmethode ist jene mittels DMDHEU-Derivaten, bei der DMDHEU (1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxyethylenharnstoff) unter Veretherung und Quervernetzung mit den OH-Gruppen des Holzes reagiert. Vermarktet wurde das Endprodukt unter dem Markennamen Belmadur®-Holz. Erzielt werden ein dauerhaftes Aufquellen der Zellwände sowie eine deutlich reduzierte Feuchteaufnahme. Allerdings entsteht eine gewisse Versprödung des Materials sowie damit einhergehend eine gesteigerte Rissbildung. Obwohl die Modifizierungsmethode grundsätzlich vielfach geeignet war, waren die Belmadur-Produkte vergleichsweise teuer und somit nicht wirtschaftlich, was letztendlich 2011 zur Einstellung der Produktion durch die BASF führte.

Kebony®-Holz ist ein weiterer Markenname für chemisch modifiziertes Holz. Hier wird Furfurylalkohol zur Modifikation eingesetzt, das unter Quervernetzung mit den OH-Gruppen reagiert. Die Materialdichte des fertigen Endproduktes ist erhöht, Quell- und Schwindverhalten stark reduziert. Als weitere Chemikalien für Holzmodifikationen werden Harze, Wachse und/oder Silikone zur Einlagerung in die Zelllumina von Holz verwendet, wobei z.T. noch zusätzlich eine Temperaturbehandlung erfolgt (z.B. Novawood®, NATwood®). Auch

wenn bei letzteren Chemikalien eingesetzt werden, so erfolgt z.T. keine Reaktion mit der Holzstruktur, sondern das Verfahren beruht eher auf einer physikalischen Wirkung durch das Schützen der Zellwände mittels hydrophober Schutzschichten. Eine weitere Methode ist die Modifikation von Holz mittels siliziumorganischer Verbindungen.

Eine weitere Methode zur Modifizierung von Holz mit nicht bioziden Stoffen wurde von Mark Schubert und Julian Ihssen entwickelt (European Patent Application EP 2 666 360 A1). Dabei wird Fichtenholz (*Picea abies* L.) mit Laccase in Gegenwart von Kaliumiodid behandelt, um eine antimikrobielle Holzoberfläche zu generieren. Die Effektivität der Iodierung und Polymerisierung wurde mit Auswaschungsversuchen und Biotests mit Holz zerstörenden und verfärbenden Pilzen untersucht. Schubert und Ihssen beschreiben, dass die enzymatische Oxidation von Iodid (I-) zu Iod (I₂) in der Gegenwart von Holz, selbst nach einer intensiven Auswaschung, zu einer erhöhten Resistenz des Holzes gegen die untersuchten Versuchsorganismen führte. Die Modifizierung der Lignocellulose durch die Laccase-katalysierte Iodierung wurde mittels FTIR-ATR untersucht und die Ergebnisse weisen auf eine strukturelle Veränderung des Ligningerüsts hin (Schubert und Ihssen 2013)

Die **thermische Modifikation** von Holz erfolgt, indem Holz über bestimmte Zeiträume Temperaturen über 160 °C ausgesetzt wird. Verfahrensabhängig erfolgt dies bei unterschiedlichen Reaktionsatmosphären und bei variablem Feuchtigkeits- und Sauerstoffgehalt. Dabei werden Holzzellwandbestandteile durch Teilpyrolyse chemisch verändert. Durch die Hitzebehandlung wird das Holz dunkel. Die Ausgleichsfeuchte wird durch die Modifikation der Zellwandpolymere ebenso reduziert wie das Quellen und Schwinden von Holz. Die Anfälligkeit gegen Pilzbefall wird vermindert, die Dauerhaftigkeit von thermisch modifiziertem Holz (TMT) ist auf Dauer erhöht. Gleichzeitig werden jedoch die Festigkeitswerte des Holzes verändert: als Folge des Abbaus der Zellulosemoleküle tritt eine Versprödung des Holzes auf. Bei allen Arten der thermischen Modifikation ist die Schlagbiegefestigkeit (Bruchschlagarbeit) am meisten beeinträchtigt. Das bewirkt, dass Thermoholz dort nicht eingesetzt werden kann, wo entsprechende Belastungen zu erwarten sind.

3.2. Biologischer Holzschutz auf Basis von Naturstoffen

Bestrebungen Naturstoffe als potenzielle Alternativsubstanzen für klassische Biozide zu untersuchen gibt es schon seit vielen Jahren, wie u.a. in Steitz et al. 2017 beschrieben. Bäume und Pflanzen allgemein besitzen in unterschiedlichem Ausmaß eine natürliche Resistenz gegen Angriffe von Pilzen und Insekten. Als Antwort auf Schädlingsattacken 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 auch immer wieder produziert, besonders bei mechanischen Verletzungen. Bei den Substanzen, die aktiv an dem Konservierungsprozess im Holz teilnehmen handelt es sich um Monoterpene und Harzsäuren (ein Teil der Gruppe der Diterpene) (DeGroot et al. 1972). Neben Holz sind Terpene wie Pinene, Limonene, Terpinolene in Gewürzen wie Rosmarin, Koriander, Kümmel, und auch in verschiedenen Ölen, z.B. Orangen-, Zitronen-, Koriander-, Eukalyptusöl, enthalten (Parthasarathy et al. 2008) enthalten.

Die Entwicklung von sog. biologischen Holzschutzmitteln auf Basis von Pflanzeninhaltsstoffen wurde bereits in den 1990er Jahren vorangetrieben (Wegen et al. 1998). In dieser Untersuchung erfolgte ein umfangreiches Screening umweltverträglicher Substanzen auf ihre fungitoxische Wirkung. Seit Ende der 1980er Jahre werden Tannin basierte Formulierungen für den Einsatz im Holzschutz untersucht. Vielversprechenden Ergebnissen im Labor standen dabei drastische Verschlechterungen nach Auswaschung entgegen. An der Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen Bewitterung wird geforscht (Tondi 2015).

In letzter Zeit werden Naturstoffe wieder verstärkt hinsichtlich ihrer antimikrobiellen Eigenschaften untersucht und neue Erkenntnisse vorgestellt. Beispiele davon sind Flechten- (*Usnea filipendula*) und Mistelextrakte (*Viscum album*) die auf ihre hemmende Eigenschaft auf das Wachstum von *Coniophora puteana* untersucht wurden (Yildiz et al. 2017) sowie Rindenextrakte von Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum*) und Pappel (*Populus sp.*), die Hemmungen bei Braun- und Weißfäulepilzen zeigten (Özgenc & Durmaz 2017). Das Flavonoid Rutin hat eine hemmende Wirkung auf *Gloeophyllum trabeum* und *Trametes versicolor*, allerdings wurde das Wachstum dieser Pilze dadurch nicht komplett unterbunden (Yan et al. 2017).

Die für die natürliche Resistenz von Bäumen verantwortlichen Terpenoide und Harzsäuren (Tholl and Lee, 2011) stellen eine potentielle Alternative für chemisch synthetisierte Wirkstoffe dar. Extraktstoffe aus Kernhölzern weisen z.T. biozide, antioxidative und Metall komplexierende Eigenschaften auf, die mutmaßlich zur natürlichen Dauerhaftigkeit dieser Hölzer beitragen. So werden natürlich vorkommende phenolische Verbindungen wie z.B. Catechol als mögliche Regulatoren für Pilzwachstum angesehen, da sie z.T. die Aktivität von Enzymen inhibieren (Brocco, et al., 2016). Im an der Holzforschung Austria durchgeführten Forschungsprojekt Terpenguard wurden



terpenoid- und harzhältige biogene Rohstoffe als Ersatz für chemisch synthetisierte Wirkstoffe untersucht. Extraktstoffe von Nelke, Zimt und Zirbe zeigten eine hemmende Wirkung auf Holz verfärbende Pilze. Die Kombination dieser Extrakte mit einem herkömmlichen Wirkstoff bewies eine unterstützende pilzhemmende Wirkung bei gleichzeitiger Verringerung der Einsatzkonzentrationen des herkömmlichen Wirkstoffes.

Problem vieler Naturstoffe (Holz- und Rindenextrakte dauerhafterer Arten) ist oft, dass sie zwar eine Wirksamkeit aufweisen, diese aber von kurzer Dauer ist oder nicht die Wirksamkeit dauerhafterer Holzarten oder von holzschutzmittelbehandeltem Holz aufweisen. Naturstoffe sind oft Stoffgemische, die nur in ihrer komplexen Zusammensetzung ihre volle Wirksamkeit entfalten, deren exakte Zusammensetzung aber chargenabhängig ist. Dies erschwert einerseits die allgemeine Charakterisierung des Extraktes, andererseits auch die Sicherstellung einer gleichbleibenden Produktqualität.

3.3. Farbpigmente aus Mikroorganismen

Viele Mikroorganismen (Pilze und Bakterien) sind in der Lage Pigmente als sekundäre Stoffwechselprodukte zu bilden. Diese dienen den Mikroorganismen unter anderem gegen oxidativen Stress, zum Schutz gegen Photooxidation oder zum Schutz vor anderen Mikroorganismen, da einige Pigmente auch mikrobiozide Eigenschaften aufweisen (Venil et al. 2013; Gmoser et al. 2017). Der Einsatz solcher Pigmente im Filmschutz kann neben farbgebenden Eigenschaften einen Lichtschutz für den Holzuntergrund und den Lack bieten und durch mikrobiozide Wirksamkeit sowohl Holz, als auch Beschichtung vor mikrobiellem Befall schützen.

In der Textilindustrie werden derartige Pigmente bereits für das Färben von Textilien eingesetzt und es wird intensiv daran geforscht. Ein Beispiel ist das rote, bakterielle Pigment Prodigiosin, gebildet von *Vibrio* spp. Es färbt Wolle, Nylon, Acryl und Seide (Alihosseini et al. 2008). Das vom Bakterium *Serratia marcescens* gebildete rote Pigment ist in der Lage Acryl, Polyester, Seide und Baumwolle zu färben. Ein weiteres bakterielles Pigment für die Färbung von Textilien ist das von *Chromobacterium violaceum* gebildete Violacein. Diese Pigmente zeigten auch unter verschiedenen externen Einflüssen wie Waschen, Reibung und Transpiration Stabilität (Venil et al. 2013). Das, sowie ihre mikrobioziden Eigenschaften, macht ihre Nutzung hoch interessant.

Historische Bedeutung hat das von den Pilzen *Clorociboria aeruginosa* und *Chlorociboria aeruginascens* gebildete Pigment Xylindein, das bereits im 15. Jahrhundert von italienischen Handwerkern für Intarsien verwendet wurde. Allerdings erfolgte die Färbung nicht durch Extraktion des Pigments, sondern durch die holzfärbenden Eigenschaften des Pilzes durch Bildung von extrazellulären Pigmenten. Vor allem bekannt ist heute die sogenannte „Tunbridge Ware“, bei der es sich um Intarsien aus dem 18. Jahrhundert aus England handelt. Die bis heute gut erhaltenen Einlegearbeiten deuten auf eine hohe Stabilität des Pigments und eine offensichtlich gute Fixierung hin.

Im Rahmen eines derzeit an der Holzforschung Austria laufenden Forschungsprojektes werden Pigmente aus pigmentbildenden Mikroorganismen extrahiert und auf ihre Ökotoxizität und mikrobiozide Wirksamkeit, sowie Stabilität untersucht. Vielversprechende Pigmente sollen anschließend in Lasuranstriche eingebunden und auf ihre Schutzwirkung gegen mikrobiellen Befall und Witterungseinflüsse untersucht werden.

3.4. Biokontrolle

Unter dem Begriff „Biokontrolle“ wird der Gebrauch oder die Verwendung von lebenden Organismen zur Begrenzung bestimmter Schadorganismen (Tiere, Pflanzen, Pilze oder Mikroorganismen) verstanden. Ziel ist es, die Schädlingspopulation so weit zu vermindern, dass die wirtschaftlichen Schäden unbedeutend bleiben. Dazu werden sogenannte Nützlinge eingesetzt, die Räuber, Schmarotzer, Krankheitserreger oder Antagonisten (Gegenspieler) der Schadorganismen sind. Die Anwendung von Nützlingen setzt eine genaue Kenntnis ihrer Ansprüche und Leistungen voraus. (nach Spektrum.de/lexikon/biologie/biologische-Schaedlingsbekaempfung und Wikipedia.org).

In allen natürlichen Systemen kommt es zu Kontakten, zu einem Zusammenspiel, zu Beeinflussungen und zu Konkurrenz um Lebensraum und Ressourcen verschiedener Organismen. Für den Abbau von Lignocellulosen und damit für den globalen Kohlenstoffkreislauf, sind Holz abbauende Pilze wesentlich. Dieser Abbau ist ein dynamischer Prozess und es kommt dabei zu einer Abfolge verschiedenster beteiligter Pilze, die untereinander interagieren (Rajala et al, 2015). Vollständig verstanden ist diese Interaktion der abbauenden Pilze zwar nach wie vor nicht, Konkurrenz scheint jedoch der wichtigste Typ der Interaktion zu sein (Hiscox et al 2018). Erstbesiedler werden von sekundären Besiedlern verdrängt, diese wiederum von anderen und so weiter. Die unter den gegebenen Bedingungen konkurrenzstärksten Organismen setzen sich jeweils durch. Gegenseitige

Beeinflussung und Behinderung stehen auf der Tagesordnung, werden vorhandene Ressourcen durch einen Organismus genutzt, reduziert das die Chancen anderer Organismen.

Antagonismus beinhaltet immer Attacke und Verteidigung. Die Verteidigungs- und Angriffsmechanismen reichen dabei von der Errichtung von physischen Barrieren aus Mycel über eine pH-Änderung des Substrats bis zur Produktion und Ausscheidung diverser biochemischer, gegen Schadorganismen effektiver Substanzen. Zu diesen Substanzen zählen u.a. Zellwand abbauende Enzyme, Siderophore (Eisen komplexierende Substanzen), eine Anzahl flüchtiger sowie nicht flüchtiger Antibiotika und aromatische Verbindungen mit fungizider Wirkung. Dadurch kann das Wachstum eines Mitbewerbers gehemmt werden, es kann zu veränderten Mycelien führen, es werden Wälle gebildet um physisch zu blockieren, Leitungen um in das fremde Territorium einzudringen. In der Interaktionszone kann eine Pigmentierung des Mycels erfolgen, die vermutlich dazu dient, die Hyphen von Toxinen und hydrolytischen Enzymen zu isolieren. Antagonismus kann dabei bis zum Mycoparasitismus gehen, d.h. ein Pilzmycel gewinnt direkt vom Anderen Nährstoffe. Die Auswirkungen reichen vom Verlust an Fitness des Wirtsorganismus aufgrund der Entnahme von Nährstoffen durch den Mycoparasiten bis zum Absterben des Wirtes. Bis zu einem bestimmten Grad verhalten sich alle Holz zerstörenden Basidiomyceten wie Nekrophyten, da sie das Myzel von vertriebenen Konkurrenten als Nahrung verwenden, wenn sie das Territorium übernehmen (Bruce & Highley 1991; Kumar & Gupta 2006; Susi et al. 2011, Hiscox et al. 2018).

Laborversuche belegen, dass das Ergebnis einer Interaktion verschiedener Pilze nicht immer gleich ist. Huisman und Weissing 2001 beschreiben, dass die Ergebnisse von Versuchen selbst unter anscheinend gleichen Bedingungen im Labor nicht konsistent sind. Das dürfte an kleinen, nicht messbaren Unterschieden der Ausgangsbedingungen liegen. Dabei können sowohl biotische als auch abiotische Faktoren wie geringe Unterschiede von Temperatur, Wassergehalt, Konzentration an O₂ und CO₂ etc. Einfluss auf die Interaktion haben.

Daraus ist ersichtlich, dass antagonistische Organismen durchaus ein Potential für den Einsatz im Holzschutz als biologische Kontrollorganismen gegen Holz zerstörende und/oder verfärbende Pilze haben. Von großem Interesse sind dabei Mikroorganismen (Pilze und/oder Bakterien) die ein breites Aktivitätsspektrum gegen Holz zerstörende und/oder verfärbende Pilze aufweisen. Organismen der Gattungen *Trichoderma*, *Gliocladium*, *Bacillus*, *Pseudomonas* oder auch *Streptomyces* sind diejenigen, die am häufigsten zur Anwendung kommen. *Trichoderma* Arten inhibieren Pilze mit einer Mischung von Mycoparasitismus und der Produktion von fungiziden Metaboliten. Ihr breites Spektrum an unterdrückender Aktivität macht sie zu idealen Organismen um frisch gefälltes Holz vor der Invasion von Holzerstörern zu schützen. Mit Pilzen und Bakterien im Holz bestehen Verfahren zum Schutz von rohem Schnittholz im Sägewerk, zur Vorbeugung von Kernfäule durch den Wurzelschwamm *Heterobasidion annosum* an Wurzelstöcken von Fichten im Wald (Metzler und Blaschke 2005) und zur Verbesserung der Imprägnierbarkeit von Holz (Bioincising von Nadelholz mit *Physisporinus vitreus* zur Verbesserung der Permeabilität des Kern- und Splintholzes; Stührk et al. 2011, Schubert et al. 2012). Zu verhindern ist in jedem Fall, dass die Antagonisten selbst das Aussehen des Holzes verändern.

Neben dem direkten Einsatz der lebenden Organismen ist ein weiterer Ansatz, dass diese Mikroorganismen auch dazu dienen können, Verbindungen herzustellen, die dann wie synthetisch hergestellte Biozide im Holzschutz eingesetzt werden.

4. Literatur

Alihosseini, F.; Ju, K.S.; Lango, J., Hammock, B. D.; Sun, G. (2008): Antibacterial colorants. Characterization of prodiginines and their applications on textile materials. In: *Biotechnology progress* 24 (3), S. 742–747. DOI: 10.1021/bp070481r.

Biozid- Verordnung: Verordnung (EU) Nr. 528/2012 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten

Biozid-Produkte-Richtlinie: Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das nverkehrbringen von Biozid-Produkten

Bongers, F., Alexander, J., Jorissen, A., Blaß, H.J., Hill, C.A.S. (2010): Acetylated Wood in Structural Applications. Tagungsband der 5. European Conference on Wood Modification in Riga, 23-30

Hiscox, J., O'Leary, J., Boddy, L. (2018); Fugus wars: basidiomycete ballts in wood decay. *Studie in Mycology* 89: 117-124 (2018)



- Krause, M. (2016): Biozidprodukte- & Pflanzenschutzmittel- Zulassung – insbes. Risikobewertung. Baua, Mai 2016
- Leithoff, H. (2015): Entwicklung von Holzschutzmittelwirkstoffen. Alt Bewährtes oder Suche nach Alternativen. Wiener Holzschutztage 2015, 102-115
- Mai C. (2010): Prozesse der chemischen Holzmodifizierung. Stand der industriellen Entwicklung. holztechnologie 51 (2010) 5, 21-26
- Merkblatt ihd: „Verwendbarkeit thermisch modifizierter Hölzer für tragende und aussteifende Zwecke“, 03/18-M TMT03
- Özgenç, Ö., Durmaz S. (2017): The Protective Effect of Different Tree Bark Extractives against Decay Fungi. IRG/WP 17-30707
- Schubert, M., Ihssen, J. (2013): Enzymatische Holidierung für einen effektiven Schutz vor Mikroorganismen. holztechnologie, 54 (2013) 2, 11-15
- Schubert, M., Schwarze, F.W.M.R (2012): Bioincising- Einfluss erhöhter Permeabilität des Holzes auf die biologische Wirksamkeit diverser Holzschutzmittel. Holztechnologie; 53, 2; 12-17
- Steitz A., Stoyanova E., Stratev D., Kusstatscher., Pfabigan N., Gründlinger R. (2017): Naturstoffe – ein Potenzial im Materialschutz? Beispiel Holzschutzmittel. Tagungsbandbeitrag Wiener Holzschutztage 2017, 116 -123
- Stührk, C., Fuhr, M.J., Harrmann, H.J., Schwarze, F.W.M.R., Schubert, M. (2011): Visualisierung und Modellierung des Bioincising Pilzes *Physicporinus vitreus*. Holzforschung Schweiz, 2011/1, 13-16
- Toll, D.; Lee, S. (2011): Elucidating the Metabolism of Plant Terpene Volatiles: Alternative Tools for Engineering Plant Defenses? The Biological Activity of Phytochemicals Recent Advances in Phytochemistry, Vol. 41 2011, 159-178
- Tondi, G. (2015): Tannine als Holzschutzwirkstoffe. Tagungsband Wiener Holzschutztage 2015, 116-123
- Venil, Chidambaram Kulandaisamy; Aruldass, Clair Arul; Dufossé, Laurent; Zakaria, Zainul Akmar; Ahmad, Wan Azlina (2014): Current perspective on bacterial pigments. Emerging sustainable compounds with coloring and biological properties for the industry – an incisive evaluation. In: *RSC Adv* 4 (74), S. 39523. DOI: 10.1039/C4RA06162D
- Walter C. (2017): Gravierende Auswirkungen für Farben und Holzschutz. Lack im Gespräch, Verband der Deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie, 132, 10-11
- Wegen, H.W., Hiller, J.C., Höllbacher, G., Grohs, B.-M., Kunz, Bj. (1998): Entwicklung von biologischen Holzschutzmitteln auf Basis von Pflanzeninhaltsstoffen. 21. Holzschutz-Tagung der DGfH 1998
- Yan, L., Morell, J.J. Zhong, J., Mao, X. (2017): Anti-fungal activity of rutin – metal complexes as wood protectants. 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. IRG/WP 17-30712