

Eindringverhalten chromatfreier Holzschutzmittel in künstlich getrocknetes Kiefernspiltholz

T 3127

T 3127

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2007

ISBN 978-3-8167-7290-3

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69

70504 Stuttgart

Nobelstraße 12

70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00

Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de

Abschlussbericht
für das
Forschungsvorhaben

*„Eindringverhalten chromatfreier Holzschutzmittel in künstlich
getrocknetes Kiefernspiltholz“*

Zuwendungsempfänger und ausführende Forschungs- und Entwicklungsstelle

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft
Institut für Holzbiologie und Holzschutz

in Verbindung mit

Universität Hamburg
Ordinariat für Holzbiologie

Leiter des Zuwendungsempfängers

Prof. Dr. C. Thoroe

Leiter der ausführenden Forschungs- und Entwicklungsstelle

Dr. Uwe Schmitt

Verantwortlicher Leiter des FE-Vorhabens

Dr. E. Melcher

Wissenschaftliche Bearbeiter

Dr. Hans Leithoff

Dr. Eckhard Melcher

Gefördert aus Mitteln des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt)

GLIEDERUNG

1. Einleitung	5
KESSELDRUCKTRÄNKUNG	7
2. MATERIAL und METHODEN	8
2.1 Vorbereitung der Prüfkörper	8
2.2 Tränkung	9
2.3 Fixierung	10
2.4 Bestimmung der visuellen Eindringtiefe	10
2.5 Auswaschungsbeanspruchung	11
2.6 Pilzversuch	11
Vorbereitung der Prüfkörper für den Pilzversuch	11
Verwendete Prüfpilze	12
Nährmedium	12
Einbau der Proben	12
Bonitierung	13
Bestimmung des Masseverlustes	13
2.7 Extraktion	14
Vorbereitung des Extraktionsgutes	15
Soxhlet-Extraktion	15
2.8 Ausschütteln	17
Gewinnung der Extrakte	17
Prozess des Ausschüttelns	18
Atomabsorptionsspektroskopie	20
3. TRÄNKUNG	21
3.2 Visuelle Eindringtiefe der Schutzmittel	23
3.3 Pilzversuch	26
3.3.1 Bonitierung	26
3.3.2 Masseverlust	29
3.4 Extraktion	33
3.5 Ausschütteln	35
3.5.1 Extraktion zur Vorbereitung der Versuche	35
3.5.2 Ausschüttelversuche	36

TROGTRÄNKUNG	39
4. MATERIAL und METHODEN	40
4.1 Vorbereitung der Prüfkörper.....	40
4.2 Tränkung.....	41
4.3 Fixierung	42
4.4 Bestimmung der Eindringtiefe	42
4.5 Semiquantitative Bestimmung der Holzschutzmittelverteilung	43
Chromfreies Holzschutzmittel - Bestimmung von Kupfer in behandeltem Holz	43
Metallfreies Holzschutzmittel - Bestimmung einer quartären Ammoniumverbindung (QAV) in behandeltem Holz.....	44
5. ERGEBNISSE	44
5.1 Holzschutzmittelaufnahme	44
5.2 Eindringtiefenbestimmung.....	45
6. ZUSAMMENFASSUNG	52
7. HINWEISE.....	54
8. LITERATURVERZEICHNIS	56
ANHANG	62

1. Einleitung

Da Kiefern- und Fichtenholz nur eine geringe bis mäßige Dauerhaftigkeit gegen holzerstörende Pilze aufweist (vgl. EN 350-2 1994), ist bei tragenden Bauteilen ein Schutz des Holzes notwendig. Dieser kann entweder durch konstruktive Maßnahmen, die Wahl einer anderen Holzart oder den Einsatz von chemischen Holzschutzmitteln erreicht werden (s. DIN 68800).

In der Vergangenheit wurden als chemische Schutzmittelformulierungen häufig wasserlösliche bor- und/oder kupferhaltige Salze in das Holz eingebracht, welche eine gute fungitoxische Wirkung besitzen. In den 90er Jahren wurden vermehrt chromfreie oder rein organische für den Einsatz im Holzschutz entwickelt. Allerdings wurde in den vergangenen Jahren immer wieder berichtet, dass sich das Eindringverhalten der neuen Schutzmittel von dem der klassischen Chrom-Kupfer-Salze unterscheiden soll.

Bei der vorgelegten Untersuchung stand daher die Frage im Vordergrund, inwieweit die Art der Trocknung vor der Imprägnierung des Holzes einen Einfluss auf die Eindringung und Verteilung der Schutzmittelwirkstoffe im Splintholz ausübt und wie stark sich die Wirkstoffe durch eine Auswaschbeanspruchung aus dem Holz entfernen lassen. Des Weiteren sollte ermittelt werden, welche Rolle die Holzinhaltsstoffe bei der Fixierung der wirksamen Schutzmittelsubstanzen spielen und inwieweit sich die Art der Trocknung auf die Konzentration der im Holz enthaltenen Harze auswirkt.

Für die Untersuchungen wurden chromfreie und metallfreie Holzschutzmittel als auch ein Chrom-Kupfer-Bor-Salz verwendet.

Es ist zu erwähnen, dass der Untersuchungsschwerpunkt nicht darin bestand die Schutzmittel untereinander zu vergleichen oder die Eignung bestimmter Schutzmittel zu untersuchen, sondern zu prüfen, ob und wie tief die Holzschutzmittel in das Holz eindringen, ob wirklich ein Unterschied im Eindringverhalten zwischen den klassischen Chrom-Kupfer-Salzen und chrom- bzw. metallfreien Formulierungen besteht und ggf. wodurch dieser Effekt hervorgerufen wird.

Um ein möglichst realistisches Untersuchungsergebnis zu erhalten, wurden Schutzmittelhersteller gebeten, Muster erprobter Schutzmittel bereitzustellen. Da Produkte für diesen Anwendungsbereich nur von wenigen Schutzmittelherstellern angeboten werden, und eine selektive Prüfung einzelner Schutzmittelformulierungen erhebliche Auswirkung auf die Vermarktung von Produkten haben könnte, wurde

vereinbart, weder den Namen der Hersteller noch der getesteten Produkte zu veröffentlichen.

KESSELDRUCKTRÄNKUNG

2. MATERIAL und METHODEN

2.1 Vorbereitung der Prüfkörper

Die zur Tränkung verwendeten Prüfkörper, im folgenden Tränkstäbe genannt, wurden aus sechs Kiefernstämmen gefertigt, die im Winter 2003/2004 im norddeutschen Raum bei Syke eingeschlagen wurden. Zwei der sechs Kiefernstämmen (1 und 2) wurden anhand deutlich sichtbaren Harzaustritts auf den Stammquerschnittflächen als sehr harzreich eingestuft.

Die Stämme wurden im waldfrischen Zustand im Riftschnitt eingeschnitten. Die so entstandenen Bohlen wurden auf 180 - 200 cm abgelängt, die auf drei Stapel verteilt und auf unterschiedliche Arten getrocknet wurden. Der erste Stapel wurde ein halbes Jahr, von Anfang April bis Ende September, im Freien luftgetrocknet (FL = Freilufttrocknung). Der zweite Stapel wurde bei einer Temperatur von bis zu 55°C (NT = Niedrigtemperaturtrocknung) und der dritte bei einer Temperatur von bis zu 75°C (EHT bzw. HT = Trocknung mit Hochtemperatur) in einer Trocknungskammer auf 18% Holzfeuchte getrocknet.

Anschließend wurden den Bohlen fehlerfreie Kanteln aus reinem Splintholz mit einer Länge von ca. 800 bis 900 mm herausgeschnitten und auf einen Querschnitt von 40*40 mm² (+/- 0,5 mm) gehobelt. Die HolzAuswahl erfolgte nach den Kriterien der prEN/TR 14734: 2003. Weiterhin wurden ca. 60 cm lange Abschnitte einer Kantele je Stamm und Trocknung und ca. 20 cm lange Abschnitte einer saftfrischen Bohle je Stamm bis zur weiteren Verwendung bei einer Temperatur von -18°C eingefroren.

Aus den Kanteln wurden jeweils zwei Tränkstäbe mit einer Länge von 350 mm, sowie eine Darrprobe mit der Länge von 50 mm entnommen, welche bis zur Tränkung bei den Tränkstäben gelagert wurde. Die Bestimmung der Dichte und der Holzfeuchte erfolgte gemäß DIN 52 183 (1977), weshalb die 50 mm langen Proben zum Zeitpunkt der Tränkung vermessen und gewogen wurden. Anschließend wurden sie gedarrt und wiederum gewogen. Aus dem Masseverlust wurde gemäß nachfolgender Formel die Holzfeuchte der Tränkstäbe berechnet (vgl. LEITHOFF et al. 2004).

$$u [\%] = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \cdot 100$$

u = Holzfeuchte

m₁ = Klimagewicht

m₀ = Darrgewicht

Die Schnittkanten der Tränkstäbe wurden mit Terostat MS 9302 von der Firma Teroson versiegelt, um ein Eindringen der Tränkmittellösung über die Hirnenden und somit eine Verteilung des Tränkmittels über die Tracheiden in longitudinaler Richtung zu verhindern.

2.2 Tränkung

Die Tränkungen wurden mit einer 2%-igen wässrigen Lösung in Leitungswasser durchgeführt. Als Referenz diente eine Tränkung mit Wasser. Der Buchstabe A kennzeichnet ein Schutzmittel das Chromsäure, Kupferoxid und Borsäure als Wirkstoffkomponenten enthält. Alle übrigen Schutzmittel sind chromfreie Formulierungen. Die Tränklösungen wurden direkt vor dem Einlassen in den Tränkkessel mit Leitungswasser angesetzt. Jeweils zwei Tränkstäbe verschiedener Bohlen pro Baum und Trocknungsart wurden zusammen in einer Tränkung mit ein und demselben Holzschutzmittel getränkt. Die Versuche wurden in vermindertem Umfang mit einer 4%-igen Lösung wiederholt.

Die Kiefer-Splintholz-Stäbe wurden mit einem Vakuum-Druck-Verfahren imprägniert. Bei diesem Verfahren wurden mittels eines einstündigen Vakuums von weniger als 5 kPa (< 50 mbar) die Hohlräume des Holzes zunächst evakuiert. Anschließend wurde das frisch zubereitete Schutzmittel unter Beibehaltung des bestehenden Vakuums in den Tränkkessel eingelassen. Nachdem die zuvor berechnete Menge an Tränklösung eingelassen worden war, die benötigt wurde um alle Tränkstäbe völlig zu umgeben, wurde der Kessel belüftet und dann ein Druck von 10 bar aufgegeben, welcher über sechs Stunden konstant gehalten wurde. Hierdurch wurde die Schutzmittellösung in die zuvor evakuierten Zellhohlräume gepresst. Mit Hilfe eines anschließenden 15 minütigen Nachvakuums (< 5 kPa) wurden überschüssige Mengen der Holzschutzmittellösung (HSML) wieder aus dem Holz gezogen. Ein länger andauerndes Abtropfen der Schutzmittellösung wurde dadurch verhindert und zusätzlich eine relativ trockene Oberfläche erzielt.

Vor Beginn und nach Beendigung einer jeden Tränkung wurden die Kiefern-splintholzstäbe gewogen, um anschließend die Menge der aufgenommenen Holzschutzmittellösung nach folgender Gleichung zu errechnen.

$$m_{\text{HSML}} = m_t - m_1$$

m_{HSML} = Masse der Holzschutzmittellösung [g]
 m_t = Masse nach der Tränkung [g]
 m_1 = Masse vor der Tränkung [g]

Anhand des errechneten Wertes und den Dimensionen der Tränkstäbe wurde die Aufnahme der Holzschutzmittellösung auf das getränkte Holzvolumen bezogen und in kg/m³ ausgedrückt. Daraus wurde die Menge an Schutzmittelkonzentrat berechnet, die je m³ Holz aufgenommen wurde (Angabe in kg/m³).

2.3 Fixierung

Nach Beendigung der Tränkung wurden die Kiefern-Splintholz-Stäbe auf Unterlagen gestapelt und vier Wochen zur Fixierung gelagert. Sie wurden in zweitägigen bzw. dreitägigen Intervallen gewendet, um einer ungleichmäßigen Verteilung des Holzschutzmittels entgegenzuwirken. Nach Vollendung der Fixierung wurden aus den Tränkstäben jeweils 20 Scheiben von 40*40*5_(axial) mm³ geschnitten, welche über einen Zeitraum von zwei Wochen im Raumklima getrocknet wurden.

2.4 Bestimmung der visuellen Eindringtiefe

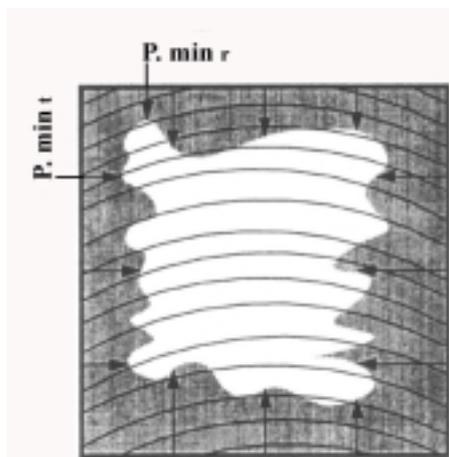


Abbildung 1: Bestimmung der Eindringtiefe der chromophoren Schutzmittelkomponente

Alle bei der Tränkung verwendeten Holzschutzmittellösungen bewirkten eine Verfärbung der Holzproben. Die Eindringtiefe der chromophoren Bestandteile der HSML in die Prüfkörper wurde in Anlehnung an die prCEN/TR14734: 2003 bestimmt. Hierzu wurde an drei Punkten einer jeden Kante der Probe, welche einen Abstand von einem Zentimeter voneinander sowie vom Rand aufwiesen, die Eindringtiefe gemessen (siehe Abbildung 1). Zusätzlich wurde die minimale Eindringung in

radialer und in tangentialer Richtung aufgenommen.

Da das Aufbringen von Nachweisreagenzien zur Kupferbestimmung keinen erheblichen Vorteil in Bezug auf die Visualisierung der Eindringtiefe der Kupferionen erbrachte, wurde auf diesen Arbeitsgang verzichtet.

2.5 Auswaschungsbeanspruchung

Die Hälfte der Proben wurde vor der Pilzprüfung einer Beanspruchung durch Auswaschung unterzogen (EN 84: 1979).

Hierzu wurden die Proben nach Holzschutzmitteln getrennt in Bechergläser gelegt und mit inerten Gewichten beschwert. Anschließend wurde so viel entionisiertes Wasser dazugegeben, dass die Proben den gesamten Tränkprozess vollständig bedeckt waren. Ein 20 minütiges Vakuum von 40 hPa evakuierte die Zellulariuma. Bei Belüftung der Exsikkatoren wurde das Wasser in die Proben gezogen. Der erste Wasserwechsel erfolgte zwei Stunden nach Belüftung der Exsikkatoren. Am nächsten und den zwei darauffolgenden Tagen wurde je ein Wasserwechsel durchgeführt. Hierzu wurde das Wasser abgelassen und die Proben erneut mit der fünffachen Wassermenge, bezogen auf ihr Volumen (2,88 Liter), bedeckt. Nach 5 Tagen war die Auswaschung beendet.

Die Proben wurden auf einer inerten Unterlage für zwei Wochen im Raumklima mit zwei Zentimetern Abstand zum Trocknen aufgestellt. Die getrockneten Proben wurden anschließend zur Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit gegen holzerstörende Basidiomyceten einer Pilzprüfung in Anlehnung an die EN 113: 1996 unterzogen.

2.6 Pilzversuch

Vorbereitung der Prüfkörper für den Pilzversuch

Vor der biologischen Prüfung wurden die Proben gewogen und anschließend einer Dampfsterilisation unterzogen. Jeder Petri-Schale wurde eine unbehandelte Kontrolle aus Kiefernspiltholz mit den Maßen 30*30*5 mm³ zur Überwachung der Abbauproduktivität der Pilze in der jeweiligen Schale zugegeben.

Zur Überprüfung der generellen Abbauproduktivität der Pilze dienten sogenannte Virulenzproben. Als Virulenzproben bezeichnet man unbehandelte Proben aus Kiefernspiltholz, die in eine Petrischale eingebaut werden. Es wurden sechs

Virulenzproben pro Pilz (je zwei in eine Petrischale) benötigt. Diese wurden vor dem Einbau ebenfalls der im strömenden Dampf sterilisiert.

Zur Dampfsterilisation wurden die Proben in Petrischalen aus Glas (Durchmesser ca. 16 cm) gelegt und anschließend im Dampfsterilisator (Fa. Kötterman) erhitzt. Sobald der Sterilisator eine Temperatur von 100°C erreicht hatte, wurde diese Temperatur für 30 Minuten konstant gehalten. Nach Ablauf der Zeit wurde der Sterilisator abgestellt und abgekühlt. Die gleiche Prozedur wurde 24 Stunden später wiederholt, allerdings verweilten die Holzproben bei diesem Durchgang 20 Minuten im Sterilisator.

Verwendete Prüfpilze

Als Prüfpilze wurden zwei Basidiomyceten, *Coniophora puteana* (Cp) und *Oligoporus placenta* (Op) verwendet. Die Pilzprüfung wurde in sterilen Einmal-Kunststoff-Petrischalen mit einem Durchmesser von 90 mm durchgeführt.

Nährmedium

Zur Vorbereitung des Nährmediums wurde eine Malz-Agar-Lösung bestehend aus 4% Malzextrakt (Fa. Merck, Artikelnr.: 1.05391.9025, Chargenr.: VL 683491 119), 1,5% Agar (Cero-Agar, Bacto hochrein, Roeper 1999, Typ 8904-72, Batch-No.: 43.514.01) und Leitungswasser angesetzt.

Einbau der Proben

Die Sterilisation der Nährlösung erfolgte im Autoklaven für 30 Minuten bei 121°C. Anschließend wurden die Prüfgefäße unter sterilen Bedingungen mit je 20 ml Malz-Agar-Lösung befüllt und zwecks Abkühlung auf einer ebenen Fläche gestellt. Nach 3 Tagen wurden die Nährböden beimpft. Als Impfstücke dienten die ca. 10-12 Tage alten, in Petrischalen vorgezogenen Pilzkulturen. In einer sterilen Werkbank wurden aus den voll bewachsenen Nährböden jeweils zwei Impfstücke ausgestanzt (Durchmesser ca. 8 mm) und gegenüberliegend an den Rand der vorbereiteten Petri-Schale gelegt. Zusätzlich wurden zwei dampfsterilisierte Abstandhalter im rechten Winkel zu den Impfstücken am Rand einer jeden Schale gegenüberliegend plziert.

Anschließend wurden die beimpften Gefäße in einem Klimaraum bei $22 \pm 2^\circ\text{C}$ und $70 \pm 5\%$ relative Luftfeuchte gelagert.



Abbildung 2: Eine EHT-getrocknete, mit Quat getränkte und von *O. placenta* befallene Probe und ihre Kontrolle.

Nachdem die Pilze den gesamten Nährboden einschließlich der Abstandhalter überwachsen hatten, wurden die keimfreien Proben und die dazugehörigen Kontrollen steril eingebaut, d.h. eine Probe und ein Kontrollkörper wurden auf die Abstandhalter der vorbereiteten Prüfschalen gelegt und anschließend wieder im Brutraum gelagert (siehe Abbildung 2). Zur Kontrolle der Virulenz wurden je zwei unbehandelte Kiefer-Splint-Prüfkörper in eine Petrischale ($n = 6$) steril eingebaut.

Bonitierung

Nach Ablauf einer einwöchigen Lagerung im Brutraum wurde eine erste visuelle Bonitierung durchgeführt. Hierzu wurde jede Petrischale begutachtet und das Durch- bzw. Überwachsen der Probe durch den Pilz evaluiert. Zur Bewertung wurde folgendes Bewertungsschema herangezogen:

- 0 = Nicht durchwachsen
- 1 = Vom Rand aus sehr stark bewachsen, Mitte nicht durchwachsen
- 2 = Mittig durchwachsen
- 3 = Mittig durchwachsen und am Rand bewachsen

Abbildung 2 zeigt ein Beispiel für die visuelle Bewertung einer Probe, die in der Mitte durchwachsen ist. Sie wurde mit einer 2 bewertet. Die vollständig überwachsene Kontrolle belegt die gute Aktivität des Pilzes in der Schale.

Drei weitere Bonitierungen folgten zwei, vier und acht Wochen nach dem Einbau der Proben, welche dann zwecks Dokumentation zusätzlich fotografiert wurden.

Bestimmung des Masseverlustes

Nach Beendigung der 8-wöchigen Inkubationsdauer wurden die Proben aus den Versuchsgefäßen genommen und das anhaftende Myzel entfernt.

Dann wurde die Ausbaumasse (m_2) ermittelt und die Proben im Trockenschrank bei $103 \pm 2^\circ\text{C}$ bis zur Massekonstanz gedarrt. Die Prüfkörper wurden danach in einem Exsikkator über Orangegel abgekühlt. Anschließend wurde die Darrtrockenmasse (m_3) bestimmt und die Ausbaufeuchte errechnet. Hierzu wurde der Wassergehalt ($m_2 - m_3$) der Proben ermittelt und als Prozentanteil der Darrtrockenmasse (m_3) angegeben. Der Masseverlust eines jeden Prüfkörpers errechnete sich aus dem absoluten Masseverlust ($m_0 - m_3$) und wurde als Prozentanteil der theoretischen Anfangstrockenmasse (m_0) angegeben.

Die Berechnung des Masseverlustes erfolgte über die theoretische und nicht über die tatsächliche Anfangstrockenmasse der einzubauenden Prüfkörper, da die Bestimmung der Trockenmasse ein Darren erfordert hätte, welches vermutlich Veränderungen (Verdunsten der rezenten Harze, Veränderungen der Holzstruktur etc.) in den Prüfkörpern hervorrufen hätte. Die Ergebnisse der Pilzprüfung wären folglich nicht mehr bezüglich des Einflusses der Trocknungsart auf das Eindringverhalten der Schutzmittel auszuwerten gewesen.

Die Holzfeuchte wurde anhand von Parallelproben aus denselben Tränkstäben, die bis zum Einbau der Prüfkörper mit diesen am gleichen Ort unter gleichen Bedingungen gelagert worden waren, berechnet. Es wurde angenommen, dass die Prüfkörper zum Zeitpunkt des Einbaus dieselbe Holzfeuchte besaßen wie diese Feuchtekontrollproben. Die theoretische Anfangstrockenmasse errechnete sich wie folgt aus der so bestimmten Holzfeuchte und dem tatsächlichen Gewicht der Proben unmittelbar vor dem Einbau.

$$m_{0t} = \frac{m_1 \cdot 100\%}{u_t + 100\%}$$

m_1 = Klimagewicht des Prüfkörpers

m_{0t} = theoretische Anfangstrockenmasse

u_t = anhand von Feuchtekontrollproben bestimmte mittlere Holzfeuchte

2.7 Extraktion

Als Extraktion bezeichnet man ein Trennverfahren, bei dem bestimmte Bestandteile aus festen oder flüssigen Substanzgemischen mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel (Extraktionsmittel) herausgelöst werden, wobei zwischen dem Lösungsmittel und

dem gelösten Stoff keine Reaktionen stattfinden sollen. (vgl. RÖMPP CHEMIE LEXIKON, Band 2, 1981, S. 1229).

Die Extraktion wurde durchgeführt, um den lipophilen Harzgehalt der Stämme quantitativ zu bestimmen. Beim Kauf des Holzes war darauf geachtet worden, dass sowohl harzige Kiefer als auch weniger harzhaltige Kiefer bezogen wurde. Die Einschätzung war zum Kaufzeitpunkt via Sichtprüfung erfolgt und sollte anhand dieser Extraktionen quantifiziert werden.

Vorbereitung des Extraktionsgutes

Für die Extraktion wurden Teile des eingefrorenen Holzes verwendet. Zur Vorbereitung des Probenmaterials wurden ca. 50g jeder Kante grob zerkleinert und in einer RETSCH-Mühle zu Spänen gemahlen. Um Verstopfungen der Mühle beim Mahlen des saftfrischen Materials zu vermeiden, wurden die streichholzgroßen Stäbchen 24 Stunden im Raumklima getrocknet.

Nach dem Mahlen wurden die Späne mittels Analysesieben der Maschenweiten 0,4 und 1,25 fraktioniert, die Fraktionen $< 0,4$ mm und $> 1,25$ mm wurden verworfen und der Rest wieder eingefroren.

Anschließend wurden je Baum drei Darrproben (je 1g) abgewogen und im Trockenschrank bei 103°C bis zur Gewichtskonstanz gedarrt. Über Orangegel wurden die Darrproben schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Daraufhin wurde das Darrgewicht bestimmt und die Holzfeuchte errechnet.

Soxhlet-Extraktion

Für die Extraktionen wurden 10g Späne auf 1mg genau in Cellulosehülsen der Maße \varnothing 33 mm * 94 mm (Schleicher und Schüll 603) eingewogen und mit einem Wattestopfen verschlossen. Diese wurden mit jeweils 250ml Petrolether in einem Soxhlet-Extraktor (siehe Abbildung 3) für 8 Stunden extrahiert (HAUPT 2002). Jede Extraktion wurde als Doppelbestimmung durchgeführt, so dass je Stamm und Extraktion 20 g Spanmaterial extrahiert wurde. Eine Blindprobe wurde mit Petrolether und einer leeren Extraktionshülse durchgeführt. Die Späne wurden nach der Extraktion 48 Stunden unter dem Abzug getrocknet, bevor diese samt Hülse und Watte im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz gedarrt und anschließend gewogen wurden.



Abbildung 3: Soxhlet-Extraktor-Batterie bestehend aus sechs Soxhlet-Extraktoren

Den Extraktlösungen wurden 5 ml entnommen, welche dem Institut für Holzchemie für analytische Untersuchungen außerhalb dieses Projektes zur Verfügung gestellt wurden.

Die nach Entnahme der 5 ml verbleibenden Extraktlösungen wurden im Rotationsverdampfer bei Normaldruck eingeeengt und anschließend

im Vakuumtrockner in Gegenwart von Phosphorpentoxyd bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Abbildung 4).



Abbildung 4: Vakuumtrockenschrank (Oben rechts: Blick auf die Extraktmittel in den Kolben)

Daraufhin wurden die Extrakte im Exsikkator über Phosphorpentoxyd auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen. Der Extraktgehalt in Gramm wurde aus dem ermittelten Gewicht errechnet, von welchem die zuvor bestimmte Masse des Kolbens ohne Inhalt abgezogen wurde. Dieser Wert wurde auf das theoretische Anfangstrockengewicht der eingesetzten Späne bezogen und prozentual ausgedrückt.

Die durch die Entnahme der 5 ml Extraktlösung entstandene Massedifferenz wurde

rechnerisch korrigiert. Hierzu wurde die Masse der abgenommenen 5 ml Extraktlösung bestimmt und ins Verhältnis zur Masse des trockenen Extraktes gesetzt, welches aus der Extraktlösung abzüglich der 5 ml gewonnenen wurde. Dieses Verfahren ergab einen Korrekturwert, der zu der vorher bestimmten Masse des trockenen Extraktes addiert wurde.

$$m_{\text{Extrakt}} = \frac{m_{5\text{ml}} \cdot m_{\text{et}}}{m_{\text{el-5ml}}} + m_{\text{et}}$$

m_{Extrakt} = korrigierte Masse des Extraktes

$m_{5\text{ml}}$ = Masse der abgenommenen 5ml
Extraktlösung

m_{et} = nicht korrigierte Masse des Extraktes

$m_{\text{el-5ml}}$ = Masse der Extraktlösung nach der
Abnahme der 5 ml Lösung

2.8 Ausschütteln

In Vorversuchen wurden Schutzmittel mit Extrakten und Spänen ausgeschüttelt, um zu untersuchen, ob die getesteten Holzschutzmittel mit den Extrakten reagieren. Hierzu wurden 2%ige Schutzmittellösungen mit den bei der Bestimmung der Extraktgehalte gewonnenen Extraktlösungen ausgeschüttelt. Dabei wurde festgestellt, dass die chromophore Komponenten teilweise in die Petroletherphase übergegangen sind.

Gewinnung der Extrakte

Um weitere Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen den in Kiefer-Splintholz enthaltenen Extraktstoffen und dem Eindringverhalten der getesteten Holzschutzmittel zu erlangen, wurden Versuche zur Löslichkeit der Schutzmittel in Extraktlösungen durchgeführt. Hierzu war es nötig, Kiefer-Extraktstoffe in größeren Mengen und mit verschiedener Polarität zu erhalten. Folglich wurden weitere, sowohl separate als auch sukzessive Extraktionen durchgeführt.

Als Spanmaterial wurde ausschließlich ein homogenes Gemisch aus Spänen des vierten und des fünften Stammes verwendet (Verhältnis 1:1). Die Späne dieser Stämme wurden gewählt, da sie bei der Bestimmung des Harzgehaltes als die „Harzhaltigsten“ identifiziert wurden.

Die separaten Extraktionen wurden nach der bereits beschriebenen Methode durchgeführt. Abweichend von dieser wurden hierbei auch Ethanol-Wasser im Verhältnis 8:2, und entionisiertes Wasser als Extraktionsmittel verwendet.

Bei der sukzessiven Extraktion wurden 10 g des homogenen Gemisches aufeinander folgend mit allen drei Lösungsmitteln extrahiert. Die Späne wurden nach der

Extraktion mit Petrolether 18 Stunden und nach weiterer Extraktion mit Ethanol-Wasser 62 Stunden unter dem Abzug getrocknet, bevor sie weiter mit Wasser extrahiert wurden. Jede Extraktion wurde als Doppelbestimmung durchgeführt. Nach den Extraktionen wurden die Späne samt Hülse und Watte im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz gedarrt, im Exsikkator über Kieselgel abgekühlt und anschließend gewogen.

Die Extraktlösungen wurden anschließend mit dem jeweiligen Extraktionsmittel auf 300 ml aufgefüllt. Zur Bestimmung der Masse der Extraktgehalte dieser Lösungen wurden 20 ml abgenommen, im Rotationsverdampfer eingeeengt, im Vakuumtrockner über Phosphorpentoxid getrocknet und anschließend gewogen. Die Masse der trockenen Extrakte wurde bestimmt und als Prozentanteil der Anfangstrockenmasse der extrahierten Späne ausgedrückt.

Prozess des Ausschüttelns

Um zu untersuchen, ob und in welchem Maße die Extrakte an der Schutzmittelfixierung, speziell der Kupferkomponente, beteiligt sind, wurden sowohl die 24 gewonnenen unterschiedlich polaren Extrakte in den Extraktmitteln (3 je Trocknungsart für die sukzessive und 3 je Trocknungsart für die separate Extraktion), als auch die 16 Chargen der mit den verschiedenen Extraktionsmitteln extrahierten Späne (3 Chargen je Trocknungsart für die separate und eine für die sukzessive Extraktion) mit den jeweiligen Schutzmittellösungen ausgeschüttelt.

Ausschütteln der Extrakte

Beim Ausschütteln der verschiedenen Extrakte mit den Holzschutzmitteln wurde besonderer Wert auf das Verhältnis Extrakt zu Holzschutzmittel gelegt. Die Lösungen wurden so angesetzt und zusammengegeben, dass sie dem Verhältnis der Holzschutzmittelaufnahme je Extraktgehalt im Tränkstab beim Tränkprozess sehr nahe kommt. Hierbei wurde von einer Tränkmittelaufnahme von $0,65 \text{ g HSM/cm}^3$ Holz und einer durchschnittlichen Rohdichte von $0,5 \text{ g/cm}^3$ ausgegangen. Setzt man die beiden Parameter in Verhältnis zueinander, ergibt sich eine Tränkmittelaufnahme von $1,3 \text{ g 2\%iger Schutzmittellösung je Gramm Holz}$. Die durchschnittliche theoretische Anfangstrockenmasse der extrahierten Späne betrug $8,8 \text{ g}$. Daraus ergibt sich eine Schutzmittelaufnahme von $11,44 \text{ g Holzschutzmittellösung (2\%ig) je } 8,8 \text{ g Späne}$. Es kann also angenommen werden, dass bei der Tränkung $11,44 \text{ g 2\%ige Holz-}$

schutzmittellösung auf die Extraktmenge entfallen, welche nach der Extraktion der Späne (8,8 g) in 300 ml Extraktmittel enthalten sind.

Da jedoch nur 25 ml der Extraktmittellösung mit 25 ml Holzschutzmittellösung im Verhältnis von 1:1 vermischt wurden, musste diese verdünnt werden. Somit wurden 0,9533 g 2%ige Holzschutzmittellösung auf 25 g aufgefüllt.

Im Laufe der Versuchsdurchführung zeigte sich, dass Mittel B aufgrund der starken Verdünnung auszufallen begann, weshalb die Konzentration der Schutzmittellösung für dieses Mittel auf das vierfache erhöht wurde. Aus diesem Grund wurde das Mischungsverhältnis von Extraktmittellösung zu Schutzmittellösung für dieses Mittel auf 1:4 angeglichen.

Die vermischten Extrakt- und Schutzmittellösungen wurden einmalig 10 Minuten ausgeschüttelt und über Nacht im Labor gelagert. Die wässrigen Phasen der mit Petrolether ausgeschüttelten Schutzmittellösungen wurden dann mittels eines Scheidetrichters abgelassen und genauso wie die mit den anderen Lösungsmitteln ausgeschüttelten Holzschutzmittellösungen mit Einmalfiltern (Schleicher & Schüll FP 30/20, 0,45 µm) abfiltriert um eventuelle Niederschläge aus den Lösungen zu entfernen. Daraufhin wurden die Filtrate einer Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) zur quantitativen Bestimmung des in der Lösung verbliebenen Kupfergehaltes unterzogen. Anhand dieser Werte wurde der Kupferanteil bestimmt, welcher nach der Ausfällung dieser Komponenten durch die Extrakte in dem Schutzmittel-Extraktmittellösungs-Gemisch zurückblieb.

Ausschütteln der Späne

Um Erkenntnisse über das Bindungsverhalten der Schutzmittel an das Holz, in Abhängigkeit des Vorhandenseins verschiedener Extraktstoff-Gruppen zu erhalten, wurden die zuvor extrahierten Späne mit den jeweiligen Schutzmittellösungen ausgeschüttelt. Hierzu wurde 1 g Späne der jeweiligen Fraktion eingewogen. Da hier das Verhältnis von Holzschutzmittellösung zu Holz eine wesentliche Rolle spielt, wurde den Spänen die Menge an Schutzmittel pro g Späne zugegeben, die der Schutzmittelmenge je g Tränkstab bei den Technikumstränkungen entsprach (= 1,3 g 2%iger Holzschutzmittellösung je 1 g Holz). Da sich dieses Mengenverhältnis aufgrund der Schutzmittelaufnahme der Späne nicht ausschütteln lässt, wurden 1,3 g 2%ige Schutzmittellösung auf 14 g mit entionisiertem Wasser aufgefüllt.

Anschließend wurden die Späne einmalig für 10 Minuten in der Schutzmittellösung geschüttelt und ebenfalls über Nacht gelagert. Die Schutzmittellösungen wurden nun wie zuvor abfiltriert und zur Bestimmung des Kupfergehaltes der AAS zugeführt.

Atomabsorptionsspektroskopie

Die Bestimmung des Kupfergehaltes der Lösungen wurde mittels eines Perkin-Elmer 3030 Atomabsorptionsspektrometers durchgeführt.

Das Atomabsorptionsspektrometer wurde vor Beginn der Messungen mittels einer Blindlösung und vier Standardlösungen kalibriert. Hierzu wurde für die Messung in wässrigen Lösungen eine „Blindlösung“ bestehend aus 5% H_2SO_4 : HClO_4 (4:1) und 95% entionisiertes Wasser hergestellt. Parallel hierzu wurden 4 kupferhaltige Standardlösungen mit 5% H_2SO_4 : HClO_4 (4:1) angesetzt, wobei die resultierenden Kupferkonzentrationen 1, 2, 3 und 4 ppm betragen.

Für die Messung der ethanol-wässrigen Phase wurden die Lösungen anstelle des entionisierten Wassers mit Ethanol-Wasser (8:2) angesetzt.

Die Probelösungen wurden bei den Messungen soweit verdünnt, dass der gemessene Kupfergehalt zwischen einem und vier ppm betrug, um Abweichungen und Messfehler so gering wie möglich zu halten.

Die Verdünnungsverhältnisse wurden anschließend wieder zurückgerechnet, um den exakten Gehalt an Kupfer in den Lösungen zu erhalten. Dieser Wert wurde zur weiteren Berechnung der Kupferaufnahmen herangezogen.

Der Kupfergehalt der mit reinen Extraktionsmitteln ausgeschüttelten Holzschutzmittellösungen wurde als Korrekturwert verwendet.

3. TRÄNKUNG

Mit dem Vakuum-Druck-Verfahren wurde eine Volltränkung des Kiefernspiltholzes angestrebt, welche ausschließlich über eine tangentielle und radiale Eindringung der Holzschutzmittellösungen erreicht werden sollte. Die durchschnittliche Tränkmittelaufnahme betrug 675 kg HSML/m³ Holz. Minimal wurde 575 kg HSML/m³ Holz und maximal 751 kg HSML/m³ Holz eingebracht (siehe Abbildung 5). Eine Abhängigkeit der Lösungsaufnahme von der Art des verwendeten Tränkmittels, bzw. ein Unterschied zwischen einer Tränkung mit Leitungswasser oder einer Schutzmittellösung wurde nicht beobachtet

Abbildung 5 zeigt weiterhin die Tränkmittelaufnahme der verschieden getrockneten Kiefernspiltholzproben. Sie verdeutlicht, dass die Art der Trocknung keinerlei Einfluss auf die Tränkmittelaufnahme ausübt. Weiterhin ist eine etwas niedrigere Tränkmittelaufnahme der Tränkstäbe des ersten Stammes zu erkennen, die mit der höheren Dichte dieser Prüfkörper zu erklären ist. Die mittlere Dichte (ρ_0) der Tränkstäbe der Stämme 2 bis 6 betrug im 0,46 - 0,48 g/cm³, die der Tränkstäbe des ersten Stammes betrug 0,54 g/cm³.

Tränkmittelaufnahme
(kg/m³)

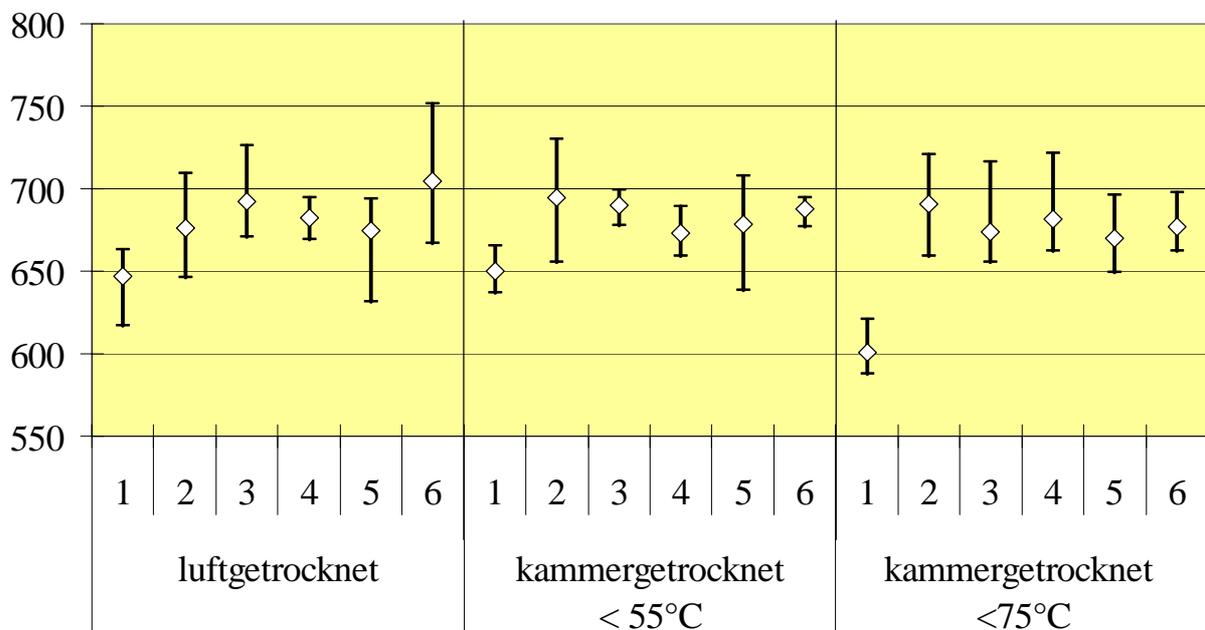


Abbildung 5: Tränkmittelaufnahme von unterschiedlich getrockneten Kiefernspiltholzproben (Minimum, Maximum und Mittelwert, dem Herkunftsstamm 1– 6 zugeordnet)

Die aufgenommene Holzschutzmittellösung entspricht einer Schutzmittelaufnahme von mindestens 11,5 kg Konzentrat/m³ Holz. Dieser Wert überschreitet die von den Herstellern geforderten Mindesteinbringmengen von 3 der getesteten Produkte auch dann, wenn der in DIN 68 800 Teil 3 beschriebenen Faktor für Schnittholz der getesteten Dimensionen (Faktor = 1,25) eingerechnet wird. Die Mindesteinbringmengen laut Hersteller sind in Tabelle 1 aufgezeigt und wurden den jeweiligen Technischen Merkblättern (TMB) entnommen.

Tabelle 1: Mindesteinbringmengen der Holzschutzmittelkonzentrate für die Gefährdungsklasse 4 (entnommen aus den jeweiligen Technischen Merkblättern).

Schutzmittel	Mindesteinbringmenge laut Hersteller incl. DIN-Faktor 1,25	Minimale Aufnahme HSM Konzentrat	Mittlere Aufnahme HSM Konzentrat	Maximale Aufnahme HSM Konzentrat
A	10 kg./m ³	2%: 11,5 kg/m ³ 4%: 23,7 kg/m ³	2%: 13,0 kg/m ³ 4%: 27,1 kg/m ³	2%: 14,5 kg/m ³ 4%: 30,1 kg/m ³
B	10 kg/m ³			
C	6,25 kg/m ³			
D	Versuchsprodukt			
E	15 kg/m ³			

Die erzielten Tränkmittelaufnahmen ließen auf eine vollständige Durchtränkung der Kiefernstäbe schließen.

Es war jedoch festzustellen, dass die chromophore Komponenten der getesteten chromfreien Holzschutzmittel einen deutlichen Gradienten über die jeweiligen Querschnitte der Proben zeigten. Die mit Mittel A behandelten Proben waren hingegen einheitlich über den gesamten Querschnitt gefärbt.

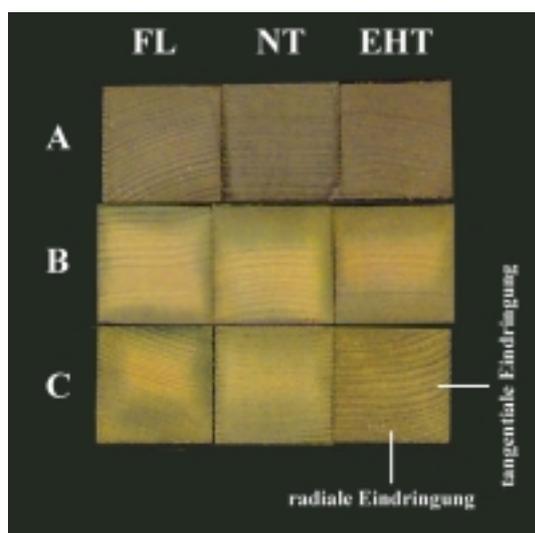


Abbildung 6: Verteilung der chromophoren Komponenten sortiert nach Art der Trocknung und HSM

In Abbildung 6 sind beispielhaft Querschnitte von Proben nach der Art der Trocknung und dem verwendeten Holzschutzmittel dargestellt. Die ungleichmäßige Verteilung der chromophoren Komponenten ist bei den chromfreien Holzschutzmitteln eindeutig zu erkennen, wobei diese bei den freiluftgetrockneten Proben besonders ausgeprägt ist.

Bemerkenswert ist auch die Verteilung der chromophoren Komponenten, die oftmals

einem hellen, vierstrahligen Stern entsprechen, der auf das Zusammentreffen der Tränkmittelfronten zurückgeführt wird.

Des Weiteren ist auf der Abbildung zu erkennen, dass die chromfreien Holzschutzmittel in radialer Richtung deutlich besser eingedrungen sind, als in tangentialer Richtung.

3.2 Visuelle Eindringtiefe der Schutzmittel

Die Auswertung der visuellen Eindringtiefen über die Rangsummen untermauert den beobachteten Einfluss der Trocknungsart auf das Eindringverhalten der Schutzmittel, nicht jedoch die Beobachtung der unterschiedlichen Eindringungen in radialer und tangentialer Richtung. Der Grund hierfür liegt im Bestimmungsverfahren der Eindringtiefe, bei dem nicht nur ein Messwert in der Mitte jeder Seite sondern auch jeweils ein Messwert im Abstand von 1 cm zur Außenseite der Probe ermittelt wird. An diesen Messstellen können sich die von zwei Seiten eingedrungenen Schutzmittelfronten überlappen. Insgesamt streuen die Messwerte sehr stark, was bei der Auswertung beachtet werden muss und die Interpretation der beobachteten, geringen Unterschiede erschwert.

Die Auswertung über die Rangsummen wurde daher gewählt, um einen besseren Vergleich der gemessenen Werte untereinander zu erhalten und somit die Differenzen zwischen den Arten der Trocknung bezüglich der Eindringtiefen stärker hervorzuheben.

Der grafischen Darstellung (Abbildung 7 und 8) ist das Eindringverhalten der chromophoren Schutzmittelbestandteile in Bezug auf die Art der Trocknung und die Richtung der Eindringung zu entnehmen.

2%ige Tränklösung

Während die freiluftgetrockneten Proben der chromfreien Holzschutzmitteln B und C gegenüber den kammergetrockneten Proben ein deutlich geringeres Eindringverhalten aufwiesen, konnte dieser Effekt bei den Formulierungen D und E nicht festgestellt werden.

Im Gegensatz dazu ist das Mittel A über den gesamten Querschnitt aller Proben gleichmäßig verteilt.

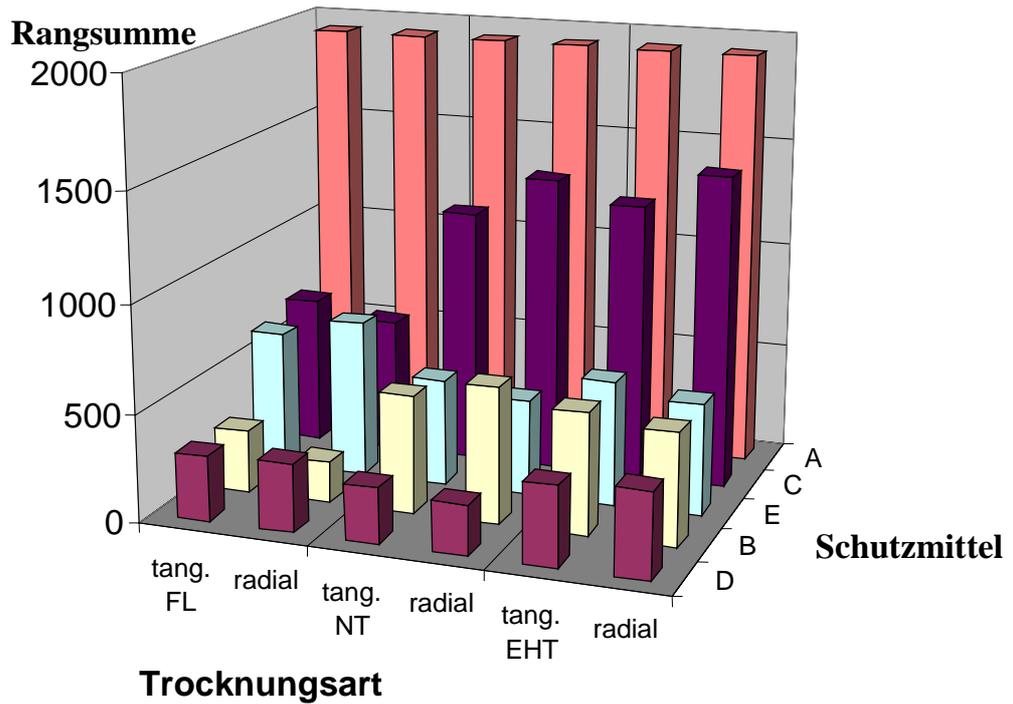


Abbildung 7: Eindringung der 2%igen Tränklösungen in radialer und tangentialer Richtung bezogen auf die Art der Trocknung. (ausgewertet mittels Rangsummen)

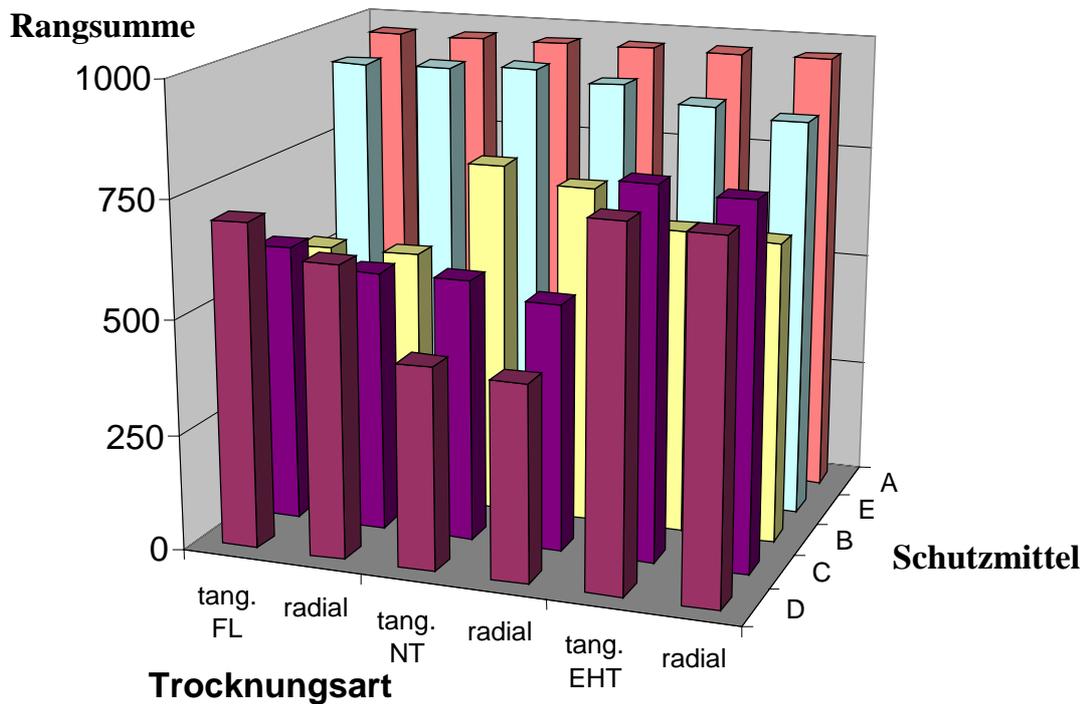


Abbildung 8: Eindringung der 4%igen Tränklösungen in radialer und tangentialer Richtung bezogen auf die Art der Trocknung. (ausgewertet mittels Rangsummen)

Die Art der Kammertrocknung wirkt sich auf das Eindringverhalten des Mittels A überhaupt nicht und auf die Eindringung des Mittels B und E nur gering aus. An den

Proben des Mittels C und D wurde durch die Trocknung mit erhöhter Temperatur eine geringe Steigerung der Eindringtiefe sowohl in radialer, als auch in tangentialer Richtung erzielt.

4%ige Tränklösung

Während sich bei Mittel E das Penetrationsverhalten durch die Erhöhung der Konzentration wesentlich verbesserte und nahezu der gesamte Probenquerschnitt durchtränkt wurde, wirkte sich die Erhöhung der Tränkkonzentration bei den anderen chromfreien Schutzmitteln weniger stark aus. Bei Mittel B wurde der bei einer 2%igen Tränklösung beobachtete Einfluss der Trocknung durch die Verwendung der 4%igen Tränklösung bestätigt. Bei den Mitteln C und D ergab sich ein etwas verändertes Bild: zwar wurde mit bei hoher Temperatur getrockneten Tränkstäben die höchste Eindringtiefe erzielt, aber bei der 4%igen Tränklösung erwies sich für C und D die Freilufttrocknung nicht als die Variante mit den geringsten Eindringtiefen, sondern die milde Kammertrocknung.

Insgesamt wurde durch die Erhöhung der Tränkkonzentration eine höhere Eindringtiefe erzielt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Tränkkonzentration und der Eindringrichtung

		Konzentration der Tränklösung (%) und Eindringtiefe (mm)			
		2		4	
Holzschutzmittel	Trocknungsart	tangential	radial	tangential	radial
A	FL	19,7	19,5	20,0	20,0
	NT	20,0	20,0	20,0	20,0
	EHT	20,0	20,0	20,0	20,0
B	FL	6,9	8,4	14,1	14,2
	NT	10,7	12,0	16,9	16,2
	EHT	10,3	11,6	17,2	16,7
C	FL	12,0	12,7	14,7	14,8
	NT	15,0	15,5	14,3	14,1
	EHT	16,0	16,2	17,7	17,6
D	FL	10,0	11,6	16,0	15,0
	NT	9,5	10,7	12,6	13,1
	EHT	11,3	12,7	17,0	16,5
E	FL	15,3	16,4	19,1	18,9
	NT	13,4	13,1	19,6	19,2
	EHT	14,5	13,6	18,4	18,1

3.3 Pilzversuch

3.3.1 Bonitierung

Die Auswertung der Bonitierung zeigte, dass *C. puteana* die Proben im Allgemeinen etwas stärker befiel als *O. placenta*.

Jene Proben, die mit Mittel A behandelt und keiner Auswaschung unterzogen wurden, konnten sowohl den Angriff von *C. puteana* als auch von *O. placenta* abwehren.

Die getesteten chromfreien Schutzmittel wurden hingegen durch beide Prüfpilze angegriffen. So wurden nach 8 Wochen Inkubationszeit alle der mit Mittel C getränkten Proben befallen. Von den 36 Proben wurden 5 nur am Rand bewachsen, 6 nur in der Mitte durchwachsen und 25 in der Mitte und am Rand durch- und bewachsen.

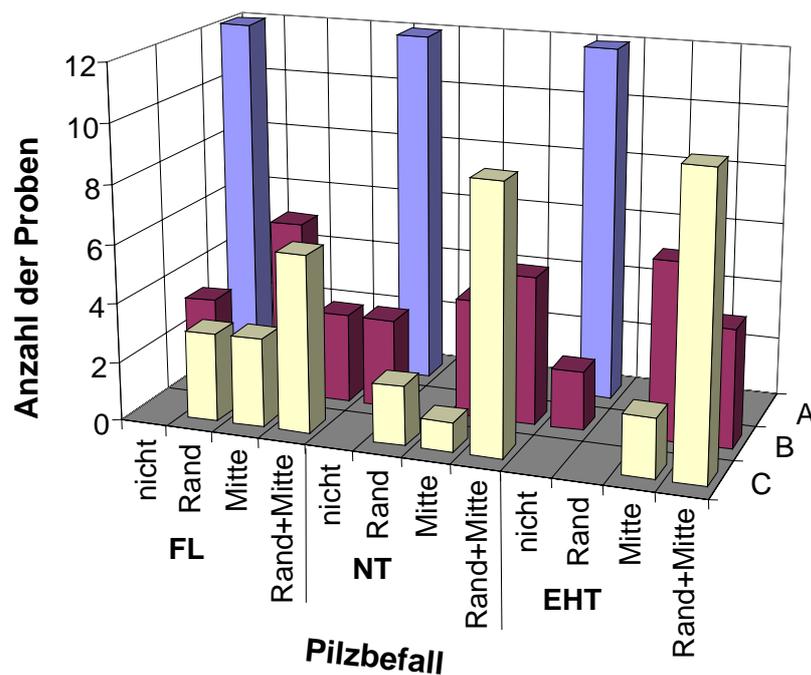


Abbildung 13: Bonitierung der nicht ausgewaschenen, von *C. puteana* befallenen Proben nach 8-wöchiger Inkubationszeit

Von den mit Mittel B getränkten Proben wurden von den 36 Prüfkörpern 8 überhaupt nicht befallen, keiner am Rand bewachsen, 16 nur in der Mitte durchwachsen und 12 in der Mitte durch- und am Rand bewachsen (vgl. Abbildung 13). Die mit B getränkten Proben wurden durch diesen Prüfpilz weniger stark befallen als die mit C getränkten.

In Abbildung 14 sind die Ergebnisse der Bonitierung der mit *O. placenta* befallenen, nicht ausgewaschenen Proben dargestellt.

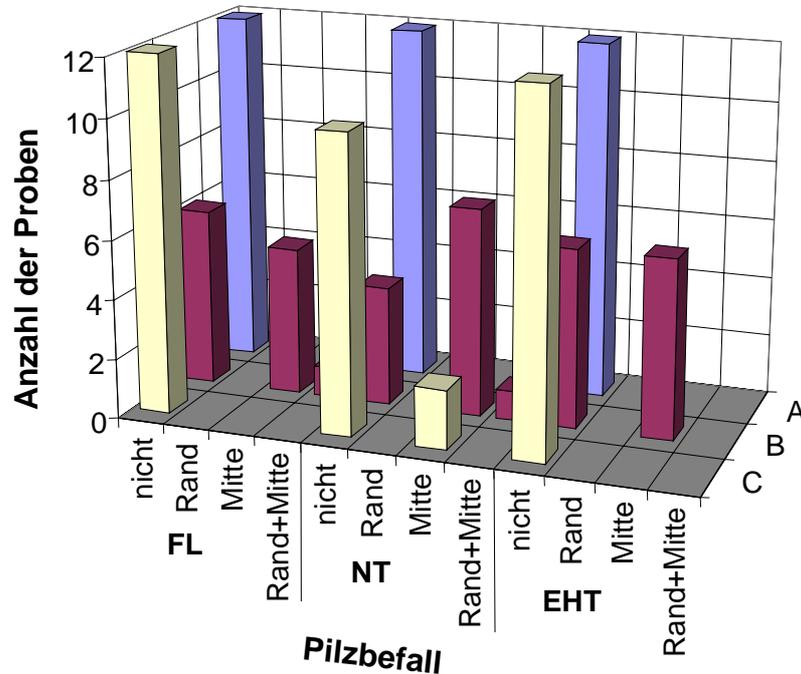


Abbildung 14: Bonitierung der nicht ausgewaschenen, von *O. placenta* befallenen Proben nach 8-wöchiger Inkubationszeit

Die mit A getränkten Proben wurden auch von diesem Prüfpilz nicht angegriffen.

Mittel B konnte 16 der 36 Proben vor einem Angriff schützen. Es wurde auch von *O. placenta* kein mit B behandelter Prüfkörper am Rand bewachsen, jedoch wurden 18 in der Mitte durchwachsen und 2 sowohl in der Mitte durch-, als auch am Rand bewachsen.

Mittel C konnte 34 der 36 Prüfkörper gegen einen Befall durch *O. placenta* schützen. Nur zwei Proben wurden in der Mitte durchwachsen. Die unausgewaschenen Proben, welche mit der Schutzmittel C getränkt wurden, wurden durch *O. placenta* weniger befallen als mit B getränkte Proben.

In Abbildung 15 ist zu sehen, dass *C. puteana* nach 8-wöchiger Inkubationszeit alle ausgewaschenen Proben vollständig durchwachsen konnte. Sie wurden alle sowohl in der Mitte als auch am Rand befallen.

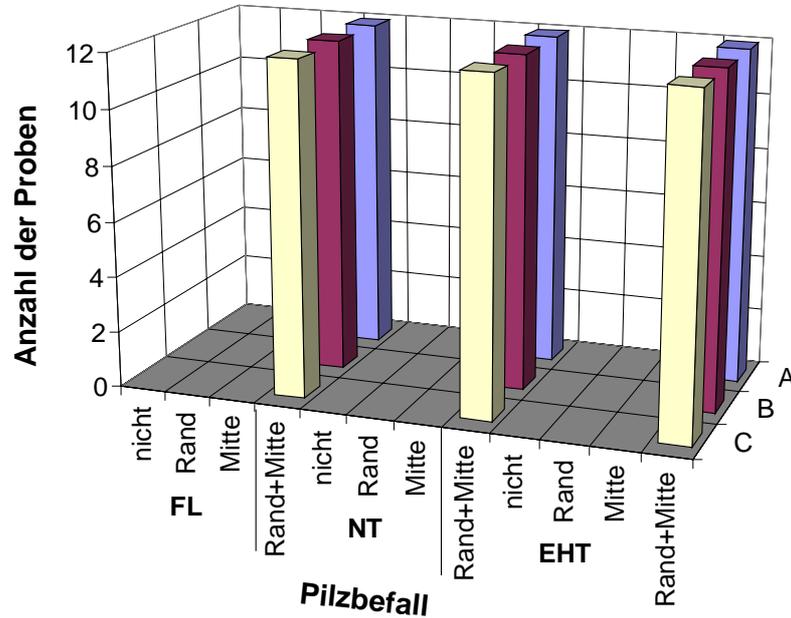


Abbildung 15: Bonitierung der ausgewaschenen, von *C. puteana* befallenen Proben nach 8-wöchiger Inkubationszeit

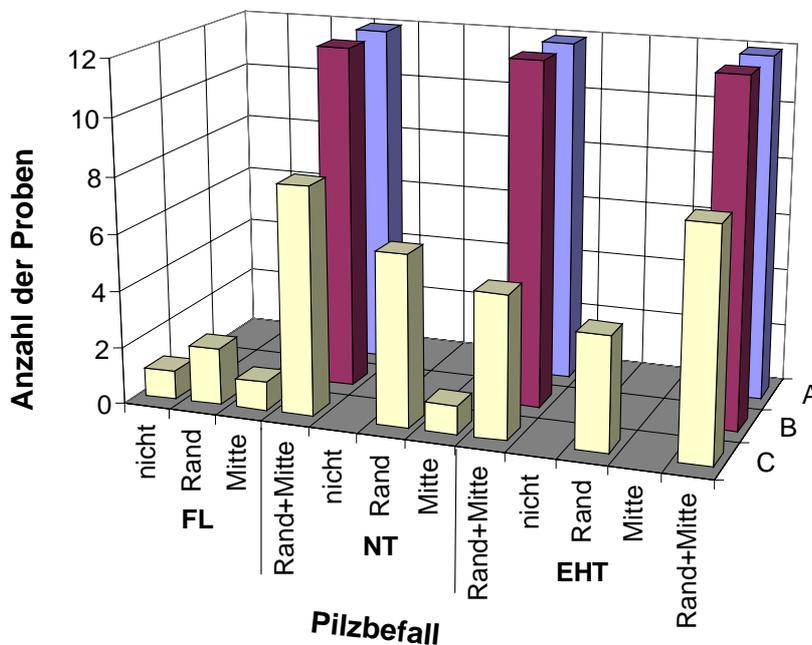


Abbildung 16: Bonitierung der ausgewaschenen, von *O. placenta* befallenen Proben nach 8-wöchiger Inkubationszeit

Die Schutzmittel A und B konnten einen Befall der ausgewaschenen Prüfkörper durch *O. placenta* nicht verhindern. Demgegenüber hatte das Holzschutzmittel C

trotz Auswaschung eine gewisse hemmende Wirkung auf den Prüfpilz. Eine mit C getränkte, ausgewaschene Probe wurde nicht angegriffen, 12 Proben nur am Rand bewachsen, zwei in der Mitte durchwachsen und 21 sowohl in der Mitte durch-, als auch am Rand bewachsen (Abbildung 16).

Aufgrund der Versuchsanordnung ist von Vergleichen der Schutzmittel untereinander abzuraten, da dies zu keinem Zeitpunkt Ziel der Untersuchungen war. Die Versuche wurden ausschließlich dazu konzipiert, das Eindring- und Verteilungsverhalten der Holzschutzmittel in Abhängigkeit von der Art der Trocknung und der Harzgehalt-/zusammensetzung zu untersuchen, wobei zur Bewertung der Tränkergebnisse mykologische Prüfungen herangezogen wurden.

Anhand der durch die Bonitierung erhaltenen Daten können jedoch keine eindeutigen Aussagen über den Zusammenhang von Trocknung und Pilzbefall getroffen werden.

3.3.2 Masseverlust

Nach einer 8-wöchigen Inkubationszeit zeigten die Virulenzkontrollen einen nach Laborerfahrungen als gut anzusehenden Holzabbau, wobei die Abbauprodukte von *O. placenta* ungewöhnlich hoch war.

Der mittlere Masseverlust der Kiefernspintvirulenzen nach Befall durch *O. placenta* betrug 33,8%. Bei den durch *C. puteana* befallenen Virulenzen betrug der mittlere Masseverlust 33,5%. Beide Werte lagen oberhalb des in der EN 113: 1996 geforderten Mindestwertes von 20% (nach 16 Wochen Inkubationszeit). Die Gültigkeit dieses Versuches ist somit gegeben. Bei Betrachtung des durchschnittlichen Masseverlustes aller Proben fällt auf, dass *C. puteana* nur minimal stärkere Abbauwerte an den Virulenzen zeigt als *O. placenta*.

Aus Abbildung 17 geht hervor, dass *C. puteana* an den ausgewaschenen Prüfkörpern einen höheren durchschnittlichen Masseverlust verursachte als *O. placenta*. Die mit A, B und C behandelten Proben, welche keiner Auswaschung unterzogen wurden, wurden kaum angegriffen (Masseverlust: 0,9 - 1,1%). Hieraus wäre abzuleiten, dass die Art der Trocknung keinen signifikanten Einfluss auf das Eindringverhalten der HSM hat, da sämtliche Proben keinem nennenswerten Pilzabbau unterlagen.

Die ausgewaschenen Proben wiesen hingegen erhebliche Unterschiede hinsichtlich des Masseverlustes auf (1,2 - 31,4 %). Im Gegensatz zu Mittel A und B zeigten beim

Mittel C weder die Abbauwerte der Pilze eine starke Differenz (0,4 und 0,5 %), noch waren zwischen den Masseverlusten der ausgewaschenen Proben wesentliche Unterschiede zu den nicht ausgewaschen Proben zu erkennen (0,4 - 2,3 %).

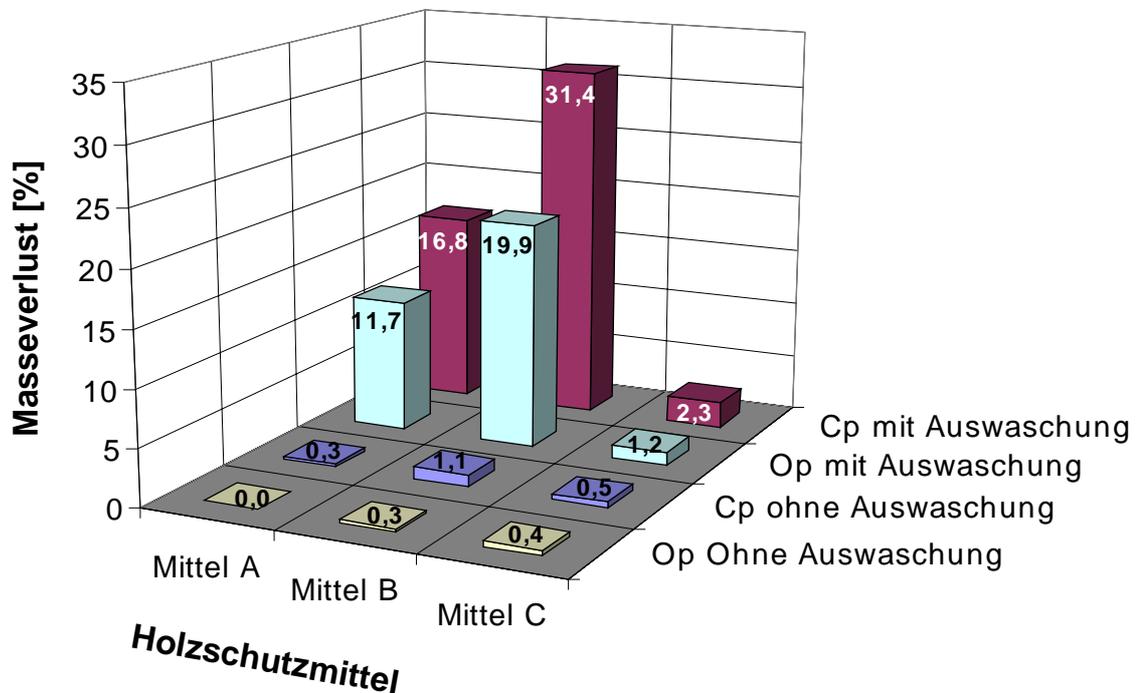


Abbildung 17: Der durch den Pilzangriff hervorgerufene mittlere Masseverlust gegliedert nach Holzschutzmittel, Pilz und Auswaschbeanspruchung (n= 144 je Schutzmittel).

In den Abbildungen 18 und 19 sind die Abbauwerte der Pilze als auch der Einfluss der Trocknung auf den Pilzbefall dargestellt.

Die Abbildung verdeutlicht, dass die Art der Trocknung vor der Imprägnierung auf die Abbauwirkung der ausgewaschenen, mit A getränkten Proben eine wesentliche Rolle spielt. Die freiluftgetrockneten Proben wurden durch beide Pilze (19% für *C. puteana* und 14,4% für *O. placenta*) am stärksten zersetzt, wohingegen die mit erhöhter Temperatur getrockneten Proben weniger abgebaut wurden.

Ein leichter Einfluss der Trocknungsart vor der Imprägnierung ist auch für die mit Mittel C behandelten Proben zu vermuten. Die Abbauwerte der freiluftgetrockneten Proben sind geringfügig höher als die der kammergetrockneten (FL: 5% für Cp und 2% für Op; 0,3 und 1,6% für Cp und 0,7 und 1,0% für Op).

Die Art der Trocknung scheint hingegen keinen wesentlichen Einfluss auf die ausgewaschenen, mit Mittel B getränkten Proben zu haben, denn die Abbauwerte sind mit ca. 30% für *C. puteana* und 20% für *O. placenta* wesentlich höher als die der

anderen Schutzmittel und differieren zwischen den Trocknungen mit 2% für *C. puteana* und 1,1% für *O. placenta* nur sehr wenig.

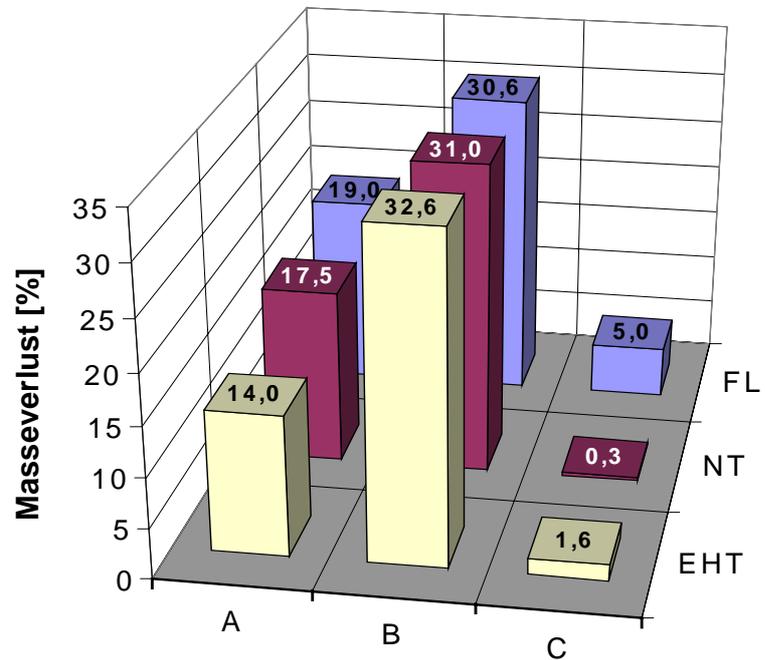


Abbildung 18: Mittlerer Masseverlust hervorgerufen durch *C. puteana*

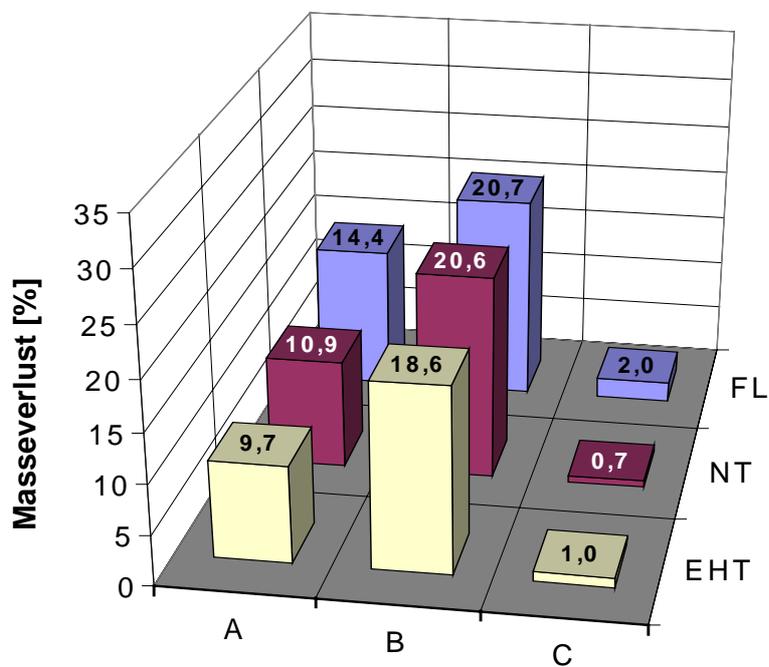


Abbildung 19: Mittlerer Masseverlust hervorgerufen durch *O. placenta*

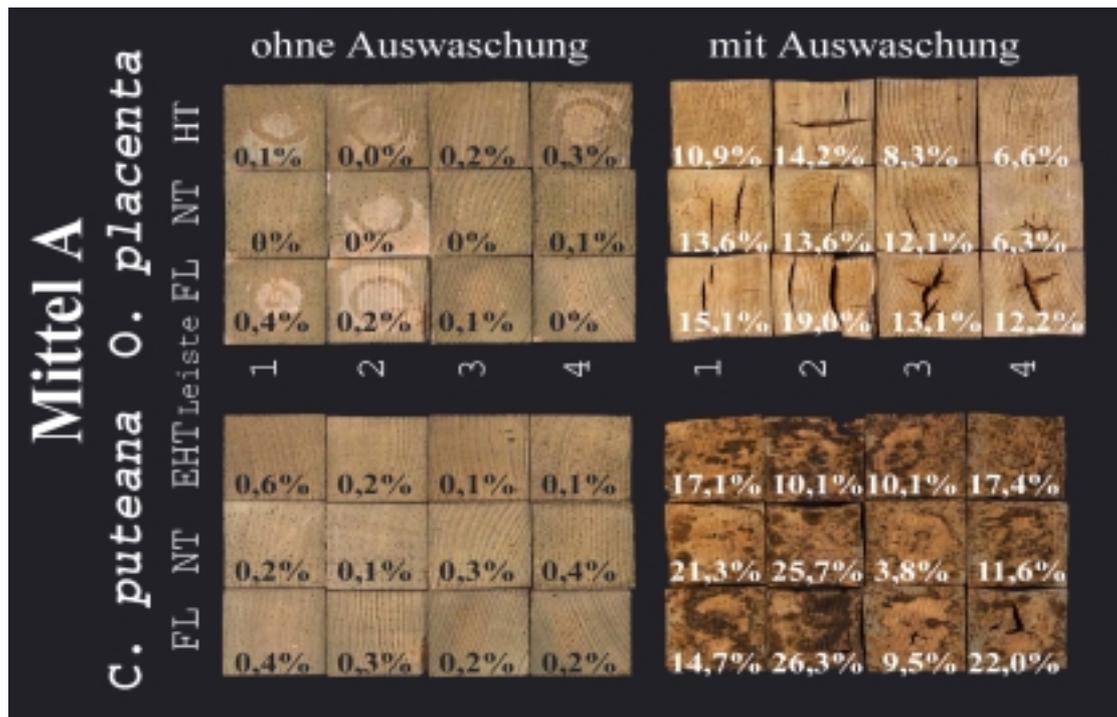


Abbildung 20: Abbaubild ausgewählter mit Mittel A imprägnierter Proben mit hoher Tränkmittel-aufnahme nach 8 Wochen Befall durch *C. puteana* und *O. placenta*. Die Angabe des Masseverlustes in % befindet sich auf den Proben

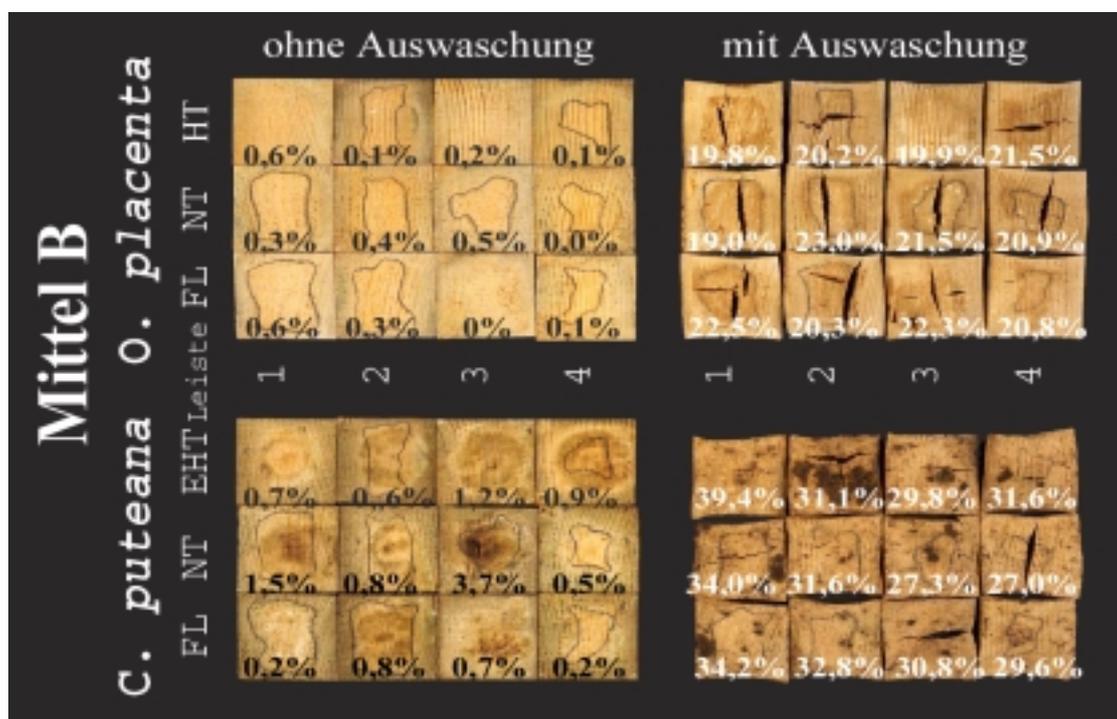


Abbildung 21: Abbaubild ausgewählter mit Mittel B imprägnierter Proben mit hoher Tränkmittel-aufnahme nach 8 Wochen Befall durch *C. puteana* und *O. placenta*. Die Angabe des Masseverlustes in % befindet sich auf den Proben

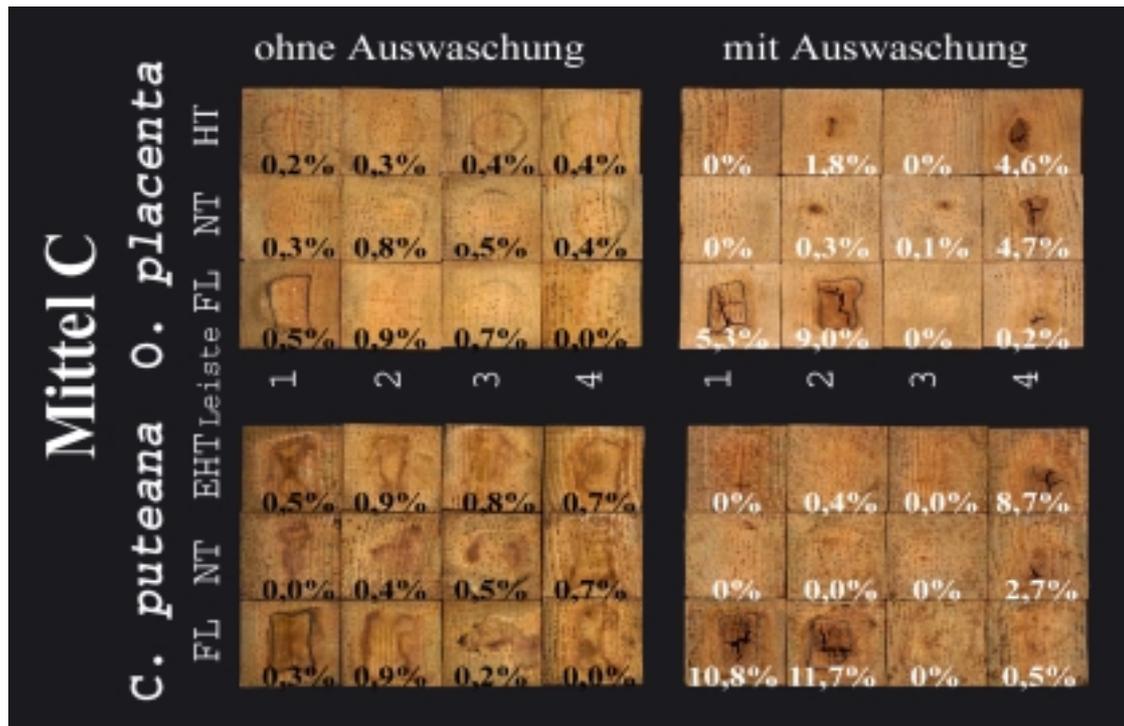


Abbildung 22: Abbaubild ausgewählter mit Mittel C imprägnierter Proben mit hoher Tränkmittel-aufnahme nach 8 Wochen Befall durch *C. puteana* und *O. placenta*. Die Angabe des Masseverlustes in % befindet sich auf den Proben.

Die Abbaubilder der Prüfpilze veranschaulichen die Wirkung der Auswaschung auf das Pilzwachstum. Während alle drei Schutzmittel die nicht ausgewaschenen Proben vor Angriffen durch *C. puteana* und *O. placenta* schützen konnten, wurden durch den Auswaschprozess offensichtlich wesentliche auf diese Basidiomyceten toxisch wirkende Bestandteile der Mittel A und B (Abbildung 20 und 21) herausgelöst. Auf das Mittel C hat die Auswaschung einen weitaus geringeren Effekt. Dieses Mittel (Abbildung 22) konnte auch nach Auswaschung eine erheblich größere Schutzwirkung gegen die Prüfpilze aufbringen.

Negative Masseverluste, z. B. infolge von Ungenauigkeiten bei der Wägung, wurden auf 0 % gesetzt.

3.4 Extraktion

Zur Bestimmung der Menge an lipophilen Extrakten wurde sowohl der Masseverlust der Späne ermittelt als auch die Masse der im Kolben zurückgebliebenen Extrakte. Abbildung 23 zeigt die prozentualen Extraktgehalte, welche mittels Petrolether aus den Späne gewonnen wurden.

Zunächst ist festzustellen, dass die Menge der mit Petrolether extrahierbaren Harzanteile stark davon abhängt, ob im Vorfeld die Proben getrocknet wurden oder nicht. Nicht getrocknete Proben wiesen Harzgehalte von 2,8 - 4,1% auf. Die getrockneten Proben enthielten 1,2 - 2,5% extrahierbare Anteile.

Weiterhin ist der Abbildung 23 zu entnehmen, dass die Art der Trocknung keinen wesentlichen Einfluss auf die Höhe des Extraktgehaltes hat, denn die Harzgehalte in den Spänen der unterschiedlich getrockneten Stämme wurde durch die Trocknung angeglichen, während die Harzgehalte der nicht getrockneten Proben (Referenz) starke Unterschiede aufwiesen.

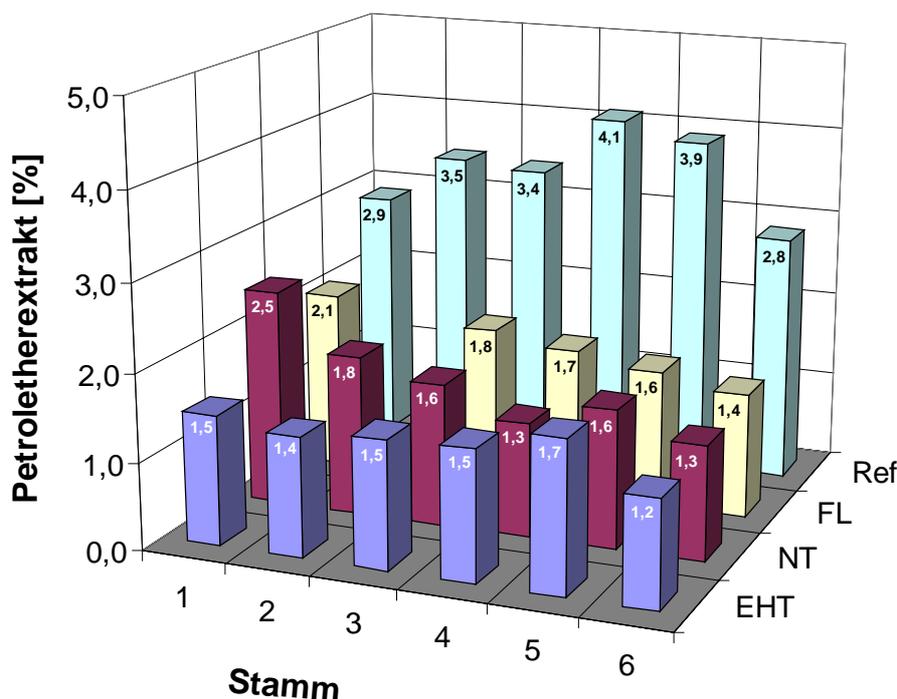


Abbildung 23: Petroletherextrakte bezogen auf das Trockengewicht in %

Die mittleren prozentualen Extraktgehalte liegen für FL bei 1,7%, für NT bei 1,7% und für EHT bei 1,5%. Der Wert für die freiluftgetrocknete Probe des fünften Stammes ist nicht in der Grafik enthalten, da er mit 5,4% als Ausreißer gewertet wurde. Die Ursache für das Ausreißen konnte nicht ermittelt werden.

Der mittlere prozentuale Extraktgehalt der nicht getrockneten Stämme liegt hingegen mit 3,4% etwa doppelt so hoch.

3.5 Ausschütteln

3.5.1 Extraktion zur Vorbereitung der Versuche

Auch bei diesen Extraktionen wurde sowohl die Masseverluste anhand der Späne als auch der Extraktgehalt in den Extraktmittellösungen bestimmt. Verglichen mit den zuvor durchgeführten Extraktionen ähneln sich die Ergebnisse der hier durchgeführten Petrolether-Extraktionen bezüglich der Einflüsse der Trocknungen auf den lipophilen Harzgehalt. Absolut gesehen wurde hierbei jedoch eine weitaus höhere Extraktausbeute erzielt (siehe Abbildung 24).

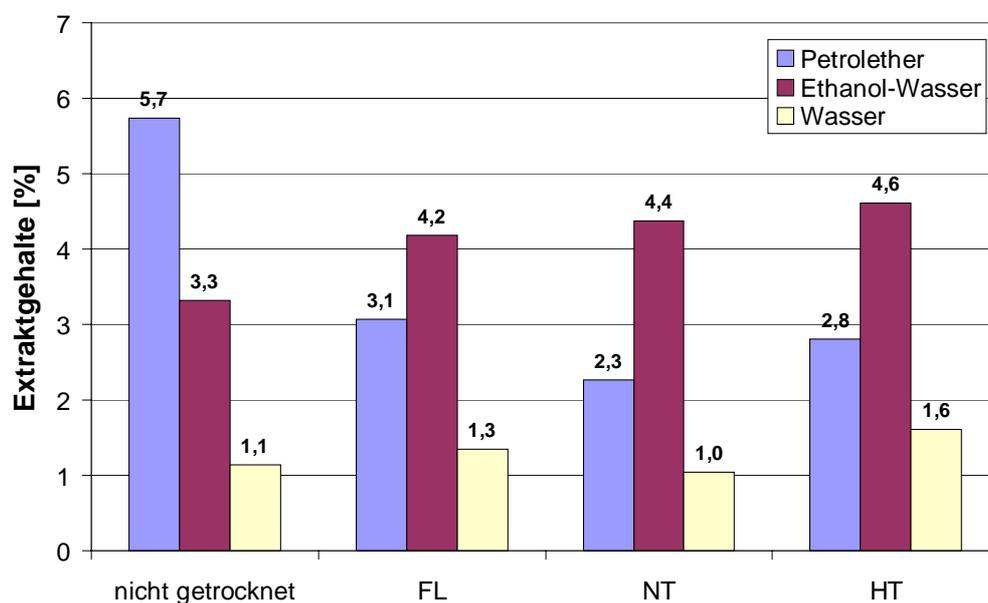


Abbildung 24: Extraktmengen bestimmt anhand der Extraktmittellösungen der separat extrahierten Proben.

Die durch sukzessive sowie separate Extraktionen gewonnen Mengen an Extrakt zeigen annähernd gleiche Tendenzen bezüglich des Einflusses der Art der Trocknung auf den jeweiligen Extraktgehalt.

Bei der Bestimmung der Extraktgehalte aus den separat durchgeführten Extraktionen fällt auf, dass die addierten Werte dieses Versuchs höher ausfallen als die durch sukzessive Extraktion ermittelten Werte (Abbildung 25).

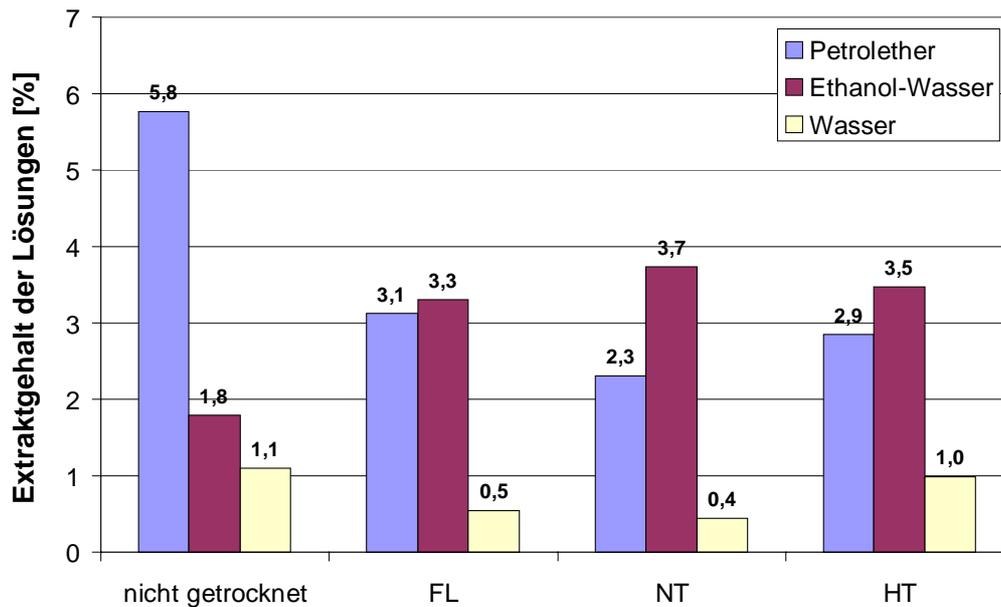


Abbildung 25: Extraktmengen bestimmt anhand der Extraktmittellösungen der sukzessiv extrahierten Proben

Die Extraktmengen der separaten Extraktionen, die sowohl über die Extraktmittellösungen als auch über die Späne ermittelt wurden, zeigen ebenfalls ähnliche Tendenzen bezüglich des Einflusses der Trocknungsart. Bemerkenswert sind hierbei jedoch die Differenzen der Wasserextrakte, die sowohl aus den Extraktmittellösungen als auch aus den Masseverlusten der Späne ermittelt wurden. Die Ursache für diese Abweichungen konnte nicht geklärt werden.

3.5.2 Ausschüttelversuche

Wie in Kapitel 2.8.3 beschrieben, wurde mittels der Atomabsorptionsspektroskopie die Menge an Kupfer bestimmt, die durch die Extraktstoffe in den Extraktlösungen bzw. die Späne gebunden oder ausgefällt wurde. In Abbildung 26 sind diese Mengen der Kupferaufnahme oder -ausfällung in Prozent aufgeführt, wobei eine nicht ausgeschüttelte Holzschutzmittellösung 100% Kupfer enthält.

Es ist zu erkennen, dass sowohl alle mit Mittel C ausgeschüttelten Extraktlösungen als auch alle Späne in ähnlichem Maße Kupfer-Ionen absorbieren. Das Ausschütteln der Extraktlösungen mit Mittel A bewirkt eine etwas geringere Kupferabsorption verglichen mit der Aufnahme von Kupfer durch das Mittel C. Die Extraktlösungen konnten 75,8 - 85% Kupfer binden oder fällen, wobei die Späne wiederum weniger Kupfer binden konnten (45,6 - 58,2%). Auch hier wird die Kupferaufnahme nur unwesentlich durch die Art der Trocknung beeinflusst.

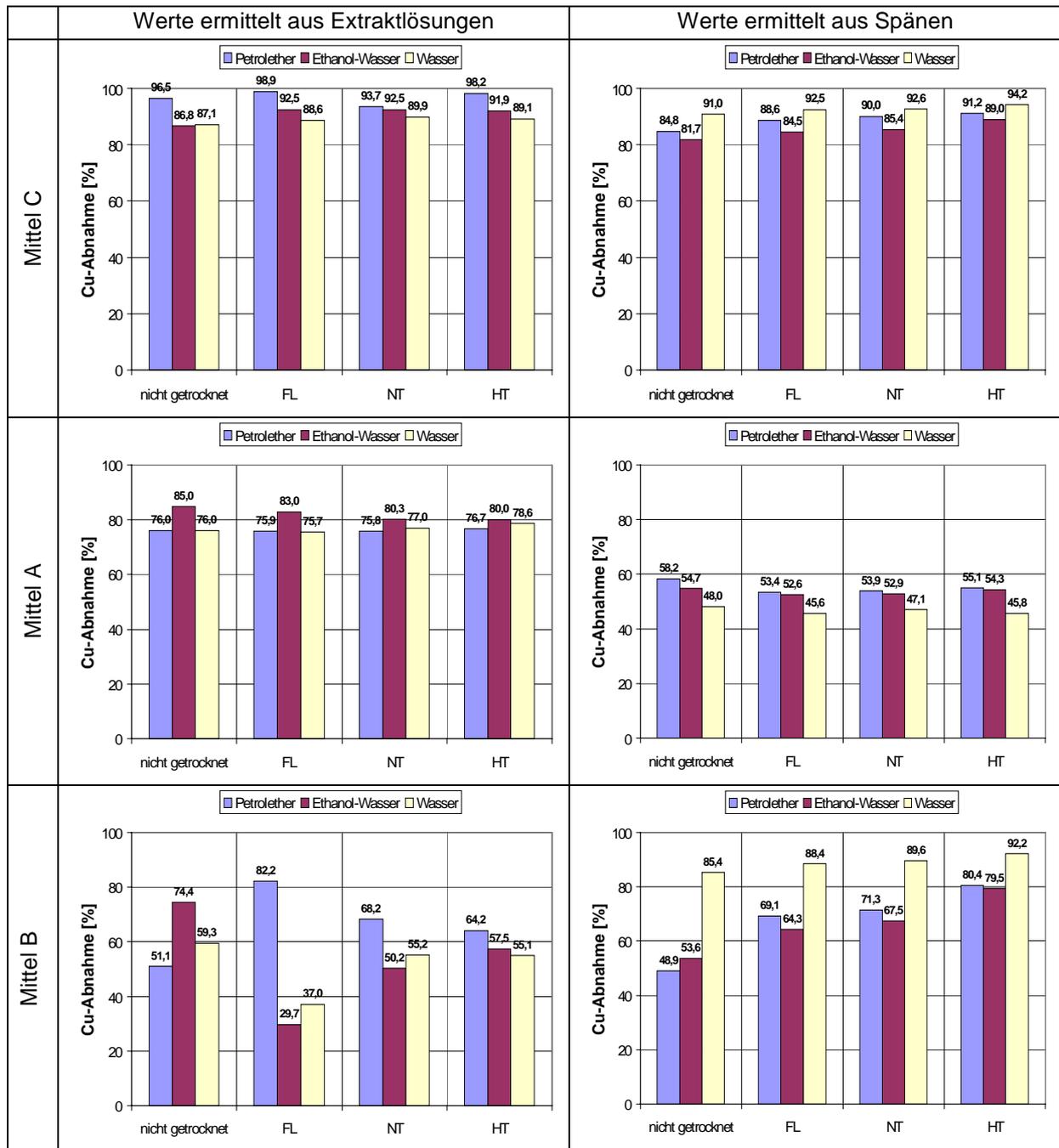


Abbildung 26: Die Cu-Aufnahme der mit HSM ausgeschüttelten Extraktlösungen bzw. Spänen, aufgeführt jeweils nach Extraktionsmittel und Trocknungsart

Die mit HSM B ausgeschüttelten Extraktlösungen und Späne verhalten sich hingegen differenzierter bezüglich des Einflusses, den die Art der Trocknung der Proben auf die Kupferaufnahme der Extrakte bzw. der Späne ausübt. Hier beeinflusst die Art der Trocknung das Bindungsverhalten der Kupferionen sowohl an den jeweiligen Extrakt als auch an die Späne.

So zeigt sich bei den mit Mittel B ausgeschüttelten Petroletherextraktlösungen eine absinkende Tendenz, die durch die Trocknung der Proben beeinflusst wird. Die

Absorptionswerte sinken von der Freilufttrocknung (82,2%) über die Niedrigtemperaturtrocknung (68,2%) zur Trocknung mit erhöhter Temperatur (64,2%) hin ab, während die unterschiedlich getrockneten Späne bei gleicher Reihenfolge ansteigende Mengen von Kupfer aus den Schutzmittellösungen aufnehmen (FL = 69,1%, NT = 71,3% und EHT = 80,4%).

Die Kupferaufnahme der getrockneten mit Ethanol-Wasser bzw. Wasser extrahierten Späne steigt mit zunehmender Trocknung an. Auch hier fallen die Extrakte der ungetrockneten Späne wieder aus der Reihe, denn die Kupferaufnahmen sind mit 74,4% (für Ethanol-Wasser) und 59,3% (für Wasser) jeweils höher als die der getrockneten Späne.

Die Lösungen der mit Ethanol-Wasser extrahierten und anschließend mit Mittel B ausgeschüttelten Späne wiesen einen annähernd linearen Anstieg der Kupferaufnahme von nicht getrockneten bis zu bei höheren Temperaturen getrockneten Spänen auf.

TROGTRÄNKUNG

4. MATERIAL und METHODEN

4.1 Vorbereitung der Prüfkörper

Die zur Trogrückung verwendeten Prüfkörper (Tränkstäbe) wurden aus sechs Kiefernstämmen gefertigt, die im Winter 2003/2004 eingeschlagen und im waldfrischen Zustand im Riffschnitt eingeschnitten wurden. Anschließend wurden die ca. 200 cm langen Bohlen in drei Stapel aufgeteilt, die dann auf drei unterschiedliche Arten getrocknet wurden. Der erste Stapel wurde von Anfang April bis Ende September im Freien getrocknet (FT = Freilufttrocknung). Der zweite Stapel wurde bei einer Temperatur von bis zu 55 °C (NT = Niedrigtemperaturtrocknung) und der dritte bei einer Temperatur von bis zu 75 °C (HT = Trocknung mit Hochtemperatur) in einer Trocknungskammer auf ca. 18 % Holzfeuchte getrocknet. (**Details zur Vorbereitung der Prüfkörper s. S.).**

Abschließend wurden aus dem Splintholz der Bohlen fehlerfreie Kanteln mit den Abmessungen 40*40*400 mm³ (+/- 0,5 mm) gefertigt, wobei die Holz Auswahl nach den Kriterien der prEN/TR 14734: 2003 erfolgte.

Parallel wurde die Dichte gemäß DIN 52183 (1977) bestimmt, wobei die Rohdichte der Kiefern Splintholzproben im Mittel 500 kg/m³ bei einer Spannweite von 420 bis 560 kg/m³ betrug (Abb. 27).

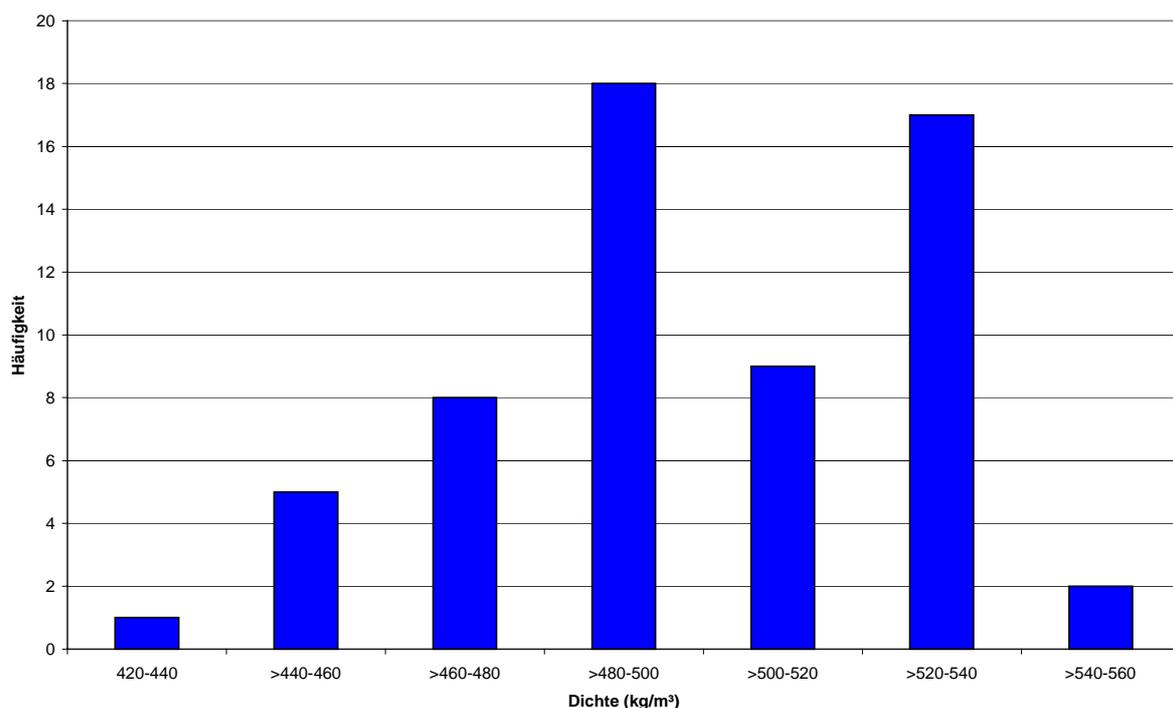


Abbildung 27: Häufigkeitsverteilung in Abhängigkeit von der Dichte der Kiefern Splintholzproben

4.2 Tränkung

Um ein Eindringen der Trankmittellosung über die Hirnenden zu verhindern, wurden die Schnittkanten der Tränkstäbe im Vorfeld mit Terostat MS 9302 von der Firma Teroson versiegelt. Nachdem die Versiegelung getrocknet war, wurden jeweils 10 der unterschiedlich getrockneten und einzeln gewogenen Tränkstäbe in zwei separate Kunststoffwannen eingestapelt. Zusätzlich wurden kleine Stapelleisten eingebaut, um einen direkten Kontakt der Stäbe untereinander zu vermeiden. Anschließend wurde die jeweils oberste Lage mit Gewichten beschwert, um ein Aufschwimmen der Stäbe während der Tränkung auszuschließen.

Die Trogtrankungen wurden mit 12%-igen wässrigen Lösungen eines handelsüblichen chromfreien und eines metallfreien Holzschutzmittels durchgeführt, welche vor dem Befüllen der zwei Tauchwannen mit Leitungswasser angesetzt wurden.

Die eigentliche Tränkung betrug jeweils 24 Stunden. Alle Tränkstäbe wurden nach Beendigung der Tränkung separat gewogen. Auf Basis der experimentell bestimmten Aufnahme an Schutzmittellösung, der Konzentration des Holzschutzmittel in der Lösung und der Dimension der Tränkstäbe wurde die Aufnahme an Holzschutzmittel bezogen auf die Oberfläche berechnet und in g/m² ausgedrückt.

Ergänzend hierzu wurde an separaten Proben die Holzfeuchte zum Zeitpunkt der Tränkung bestimmt, die im Mittel 15,3 % betrug (Tab. 3).

Tabelle 3: Holzfeuchte des Kiefernspiltholzes zum Zeitpunkt der Tränkung

Holzschutzmittel	Trocknung	Holzfeuchte (%)		
		Minimum	Mittelwert	Maximum
„chromfrei“	FT	14,8	15,4	16,4
	55 C	14,3	15,3	16,0
	75 C	13,9	15,2	16,2
„metallfrei“	FT	14,7	15,2	15,6
	55 C	14,5	15,5	16,6
	75 C	13,0	15,2	15,8

4.3 Fixierung

Nach Beendigung der Tränkung wurden die behandelten Tränkstäbe gestapelt und vier Wochen zur Fixierung im Raumklima gelagert. Während der 3-wöchigen Fixierung wurden sie in definierten Zeitintervallen gewendet, um einer ungleichmäßigen Verteilung des Holzschutzmittels entgegenzuwirken. Nach Vollendung der Fixierung wurden aus jedem Tränkstab jeweils 3 Scheiben von $40 \times 40 \times 5_{(\text{axial})}$ mm³ geschnitten (Abbildung 28).

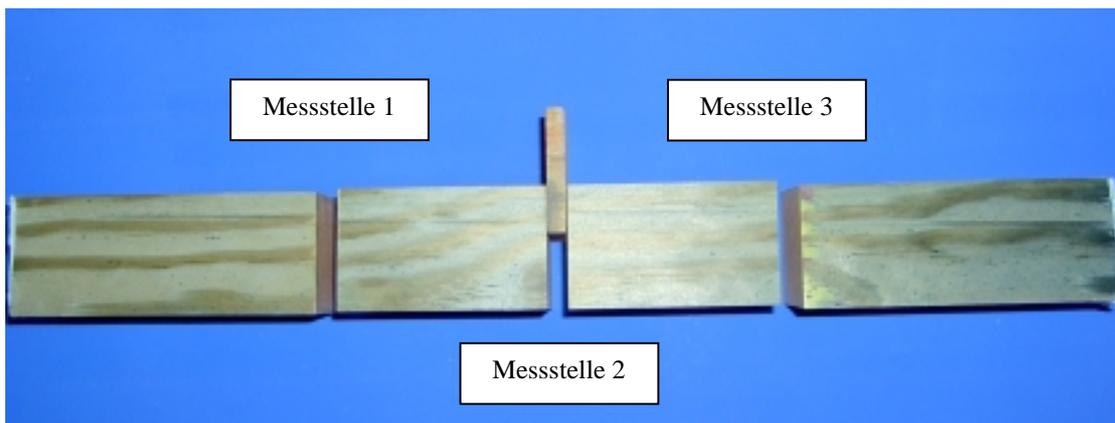


Abbildung 28: Entnahme von Holzscheiben der Abmessung $40 \times 40 \times 5$ mm³ aus Tränkstäben ($400 \times 40 \times 40$ mm³) zur Bestimmung der Eindringtiefe

4.4 Bestimmung der Eindringtiefe

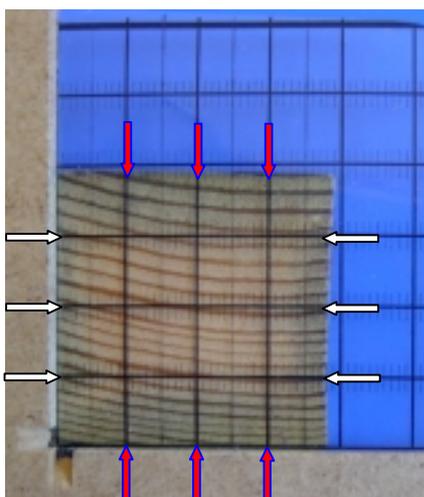


Abbildung 29: Bestimmung der radialen (rote Pfeile) und tangentialen (weiße Pfeile) Eindringtiefe mittels Schablone

Die Eindringtiefe der Holzschutzmittellösungen in die Prüfkörper wurde in Anlehnung an die prCEN/TR 14734: 2003 entweder über die Eigenfärbung oder durch vorhergehende Anfärbung (SCHOKNECHT & BERGMANN 2000) visuell bestimmt. Hierzu wurde eine Schablone auf die Holzscheiben gelegt und an drei Punkten einer jeden Kante der Probe, welche einen Abstand von einem Zentimeter voneinander sowie vom Rand aufwiesen, die Eindringtiefe gemessen (Abbildung 29).

Parallel wurde die Eindringtiefe als auch die durchtränkte Holzfläche mittels computergestützter Bildanalyse ausgewertet.

4.5 Semiquantitative Bestimmung der Holzschutzmittelverteilung

Chromfreies Holzschutzmittel - Bestimmung von Kupfer in behandeltem Holz

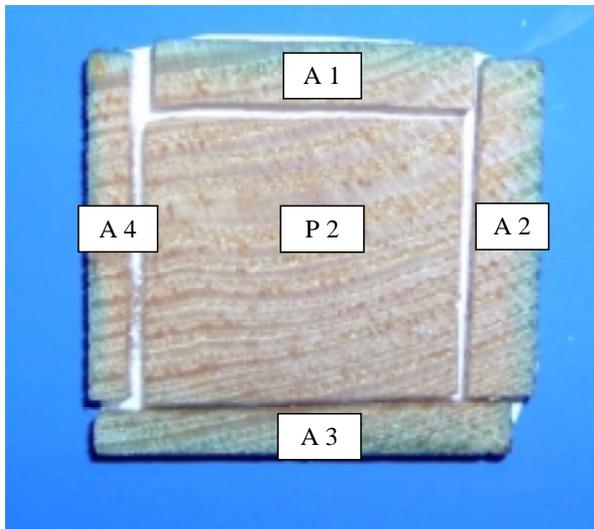


Abbildung 30: Aufteilung eines Segementes zwecks semiquantitativer Analyse
A 1- 4 = „Äußerer Bereich“
P 2 = „Innerer Bereich“

Für die semiquantitativen Analysen wurden zunächst weitere Scheiben aus den Tränkstäben herausgetrennt. Diese Probenahme erfolgte neben den Entnahmestellen, an denen zuvor Proben für die Eindringtiefenbestimmung gezogen wurden (Vgl. Abbildung 28). Anschließend wurden 4 - 5 mm von jeder Seite mit einem Beitel abgetrennt und zu

einer Probe (im folgenden „**äußerer Bereich**“ genannt) vereinigt. Der verbleibende Rest bildete eine **zweite**

Probe (im folgenden „**innerer Bereich**“ genannt). Abbildung 30 veranschaulicht die Probeaufteilung. Die Art der Probeaufteilung bedingt, dass die innere und äußere Probe annähernd den gleichen Flächeninhalt aufweisen.

Die Probenvorbereitung zwecks Bestimmung des Kupfergehaltes in Holz erfolgte in Anlehnung an DIN 52 161-7 (1985). Hierzu wurden zunächst ca. 2 g der jeweiligen Holzprobe in einen Quarztiegel überführt und für 2 Stunden bei 550 °C im Muffelofen thermisch aufgeschlossen. Der Rückstand wurde mit 10 ml eines Säuregemisches (konzentrierte Schwefelsäure : konzentrierte Salpetersäure im Verhältnis 5 : 2) aufgenommen, nach dem Abkühlen quantitativ in einen 100 ml Meßkolben überführt und mit entionisiertem Wasser bis zum Eichstrich auf gefüllt.

Die chemische Analyse erfolgte mittels Atom-Absorptionspektrometer (AAS, PERKIN-ELMER 3030), wobei die Probelösungen, die ggf. zuvor verdünnt wurden, gegen einen H_2SO_4 - HNO_3 -sauren Multielementstandard vermessen wurden. Zu den Geräteparametern siehe JÜNGEL (1997). Auf Basis der Analysenwerte wurde der prozentuale Kupfergehalt sowohl für den inneren als auch für den äußeren Bereich bestimmt.

Metallfreies Holzschutzmittel - Bestimmung einer quartären Ammoniumverbindung (QAV) in behandeltem Holz

Zunächst wurde die Probeaufteilung der Holzscheiben analog Abbildung 4 vorgenommen. Um quartäre Ammoniumverbindungen quantitativ bestimmen zu können, müssen diese aus dem Holz herausgelöst werden, wobei die Extraktion mittels Methanol in Anlehnung an CEN/TR 15314 (2006) erfolgte. Der Gehalt an QAV im Extrakt wurde mit einem Spektralphotometer (Abbildung 31; NANOCOLOR[®] SM-1, Macherey-Nagel) unter Verwendung eines Fertigtests für kationische Tenside



Abbildung 31: Spektralphotometer:

(NANOCOLOR[®] Test Nr. 34) bestimmt, wobei die jeweiligen Analysenschritte gemäß Testbeschreibung ausgeführt wurden.

Auf Basis der Analysenwerte wurde dann der prozentuale QAV-Gehalt sowohl für den inneren als auch für den äußeren Bereich bestimmt.

5. ERGEBNISSE

5.1 Holzschutzmittelaufnahme

Die Abbildung 32 verdeutlicht, dass bei einer Tauchzeit von 24 Stunden unabhängig vom verwendeten Holzschutzmittel und unabhängig von Art der Holz Trocknung im Durchschnitt Aufnahmen von über 100 g Holzschutzmittel/m² erzielt wurden. Hieraus kann abgeleitet werden, dass eine künstliche Trocknung von Kiefern Splintholz keinen negativen Einfluss auf die Holzschutzmittelaufnahme hat, sofern die Tauchzeit von 24 Stunden eingehalten wird. Identische Ergebnisse wurden auch durch LEITHOFF (2005) infolge einer Vakuum-Drucktränkung derartig getrockneter Tränkstäbe festgestellt. In diesem Zusammenhang stellte LEITHOFF noch einmal fest, dass eine weitestgehende Durchtränkung des Probenquerschnittes mit Flüssigkeit nicht mit einer gleichmäßigen Verteilung des Schutzmittels einher gehen muss. Dies sollte insbesondere für Holz gelten, welches mittels Trogtränkung (DIN EN 1001-2: 2005) imprägniert wurde, da im Gegensatz zu Druckverfahren der Stofftransport bei einer

Trogtränkung über eine „natürliche Konvektion“ (RÖMPP 1995) erfolgt. Es ist daher zu vermuten, dass Wechselwirkungen zwischen Holzschutzmittel und Holzmatrix deutlicher in Erscheinung treten, als dies bei einer erzwungenen Konvektion (z. B. im Ergebnis einer Vakuum-Drucktränkung) der Fall ist.

Abbildung 32 zeigt die nach 24 Stunden Trogtränkung ermittelten Holzschutzmittelaufnahmen, wobei die Einzelwerte in der Tabelle T 1 (Anhang) dargestellt sind.

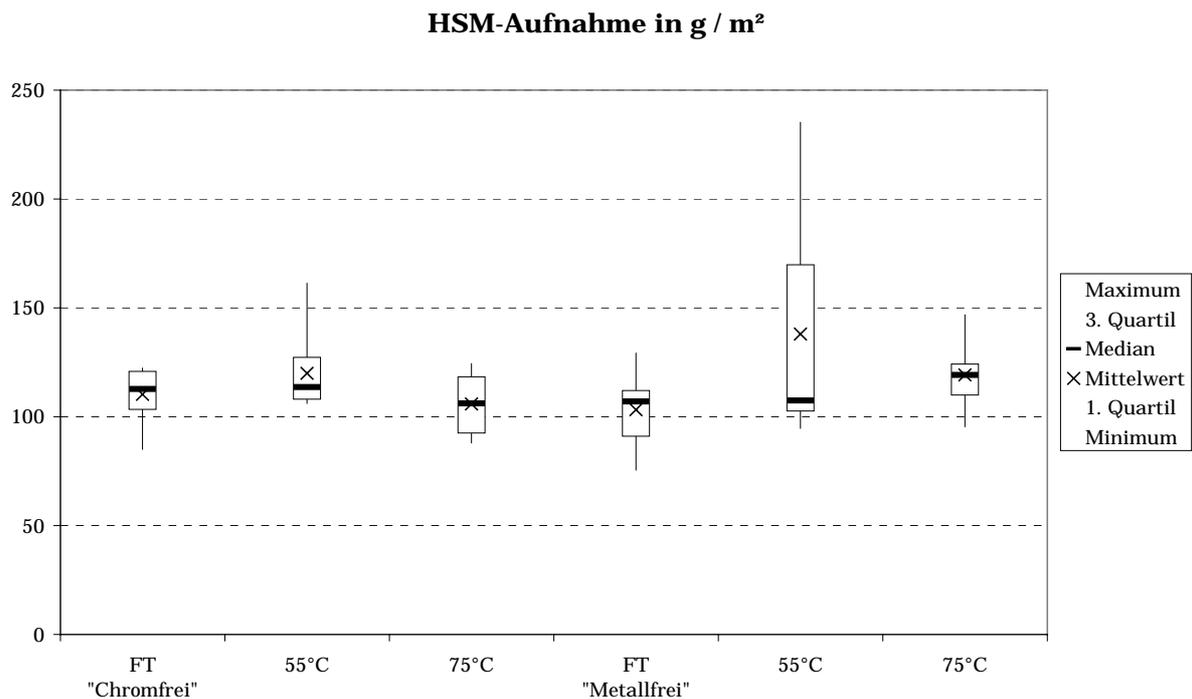
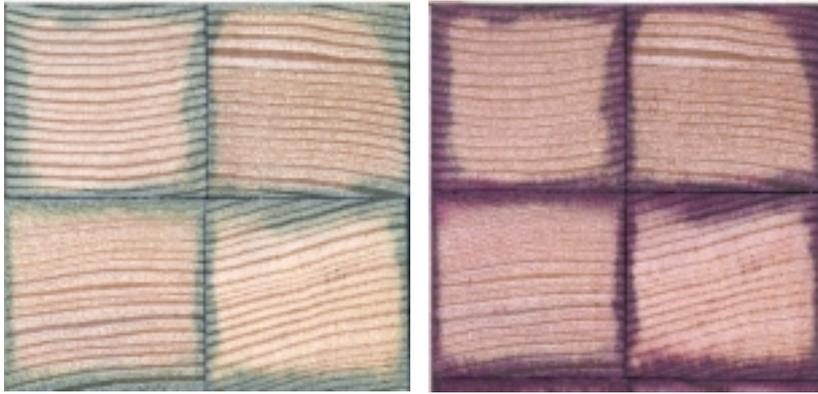


Abbildung 32: Aufnahme an Holzschutzmittel von unterschiedlich getrocknetem Kiefernspiltholz nach 24-stündiger Trogtränkung

5.2 Eindringtiefenbestimmung

Aus Abbildung 33 geht hervor, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen der Eindringtiefe der chromophoren Bestandteile des chromfreien Holzschutzmittels und der durch qualitativen Nachweis sichtbar gemachten Eindringung von Kupfer bestehen. Bestätigt wird diese Beobachtung auch durch die für das chromfreie Holzschutzmittel (HSM) bestimmten Eindringtiefe (Abbildung 34). Ferner bestätigt die Auswertung der visuellen Eindringtiefe mittels Schablone sowohl für das chromfreie HSM als für das metallfreie Holzschutzmittel, dass eine Kammertrocknung von



Kiefernspiltholz im Vergleich zur Freilufttrocknung keinen negativen Einfluss auf das Penetrationsverhalten des jeweiligen Holzschutzmittels hat.

Abbildung 33: Exemplarische Darstellung der Eindringtiefe eines chromfreien Holzschutzmittels
 linkes Bild: OHNE zusätzlichen Farbnachweis
 rechtes Bild: Nachweis von Kupfer durch Farbindikation

Die Ergebnisse zur Eindringtiefenbestimmung deuten darauf hin, dass

die verwendeten Holzschutzmittel in radialer Richtung in der Regel etwas tiefer eindringen als in tangentialer Richtung (s. h. Tab. 4).

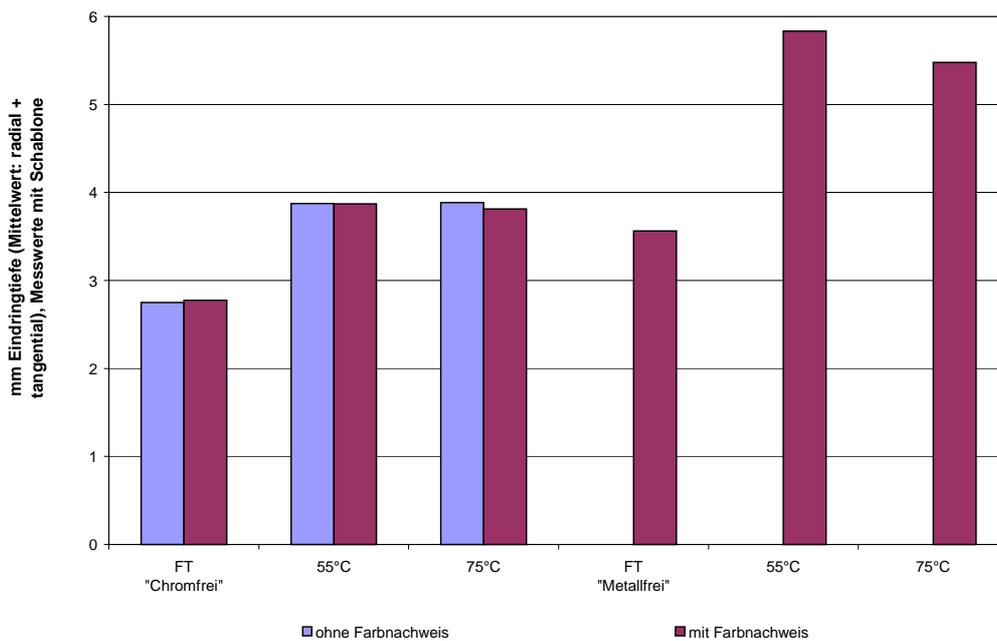


Abbildung 34: Mittlere Eindringtiefe eines chrom- sowie eines metallfreien Holzschutzmittels nach Auswertung mittels Schablone

Dieser Befund stimmt mit Angaben von JANSEN et al. (1985) und BELLMANN (1988) überein, wobei BELLMANN in dem Übersichtsartikel darauf hinweist, dass die *größte Bedeutung bei der Kesseldrucktränkung, die radiale Tränkrichtung, also jene über Holzstrahlen hat*. Ein Vergleich der in Tabelle 2 dargestellten Werte lässt vermuten, dass kammergetrocknetes Kiefernspiltholz das Eindringverhalten der

Tabelle 4: Zusammenstellung der mittels Schablone bestimmten Eindringtiefe (Mittelwerte, gerundet) in Abhängigkeit von der Art der Trocknung und der Richtung der Eindringung

Holzschutzmittel	Trocknung		ohne Farbnachweis		mit Farbnachweis	
			mm	mm	mm	mm
			Parallele	tangential	radial	tangential
Chromfrei	FT	0	3	3	3	3
		1	3	2	3	2
		2	2	3	2	2
		3	3	3	3	3
		4	2	3	3	3
		5	2	3	2	3
		6	2	4	2	4
		7	3	3	2	3
		8	3	3	4	3
	9	2	4	2	4	
			2	3	2	3
	55 °C	0	2	3	2	3
		1	4	3	5	5
		2	3	2	3	3
		3	3	4	4	4
		4	4	8	4	7
		5	3	4	3	4
		6	2	6	2	5
		7	5	5	5	5
		8	4	5	3	6
	9	3	4	3	4	
			3	4	3	4
	75 °C	0	3	5	3	5
		1	3	3	3	3
2		3	3	3	3	
3		3	7	2	6	
4		2	4	3	5	
5		4	3	4	4	
6		2	6	2	5	
7		3	5	4	5	
8		3	6	3	6	
9	2	8	2	8		
		3	5	3	5	
Metallfrei	FT	0			2	3
		1			3	5
		2			3	3
		3			3	4
		4			3	3
		5			3	3
		6			3	4
		7			4	5
		8			4	3
	9			5	5	
				3	4	
	55 °C	0			15	7
		1			5	5
		2			3	3
		3			4	3
		4			4	3
		5			2	5
		6			3	6
7				7	8	
8				6	10	
9			6	13		
			5	6		
75 °C	0			4	6	
	1			6	8	
	2			5	6	
	3			3	5	
	4			5	10	
	5			4	6	
	6			5	6	
	7			4	6	
	8			6	5	
9			4	6		
			4	7		

untersuchten Holzschutzmittel eher begünstigt denn negativ beeinflusst. Um diese These zu bestätigen oder zu widerlegen, sind weitere Untersuchungen notwendig, wobei gleichzeitig andere Holzschutzmittel als auch weitere technisch relevante Nutzholzarten, wie z. B. Fichte, einbezogen werden sollten.

Analoge Ergebnisse bezüglich des Penetrationsverhaltens wurden mittels computergestützter Bildanalyse erhalten (Abbildung 35). Aus dem Diagramm geht hervor, dass die kammergetrockneten Kiefernkanteln unabhängig vom verwendeten Holzschutzmittel etwas besser durchtränkt waren.

Vergleicht man die in der Abbildung 35 dargestellten Flächeninhalte, die für das chromfreie HSM „ohne Farbnachweis“ ermittelt wurden, mit den Werten, die für das chromfreie HSM „mit Farbnachweis“ bestimmt wurden, so stellt man zunächst fest, dass mittels Bildanalyse eine größere imprägnierte Fläche bestimmt wird sofern die Auswertung auf Basis der im Holzschutzmittel enthaltenen chromophoren Komponenten, d. h. ohne zusätzlichen Farbnachweis, erfolgt.

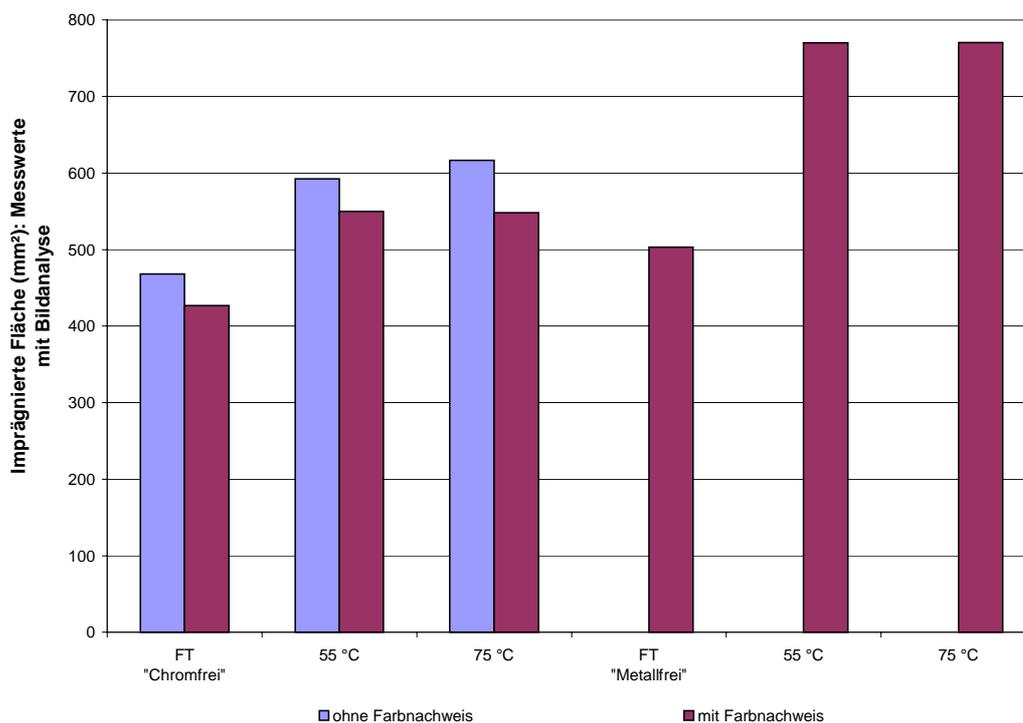


Abbildung 35: Bestimmung der imprägnierten Fläche nach Auswertung mittels computergestützter Bildanalyse

Als mögliche Ursachen kommen neben einem unterschiedlichen Penetrationsverhalten der im HSM enthaltenen chromophoren Komponenten und dem qualitativ

nachgewiesenem Kupfer auch die Kalibrierung der Bildanalyse in Frage, da zuvor das System dahingehend justiert werden musste, welcher Farbton noch als schutzmittelhaltig zu werten ist. Die Kalibrierung war infolge eines unzureichenden Farbkontrastes zwischen wirkstoffhaltigem Holz und wirkstofffreiem Spätholz schwierig, was sich bspw. in Form (Anhang Abbildung A 1 - 3) und Länge (Anhang Tabelle T 1) der bestimmten Grenzlinie zeigt. Um das Auswertesystem effizienter einsetzen zu können, sollten vorzugsweise solche Reagenzien verwendet werden, die einen starken Farbkontrast (Vgl. hierzu Nachweis von QAV; Abbildung A 4 – A 7) hervorrufen.

Tabelle 5: Prozentualer Gehalt an Kupfer im äußeren und inneren Bereich von Kiefernspiltholz, welches mit einem chromfreien Holzschutzmittel im Trogränkverfahren behandelt wurde, in Abhängigkeit von der Art der Trocknung – Einzelwerte & **Mittelwerte**

Trocknung	Kupfergehalt (%)			
	Aussen		Innen	
FT	99,75 99,2 99,7 97,2 98,85 99,1 99,8 99,9 99,9 99,7	99,3 %	0,25 0,8 0,3 2,8 1,15 0,9 0,2 0,1 0,1 0,3	0,7 %
55°C	99,85 97,9 99,8 99,4 95,2 99,3 97,9 95,1 97,4 99,4	98,1	0,15 2,1 0,2 0,6 4,8 0,7 2,1 4,9 2,6 0,6	1,9 %
75°C	95,7 99,35 99,7 92,0 99,1 97,9 93,3 97,2 97,4 92,9	96,45 %	4,3 0,65 0,3 8,0 0,9 2,1 6,7 2,8 2,6 7,1	3,55 %

Die Ergebnisse zur prozentualen Verteilung von Kupfer in Kiefernspiltholz belegen eindeutig, dass unabhängig von der Trocknungsart des Holzes im Mittel über 95 % des Kupfers in der äußeren Zone analysiert wurden (Tab. 5).

In diesem Zusammenhang ist hervorzuheben, dass z. T. auch im inneren Bereich Kupferkonzentrationen bestimmt wurden, die deutlich oberhalb von Kupfergehalten von naturbelassenem Holz (KROOß et al. 1998) lagen, obwohl diese Proben im Trogtränkverfahren behandelt wurden.

Demgegenüber wurden erwartungsgemäß wesentlich höhere Kupfergehalte im inneren Bereich von Kiefernspiltholz bestimmt, die im Kesseldruckverfahren mit einem chromfreien HSM imprägniert wurden. Im Durchschnitt wurden 33 % der eingebrachten Menge an Kupfer in diesem Bereich analysiert.

Obwohl die Ergebnisse nur auf einen kleinen Stichprobenumfang basieren, deuten auch diese Analysenergebnisse darauf hin, dass das Eindringverhalten von Kupfer in Kiefernspiltholz infolge einer künstlichen Trocknung anscheinend begünstigt wird (Tab. 6).

Tabelle 6: Kupfermengen (Mittelwerte) im äußeren und inneren Bereich von imprägnierten Kiefernspiltholz, welches mit einem chromfreien HSM mittels Vakuum-Druckträngung behandelt wurde, in Abhängigkeit von der Art der Trocknung

Trocknung	Kupfergehalt (%)	
	Aussen	Innen
FT	70,3	29,7
55°C	67,0	33,0
75°C	63,6	36,4

Die Ergebnisse in Tabelle 7 verdeutlichen, dass analog zur Verteilung von Kupfer über 95 % der quartären Ammoniumverbindung (QAV) in der äußeren Zone der Prüfkörper nachgewiesen wurden. Gleichfalls zeigt sich, dass in Verbindung mit den gewählten Tränkbedingungen eine künstliche Trocknung das Penetrationsverhalten der QAV in Kiefernspiltholz nicht negativ beeinflusst.

Tabelle 7: Prozentualer Gehalt an einer quartären Ammoniumverbindung im äußeren und inneren Bereich von Kiefersplintholz, welches mit einem metallfreien Holzschutzmittel im Trogränkverfahren behandelt wurde, in Abhängigkeit von der Art der Trocknung – Einzelwerte & Mittelwerte

Trocknung	QAV-Gehalt (%)			
	Aussen		Innen	
FT	99,65 99,4 99,8 99,5 99,7	99,6 %	0,35 0,6 0,2 0,5 0,3	0,4 %
55°C	96,6 96,7 99,0 99,3 99,1	98,1 %	3,4 3,3 1,0 0,7 0,9	1,9 %
75°C	97,2 97,8 96,7 96,6 97,8	97,2 %	2,8 2,2 3,3 3,4 2,2	2,8 %

Daneben geht aus den Abbildungen A 4 bis A 7 des Anhanges sowie Tabelle 4 hervor, dass in den meisten Fällen über die Radialflächen eine größere Eindringtiefe der QAV zu verzeichnen war, als dies über die Tangentialflächen der Fall war. Auch dieser Befund stimmt gut mit den Ergebnissen zum Eindringverhalten von Kupfer in derartig behandeltes Holz überein.

Einige wenige der bei 55 °C getrockneten Proben wiesen überdurchschnittlich hohe Aufnahmemengen an metallfreien Holzschutzmittel auf (Anhang Tab. T 1). An diesen Proben fällt auf, dass das metallfreie Holzschutzmittel im Vergleich zu den übrigen Proben auch über die Tangentialflächen gut in das Holz eingedrungen ist (Anhang Abb. A 5 und A 7). Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die an den Proben beobachtete „waschbrettartige“ Oberfläche der Tangentialflächen sein, da nach POWELL & ROBINSON (1991) *Flüssigkeiten von einer rauhen Oberfläche leichter aufgenommen werden*. Die Ursache für die „rauhe“ Oberfläche sollte in der Trocknung und/oder in der späteren Lagerung zu suchen sein, da auch die

Rückstellproben der gleichen Charge „waschbrettartige“ Tangentialflächen aufwiesen und nach Auskunft der Tischlerei alle Proben zum Zeitpunkt der Fertigstellung „hobelglatt“ waren.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Gegenstand der Untersuchung war die Eindringung und Verteilung von Holzschutzmittel in Kiefernspilnholz. Der Frage nach dem Einfluss der Trocknung des Holzes vor dem Imprägnieren auf die Verteilung der Schutzmittel im Splinholz wurde bei den Arbeiten besondere Beachtung geschenkt.

Hierzu wurden sechs Kiefernstämme eingeschlagen, aufgetrennt, in drei Chargen aufgeteilt und auf drei verschiedene Arten getrocknet. Eine Charge wurde luftgetrocknet, eine bei Temperaturen bis maximal 55°C und die dritte bei Temperaturen bis maximal 75°C kammergetrocknet.

Anschließend wurde ein Teil des Holzes mit zwei chromfreien und einem chromhaltigen Schutzmittel in einem Kesseldruckverfahren getränkt.

Nach einer Fixierzeit von 4 Wochen wurden die Tränkstäbe quer zur Faserrichtung aufgeschnitten und die visuelle Eindringung der sichtbaren Substanzen der Schutzmittel bestimmt. Die chromfreien Holzschutzmittel zeigten hierbei unbefriedigende Eindringtiefen von durchschnittlich 10,6 mm (Mittel B) und 14,6 mm (Mittel C) in das als leicht tränkbar geltende Kiefernspilnholz. Das Vergleichsmittel C konnte die Proben gleichmäßig voll durchdringen. Die mäßige Eindringung deutet auf einen adsorptionschromatografischen Effekt hin, denn die Proben haben alle Flüssigkeitsmengen von ca. 650 kg Tränklösung/m³ Holz aufgenommen und waren somit voll durchtränkt.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Art der Trocknung einen Einfluss auf das Eindring- und Verteilungsverhalten der chromfreien Schutzmittel ausübt. Es wurde sichtbar, dass die Eindringung in freiluftgetrockneten Proben geringer war als in Proben, die mit 55°C getrocknet wurden. Die sichtbaren Schutzmittelbestandteile drangen in die bei 75°C getrockneten Proben am weitesten ein.

Aus den imprägnierten Tränkstäben wurden Prüfkörper für einen biologischen Test geschnitten, welcher mit zwei Braunfäuleerregern durchgeführt wurde. Von jedem Mittel und jeder Trocknungsart wurden Proben einer Auswaschbeanspruchung in

Anlehnung an die EN 84 (1979) zugeführt. Anschließend wurden sowohl die ausgewaschenen als auch die nicht ausgewaschenen Proben den Angriffen durch *C. puteana* und *O. placenta* für 8 Wochen ausgesetzt.

Die Ergebnisse zeigten, dass alle getesteten Mittel eine fungitoxische Wirkung aufweisen, welche bei Mittel A und B durch die Auswaschbeanspruchung herabgesetzt wurde. *C. puteana* erreichte an den ausgewaschenen Proben Masseverluste von 16,8% für Mittel A, 31,4% für Mittel B und 2,7% für Mittel C.

Die verhältnismäßig gute Schutzwirkung des Mittels C nach der Auswaschung wies auf eine Auftrennung der Schutzmittelwirkstoffe hin, denn rein visuell betrachtet waren die Wirkstoffe nicht bis in das Zentrum der Proben vorgedrungen.

Parallel zur Tränkung wurden an ungetränktem, jedoch getrocknetem Holz Extraktionen durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, dass sich die Trocknung auf den Gehalt an Harzen auswirkt. Dieser wurde dabei nahezu halbiert. Es ist allerdings unerheblich auf welche Art das Holz getrocknet wurde, denn die unterschiedlichen Harzgehalte der verschiedenen Stämme betragen nach der Trocknung unabhängig von der Trocknungart etwa 1,6%. Daraus ist zu schließen, dass die Menge der Extrakte nicht für das unterschiedliche Verteilungsverhalten der Schutzmittel verantwortlich ist.

Versuche bei denen Extraktstoffe mit Schutzmitteln ausgeschüttelt wurden zeigten, dass alle getesteten Schutzmittel mit extrahierten Holzinhaltsstoffen Reaktionen eingehen. Ebenso binden die Schutzmittel an Holz, aus dem die Inhaltsstoffe entfernt wurden. Aufgefallen ist hierbei, dass jedoch nur das Schutzmittel B auf den Einfluss reagiert, den die Art der Trocknung auf die Holzinhaltsstoffe ausübt.

Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde deutlich, dass die Art der Trocknung vor der Imprägnierung und die Wirkung, welche die Extrakte auf die Schutzmittel ausüben, die Eindringung und Verteilung der Schutzmittel beeinflussen. Es muss jedoch auch festgestellt werden, dass die beschriebenen Beobachtungen 7 Ergebnisse nicht ausreichen, um die Ursache für die mäßige Eindringung der Tränkmittel schlüssig zu erklären.

Als erfolgversprechendster Ansatz wird nach wie vor die Untersuchung des Einflusses der Extraktstoffe auf das Eindringverhalten der Holzschutzmittel

angesehen. Allerdings bieten die in der vorgelegten Untersuchung beschriebenen Verfahren nicht die für die Ursachenklärung erforderliche Trennschärfe. Da die Adsorption des Schutzmittels an Holzbestandteile während des Eindringens in das Holz erfolgt, muss es sich hierbei um sehr rasch ablaufende Prozesse handeln (über 90% der Flüssigkeitsaufnahme erfolgen in den Labortränkungen innerhalb der ersten fünf Minuten nach dem Einlass des Schutzmittels).

Da alle untersuchten Holzbestandteile (Extraktstoffe und Zellwand) in der Lage sind, Holzschutzmittelbestandteile adsorptiv zu binden oder durch andere Reaktionen aus der Tränklösung zu entfernen (Niederschlag), erfordern weitere Schlussfolgerungen die Kenntnis der Reaktionszeit der jeweiligen Substanzen.

Untersuchungen hierzu sind möglich, jedoch zeitaufwendig und mit hohem analytischem Aufwand verbunden. Diese Untersuchungen können wegen der begrenzten Fördermittel im laufenden Projekt nicht durchgeführt werden.

Die Untersuchungen belegen, dass die Art der Trocknung des Kiefernspiltholzes keinen negativen Einfluss auf die Aufnahmemenge an Holzschutzmittel bei einer Trogränkung oder das Eindringverhalten der verwendeten Holzschutzmittel hat.

Im Durchschnitt wurden über 95 % des Kupfers bzw. der quartären Ammoniumverbindung in der äusseren Zone (Eindringtiefe bis 5 mm) nachgewiesen. Gleichwohl konnten im inneren Bereich zahlreicher Proben Wirkstoffkonzentrationen gemessen werden, die oberhalb der Gehalte von naturbelassenem Holz lagen.

7. HINWEISE

- ◆ Die Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, dass chromfreie HSM besser in künstlich getrocknetes Kiefernspiltholz als in freiluftgetrocknetes Kiefernspiltholz eindringen, sofern die Behandlung mittels Kesseldruckverfahren erfolgt.
- ◆ Sowohl in freiluft- als auch kammergetrocknetes Kiefernspiltholz kann die vorgeschriebene Einbringmenge an Holzschutzmittel bei gleichzeitig akzeptabler Eindringtiefe mittels Trogränkung erreicht werden, wenn eine Tauchzeit von 24 Stunden eingehalten wird.
- ◆ Eine kürzere Tauchzeit ist nur dann vertretbar, wenn zuvor der Nachweis erbracht worden ist, dass unter den veränderten Bedingungen ein identisches Imprägnierergebnis erzielt wird.

- ◆ Die Holzfeuchte des zu behandelnden Holzes sollte zum Zeitpunkt der Trogtränkung über 10 % liegen, da eine geringere Holzfeuchte ein schlechteres Eindringverhalten verursachen kann (BELLMANN 1988).
- ◆ Die aus den Ergebnissen abgeleiteten Folgerungen sind nur bedingt auf andere Holzarten übertragbar. So ist bspw. bekannt, dass *Fichte sich axial am besten, radial besser als tangential und weitringiges Holz besser als engringiges*. Demgegenüber zeichnet sich *Kiefernholz durch eine gute radiale Tränkbarkeit aus, wobei sich engringiges Kiefernholz auf Grund seines höheren Spätholzanteils leichter tränken lässt als weitringiges* (HACKBARTH 1974).
- ◆ *Eine genaue Überprüfung der tatsächlich erzielten Schutzmittelaufnahmen unter Kontrolle der Eindringtiefe sollte jedoch stets vorgenommen werden, da insbesondere bei großformatigen gatterrauhem Proben mit Trockenrissen eine hohe Schutzmittelaufnahme vorgetäuscht werden kann, ohne daß Holzschutzmittel auch tiefer in das Holz eingedrungen sind* (BAVENDAMM et al. 1965).

8. LITERATURVERZEICHNIS

BARTH, V. 2005: Polymeres Betain, chemische Struktur und Verhalten im Holz. In: Vorträge der 20. Holzschutz-Tagung der Dtsch. Ges. f. Holzf. München, 113-130.

BARTH, V.; HÄRTNER, H. 1993: A new type of biocide suitable for use in different fields of wood preservation. Stockholm, Intern. Res. Group Wood Pres. Doc.No.: IRG/WP 93-30014, 1-8.

BAVENDAMM, W.; WILLEITNER, H.; KAUNE, P. 1965: Versuche zur Tränkbarkeit von Kiefern- und Fichtenholz verschiedener Querschnittformate. Holz als Roh- und Werkstoff 23, 363-368

BELLMANN, H. 1988: Zur Bedeutung der Holzfeuchte bei der Kesseldrucktränkung von Nadelhölzern. Holz-Zentralblatt (Sonderdruck), 23 S.

BOOKER, R. E. 1990: Changes in transverse wood permeability during the drying of rimu and radiata pine. Stockholm, Intern. Res. Group Wood Pres., IRG/WP 3636, 19 S.

COOPER, P. A. 2005: Mündliche Mitteilung.

DAHLGREN, S.-E.; WINSLOW, H. 1972: Kinetics and Mechanism of Fixation of Cu-Cr-As Wood Preservatives. Pt. I. pH Behavior and General Aspects of Fixation. Holzforschung 26, 62-69.

DAHLGREN, S.-E. 1974: Kinetics and Mechanism of Fixation of Cu-Cr-As Wood Preservatives. IV. Conversion Reactions during Storage. Holzforschung 28, 58-61.

DAHLGREN, S.-E. 1975: Kinetics and Mechanism of Fixation of Cu-Cr-As Wood Preservatives. VI. The Length of the Primary Precipitation Fixation Period. Holzforschung 29, 130-133.

FAIX, O. 2001: Grundlagen der Holzchemie Teil 2 A, Analytische Methoden der Holzchemie. Skriptum zur Vorlesung für den Studiengang Holzwirtschaft, Univ. Hamburg.

FENGEL, D; WEGENER, G. 1989: Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin, New York, Walter de Gruyter Verlag.

GÖTTSCHE, R.; MARX, H.-N. 1998: Cu-HDO – ein vielseitiger Wirkstoff im Holzschutz. Holz als Roh- Werkstoff 47, 509-513.

HABICHT, J.; HÄNTZSCHEL, D.; WITTENZELLNER, J. 2003: Influence of different fixation and ageing procedures on the leaching of copper from selected wood preservatives in laboratory trials. Stockholm, Intern. Res. Group Wood Pres. IRG/WP 03-20264, 20 S.

HACKBARTH, W. 1974: Untersuchungen zur Kesseldruckimprägnierung von Fichtenholz mit wasserlöslichen Schutzmitteln. Dissertation, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 115 Seiten

HÄRTNER, H. und BARTH, V. 2005: Mündliche Mitteilung.

HÄRTNER, H.; BARTH, V. 1996: Effectiveness and Synergetic effects between Copper and Polymer Betaine. Stockholm, Intern. Res. Group Wood Pres., IRG/WP 96-30097, 9 S.

HAUPT, M. 2002: Untersuchungen zur natürlichen Dauerhaftigkeit von Teakholz (*Tectona grandis L.*) aus Plantagen. Dipl.-Arb., Univ. Hamburg.

JANSEN, A.; PIZZI, A.; CONRADIE, W. E. 1985: The penetration characteristics of CCA preservatives in wood-radial/tangential, processes and species effects. Holz als Roh- und Werkstoff, S. 181-185

JÜNGEL, P. 1997: Untersuchungen zur selektiven Aufnahme und quantitativen Verteilung der Schutzmittelkomponenten Chrom und Kupfer in Kiefernholz am Beispiel eines CKB-Salzes. Diplomarbeit, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 131 S.

JÜNGEL, P. 2002: Zur Analytik der Organischen Komponente von Bis-(N-cyclohexyl-diazoniumdioxy)-Kupfer in Holz mittels Direkte Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (DTD-GC-MS). Diss., Univ. Hamburg.

KLIPP, H. 1994: Auswaschung von Holzschutzmitteln aus behandelten Produkten und der Eintrag ihrer Wirkstoffe in die Umwelt. Diss., Univ. Hamburg.

KOLLMANN, F.; SCHMIDT, E.; KUFNER, M.; FENGEL, D.; SCHNEIDER, A. 1969: Gefüge und Eigenschaftsänderungen im Holz durch mechanische und thermische Beanspruchung. Holz als Roh- und Werkstoff 27, 407-425.

KROOß, J.; STOLZ, P.; THURMANN, U.; WOSNIOK, W.; PEEK, R.-D.; GIESE, H. 1998: Statistisch ermittelte Hintergrundkonzentrationen für Schwer-metall- und Holzschutzmittel-Wirkstoffgehalte naturbelassener Althölzer. Holz-Zentralblatt, 124 (46), S. 689 + 690 + 695

LANGE, W.; KUBEL, H.; WEISZMANN, G. 1989: Die Verteilung der Extraktstoffe im Stammholz von *Pinus sylvestris* L.. Holz als Roh- und Werkstoff 47, 487-489.

LANGE, W und WEISZMANN, G. 1988: Die Zusammensetzung der Holzbalsame von *Pinus sylvestris* L. verschiedener Herkünfte. Holz als Roh- und Werkstoff 46, 157-161.

LEITHOFF, H. 2005: Erfahrungen zum Penetrationsverhalten neuer Holzschutzmittel bei der Kesseldrucktränkung. In: Vorträge der 20. Holzschutz-Tagung der Dtsch. Ges. f. Holzf. München, 37-47

LEITHOFF, H.; STEPHAN, I.; PEEK, R.-D. 2004: Penetration as Key Factor for Determining the Performance of Wood Preservatives. Stockholm, Intern. Res. Group Wood Pres. IRG/WP 04-20293, 13 S.

MELCHER, E.; BORNKESSEL, C.; GUNSCHERA, J.; HAMBERG, R.; HÄRTNER, H.; MARX, H.-N.; SCHONKNECHT, U.; WITTENZELLNER, J.: 2002: The quantitative determination of quaternary ammonium compounds in treated timber – results of an extended round robin test. Stockholm, Intern. Res. Group Wood Pres. IRG/WP 02-20240 11 S.

MELCHER, E.; PEEK, R.-D.; SCHONKNECHT, U.; WEGNER, R. 2004: Depletion of boron and copper from CCB treated test specimens using different protocols. Stockholm, Intern. Res. Group Wood Pres., IRG/WP 04-50208, 9 S.

PARDOS, J. A.; LANGE, W.; WEISZMANN, G. 1990: Morphological and Chemical Aspects of *Pinus sylvestris* L. from Spain. Holzforschung 44, 143-146.

PETRIÈ, M.; PARADIŽ, B.; ŠTERN, J.; POHLEVEN, F.; POLANC, S.; ŠTEFANE, B.; LENARŠIE, R. 1999: Diazenes and some organic complexes of boron as potential fungicides for preservation of wood. Stockholm, Intern. Res. Group Wood Pres., IRG/WP 99-30197 9 S.

PIZZI, A. 1990: Chromium Interactions in CCA/CCB Wood Preservatives. Part I. Interactions with Wood Carbohydrates. *Holzforschung* 44, 373-380.

POWELL, P. K.; ROBINSON, W. H. 1991: Penetration and permanence of wood treatment insecticides in structural softwoods. Part I. Chlorpyrifos. *Material und Organismen*, S. 81-93

RADIVOJEVIC, S. und COOPER, P. A. 2002: Investigation of CCA fixation in wood by sequential extraction. I Determination of CCA component fixation and preliminary extraction results. Stockholm, Intern. Res. Group Wood Pres., IRG/WP 02-50188, 13 S.

RÖMPP 1979: *Chemie Lexikon*, Bd. 1, bearbeitet von Neumüller, O.-A., Stuttgart, S. 304.

RÖMPP 1981: *Chemie Lexikon*, Bd. 2, bearbeitet von Neumüller, O.-A., Stuttgart, S. 1229

RÖMPP 1987: *Chemie Lexikon*, Bd. 5, bearbeitet von Neumüller, O.-A., Stuttgart, S. 3353.

RÖMPP 1995: *Chemie-Lexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 9. Aufl., 5314 S.

SANDERMANN, W. und AUGUSTIN, H. 1963: Chemische Untersuchungen über die Thermische Zersetzung von Holz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 21, 256-265.

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, 433-440.

SANDERMANN, W. und WEISZMANN, G. 1965: Untersuchungen über technische Kiefernharze. *Farbe + Lack* 71, 713-716.

SCHMIDT, O. 1994: *Holz- und Baumpilze. Biologie, Schäden, Schutz, Nutzen*. Berlin, Springer-Verlag.

SERGEJEW, A. 1959: *Chemie des Holzes und der Zellulose*. Dresden, Verlag von Theodor Steinkopf.

SCHOKNECHT, U.; BERGMANN, H. 2000: Eindringtiefenbestimmung für Holzschutzmittelwirkstoffe. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 380-386

TERZIEV, N. 2002: Industrial Kiln Drying and its Effect on Microstructure, Impregnation and Properties of Scots Pine Timber Impregnated for Above Ground Use – Part I. Effects Initial, Final, Dryings and Preservative on Impregnation and Timber Quality. *Holzforschung* 56, 428-433.

USTA, I. 2004: A Review of the Factors Affecting Permeability in Softwoods. Stockholm, Intern. Res. Group Wood Pres., IRG/WP 04-40278, 16 S.

WEISZMANN, G.; LANGE, W.; KUBEL, H. 1992: Untersuchungen zur Cancerogenität von Holzstaub. *Holz als Roh- und Werkstoff* 50, 421-428.

YAMAMOTO, K. 1991: Differences and their causes of CCA and CCB efficacy among some softwoods and hardwoods. Stockholm, Intern. Res. Group Wood Pres., IRG/WP 3656, 12 S.

Deutsche und Europäische Normen

DIN 52161-7, 1985-9: Prüfung von Holzschutzmitteln. Nachweis von Holzschutzmitteln im Holz. Bestimmung des Gehaltes von kupfer- und chromathaltigen Holzschutzmitteln. DIN-Taschenbuch 132, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1991, 16-18

DIN EN 84: 1979-2: Beschleunigte Alterung von behandeltem Holz vor biologischen Prüfungen. Auswaschbeanspruchung. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN 113: 1996-9: Prüfverfahren zur Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit gegen holzerstörende Basidiomyceten. Bestimmung der Grenze der Wirksamkeit. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN 212: 2000-1: Allgemeine Anleitung für die Probenahme und Probenvorbereitung von Holzschutzmitteln und von behandeltem Holz für die Analyse. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN 350-1: 1990-4: Natürliche Dauerhaftigkeit von Vollholz. Grundsätze für die Prüfung der Qualifikation der natürlichen Dauerhaftigkeit von Holz. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN 350-2: 1990-4: Natürliche Dauerhaftigkeit von Vollholz. Leitfaden für die natürliche Dauerhaftigkeit und Tränkbarkeit von ausgewählten Holzarten von besonderer Bedeutung in Europa. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN 351-1: 1995-5: Mit Holzschutzmitteln behandeltes Holz. Klassifizierung der Schutzmitteleindringung und –aufnahme. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN 1001-1: 2005: Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten - Terminologie - Teil 2: Vokabular; Dreisprachige Fassung EN 1001-2: 2005, 88 S.

prCEN/TR 14734: 2003-7: Durability of wood and wood-based products – Determination of treatability of timber species to be impregnated with wood preservatives – Laboratory method. Brussels, Management Centre

CEN/TR 15314 2006: Durability of wood and wood-based products – Quantitative determination of quaternary ammonium compounds in wood. 13 S.

ANHANG

Tabelle T 1: Aufnahme an Holzschutzmittel in Abhängigkeit von der Art der Trocknung

Trocknung	Aufnahme an Holzschutzmittel (g/m ²)			
	Chromfrei	Mittelwert	Metallfrei	Mittelwert
FT	112	110	76	106
	101		103	
	85		81	
	122		99	
	118		88	
	97		112	
	122		112	
	110		122	
	122		111	
	114		129	
55°C	107	120	235	138
	129		109	
	109		98	
	106		102	
	130		106	
	122		95	
	115		103	
	161		168	
	112		170	
	107		193	
75°C	114	106	104	119
	91		119	
	88		123	
	124		95	
	100		147	
	120		119	
	96		137	
	91		114	
	121		125	
	112		108	

Tabelle T 2: Zusammenstellung der nach Bildanalyse ermittelten „imprägnierten“ Fläche und Länge der Grenzlinie in Abhängigkeit von der Art der Trocknung und der Messstelle

Holzschutzmittel	Trocknung	Messstelle	gefärbte Fläche			Grenzlinie			
			min uF	mm ²	max uF	min U	mm	max U	
Chromfrei	FT	1	313	435	487	179	236	310	
		2	292	409	577	191	263	352	
		3	330	436	485	212	254	309	
				292	427	577	179	251	352
	55 °C	1	388	529	749	219	250	305	
		2	396	520	679	225	278	319	
		3	424	602	813	228	286	340	
				388	550	813	219	271	340
	75 °C	1	380	581	955	192	321	478	
		2	400	505	733	220	336	470	
		3	392	557	740	261	355	525	
				380	548	955	192	337	525
Metallfrei	FT	1	400	491	621	172	188	214	
		2	348	492	681	180	263	801	
		3	398	526	731	170	200	263	
				348	503	731	170	217	801
	55 °C	1	421	750	1234	159	203	290	
		2	494	783	1222	161	200	319	
		3	433	777	1283	144	190	272	
				421	770	1283	144	198	319
	75 °C	1	643	782	977	165	209	275	
		2	633	769	1089	153	189	315	
		3	633	759	947	154	189	295	
				633	770	1089	153	196	315



Z 1

Z 2

Z 3

Z 4

Z 5

Z 6

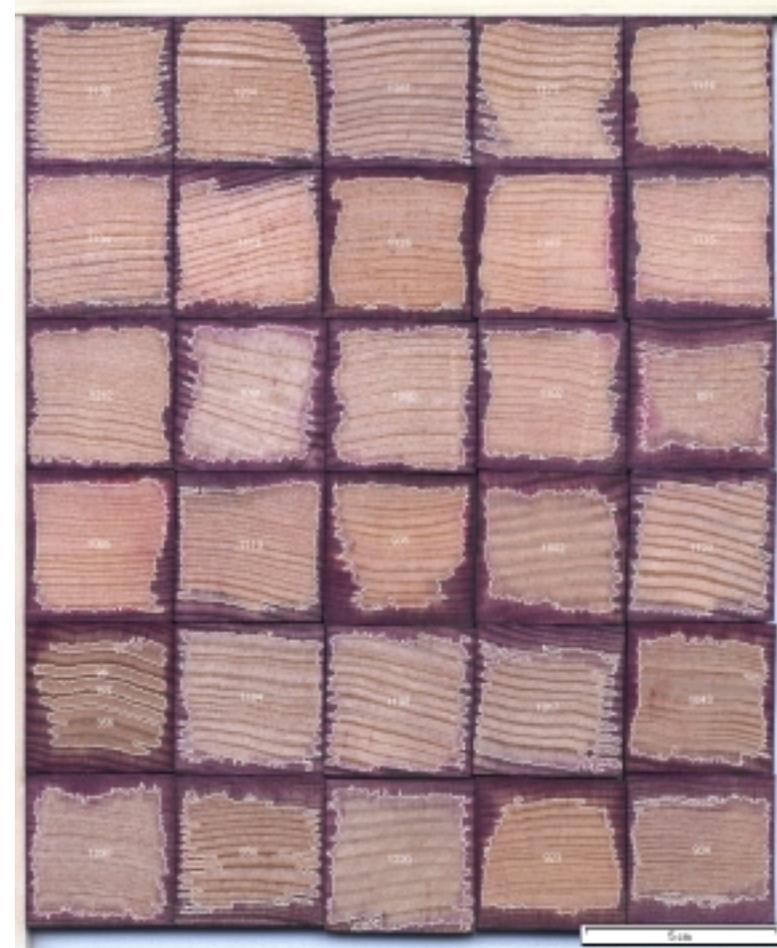
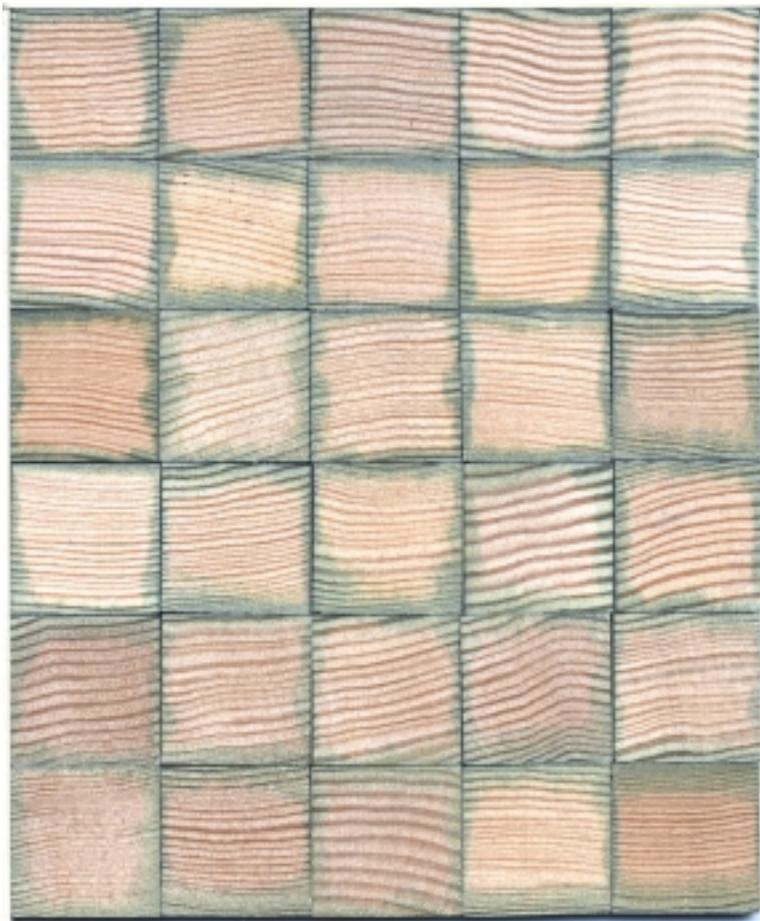


Abbildung A 1: Eindringung eines **chromfreien** Holzschutzmittels in Abhängigkeit von der Trocknungsart (Z: 1 + 2 = FT, Z: 3 + 4 = 55°C und Z: 5 + 6 = 75°C) an Messstelle 1 – **LINKS: ohne Farbnachweis und RECHTS: nach Farbnachweis einschließlich Auswertung mittels Bildanalyse**



Z 1

Z 2

Z 3

Z 4

Z 5

Z 6



Abbildung A 2: Eindringung eines **chromfreien** Holzschutzmittels in Abhängigkeit von der Trocknungsart (Z: 1 + 2 = FT, Z: 3 + 4 = 55°C und Z: 5 + 6 = 75°C) an Messstelle 2 – **LINKS: ohne Farbnachweis und RECHTS: nach Farbnachweis einschließlich Auswertung mittels Bildanalyse**



Z 1

Z 2

Z 3

Z 4

Z 5

Z 6



Abbildung A 3: Eindringung eines **chromfreien** Holzschutzmittels in Abhängigkeit von der Trocknungsart (Z: 1 + 2 = FT, Z: 3 + 4 = 55°C und Z: 5 + 6 = 75°C) an Messstelle 3 – **LINKS: ohne Farbnachweis und RECHTS: nach Farbnachweis einschließlich Auswertung mittels Bildanalyse**

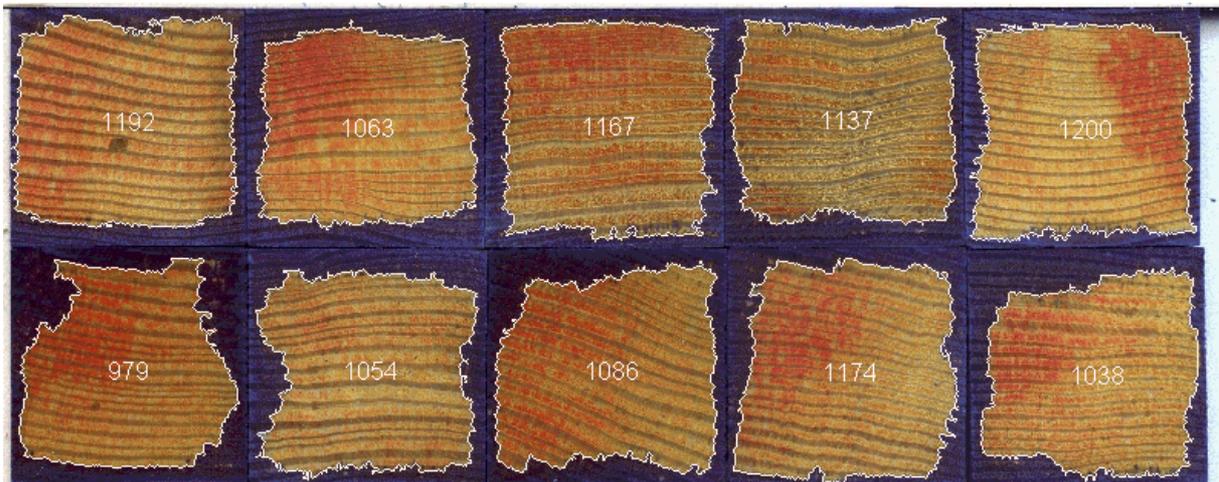


Abbildung A 4: Eindringung eines **metallfreien** Holzschutzmittels in FREILUFT-GETROCKNETES Kiefernspinhholz - **Messstelle 1** nach Farbnachweis und Auswertung mittels Bildanalyse

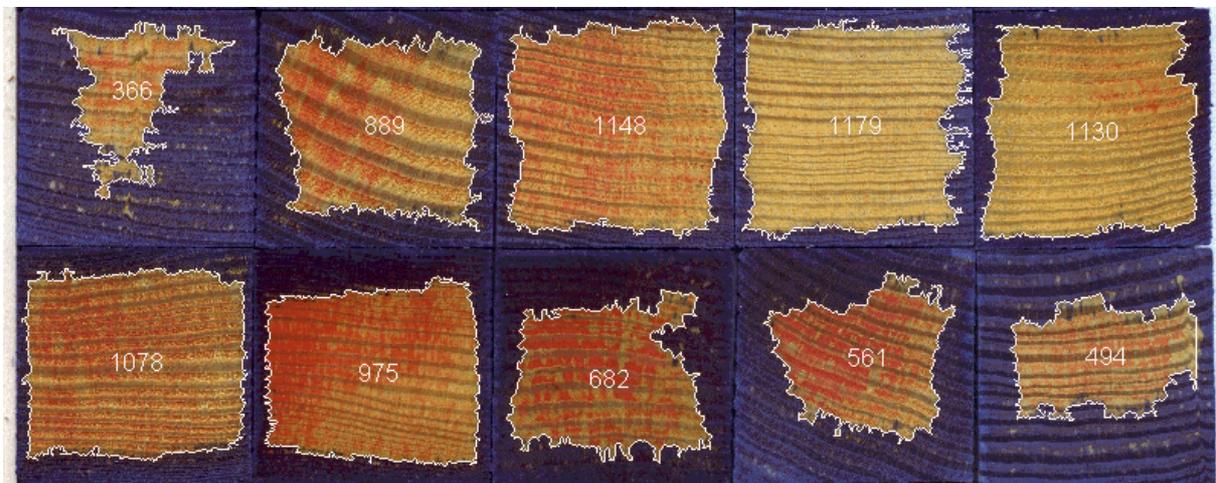


Abbildung A 5: Eindringung eines **metallfreien** Holzschutzmittels in bei 55 °C GETROCKNETEM Kiefernspinhholz - **Messstelle 1** nach Farbnachweis und Auswertung mittels Bildanalyse

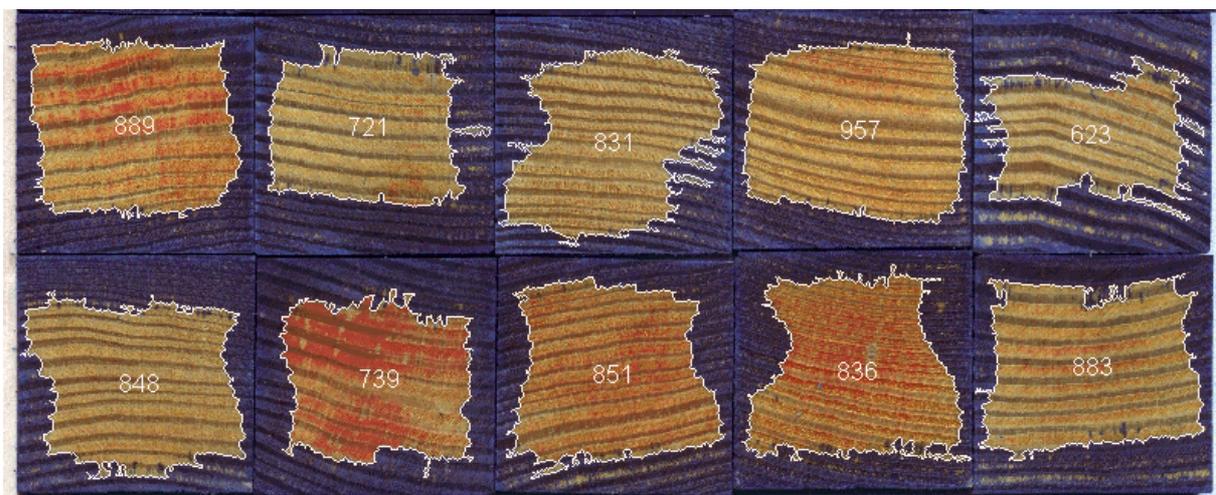


Abbildung A 6: Eindringung eines **metallfreien** Holzschutzmittels in bei 75 °C GETROCKNETEM Kiefernspinhholz - **Messstelle 1** nach Farbnachweis und Auswertung mittels Bildanalyse

Messstelle 2



Messstelle 3

Z 1



Z 2

Z 3

Z 4

Z 5

Z 6

Abbildung A 7: Eindringung eines **metallfreien** Holzschutzmittels in Abhängigkeit von der Trocknungsart (Z: 1 + 2 = FT, Z: 3 + 4 = 55°C und Z: 5 + 6 = 75°C) an den Messstellen 2 und 3 **einschließlich Auswertung mittels Bildanalyse**