

ARBEITSBERICHT

Institut für Holzbiologie und Holzschutz

**Biologische und chemische Untersuchungen
zur Vermeidung von Verfärbungen
im Amerik. Kirschbaum (*Prunus serotina* Borkh.)**

von

Ingo Mayer, Gerald Koch und Jürgen Puls



**Bundesforschungsanstalt
für Forst- und Holzwirtschaft**

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft Hamburg
Hausadresse: Leuschnerstr. 91, 21031 Hamburg
Postadresse: Postfach 80 02 09, 21002 Hamburg

Tel: 040 / 73962-401
Fax: 040 / 73962-499
Email: holzbiologie@holz.uni-hamburg.de
Internet: bfafh.de

Institut für Holzbiologie und Holzschutz

**Biologische und chemische Untersuchungen
zur Vermeidung von Verfärbungen
im Amerik. Kirschbaum (*Prunus serotina* Borkh.)**

von

Ingo Mayer, Gerald Koch und Jürgen Puls

Arbeitsbericht des Instituts für Holzbiologie und Holzschutz
2007 /1

Hamburg, April 2007

Bundeforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft
Institut für Holzbiologie und Holzschutz
Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes

**Biologische und chemische Untersuchungen
zur Vermeidung von Verfärbungen
im Amerik. Kirschbaum (*Prunus serotina* Borkh.)**

Gemeinsamer Schlussbericht über ein Forschungsvorhaben, gefördert durch die
DGfH e.V. / AiF mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie
unter der AiF-Nr. 14277 N/1 u. 2

Projektbearbeitung: Dipl.-Holzwirt Ingo Mayer
Projektleitung: PD Dr. Gerald Koch
Dr. Jürgen Puls

Hamburg, März 2007

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzfassung der Ergebnisse	S. 2
2. Einleitung	S. 3
2.1 Wirtschaftliche und wissenschaftlich-technische Problemstellung	S. 3
2.2 Forschungsziel und Lösungsweg	S. 4
3. Material und Methoden	S. 6
3.1 Material	S. 6
3.1.1 Auswahl von Furnierstämmen zur Strukturaufklärung der farbgebenden Inhaltsstoffe und Untersuchung der prozessbedingten Farbänderungen	S. 8
3.1.2 Auswahl von Furnierblättern zur Farbwertbestimmung der Holzoberflächen	S. 11
3.2 Methoden	S. 11
3.2.1 Lichtmikroskopische und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen und topochemische Charakterisierung der farbgebenden Holzinhaltstoffe	S. 11
3.2.2 Strukturaufklärung und Quantifizierung der farbgebenden Inhaltsstoffe	S. 12
3.2.3 Bestimmung des Elementgehaltes und pH-Wertes im Holzgewebe	S. 13
3.2.4 Modifizierung der Prozessparameter bei der Furnierherstellung	S. 14
3.2.5 Spektrophotometrische Bestimmung der Holzfarbe und Untersuchungen zur Lichtbeständigkeit der Furnieroberflächen	S. 15
4. Ergebnisse	S. 17
4.1 Zellulärer Nachweis und topochemische Charakterisierung von farbgebenden Inhaltsstoffen im Holzgewebe	S. 18
4.2 Chemische Identifizierung, Strukturaufklärung und Quantifizierung der farbgebenden Inhaltsstoffe	S. 22
4.3 Untersuchungen zum Elementgehalt, pH-Wert und zu Farbeigenschaften des Holzgewebes	S. 26
4.4 Farbverhalten des Amerik. Kirschbaums während der thermischen Behandlung und der künstlichen Lichtalterung	S. 29
5. Diskussion und Schlussfolgerungen	S. 31
6. Wirtschaftliche Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen	S. 35
7. Transfer der Forschungsergebnisse	S. 37
8. Danksagung	S. 38
9. Durchführende Forschungsstellen	S. 38
10. Literaturverzeichnis	S. 39

1. Kurzfassung der Ergebnisse

Der Amerikanische Kirschbaum „Black Cherry“ (bot. *Prunus serotina* Borkh.) zählt zu den wichtigsten europäischen Importhölzern für die Möbelindustrie und den hochwertigen Innenausbau. Bei der Be- und Verarbeitung des Holzes – *insbesondere der Furnierherstellung mit höchster Wertschöpfung* – werden zunehmend ungleichmäßige Farbänderungen reklamiert, die zu hohen wirtschaftlichen Verlusten in der Furnier- und Möbelindustrie führen.

Ziel des Vorhabens war die Aufklärung der Verfärbungsursachen und die Entwicklung vorbeugender Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Eingrenzung ungleichmäßiger Farbänderungen. Dafür wurde eine umfassende Strukturaufklärung der akzessorischen (farbgebenden) Inhaltsstoffe, eine biologische und chemische Charakterisierung der Farbreaktionen bei der Be- und Verarbeitung des Holzes sowie eine Modifizierung der Verfahrensprozesse (Prozessparameter) durchgeführt.

Umfassende topochemische Untersuchungen belegen die grundlegende Bedeutung der natürlich im Holz gebildeten akzessorischen Inhaltsstoffe für die Farbigkeit im Kernholz des Amerik. Kirschbaums. Die farbrelevanten Inhaltsstoffe besitzen ausschließlich eine flavonoidale Grundstruktur und werden in der Splint/Kern-Übergangszone bei der obligatorischen Kernholzbildung aus den im Splintholz gebildeten Vorstufen synthetisiert. Dabei wird die Farbigkeit des Kernholzes durch die Verteilung und Konzentration der Inhaltsstoffe maßgeblich beeinflusst. Elementanalysen und pH-Wert-Untersuchungen im Holzgewebe von Stammabschnitten aus unterschiedlichen Wuchsgebieten belegen zudem den Einfluss exogener Faktoren und insbesondere der Bodenbeschaffenheit (z.B. Nährstoffversorgung) auf die Bildung der Inhaltsstoffe und somit die Entwicklung und Ausprägung der Holzfarbe im lebenden Baum.

Im Verlauf der Be- und Verarbeitung des Holzes kann durch eine thermische Behandlung die Farbigkeit des Holzes als Ganzes verändert werden (Helligkeitsabnahme, Zunahme des Rotanteils) und über die Parameter Temperatur und Dauer die gewünschte Gesamtfarbigkeit des Holzgewebes genau eingestellt werden. Die Farbänderungen werden dabei durch Kondensations- und Oxidationsreaktionen der flavonoiden Inhaltsstoffe verursacht. Allerdings können die im lebenden Baum entstandenen Farbunterschiede durch eine thermische Behandlung nicht verringert bzw. angeglichen werden. Für die Farbhomogenität der Endprodukte ist eine gleichmäßige Farbausprägung des Holzes im lebenden Baum Voraussetzung. Die im Rahmen des Projektes gewonnenen Ergebnisse zur Struktur der farbgebenden flavonoiden Inhaltsstoffe erlauben grundsätzlich für viele Produktionsprozesse (z.B. Trocknung, Verklebung) ein tieferes Verständnis der eintretenden Farbentwicklungen im Holz des Amerik. Kirschbaums und ermöglichen eine gezielte Modifikation der Prozessbedingungen zur Optimierung der Farbentwicklung. **Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.**

2. Einleitung

2.1 Wirtschaftliche und wissenschaftlich-technische Problemstellung

Der amerikanische Kirschbaum „Black Cherry“ (bot. *Prunus serotina* Borkh.) zählt zu den wichtigsten europäischen Importhölzern für die Möbelindustrie und den hochwertigen Innenausbau (Schardt 2004). Die Nachfrage hat in den letzten Jahren – *entgegen der wirtschaftlichen Entwicklung auf dem Rund- und Schnittholzmarkt* – deutlich zugenommen und zu erheblichen Preissteigerungen (Preissteigerungsindex bis zu 400 %) geführt. Das Holz wird insbesondere aufgrund seiner warmgetönten rotbraunen Farbe und feinen Struktur für höchste dekorative Ansprüche (vergleichbar dem echten Mahagoni) auf dem nordamerikanischen und europäischen Markt geschätzt. Die hohe Nachfrage nach Amerikanischem Kirschbaum hat dazu geführt, dass die für die Furnierherstellung geeigneten Qualitäten in Stammform und Farbe in den natürlichen Verbreitungsgebieten (Nordosten der USA) stark zurückgegangen sind und zunehmend Holz auf den europäischen Markt kommt, das z.T. erhebliche Farbvariationen und Holzfehler wie z.B. Gumenbildung aufweist. Die alternative holzwirtschaftliche Nutzung der einheimischen Art *Prunus avium* Mill. (Europäischer Traubenkirschbaum) ist aufgrund des geringen mengenmäßigen Aufkommens und der geringeren Stammdimensionen stark begrenzt. Bei der Be- und Verarbeitung des Amerikanischen Kirschbaums – *insbesondere der Furnierherstellung mit höchster Wertschöpfung* – werden zunehmend ungleichmäßige Farbänderungen reklamiert, die zu hohen wirtschaftlichen Verlusten in der Furnier- und Möbelindustrie führen.

Die Farbausprägung des Amerik. Kirschbaums ist grundsätzlich mit der obligatorischen Kernholzbildung verknüpft, bei der farbige (chromophore) Inhaltsstoffe durch Umsetzung der Reservestärke und löslichen Kohlenhydrate synthetisiert werden. Die Biosynthese der Inhaltsstoffe im Verlauf der Kernholzbildung wird zusätzlich durch die Wuchsbedingungen, insbesondere durch die Verfügbarkeit von Nährelementen, beeinflusst. Eisen, Mangan und andere Metallionen besitzen dabei als Enzym-Co-Faktoren eine wichtige Rolle in der Biosynthese der farbigen phenolischen Verbindungen (Gregor 1976, Forkmann et al. 1980) und können durch ihre komplexierenden Eigenschaften chromophore Verbindungen mit hydrolysierbaren Gerbstoffen bilden (Kollmann et al. 1951, Koljo 1957, Krilov und Gref 1986). Der saure Charakter mancher Kerninhaltsstoffe kann die Holzfarbe durch Änderungen des pH-Wertes zusätzlich beeinflussen (Sandermann and Rothkamm 1959, Koch et al. 2002). Für die Ursachen der Farbabweichungen auf Furnierblättern müssen somit auch die Einflüsse der Wuchsbedingungen in Betracht gezogen werden, über die für den Amerik. Kirschbaum noch keine detaillierten Untersuchungsergebnisse vorliegen.

Im industriellen Verarbeitungsprozess werden während der wärmetechnischen Behandlung (z.B. Kochung, Dämpfen, technische Trocknung) durch den Temperatureinfluss weitere Veränderungen der Holzfarbe hervorgerufen. Im Prozess der Furnierherstellung ist in diesem Zusammenhang die Holzkochung der Furnierstämme (thermische Behandlung des Holzes in Wasserbädern unter holzartenspezifischen Bedingungen) von größter Bedeutung. Die Holzkochung vor dem Messer- bzw. Schälvorgang ist zur Herstellung hochwertiger Dekorurniere aufgrund der dabei erfolgenden Erweichung und dem Spannungsabbau des Holzes (z.B.

Teichgräber 1966) in der Regel unabdingbar. Zusätzlich wird die Holzkochung genutzt, um holzartenspezifisch über die Parameter Temperatur und Dauer eine Intensivierung und Homogenisierung der Holzfarbe zu erzielen. Farbänderungen bei der wärmetechnischen Behandlung werden meist auf Oxidations- und Kondensationsreaktionen der phenolischen Inhaltsstoffe (z.B. Burtin et al. 2000, Charrier et al. 2002, Koch et al. 2003), auf Reaktionen des Lignins (Wegener und Fengel 1988) oder aber von Kohlenhydraten und Aminosäuren nach dem Amadori-Maillard-Prinzip zurückgeführt (McDonald et al. 2000). Zwar sind die bei der Holzkochung des Amerik. Kirschbaums gewählten Prozessintensitäten vergleichsweise gering (Temperatur ca. 60-65 °C, Dauer 36-72 h), eine Farbänderung im Holzgewebe kann aber dennoch eingestellt werden. Bislang liegen noch keine Untersuchungsergebnisse über die zu Farbänderungen führenden Reaktionsmechanismen im Holzgewebe der Amerik. Kirschbaums bei der wärmetechnischen Behandlung in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen vor.

Weiterhin besteht im Anschluss an den industriellen Fertigungsprozess durch den Einfluss von UV-Strahlung ein großes Potential an nachträglichen Farbänderungen auf Holzoberflächen, die teilweise auf die Bildung chromophorer Seitengruppen im Lignin zurückzuführen sind (Feist and Hon 1984, Hon 1991, Tolvaj and Faix 1995). Zusätzlich tragen Kerninhaltsstoffe durch strukturelle Änderungen in Folge von Lichteinwirkung entscheidend zur Ausprägung der eintretenden Farbänderung bei (Chang and Cheng 2001, Pandey 2004). Holzoberflächen des Amerik. Kirschbaums sind für eine intensive Nachdunkelung der Holzfarbe bei Lichteinwirkung bekannt. Allerdings wurde auch über einen signifikanten Einfluss einer vorangehenden thermischen Behandlung auf die Farbstabilität von Holzoberflächen gegenüber UV-Strahlung berichtet (Sundqvist 1999, Ayadi et al. 2003). Über den Einfluss der Prozessparameter bei der thermischen Behandlung auf die Sensibilität des Holzgewebes des Amerik. Kirschbaums gegenüber farbverändernder Photo-Oxidation sind ebenfalls noch keine Ergebnisse bekannt.

2.2 Forschungsziel und Lösungsweg

Das Ausmaß und die große wirtschaftliche Bedeutung der Verfärbungen im Amerik. Kirschbaum erfordern die Aufklärung der Verfärbungsursachen und die Entwicklung innovativer Maßnahmen und Strategien zu ihrer Vermeidung, die im Rahmen des Forschungsvorhaben praxisnah untersucht werden sollten. Hierfür wurden die nachfolgenden Forschungsschwerpunkte bearbeitet:

- Chemische Identifizierung und Strukturaufklärung der akzessorischen (farbgebenden) Inhaltsstoffe im Amerik. Kirschbaumholz
- Biologische und chemische Charakterisierung der Farbreaktionen bei der Be- und Verarbeitung des Holzes unter besonderer Berücksichtigung der Furnierherstellung
- Optimierung der Verfahrensprozesse (Prozessparameter) zur Vermeidung bzw. Eingrenzung ungleichmäßiger Farbänderungen.

Die Entwicklung und Anwendung vorbeugender Maßnahmen zur Vermeidung qualitätsmindernder Verfärbungen setzt die genaue Kenntnis der chemischen Inhaltsstoffe und deren

Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von den Prozessparametern bei der Be- und Verarbeitung des Holzes voraus. Ausgehend von dieser Problemstellung wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens die spezifischen Ursachen für die Farbabweichungen durch gezielte holzbiologische und -chemische Untersuchungen während der einzelnen Verfahrensschritte (Lagerung, Kochung, Furnierherstellung und technische Trocknung) analysiert. Für die chemische Identifizierung und Strukturaufklärung der farbgebenden Holzinhaltsstoffe wurden dabei chromatographische Trennverfahren (RP-HPLC-UV/MS) eingesetzt. Durch zelluläre UV-spektroskopische Flächen-Scanning-Analysen wurden zusätzlich die Verteilung der Inhaltsstoffe im Holzgewebe topochemisch untersucht. Im Rahmen verfahrenstechnischer Untersuchungen wurden weiterhin die Entstehung und Ausprägung der Farbabweichungen durch Variation der Prozessparameter bei der wärmetechnischen Behandlung und der Furnieraufarbeitung praxisnah und unter Laborbedingungen analysiert.

Als Ausgangsmaterial für die Charakterisierung der natürlichen Farbunterschiede im lebenden Baum stand eine große Auswahl von Furnierstämmen in unterschiedlicher Qualität zur Verfügung, die von der VENEER WOOD GmbH (Winsen/Luhe) in Nordamerika eingekauft und im FURNIERWERK WINSEN GmbH (Winsen/Luhe) zu hochwertigen Messerfurnieren aufgearbeitet wurden. Zwei weitere Versuchsstämme in Furnierqualität (VENEER WOOD GmbH) konnten für verfahrenstechnische Untersuchungen der thermischen Prozesse und der Messerfurnierherstellung eingesetzt werden. Zusätzlich standen für Provenienzanalysen Furnierstämmen und Furnierblätter der ULLRICH & Co GmbH (Hamburg) aus unterschiedlichen regionalen Wuchsgebieten in Nordamerika zur Verfügung, die im FURNIERWERK PRIGNITZ GmbH (Falkenhagen) aufgearbeitet wurden.

Für die Untersuchung der prozessbedingten Farbänderungen wurden jeweils vor und nach dem Kochen der Stammabschnitte, sowie nach dem Messern und der technischen Trocknung der Furnierblätter einzelne Proben entnommen, um die Verteilung und Farbreaktionen der Inhaltsstoffe über den gesamten Be- und Verarbeitungsprozess bestimmen zu können.

Weiterhin wurden umfassende Untersuchungen zur Lichtalterung von Furnieroberflächen vorgenommen, um den Einfluss der Prozessbedingungen bei der wärmetechnischen Behandlung auf die Farbstabilität und Farbhomogenität der Holzoberflächen gegenüber UV-Strahlung beurteilen zu können.

Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse über die Verfärbungsursachen (Inhaltsstoffe und Reaktionsmechanismen) wurden Vorschläge für die Optimierung der bestehenden Verfahrenstechniken entwickelt, um ungleichmäßige Farbänderungen zu vermeiden bzw. eingrenzen zu können.

3. Material und Methoden

3.1 Material

Der Amerik. Kirschbaum wird im englischsprachigen Raum umgangssprachlich und im Bereich der Holzverarbeitung allgemein als „Black Cherry“ bezeichnet. Seine natürliche Verbreitung umfasst das gesamten östlichen Teil Nordamerikas. Starkdimensionierte, qualitativ hochwertige Stämme, die sich für ein Weiterverarbeitung in der Furnier- und Möbelindustrie eignen, finden sich vor allem im Bereich des Allegheny-Plateaus der Bundesstaaten West Virginia, Pennsylvania und New York/U.S.A. (Abbildung 1). Forstinventuren in diesen wirtschaftlich bedeutendsten Wuchsgebieten von *P. serotina* beziffern das dortige Bestandsvolumen von *P. serotina* auf insgesamt ca. 160 Mio. m³ mit einem jährlichen Erntevolumen von ca. 1,2 Mio. m³. Dank des Wuchsbildes (zylindrisch, geradschäftig und im forstlichen Bestand bis in Höhen von ca. 10 m astfrei, Abbildung 2), der feinporigen Struktur, der sehr guten Bearbeitbarkeit und nicht zuletzt aufgrund der hellen rotbraunen Kernholzfarbe ist der Amerik. Kirschbaum zur Verwendung in der Möbel- und Furnierindustrie insbesondere im hochwertigen dekorativen Bereich sehr begehrt (29 % Anteil Messerfurnierherstellung USA, Stand 2001). Auch auf dem Europäischen Markt wird das Amerik. Kirschbaumholz - unter anderem wegen seiner optischen Ähnlichkeit zu Mahagoni - sehr geschätzt. Nach der heimischen Rotbuche (Anteil ca. 25 %) ist der Amerik. Kirschbaum die mengenmäßig zweitwichtigste Holzart in der Deutschen Furnierindustrie (Anteil ca. 19 % an Gesamtproduktion, entspricht ca. 16.000 m³/a Rundholz) (Anonymus 2004).



Abbildung 1: Natürliche Verbreitung (grün gefärbt) von Black Cherry in den U.S.A. mit den wirtschaftlich bedeutendsten Wuchsgebieten (rot markiert)



Abbildung 2: Black Cherry am Naturstandort (Pennsylvania/U.S.A.)

Beständig hohe Nachfrage und intensive forstliche Nutzung in den letzten Jahrzehnten haben die Verfügbarkeit von starkdimensionierten, qualitativ hochwertigen Stammabschnitten stark zurückgehen lassen. Andere Kirschbaumarten als Substitutionshölzer, wie z.B. der Europäische Kirschbaum (*Prunus avium*), können die zurückgehende Verfügbarkeit aufgrund

des wesentlich geringeren Vorkommens nicht auffangen. Als Konsequenz ist eine deutliche (im Vergleich zu anderen nordamerikanischen Wertholzarten überproportionale) Preissteigerung für gute bis sehr gute Qualitäten des Amerik. Kirschbaums zu verzeichnen. Hinzu kommt, dass zur Deckung der hohen Nachfrage auch Qualitäten auf den Markt kommen, die aufgrund von Wuchsfehlern und starken Farbabweichungen bislang nicht für den Einsatz in dekorativen Bereichen herangezogen wurden. Eine einheitliche Holzfarbe über den gesamten Stammabschnitt ist von großer wirtschaftlicher Bedeutung, Farbabweichungen - *insbesondere Farbstreifen* - sind bei dieser Holzart ein stark wertmindernder Faktor (Abbildungen 3 bis 6). Eine heller braun-rosa Farbton wird einer dunkleren rotbraunen Holzfarbe vorgezogen.



Abbildungen 3 und 4: Rundholzplatz mit ausgelegten Stammabschnitten des Amerik. Kirschbaums (Pennsylvania/U.S.A)



Abbildung 5: Natürliche homogene (links) und inhomogene (rechts) Farbausprägung im Amerik. Kirschbaum



Abbildung 6: Ausschnitt aus einem Furnierblatt des Amerik. Kirschbaums mit starken Farbabweichungen und Harzeinlagerungen (Gumenbildung, siehe Pfeile)

Gumenbildung als Reaktion auf Verletzungen des Kambialbereiches (hervorgerufen durch Winddruck, Wachstumsspannungen oder äußere Verletzungen) ist ein weiterer stark wertmindernder Farbfehler im Holzgewebe des Amerik. Kirschbaums (Rexrode und Baumgras 1984, Allen 1999). Die bei der Wundreaktion gebildeten polysacchariden Exsudate, die sich nach Oxidation mit Luftsauerstoff schwarz verfärben, bilden in den Harzgängen einen starken optischen Kontrast zum umgebenden Holzgewebe. Neben einzelnen Gumenflecken („*gum spots*“) kann die Gumenbildung auch ringförmig, entsprechend dem Jahrringverlauf ausgebildet sein („*gum rings*“). Daneben sind eingewachsene Rinde, Punktäste und Schna-

beleinhibe („*bird peck*“) als gelegentlich vorkommende Holzfehler anzutreffen. Die mittlerweile vermehrt im Bereich der Dekorfurnierherstellung auftretenden Farbabweichungen und Holzfehler haben zunehmende Reklamationen und wirtschaftliche Verluste vor allem bei Furnierherstellern und der Möbelindustrie zur Folge.

Amerik. Kirschbaum aus unterschiedlichen regionalen Wuchsgebieten unterscheidet sich hinsichtlich der Häufigkeit und Ausprägung von wertmindernden Farbabweichungen und Holzfehlern (Cassens 1992). So sind Gumenbildung (Rexrode und Baumgras 1984) und Farbabweichungen bei Stämmen aus West Virginia häufiger anzutreffen als bei Stämmen aus der Allegheny-Region Pennsylvanias. Stämmen aus North Carolina wird ein hervorragendes Wuchsbild und gleichmäßige Textur nachgesagt, beeinträchtigt allerdings durch häufige Gumenbildung (Wiedenbeck et al. 2004). Amerik. Kirschbaum aus der Allegheny-Region wird unter Holzhändlern allgemein als beste verfügbare Stammqualität angesehen.

3.1.1 Auswahl von Furnierstämmen zur Strukturaufklärung der farbgebenden Inhaltsstoffe und Untersuchung der prozessbedingten Farbänderungen

Für die Untersuchungen zur natürlichen Farbbildung im lebenden Baum, Lokalisierung von Inhaltsstoffen, Identifizierung und Strukturaufklärung der Extraktstoffe und Farbreaktionen im Holzgewebe sowie Charakterisierung allgemeiner Farbeigenschaften des Amerik. Kirschbaumholzes wurden Stammscheiben von 10 Furnierstämmen (Alter 90-140 Jahre) entnommen (Tabelle 1). Die Stämme wurden in Forsten des natürlichen Verbreitungsgebietes (Pennsylvania, USA) zu Beginn der Ernteperiode (Dezember 2004) eingeschlagen und per Container nach Deutschland transportiert. Die Probenahme erfolgte direkt nach der Ankunft auf dem Holzlagerplatz der Furnierwerk Winsen GmbH, Winsen/Luhe, Niedersachsen (Februar 2005). Von jedem der ca. 6,5 m langen Stammabschnitte wurden drei Stammscheiben von jeweils ca. 10 cm Dicke an der Stammbasis, in der Stammmitte (ca. 3 m von der Stammbasis entfernt) und am Stammende entnommen (Abbildung 7). Unmittelbar nach der Probenahme wurden die Stammscheiben luft- und lichtdicht in Folie verpackt und bei ca. -20 °C bis zur weiteren Aufarbeitung gelagert.

Für verfahrenstechnische Untersuchungen zum Einfluss der Produktionsparameter auf die Holzfarbe standen darüber hinaus zwei Furnierstämme (Einschlag Dezember 2004) aus dem Forstgebiet von Emporium (Cameron county, Pennsylvania, U.S.A.) zur Verfügung (Abbildung 8, Tabelle 1). Das Alter der Stämme betrug ca. 60 Jahre, mit einem Durchmesser von ca. 43 cm. Direkt nach der Ankunft der Stämme auf dem Holzlagerplatz der Furnierwerk Winsen GmbH (Winsen/Luhe) (März 2005) wurden Stammscheiben entnommen und für die weitere Probenaufbereitung wie oben beschrieben gelagert.



Abbildung 7: Stammscheibe von Amerikanischem Kirschbaum in Furnierqualität; Baualter ca. 100 Jahre, Durchmesser ca. 80 cm



Abbildung 8: Versuchsstämme für Praxisversuche zur Furnierherstellung auf dem Holzlagerplatz des Furnierwerks Winsen mit Datenschreibern zur Dokumentation der Lagerungsbedingungen (Luftfeuchte und -temperatur)

Von allen bislang beschriebenen Stämmen wurden während der einzelnen Produktionsschritte nochmals Stammscheiben entnommen. Dieses Material diente durch einen Vergleich zu den unbehandelten Referenzen zur Untersuchung des Einflusses der thermischen Behandlung auf die Zusammensetzung und Struktur der Holzinhaltstoffe.

Als Ausgangsmaterial für Provenienzuntersuchungen zur Holzfarbe und Elementzusammensetzung des Holzgewebes standen zusätzlich jeweils 10 Furnierstämme aus unterschiedlichen regionalen Wuchsgebieten (Bundesstaaten Pennsylvania und West Virginia) zur Verfügung (Alter 74 bis 100 Jahre, Durchmesser 55 bis 61 cm) (Tabelle 1). Die Zusammenstellung der für die Wuchsgebiete repräsentativen Stämme erfolgte durch erfahrene, an den Wuchsorten und Auktionsplätzen operierende Holzeinkäufer. Aufgrund der Aushaltung der Stämme an zentralen Auktionsplätzen der beiden Wuchsgebiete war eine genaue Bestimmung der Forststandorte nicht möglich. Die Probenahme der im Wintereinschlag 2005 ausgehaltenen Stämme wurde zu Beginn des Jahres 2006 direkt nach Ankunft der Container auf dem Holzlagerplatz der FURNIERWERK PRIGNITZ GmbH vorgenommen. Je Stammabschnitt wurde eine etwa 10 cm dicke Stammscheibe ca. 3 m von der Stammbasis entfernt entnommen und wie oben beschrieben gelagert. Bei sämtlichen beschriebenen Stämmen (des Amerik. Kirschbaums handelt es sich um Stammabschnitte in Furnierqualität, d.h. mit geradschäftigem Wuchs, astfrei und mit gleichmäßigem Jahrringaufbau.

Für die weiteren lichtmikroskopischen und UV-spektroskopische Untersuchungen, die Strukturaufklärung der Inhaltsstoffe sowie die elementanalytischen Untersuchungen wurden die entnommenen Stammscheiben systematisch in einzelne Jahrringfraktionen separiert (Abbildung 9).

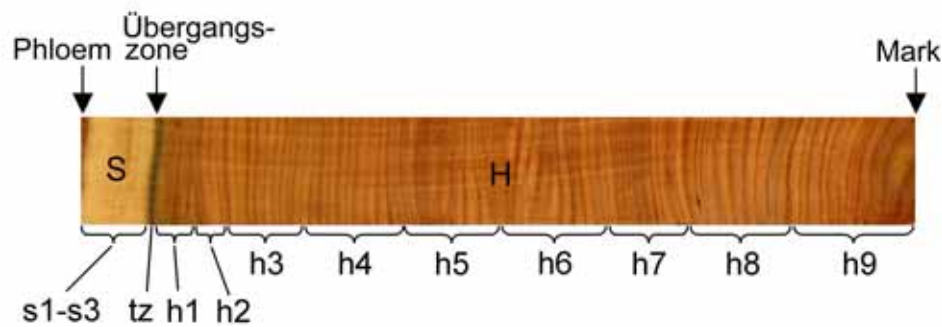


Abbildung 9: Repräsentativer Stammquerschnitt mit der Einteilung einzelner Jahrringfraktionen für die chemischen Untersuchungen. Breite der einzelnen Sektionen: h1, h2 jeweils 5 Jahrringe, h3-h9 jeweils 10 Jahrringe

Für die verfahrenstechnischen Untersuchungen im Labormaßstab zum Farbverhalten des Holzgewebes bei thermischer Behandlung wurden aus zwei Stammabschnitten mit intensiven Farbabweichungen jeweils 10 Sektionen herauspräpariert und für weitere Untersuchungen wie beschrieben luft- und lichtdicht tiefgekühlt.

Tabelle 1: Überblick über das Untersuchungsmaterial und die jeweils durchgeführten Untersuchungen

Proben	Untersuchungen
10 Furnierstämmе (Stammscheiben und Furnierblätter), Herkunft: Pennsylvania (U.S.A)	Lichtmikroskopische Untersuchungen UV-spektroskopische Untersuchungen (UMSP) Inhaltsstoffanalytik - ASE-Extraktion - RP-HPLC (UV/MS) Farbwertmessungen an Furnieroberflächen Verfahrenstechnische Untersuchungen (Labormaßstab), Modifizierung der Prozessparameter Untersuchungen zur Lichtalterung (künstliche Belichtung)
2 Versuchsstämmе (Stammscheiben, Halbblocke und Furnierblätter) Herkunft: Pennsylvania (U.S.A)	Verfahrenstechnische Untersuchungen (Praxismaßstab), Modifizierung der Prozessparameter Farbwertuntersuchungen an Furnieroberflächen Untersuchungen zur Lichtalterung (künstliche Belichtung)
20 Furnierstämmе (Stammscheiben und Furnierblätter), Herkunft: je 10 Stämme aus Pennsylvania und West Virginia (U.S.A.)	Provenienzanalysen Elementanalytik ICP-OES pH-Wert-Bestimmung Farbwertmessungen an Furnieroberflächen

3.1.2 Auswahl von Furnierblättern zur Farbwertbestimmung der Holzoberflächen

Zur Beurteilung der allgemeinen Farbeigenschaften des Amerik. Kirschbaumholzes, des Einflusses der verfahrenstechnischen Parameter auf die Holzfarbe und der Farbeigenschaften von Furnierstämmen aus unterschiedlichen Wuchsgebieten wurden spektrometrische Farbwertbestimmungen vorgenommen. Dafür wurden je drei Furnierblätter aus dem industriellen Aufarbeitungsprozess aller unter 3.1.1 beschriebenen Stammabschnitte (insgesamt 114 Furnierblätter) im Anschluss an die technische Trocknung entnommen (Holzfeuchte der Furnierblätter < 8 %). Für jeden Halblock wurden drei repräsentative Furnierblätter ausgewählt und umgehend spektrophotometrisch untersucht. Die Probenahme erfolgte noch vor dem Zuschnitt der Furnierblätter an den Scherenstraßen, so dass für die Untersuchungen die ursprünglichen Furnierblattdimensionen zur Verfügung standen.

3.2 Methoden

3.2.1 Lichtmikroskopische und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen und topochemische Charakterisierung der farbgebenden Holzinhaltsstoffe

Für den topochemischen Nachweis der farbgebenden (chromophoren) Holzinhaltsstoffe wurden lichtmikroskopische und subzelluläre mikrospektralphotometrische Untersuchungen (UMSP) durchgeführt. Untersucht wurden Proben aus verschiedenen morphologischen Gewebebereichen: inneres, mittleres und äußeres Splintholz (s1-s3, vergl. Abbildung 9), Übergangszone Splint-/Kernholz (tz), äußeres, mittleres und inneres Kernholz (h1, h4, h8); von allen Gewebebereichen wurden jeweils Proben vor bzw. nach der thermischen Behandlung (Holzkochung in der Furnierherstellung, 60 °C, 48 h) untersucht.

Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden ohne vorhergehende thermische Behandlung und Einbettung des Probenmaterials Dünnschnitte in Dicken zwischen 15 und 25 µm in den drei Hauptschnittrichtungen (Tangential-, Radial- und Querschnittebene) an einem Schlittenmikrotom (REICHERT) erstellt. Eine histochemische Einfärbung der Schnitte mit Lugolscher Lösung (Jod-Jodkalium-Reagenz) diente zum Nachweis der sich schwarzblau einfärbenden Stärkekörner.

UV-spektroskopische Flächen-Scanning-Analysen wurden zur topochemischen Detektion aromatischer Verbindungen (z.B. Lignin und farbgebende Holzinhaltsstoffe) in einzelnen Gewebebereichen und Zellwandschichten eingesetzt (Ortsauflösung 0,25 µm²). Zur Probenvorbereitung wurden ca. 1 mm x 1 mm x 5 mm große Sektionen aus den oben beschriebenen Gewebebereichen herauspräpariert und in Spurr-Epoxydharz (Spurr 1969) unter Anwendung einer Vakuumimpregnierung eingebettet. Mit einem Ultradünnschnittmikrotom (LKB Historange) wurden Semidünnschnitte (Schnittdicke 1 µm) ausgesuchter Querschnittsflächen (jeweils ca. 1 mm x 1 mm) hergestellt und auf Quarz-Objektträgern in Immersionsöl eingebettet.

Die mikrospektralphotometrischen Untersuchungen wurden an einem UMSP 80 (ZEISS) mit integrierter Flächenscanning-Einrichtung durchgeführt. Bei den Flächenscanning-Aufnahmen (Ortsauflösung $0,25 \mu\text{m}^2$) werden Ausschnitte des Gewebes bei einer definierten Wellenlänge im Bereich von 240 bis 700 nm abgescannt. So können z.B. bei Messungen im Bereich von 270 bis 280 nm Informationen über die Verteilung von Lignin und aromatischen Holz-inhaltsstoffen im Gewebe und in einzelnen Zellwandschichten gewonnen werden (z.B. Koch und Kleist 2001). Darüber hinaus ermöglichen spektroskopische Punktanalysen (Ortsauflösung $1 \mu\text{m}^2$) über den gesamten Wellenlängenbereich von 240 bis 700 nm weitere Informationen zur chemischen Charakterisierung der absorbierenden Substanzen im Holzgewebe.

3.2.2 Strukturaufklärung und Quantifizierung der farbgebenden Inhaltsstoffe

Für die Charakterisierung der Inhaltsstoffe in den Holzproben aus unterschiedlichen morphologischen Bereichen und mit unterschiedlichen Farbausprägungen wurden chemische Extraktstoffbestimmungen durchgeführt. Zur Extraktion der Holzproben wurde die beschleunigte Lösemittelextraktion ASE (*accelerated solvent extraction*, ASE 200, DIONEX) der unbehandelten Späne eingesetzt, bei der Aufschlüsse unter definierten Druck-, Temperatur- und Zeiteinstellungen mit Lösemitteln unterschiedlicher Polarität durchgeführt werden können. Zur Vorbereitung wurden die Holzproben manuell in etwa streichholzgroße Stücke aufgetrennt, gefriergetrocknet und mit einer Schneidmühle (RETSCH) in kleine Späne (Siebweite 3 mm) zerkleinert.

Je Probenraum wurden 2 g unbehandelte Späne (Normklima) in Extraktionszellen sukzessiv mit den Extraktionsmitteln Petrolether, Aceton/Wasser 9:1 und Methanol/Wasser 3:1 extrahiert (5 min, 100 bar, 60 °C). Durch dieses Vorgehen wird eine Auftrennung der Extraktstoffe je nach Löslichkeit gegenüber den eingesetzten Extraktionsmitteln erreicht.

Zur Optimierung des Extraktionsverfahrens wurde der erzielte Extraktstoffgehalt zur Beurteilung der Extraktausbeute bestimmt. Neben einer gravimetrischen Bestimmung (schonendes Verdampfen des Extraktionsmittels im Rotationsverdampfer unter Vakuum) wurde der Extraktstoffgehalt nasschemisch nach der Methode mit Folin-Ciocalteu-Reagenz (Singleton et al. 1999) und anschließender kolorimetrischer Messung der Blaufärbung bestimmt. Durch geeignete Modifikation der Temperatur und Dauer der Extraktionszyklen sollten möglichst große Extraktstoffausbeuten bei gleichzeitig schonenden Bedingungen erzielt werden, um den Einfluss der Extraktionsbedingungen (nachträgliche Oxidations- oder Kondensationsreaktionen) auf die Struktur der Extraktstoffe möglichst gering zu halten.

Die erhaltenen Aceton/Wasser- und Methanol/Wasser-Extrakte wurden anschließend mittels Hochdruckflüssigchromatographie (RP-HPLC) getrennt und photometrisch (UV) und massenspektrometrisch (MS sowie MS/MS) analysiert. Dafür wurden jeweils 5 μl der Extrakte nach Filtration durch einen Membranfilter ($0,2 \mu\text{m}$) ohne weitere Aufbereitung in die mit 30 °C temperierte analytische Fertigsäule (Luna 3 μm C18(2), 150 mm x 2,6 mm, PHENOMENEX) eingebracht. Die mobile Phase [bestehend aus A(0.02 % CH_2O_2) und B(100% CH_3CN)] wurde innerhalb des Trennvorgangs mit einem Lösungsmittelfluss von 1 ml/min wie folgt reguliert: 7,5-27 % B innerhalb 0-27 min, 27-32 % B innerhalb 27-32 min, 32-32,5 % B inner-

halb 32-42 min, 32,5-34 % B innerhalb 42-50 min, 34-38 % B innerhalb 50-56 min, 38-41 % B innerhalb 56-60 min, 41-42 % B innerhalb 60-63 min, 42-59 % B innerhalb 63-70 min, 59-100 % B innerhalb 70-80 min. Die Detektion der Verbindungen erfolgte mittels UV-Spektrometer (Photo-Diode Array Detector MD-2010, JASCO) bei 280 nm und im Gesamtspektrum (200 bis 600 nm).

Zusätzlich stand zur massenspektrometrischen Analyse ein LCQ Duo MS 1.1.2 Massenspektrometer (THERMOQUEST), gekoppelt an die Flüssigchromatographie, mit APCI-Quelle (*atmospheric-pressure chemical ionisation*, negativer Modus) zur Verfügung. Zusätzlich wurden Einzelsubstanzen, die zuvor über einen Fraktionssammler im Anschluss an die RP-HPLC entnommen wurden, direkt in den MS-Detektor eingespritzt. Massenspektren wurden im negativen Modus im Massenbereich zwischen m/z 155 und 1000 aufgenommen. An ausgewählten Substanzen wurden zusätzlich MS/MS-Untersuchungen zur weiteren Strukturaufklärung durchgeführt.

3.2.3 Bestimmung des Elementgehalts und pH-Wertes im Holzgewebe

Das zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Elementzusammensetzung entnommene Probenmaterial wurde zur Vorbereitung der Messungen mit einer Schneidklinge in ca. $1 \times 1 \times 15 \text{ mm}^3$ große Stifte aufgetrennt und vakuum-gefriergetrocknet. Zur Überführung des Probenmaterials in eine für die ICP-OES-Technik verwendbare gelöste und ionisierte Form wurde ein Mikrowellenaufschluss durchgeführt. Dabei wurden jeweils ca. 200 mg Probenmaterial in 2 ml konzentrierter Salpetersäure in einer Mikrowelle (MLS 1200) bei einer Leistung von 250 W über 30 min aufgeschlossen.

Die in der Probenlösung aufgrund des niedrigen pH-Wertes in dissoziierter Form vorliegenden Elemente wurden nach dem Abkühlen quantitativ überführt und mit deionisiertem Wasser auf etwa 10 ml verdünnt, um eine optimale Detektion zu gewährleisten.

Die Bestimmung des Elementgehalts (Makronährelemente Ca, K, Mg, P, S und Spurenelemente Mn, Na, Fe, Zn) erfolgte an einem Optima 3000 Spektrometer (PERKIN ELMER). Verschiedene Multi-Element- (Konzentrationen 0,1 ppm, 1 ppm und 10 ppm) sowie spezielle Einzel-Element-Standardlösungen für die Elemente P, S und K (Konzentrationen 5 ppm und 10 ppm) dienten zur exakten Kalibrierung des Systems für die in höheren Konzentrationen vorliegenden Makronährelemente sowie die im Bereich der Nachweisgrenze konzentrierten Spurenelemente. Für die Bestimmung des Gehaltes der Einzelelemente wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Die Bestimmung des pH-Wertes der Hölzer erfolgte durch Messung des pH-Wertes der in einer Suspension aufgeschwemmten Holzspäne nach der Methode von Sandermann und Rothkamm (1959). Dafür wurde das Probenmaterial nach vorhergehender Auftrennung in Stifte mit einer Größe von $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ gefriergetrocknet und anschließend in einer Schneidmühle (RETSCH, Siebweite 3 mm) zerkleinert. 2 g jeder Probe wurden in 20 ml deionisiertem Wasser suspendiert und nach einer Wartezeit von 2 h der pH-Wert der Suspension in Doppelbestimmung ermittelt (Glaselektrode WTW pH 330). Der so bestimmte pH-Wert wurde als der pH-Wert des Holzes angesehen.

3.2.4 Modifizierung der Prozessparameter bei der Furnierherstellung

Im Rahmen von umfassenden verfahrenstechnischen Untersuchungen im labortechnischen sowie im industriellen Maßstab sollte der Einfluss der Prozessparameter bei der Furnierherstellung auf die Entwicklung der Holzfarbe untersucht werden. Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen die Prozessparameter der Holzkochung (Temperatur und Dauer). Darüber hinaus wurden Wartezeiten im weiteren Produktionsprozess simuliert, um mögliche Einflüsse auf die Farbigekeit der Furnierblätter nach Beendigung des Bearbeitungsprozesses zu untersuchen. Die Beurteilung der Holzfarbe beinhaltete sowohl allgemeine Veränderungen der Gesamtfarbigekeit, sollte aber zusätzlich die Frage klären, ob durch entsprechende Prozessbedingungen eine mögliche Vereinheitlichung der Holzfarbe innerhalb einzelner Halbblöcke zu erzielen ist.

Für die Versuche im labortechnischen Maßstab wurden jeweils zehn Kernholzfraktionen von zwei tiefgefrorenen, aus der Stammmitte entnommenen Scheiben des unter 3.1.1 beschriebenen Materials in Stifte der Größe 5 x 5 x 50 mm³ aufgetrennt. Ohne weitere Verzögerung wurden jeweils ca. 10 g des Probenmaterials in verschließbare Glasgefäße überführt und die Gefäße mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Von jeder Fraktion wurden acht Gefäße vorbereitet und auf zwei Versuchsreihen verteilt, bei denen die Proben in den vollständig mit Wasser gefüllten und verschlossenen Reaktionsgefäßen bei 60 bzw. 70 °C einer thermischen Behandlung im Trockenschrank unterzogen wurden. Nach 0, 12, 48 und 72 h Stunden wurde jeweils eine Probe jeder Fraktion aus dem Ofen entnommen, so dass insgesamt 128 Einzelproben vorlagen. Die Holzstifte wurden sofort nach der Entnahme aus dem Trockenschrank luftdicht in Folie verpackt und bei -20 °C tiefgefroren und schonend vakuumgefriergetrocknet. Die kolorimetrische Auswertung der Farbänderungen erfolgte wie unter 3.2.5 beschrieben an feingemahlenem Holzmehl.

Für die Untersuchungen im Praxismaßstab wurden die unter 3.1.1 beschriebenen Stammabschnitte längs in Halbblöcke aufgetrennt und jeweils auf halber Länge quer getrennt, so dass insgesamt 8 Halbblöcke zur Verfügung standen. Für die Kochprozesse wurden jeweils 4 Halbblöcke (Abbildung 10) in Kochgruben mit 60 bzw. 70 °C Wassertemperatur behandelt.



Abbildungen 10 und 11: Versuchsstämmen vor der thermischen Behandlung und vor der Aufarbeitung zu Messerfurnieren

Nach der thermischen Behandlung wurden die Halblöcke im weiteren Verarbeitungsprozess der Furnierherstellung zu flachgemesserten Furnieren (Dicke 0,55 cm) verarbeitet (Abbildung 11) und im Bandrockner (Temperatur ca. 140 °C, Trocknungsdauer 2 min) auf eine Holzfeuchte unter 8 % getrocknet. Zusätzlich wurden im Produktionsablauf nach der Holzkochung Wartezeiten im Prozess simuliert, um mögliche Einflüsse auf die Farbigekeit der Furnierblätter nach Beendigung des Bearbeitungsprozesses zu untersuchen (8 h Wartezeit nach Holzkochung, bis zu 5 h Wartezeit nach Furniermessern) (Abbildung 12). Die Beurteilung der Farbigekeit erfolgte durch die unter 3.2.5 beschriebene kolorimetrische Bestimmung auf den Furnieroberflächen.

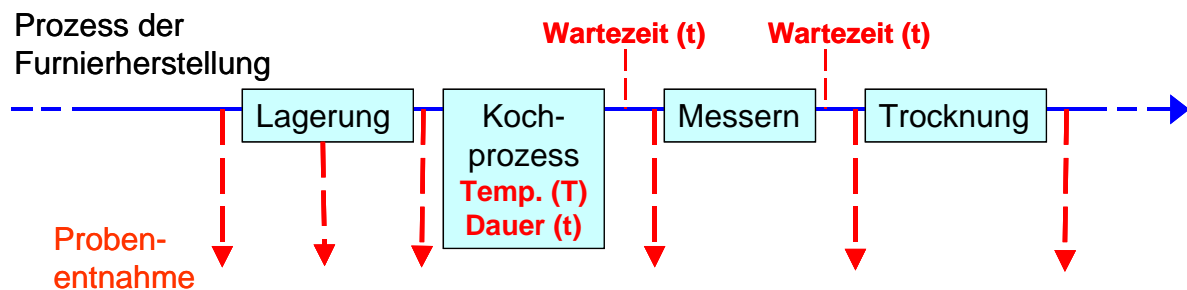


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der verfahrenstechnischen Untersuchungen im Praxismaßstab und der innerhalb der Versuchsreihen variierten Parameter des Produktionsprozesses (rot)

3.2.5 Spektrophotometrische Bestimmung der Holzfarbe und Untersuchungen zur Lichtbeständigkeit der Furnieroberflächen

Für eine objektive Charakterisierung der Holzfarbe wurde der $L^*a^*b^*$ -Farbraum der CIE (Comission Internationale de l'Éclairage) herangezogen (DIN 6174) (Abbildung 13). Nach diesem Modell wird eine Farbe durch ihre Energieverteilungskurve charakterisiert. Hierbei wird der Farbton in einem dreidimensionalen System auf der durch die a^* (rot-grün)- und b^* (gelb-blau)-Achsen aufgespannten Ebene definiert. Als dritte Achse definiert die L^* -Achse die Helligkeitsstufe (0 = schwarz bis 100 = weiß). Dabei entsprechen mathematisch gleiche Abstände in dem Koordinatensystem physiologisch gleich empfundenen Farbunterschieden. Die Erfassung der Farbinformationen der inhomogen strukturierten Holzoberfläche erfolgte mit Hilfe eines Spektralphotometer CR-200 (MINOLTA). Durch eine diffuse Beleuchtung des Messkörpers wird hier eine gleichmäßige Ausleuchtung der strukturierten Oberfläche erzielt. Die bei der Beleuchtung durch eine Xenon-Lampe gewählte Lichtart D65 entspricht der Beleuchtung durch diffuses Tageslicht.

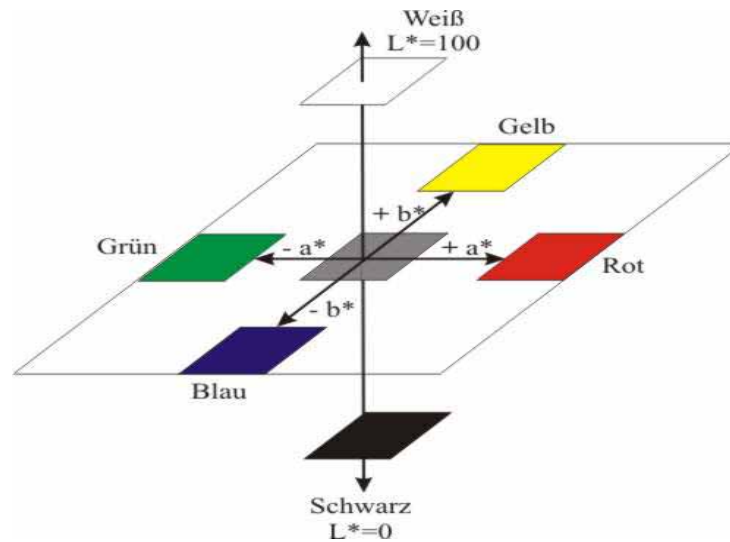


Abbildung 13: Schematische Darstellung des CIEL*a*b*-Farbraums

Jedes Furnierblatt (jeweils drei Blätter je Halblock) wurde mit 300 Messpunkten vermessen. Zur Beurteilung der Holzfarbe von gering dimensionierten Holzproben, die im Verlauf der Holzlagerung und den Versuchen zur Modifizierung von Prozessparametern entnommen wurden, musste eine Homogenisierung des Probenmaterials vorgenommen werden. Hierfür wurden die Holzproben mit einer Schneidklinge in ca. $1 \times 1 \times 15 \text{ mm}^3$ große Stifte aufgetrennt, vakuum-gefriergetrocknet und anschließend in einer Schwingmühle (HERZOG) zu feinem Holzmehl vermahlen. Das Holzmehl konnte nach Abdeckung mit Glasobjektträgern wie beschrieben kolorimetrisch vermessen werden. Je Mahlgut-Probe wurden 20 Messpunkte erfasst.

Die natürliche Lichtalterung der Holzoberflächen wurde durch eine Simulation der natürlichen Belichtung mit Hilfe von Speziallampen unter definierten Bedingungen an Furnieroberflächen untersucht (Lichtquelle: 5 OSRAM Ultra-Vitalux-Strahler, je 300 W). Die dabei gewählte maximale Belichtungsdauer von 15 h entspricht etwa 175 h direkter, ungeschützter Sonneneinstrahlung in Mitteleuropa. Jeweils 30 Messpunkte wurden auf den einzelnen Furnierblättern nach unterschiedlicher Belichtungsdauer spektralphotometrisch vermessen.

4. Ergebnisse

4.1 Zellulärer Nachweis und topochemische Charakterisierung von farbgebenden Inhaltsstoffen im Holzgewebe

Lichtmikroskopische Untersuchungen des Splintholzgewebes des Amerik. Kirschbaums zeigen eine intensive Einlagerung von Stärkekörnern in den Zellen des parenchymatischen Gewebes, die als Reservestoffe zur Bildung akzessorischer Bestandteile dienen (Abbildung 14a-c). Die Konzentration der Stärkekörner im parenchymatischen Gewebe nimmt vom äußeren Splint bis zur Übergangzone ab. Bereits im Splintbereich finden sich in vereinzelt Zellen des parenchymatischen Gewebes Agglomerate akzessorischer Bestandteile in hellbräunlicher Farbe, die sich vom umgebenden ungefärbten Fasergrundgewebe abheben (Abbildung 14a). Die Anzahl der Agglomerate in den Parenchymzellen nimmt vom äußeren Splintbereich zur Splint/Kern-Übergangzone zu.

In der Splint/Kern-Übergangzone erscheinen die Agglomerate in den Parenchymzellen intensiver gelb-braun gefärbt und liegen besonders im paratrachealen Parenchym gehäuft vor. Teilweise ist auch eine vollständige Ausfüllung des Lumens einzelner Speicherzellen mit gelb-braunen akzessorischen Bestandteilen zu beobachten. Zusätzlich werden die in den Speicherzellen synthetisierten Inhaltsstoffe im Lumen von Gefäßen deponiert; lumenseitige Ablagerungen auf den Gefäßwänden sind zu beobachten. Einzelne Gefäße erscheinen auf den Querschnitten vollständig mit akzessorischen Bestandteilen ausgefüllt (Abbildung 14d).

Im Kernbereich besitzen die Agglomerate eine kompaktere Form, nehmen eine geringere Fläche in den Lumen der Parenchymzellen ein und weisen eine dunklere (graubraune) Tönung auf. Wie in der Splint/Kern-Übergangzone sind in vielen Gefäßen akzessorische Inhaltsstoffe zu beobachten, die sich auf den Zellwänden lumenseitig ablagern, bzw. das Gefäßlumen in seltenen Fällen komplett ausfüllen (Abbildung 14e,f). Gefäßwände erscheinen aufgrund der Auflagerungen der farbigen Inhaltsstoffe in manchen Fällen braun gefärbt (Abbildung 14e). Besonders gehäuft kommen akzessorische Bestandteile im Bereich der Jahringgrenzen vor (Abbildung 14f). Farbliche Unterschiede zwischen den Wänden des Fasergrundgewebes im Kernholz im Vergleich zum Splintbereich sind nicht feststellbar.

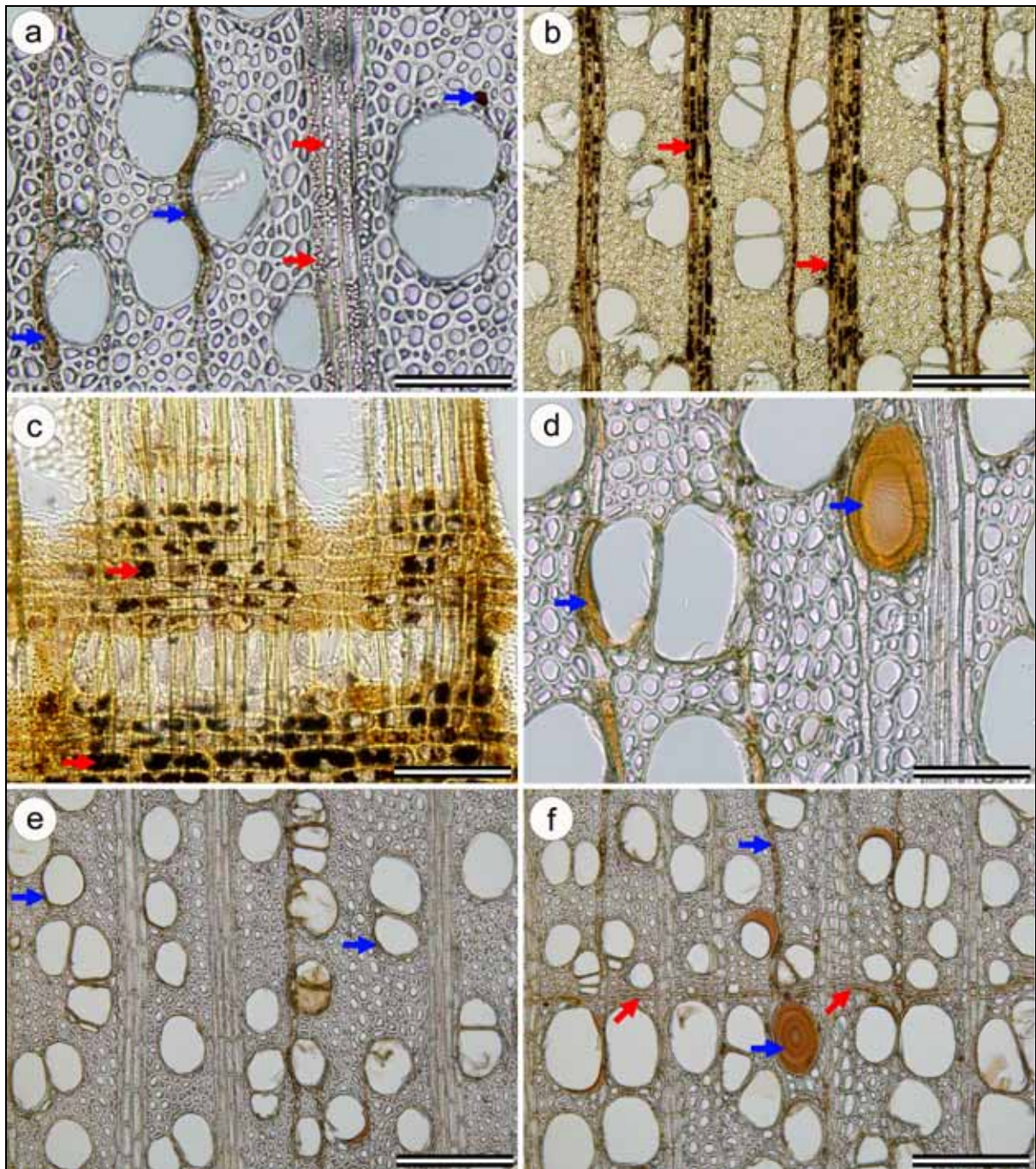


Abbildung 14a-f: Amerik. Kirschbaumgewebe. 14a-c: mittleres Splintholz (S2); 14a: ungefärbter Querschnitt mit Stärkekörnern (rote Pfeile) und phenolischen Inhaltsstoffen (blaue Pfeile) im Holzstrahl- und Axialparenchym; 14b,c: zum besseren Nachweis mit Jod-Jod-Kalium angefärbte schwarze Stärkekörner (Pfeile) im parenchymatischen Gewebe, 14a: Querschnitt, 14b: Radialschnitt; 14d: Querschnitt aus der Splint/Kern-Umwandlungszone (tz) mit ausgeprägten Einlagerungen von phenolischen Inhaltsstoffen in die Lumen einzelner Gefäße (Pfeile); 14e,f: Querschnitte aus dem mittleren Kernholz (h4) mit lumenseitigen Auflagerungen von phenolischen Inhaltsstoffen an den Gefäßwänden (14e, Pfeile) und verstärkter Einlagerung phenolischer Inhaltsstoffe (blaue Pfeile) in die Lumen von Parenchymzellen und Gefäßen im Bereich der Jahrringgrenze (rote Pfeile). Maßstab: 14a,c,d: 100µm; 14b,e,f : 200 µm

Für eine topochemische Charakterisierung der farbgebenden (aromatischen) Inhaltsstoffe wurden UV-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dabei können akzessorische phenolische Bestandteile im Holzgewebe durch Flächenscanning-Analysen detektiert und mit Hilfe von UV-Spektren differenziert werden (z.B. Koch et al. 2003, Koch et al. 2006). Flächenscanning-Aufnahmen bei 280 nm bestätigen das Vorkommen phenolischer Agglomerate in Parenchymzellen bereits im Splintholzbereich, die durch deutlich höhere Absorptionswerte bei 280 nm (bis 1,4) als die Ligninstrukturen im umgebenden Zellgewebe (0,45 in Zwickeln, 0,25 in Mittellamellen und 0,15 in Sekundärwänden) gekennzeichnet sind (Abbildung 15a,b).

Auch in Gefäßen der Splint/-Kern-Übergangzone sowie im Kernholz können die Agglomerate nachgewiesen werden (Abbildung 15c-f). In Übereinstimmung mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen nehmen sowohl Umfang als auch die Höhe der Absorptionswerte der phenolischen Verbindungen im Bereich der Splint/Kern-Übergangzone deutlich zu. In der Regel überschreiten die Absorptionswerte der phenolischen Agglomerate in diesem Gewebebereich einen Absorptionswert von 1,0. In den Lumen von Gefäßen können entweder Auflagerungen von Inhaltsstoffen an den Gefäßwänden oder großflächige Bereiche mit hohen Absorptionswerten gemessen werden (Abbildung 15c,d). Darüber hinaus ist in seltenen Fällen im Bereich von Parenchymzellen oder Gefäßen, die in hohem Maße lumenseitig mit phenolischen Inhaltsstoffen angefüllt sind, eine Einlagerung dieser Verbindungen in die Lumen von Faserzellen zu beobachten. In diesem Fall sind auch höhere Absorptionswerte in den lumennahen Bereichen der Sekundärwände der Faserzellen nachzuweisen, die für eine Inkrustierung der Inhaltsstoffe in die Faserzellwände sprechen (Abbildung 15c).

In den Bereichen des Kernholzes sind weiterhin phenolische Verbindungen in den Lumen der Parenchymzellen und Gefäße zu detektieren, mit allerdings durchschnittlich niedrigeren Absorptionswerten bei einer Wellenlänge von 280 nm (selten >1,0) als im Bereich der Splint/Kern-Übergangzone. Generelle Unterschiede in den Absorptionswerten des Zellwandgewebes der Faserzellen im Vergleich zum Splintholz können nicht festgestellt werden.

Flächenscanning-Aufnahmen im Wellenlängenbereich von blauem (440 nm), gelbem (580 nm) und rotem Licht (700 nm) (Abbildung 16b-c) in Bereichen des Kernholzes ergeben eine nachweisbare Absorption ausschließlich in Bereichen von zuvor bei einer Wellenlänge von 280 nm detektierten phenolischen Agglomeraten (Abbildung 16a). Im Gegensatz dazu weist das umgebende Zellwandgewebe keine nennenswerte Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums auf und erscheint bei den Schnittdicken von 1 µm für das menschliche Auge weitestgehend farblos (Abbildung 16a-d).

Untersuchungen an thermisch behandelten Proben (Holzkochung in der Furnierherstellung, 60 °C, 48 h) zeigen keine signifikanten Unterschiede im Absorptionsverhalten des Gewebes und der phenolischen Inhaltsstoffe. Allerdings erscheinen die phenolischen Agglomerate in den Lumen der Parenchymzellen und Gefäße insgesamt räumlich kompakter und vermehrt in direktem Kontakt zur lumenseitigen Zellwand.

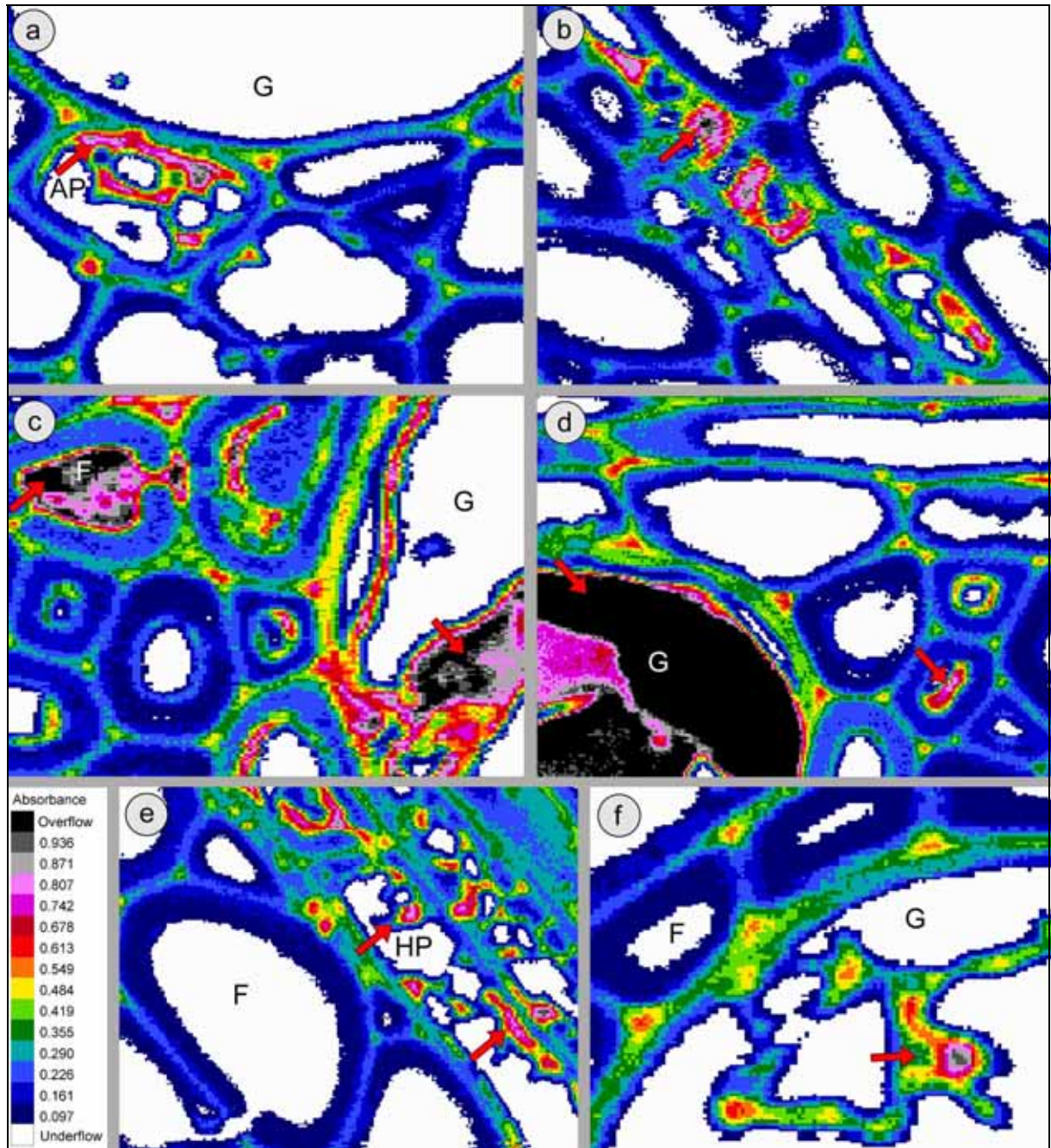


Abbildung 15a-f: UV-mikroskopische Flächenscanning-Aufnahmen von Querschnitten des unbehandelten Gewebes des Amerik. Kirschbaums (15a,b: Splintholz, s2; 15c,d: Splint/Kern-Übergangszone, tz; 15e,f: Kernholz, h2). Die Farbwerte entsprechen unterschiedlichen Absorptionen der Zellwandbereiche und phenolischen Verbindungen bei einer Wellenlänge von 280 nm. Phenolische Verbindungen sind an besonders hohen Absorptionen (> 0,7) im Lumen von Zellen des Axial- und Holzstrahlparenchyms sowie von Gefäßen in allen morphologischen Bereichen des Gewebes (Splintholz, Splint/Kern-Übergangszone, Kernholz) zu erkennen (rote Pfeile). In seltenen Fällen sind im Bereich der Splint/Kern-Übergangszone phenolische Inhaltsstoffe im Lumen von Faserzellen zu detektieren (15c,d, weiße Pfeile). G: Gefäß, AP: Axialparenchym, HP: Holzstrahlparenchym, F: Faser. Scannbereiche (a) 43,00 x 54,00 μm^2 (b) 44,25 x 55,75 μm^2 (c) 39,00 x 44,50 μm^2 (d) 43,75 x 59,00 μm^2 (e) 42,25 x 55,00 μm^2 (f) 27,50 x 36,75 μm^2 , alle mit einer Ortsauflösung von 0,25 x 0,25 μm^2

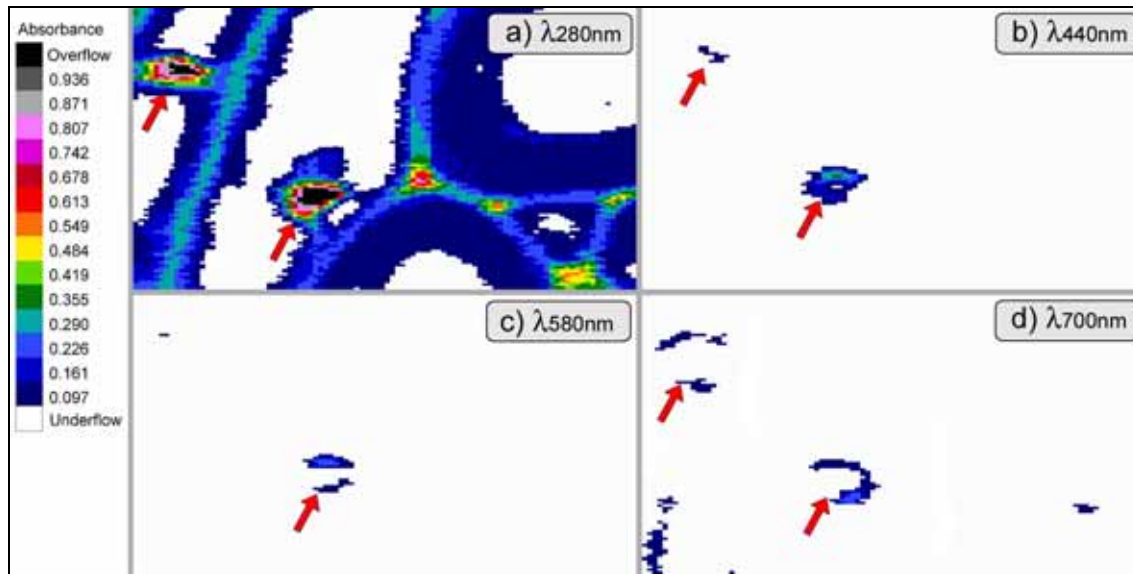


Abbildung 16: UV-mikroskopische Flächenscanning-Aufnahmen von Querschnitten des unbehandelten Gewebes des Amerik. Kirschaums (Kernholz, h2). Die Farbwerte entsprechen unterschiedlichen Absorptionswerten der Zellwandbereiche und phenolischen Verbindungen (Pfeile) eines Gewebebereiches bei den Wellenlängen 280 nm (16a), 440 nm (16b), 580 nm (16c) und 700 nm (16d). Scannbereich 25,25 x 29,75 μm^2 , mit einer Ortsauflösung von 0,25 x 0,25 μm^2

UV-Punktspektren im Wellenlängenbereich von 240-700 nm des Faser-Grundgewebes ergeben für S2-Wände von Fasern mit einem Absorptionsmaximum bei 278 nm ein charakteristisches Spektrum von Laubholz-Lignin (Abbildung 17). Im Bereich der Mittellamellen und der Zellzwickel zeigt sich ein identischer Verlauf des Absorptionsspektrums mit allerdings höheren Absorptionswerten. Nach der Umwandlung des Gewebes zu Kernholz sowie nach thermischer Behandlung können keine signifikanten Veränderungen der Absorptionswerte im Zellwandgewebe der Fasern detektiert werden.

Die Absorptionsspektren der phenolischen Agglomerate in den Parenchymzellen des Splintholzes weisen einen vergleichsweise einheitlichen Absorptionsverlauf auf. Neben einem Maximum im Bereich von 276 bis 280 nm kann eine Schulter im Absorptionsverlauf bei etwa 390 nm detektiert werden, die auf chromophore Systeme (z.B. konjugierte π -Elektronensysteme) zurückgeführt werden kann (Koch et al. 2003, Koch 2004). Im Kernholz weisen die phenolischen Agglomerate bei einem Maximum im Bereich von 270 bis 290 nm einen deutlich vergrößerten Absorptionsbereich z.T. über den gesamten Messbereich von 240 bis 700 nm auf und bilden somit für das menschliche Auge sichtbare Farbstoffe. Zudem sind die Spektren der Kerninhaltsstoffe durch eine deutlich größere Vielfalt an Absorptionsverläufen geprägt als Inhaltsstoffe im Gewebe des Splintholzes. Weitere Veränderungen in der Charakteristik der Absorptionsspektren der phenolischen Inhaltsstoffe treten in Zusammenhang mit der thermischen Behandlung des Holzes auf. Nach einer thermischen Behandlung (60 °C, 48 h, im Wasserbad) können zusätzliche Absorptionsmaxima z.B. im Bereich von 600 und 680 nm festgestellt werden, die auf temperaturinduzierte Veränderungen der chemischen Struktur der Inhaltsstoffe zurückzuführen sind und eine Farbänderung des Holzgewebes hervorrufen.

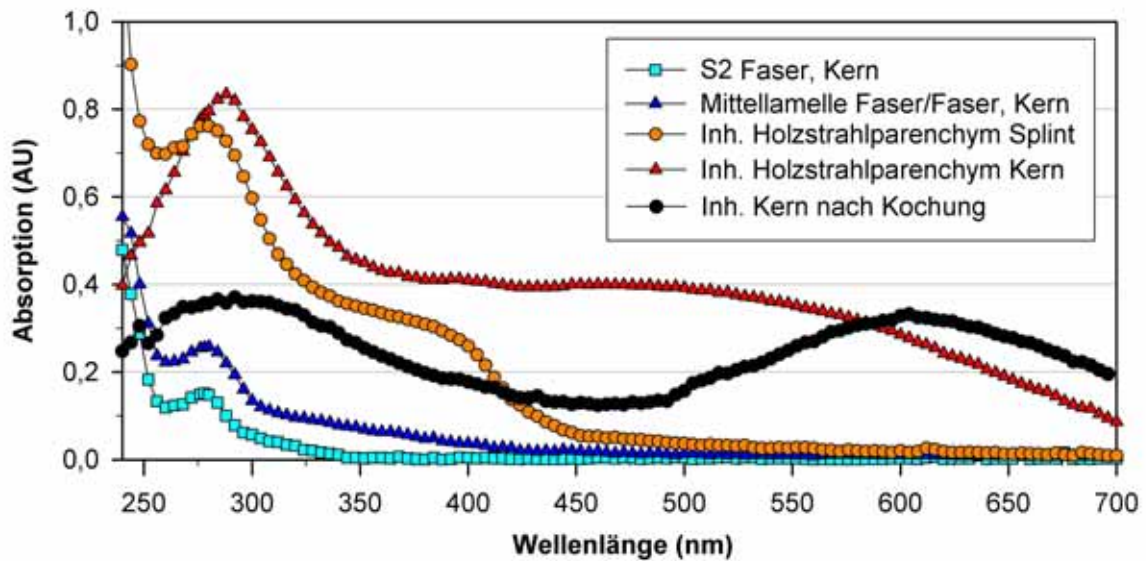


Abbildung 17: Repräsentative UV/Vis-Absorptionsspektren phenolischer Inhaltsstoffe (Inh.) und Zellwandgewebe im Amerik. Kirschbaum

4.2 Chemische Identifizierung, Strukturaufklärung und Quantifizierung der farbgebenden Inhaltsstoffe

Zur Untersuchung der farbgebenden (chromophoren) Holzinhaltsstoffe wurden diese mit Hilfe von Lösungsmitteln aus dem Holzgewebe extrahiert. Hierfür wurde eine beschleunigte Lösungsmittelsextraktion [Accelerated Solvent Extraktion (ASE)] mit sukzessivem Extraktionsablauf [1. Aceton/Wasser (9:1) und 2. Methanol/Wasser (3:1)] eingesetzt. Voruntersuchungen hatten ergeben, dass sich mit dieser Verfahrensweise hohe Extraktstoffausbeuten bei vergleichsweise milden Extraktionsbedingungen erzielen lassen. Vor allem die kurze Zeitspanne der Temperatureinwirkung auf das Extraktionsgut (insgesamt 10 min) bei relativ geringen Temperaturen (60 °C) ermöglicht eine Extraktion der zu untersuchenden Inhaltsstoffe unter möglichst schonenden Bedingungen zur Erhaltung der chemischen Struktur. Eine versuchsweise vorgeschaltete Petrolether-Extraktion ergab farblose Extrakte mit nur sehr geringen Inhaltsstoffkonzentrationen (0,05 %, bezogen auf das Darrgewicht) und wurde deshalb für die weiteren Untersuchungen nicht berücksichtigt. Deutlich höhere Extraktausbeuten wurden bei der Aceton/Wasser- bzw. Methanol/Wasser-Extraktion erzielt. Dabei zeigt die quantitative Bestimmung des Extraktstoffgehaltes mittels gravimetrischem Verfahren (in Übereinstimmung mit der Bestimmung des Gesamt-Phenolgehalts mittels Folin-Test) eine deutliche Zunahme des Extraktstoffgehaltes vom äußeren Splintholz in Richtung der Splint/Kern-Übergangszone (s1: 6,4 %; s3: 9,1 %, bezogen auf das Darrgewicht) (Abbildung 18). Der höchste Extraktstoffgehalt kann in den Bereichen des äußersten Kernholzes (h1) mit insgesamt 13,1 % gemessen werden. Geringere Werte ergeben sich für das mittlere (h4: 7,7 %) und innere Kernholz (h8: 4,2 %).

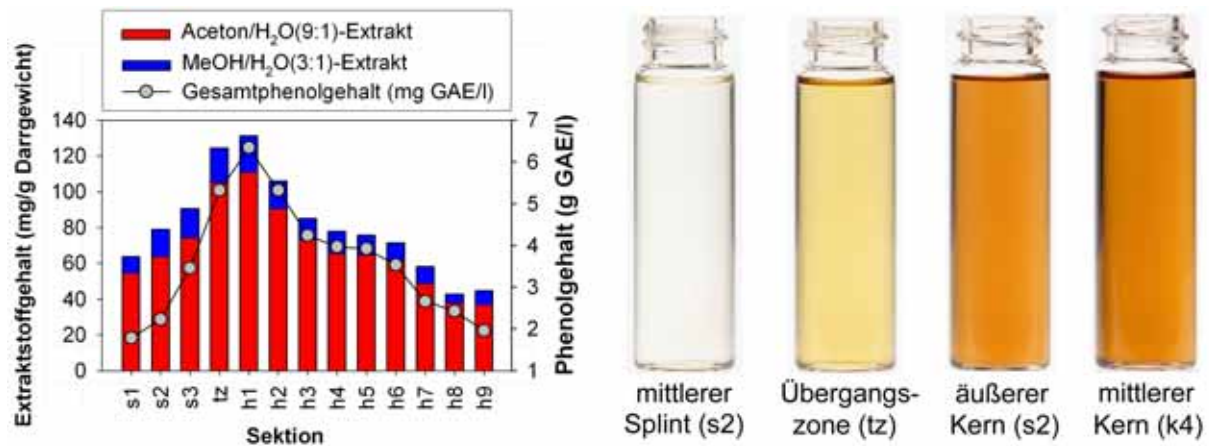


Abbildung 18: Verteilung von Extraktstoffgehalt und Gesamtphenolgehalt der Aceton/H₂O (Fotografie rechts) und Methanol/H₂O-Extrakte über den Stammquerschnitt in radialer Richtung

Trotz der vergleichsweise hohen Extraktausbeute bestätigen Farbwertmessungen des Extraktionsgutes vor und nach der Extraktion den Verbleib eines Teiles der Farbstoffe im Kernholz, da extrahiertes Kernholz weiterhin eine deutlich höhere Farbigkeit als unextrahiertes Splintholz aufweist (Kernholz_{unextrahiert}: $a^*=4,5$; Kernholz_{extrahiert}: $a^*=3,9$; Splintholz_{unextrahiert}: $a^*=0,5$). Eine wesentliche Verbesserung der Extraktion der Farbstoffe kann auch nicht mit einer Intensivierung der Extraktionsbedingungen ($T=120\text{ °C}$, $t=20\text{ min}$) erzielt werden, was auf die Einlagerung schwer löslicher, hochmolekularer Inhaltsstoffe im Kernholz hinweist.

Für die chemische Identifizierung und Strukturaufklärung der farbgebenden Holzinhaltstoffe wurden die Bestandteile der Extrakte chromatographisch getrennt und qualitativ und semi-quantitativ über eine UV- und massenspektrometrische Detektion ausgewertet. Insgesamt konnten etwa 50 einzelne Substanzen in den Aceton/Wasser- und Methanol/Wasser-Extrakten des Splint- und Kernholzes identifiziert werden. Über einen Vergleich der aufgenommenen UV-Spektren, Massenzahlen und Retentionszeiten konnten die mengenmäßig wichtigsten Splint- und Kernholzsubstanzen identifiziert werden. In Übereinstimmung mit der Literatur (Pew 1948, Omar et al. 2000) sind die Substanzen (+)-Catechin, Aromadendrin, Eriodictyol, Naringenin und 4-methoxynaringenin in den Extrakten nachweisbar und darüber hinaus können die bislang in der Literatur – *in Zusammenhang mit Holz des Amerik. Kirschaums* – noch nicht beschriebenen Substanzen Prunin in Splintholz- und Taxifolin in Kernholzextrakten detektiert werden (Abbildung 19).

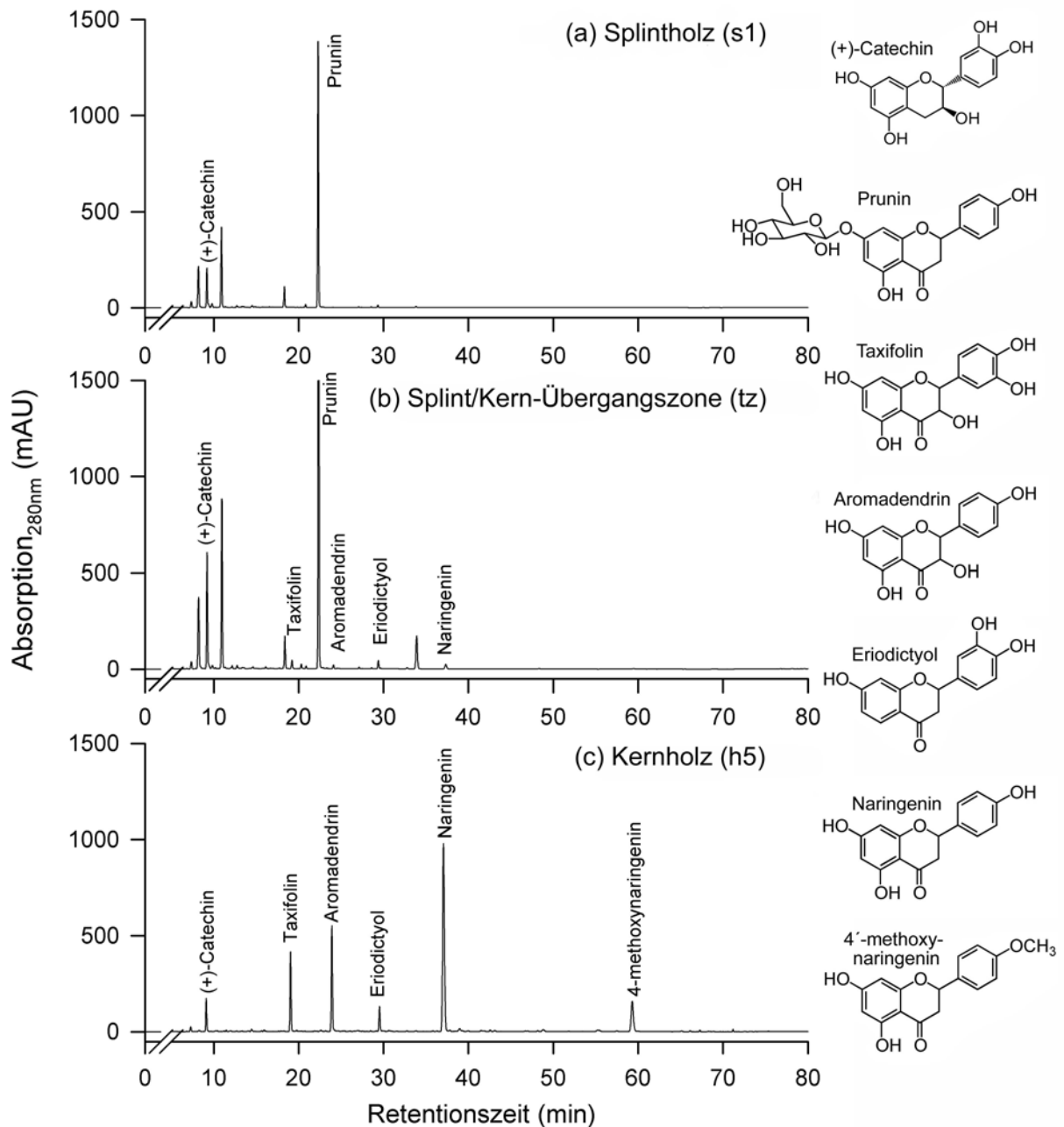


Abbildung 19: HPLC-Chromatogramm bei 280 nm der Aceton/H₂O-Extrakte einzelner Fraktionen aus dem Stammquerschnitt mit Strukturformeln der identifizierten Verbindungen

Alle identifizierten Substanzen besitzen eine flavonoide Grundstruktur und sind in der Literatur als Bestandteile der Flavonoid-Biosynthese beschrieben. Das Glycosid Prunin ist als Vorstufe des Naringenins vor allem im Splintholz und im Bereich der Splint-Kern-Übergangszone in höheren Konzentrationen zu messen (Abbildung 20). Das (+)-Catechin kann in den Extrakten aller Segmente des Stammquerschnittes detektiert werden. Alle übrigen identifizierten Substanzen lassen sich ausschließlich in den Kernholzextrakten nachweisen. Sie werden erst bei der Umwandlung von Splint- in Kernholz im Bereich der Übergangszone gebildet. Alle identifizierten Substanzen besitzen keine ausgeprägte Absorption im Bereich oberhalb von 400 nm. Lediglich zwei nicht identifizierte und in nur geringer Konzentration vorkommende Flavonoide (Retentionszeiten 30,9 und 39,7 min) besitzen eine

geringe Absorption im Bereich von 400 bis 450 nm und tragen damit zur Rotfärbung der Extrakte bei.

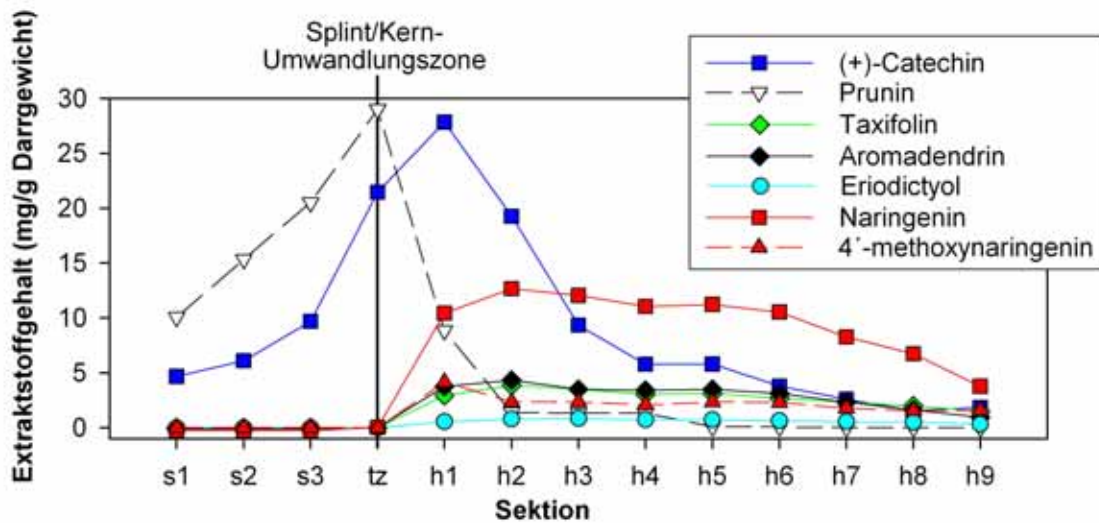


Abbildung 20: Verteilung der mittels HPLC-UV bestimmten Extraktstoffgehalte über den Stammquerschnitt in radialer Richtung

In den Extrakten aus besonders intensiv farbigen Bereich des Kernholzes können keine zusätzlichen Inhaltsstoffe detektiert werden. Auffällig ist in den Extrakten dieser Kernholzbe- reiche jedoch die hohe Konzentration des (+)-Catechins. Im Gegensatz zu Bereichen mit der üblichen hell-braunen Kernholzfarbe können hier um das dreifache erhöhte Konzentrationen gemessen werden. Im Vergleich zu besonders hell ausgeprägten Kernholzbereichen ist die Konzentration sogar um das 20-fache erhöht (Abbildung 21). Die anderen isolierten Kernin- haltstoffe weisen hingegen keine signifikanten Konzentrationsschwankungen in den farblich verschiedenen Kernholzbereichen auf. (+)-Catechin, selbst ein farbloses Flavonoid- Monomer, ist ein häufig vorkommender Baustein der dimeren bis polymeren Proanthocyani- dine („kondensierten Gerbstoffe“), die in vielen Holzarten die Farbigkeit des Kernholzes prägen, aber nur bedingt extrahiert werden können.

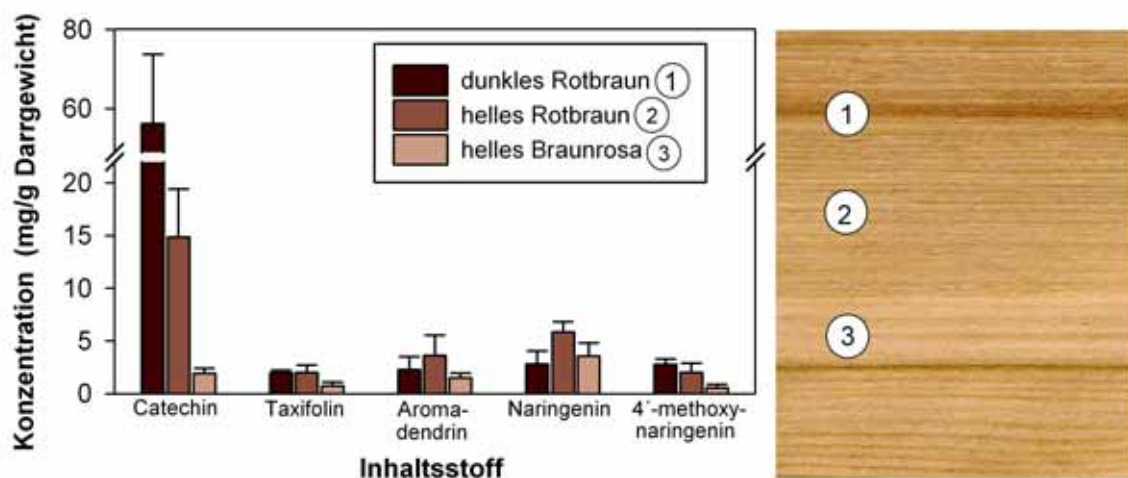


Abbildung 21: Konzentrationsunterschiede phenolischer Inhaltsstoffe in farblich unterschiedlichen Kernholzbereichen

Die thermische Behandlung von Kirschbaumholz im Prozess der Furnierherstellung führt zu einer Farbintensivierung und Helligkeitsabnahme im Holzgewebe. Extraktstoffanalysen von thermisch behandeltem Kernholz ergeben eine Konzentrationsabnahme der in den Extrakten mengenmäßig dominierenden flavonoiden Monomere (Abbildung 22, Peaks 1-7). Im Gegensatz dazu lässt sich bei den in den Extrakten enthaltenen flavonoiden Dimeren (Abbildung 22, Peaks 8-12) eine Konzentrationszunahme mit zunehmender Dauer der Hitzbehandlung feststellen. Offensichtlich dimerisieren die monomeren Flavonoide während der thermischen Behandlung des Holzgewebes, was sich auch durch höhere Intensitäten in MS-Spektren von Extrakten von thermisch behandeltem Kernholz im Bereich der flavonoiden Dimere (m/z 569-620) belegen lässt (Abbildung 23).

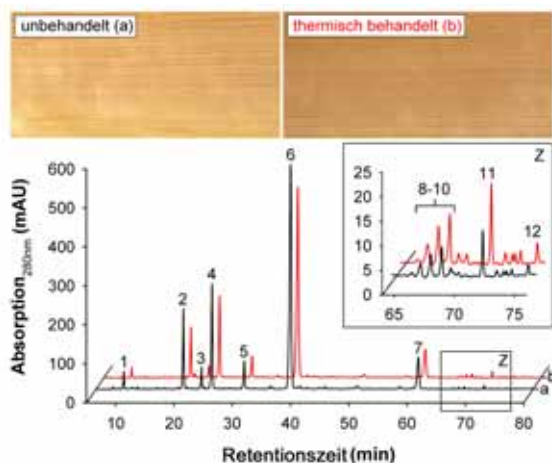


Abbildung 22: HPLC-Chromatogramm der Aceton/H₂O-Extrakte bei 280 nm des mittleren Kernholzes (h4) vor (a) und nach (b) der thermischen Behandlung (65 °C, 48 h). 1, (+)-catechin; 2, Taxifolin; 3, Prunin; 4, Aromadendrin; 5, Eriodictyol; 6, Naringenin; 7, 4-methoxynaringenin, 8-12, unidentifizierte flavonoide Dimere mit einem Molekulargewicht zwischen m/z 569 und 585 (MS/MS-APCI, negativer Modus)

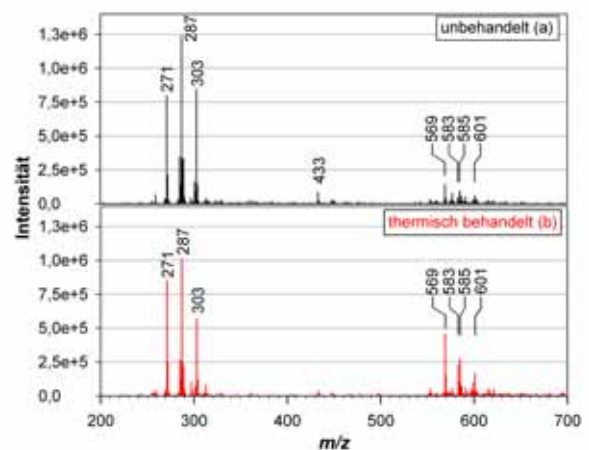


Abbildung 23: MS-APCI-Spektren (negativer Modus) von Aceton/H₂O-Extrakten von unbehandeltem (a) und thermisch behandeltem (b) Kernholz. In behandeltem Kernholz (b) sind geringere Konzentrationen flavonoider Monomere (m/z 280-320) aber höhere Konzentrationen flavonoider Dimere (m/z 560-620) nachweisbar.

4.3 Untersuchungen zum Elementgehalt, pH-Wert und zu Farbeigenschaften des Holzgewebes

Der Gehalt wichtiger Makro- und Mikronährelemente im Holzgewebe besitzt aufgrund der Bedeutung einzelner Elemente für die Holzbildung und die Inhaltsstoffbiosynthese (z.B. als Enzym-Co-Faktoren) eine wichtige Bedeutung auch für die Entstehung der Holzfarbe. In Abbildung 24 ist die Verteilung der Nähr- und Spurenelemente über den Stammquerschnitt von Kirschbaum-Stämmen aus zwei regionalen Wuchsgebieten (West Virginia und Pennsylvania, U.S.A.) dargestellt. Die Elementverteilung folgt einem radialen Verteilungsmuster. Als Folge der Element-Relokation in Zusammenhang mit der Kernholzbildung nimmt der Gesamt-Makroelementgehalt an der Splint/Kern-Übergangszone von etwa 1700 ppm (Splintholz) auf ca. 700 ppm (Kernholz) ab. Besonders für die Elemente K, Mg und P ist eine Element-Relokation deutlich nachweisbar. Die Ca-Konzentration nimmt von etwa 450 ppm im Splintholz auf etwa 300 ppm im Kernholz ab (Abbildung 25). Die Konzentration der Mikronährelemente nimmt vom Splint- zum Kernholz von etwa 100 ppm auf 50 ppm ab, was im

Wesentlichen auf die Element-Relokation von Mn zurückzuführen ist. Die Gehalte an Fe, Zn und AL variieren ohne spezifische Muster, wie bereits von Jäckle (2000) für Eiche und Koch (2004) für Rotbuche und Amerik. Kirschbaum beschrieben.

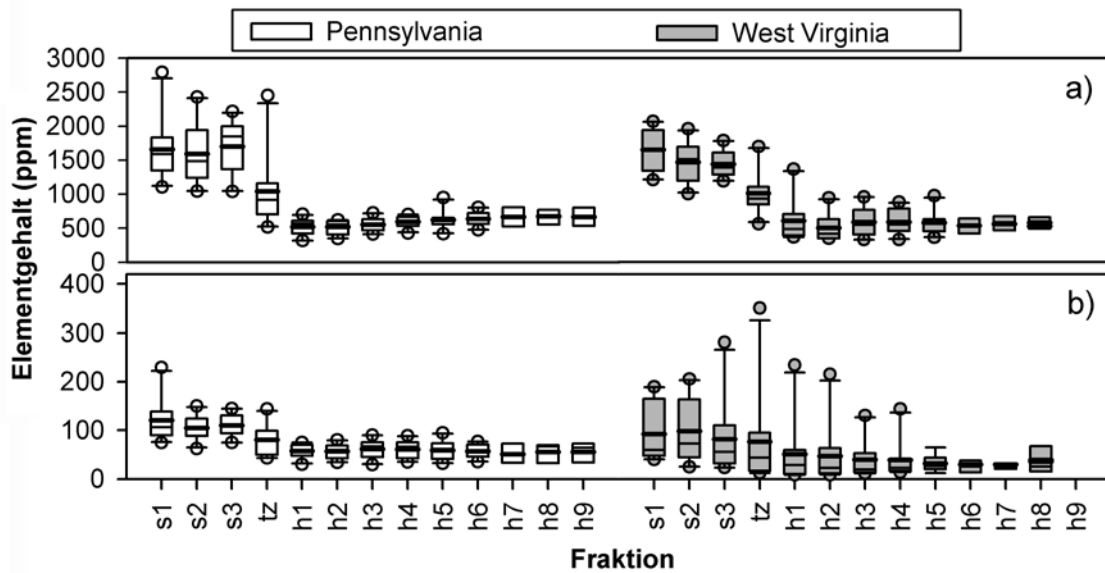


Abbildung 24: Verteilung der Makro-(Ca, K, Mg, P; 24a) und Mikroelementkonzentration (Fe, Mn, Na, Zn, Al; 24b) im Holzgewebe des Amerik. Kirschbaums aus unterschiedlichen regionalen Wuchsgebieten

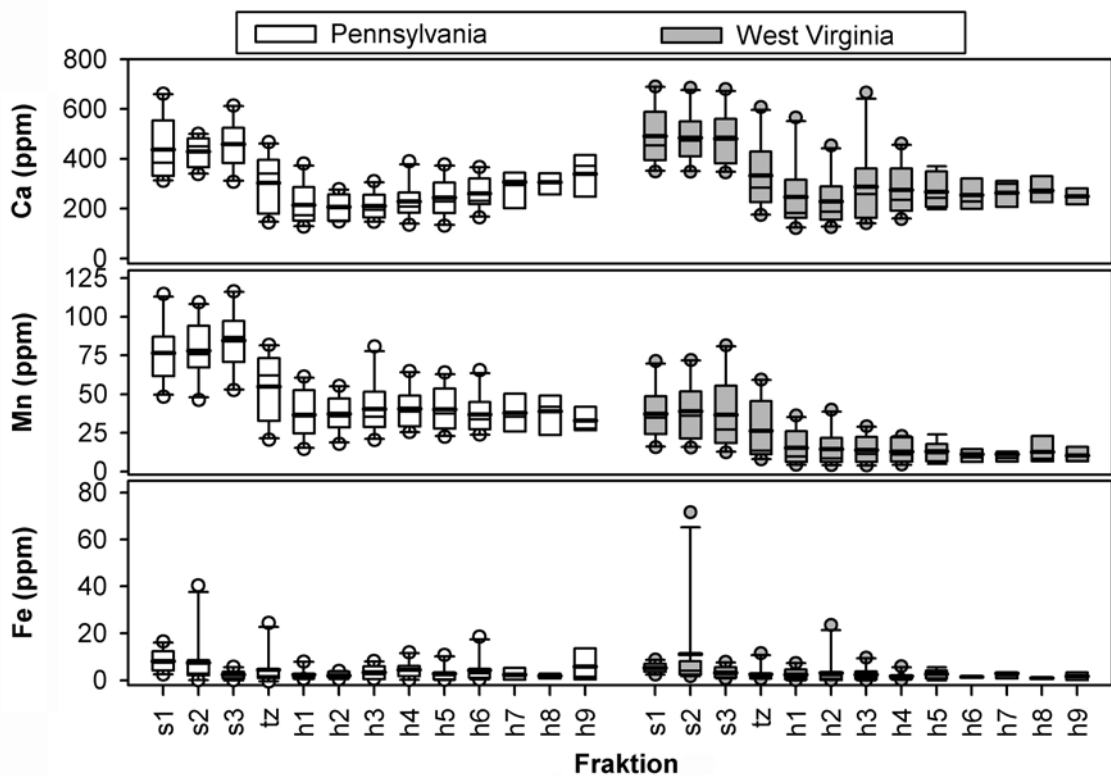


Abbildung 25: Verteilung der Konzentration an Ca, Mn und Fe im Holzgewebe des Amerik. Kirschbaums aus unterschiedlichen regionalen Wuchsgebieten

Im Vergleich der beiden Wuchsgebiete weisen die Stämme aus West Virginia deutlich größere Variationen des Gehaltes an Mikro- und Makronährelementen im Kernholz auf. In Zusammenhang mit der Biosynthese von Farbstoffen ist vor allem der Elementgehalt in der Splint/Kern-Übergangszone von Bedeutung. In diesem Bereich (Fraktionen s3, tz, h1) können in Proben des Wuchsgebietes West Virginia deutlich größere Variationen des Mikroelementgehaltes gemessen werden. Dies ist von besonderer Bedeutung, da schon geringe Schwankungen in der Konzentration bestimmter Elemente die Kernholzbildung und Biosynthese von Sekundärstoffen beeinflussen können (Hillis 1987), die beim Amerik. Kirschbaum maßgeblichen Anteil an der Holzfarbe besitzen.

Messungen des pH-Wertes am gleichen Probenmaterial zeigen ein deutliches Absinken des pH-Wertes an der Splint/Kern-Übergangszone von ca. pH 5,1 (Splintholz) auf pH 4,0 (Kernholz) (Abbildung 26), bedingt durch die Bildung phenolischer Kerninhaltsstoffe. Dabei kann das Absinken des pH-Wertes durch die Bildung phenolischer Carboxylgruppen (z.B. bei Gallussäure) oder durch die Bildung von Hydroxylgruppen am aromatischen Ring (z.B. bei Flavanon-3-olen) hervorgerufen werden (Krilov und Grev 1986). Auch beim pH-Wert weisen Proben aus dem Wuchsgebiet West Virginia höhere Schwankungen auf, die auf eine inhomogenere Biosynthese der Kerninhaltsstoffe hindeuten.

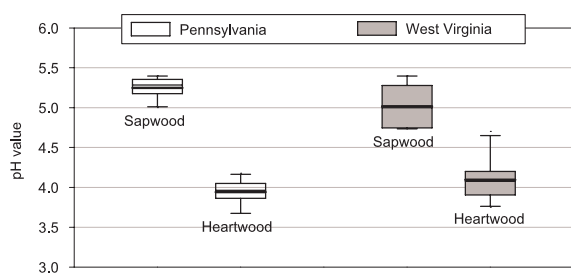


Abbildung 26: pH-Werte im Splint- und Kernholz des Amerik. Kirschbaums aus unterschiedlichen regionalen Wuchsgebieten

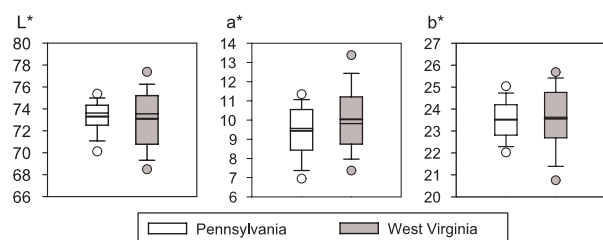


Abbildung 27: Farbwerte (L^* , a^* und b^*) im Kernholz des Amerik. Kirschbaums (Furnierblätter) aus unterschiedlichen regionalen Wuchsgebieten.

Bei der objektiven Charakterisierung der Farbeigenschaften der Kirschbaumfurniere durch spektrophotometrische Oberflächenmessungen nach dem CIEL*a*b*-System ergeben sich Mittelwerte von $L^*=73$, $a^*=9,8$ und $b^*=23,5$ bei technisch getrockneten Furnierblättern. Allerdings bestehen zwischen Furnieren aus verschiedenen Stämmen eines Wuchsgebietes durchaus größere Variationen der Farbwerte, die die von den Furnierherstellern und den weiterverarbeitenden Industrien bemängelte Farbheterogenität innerhalb einzelner Handelspartien erkennbar machen (Abbildung 27). Abweichungen bei den Farbwerten von mehr als einem Punkt sind für das menschliche Auge wahrnehmbar. Die Furnierblätter der Stämme aus dem Wuchsgebiet West Virginia weisen sowohl größere Unterschiede im Vergleich der Mittelwerte der Parameter L^* , a^* und b^* , als auch höhere Abweichungen der Farbwerte innerhalb einzelner Stämme auf. Damit lässt sich eine standortbedingte höhere Farbheterogenität dieser Furnierblätter nachweisen.

4.4 Farbverhalten des Amerik. Kirschbaums während der thermischen Behandlung und der künstlichen Lichtalterung

Für die Untersuchungen zur Farbentwicklung während der thermischen Behandlung bei der industriellen Furnierherstellung wurden Stammabschnitte und Furnierproben direkt aus unterschiedlichen Produktionsprozessen entnommen, bei denen die Produktionsparameter Temperatur und Dauer in den Kochprozessen, sowie anschließende Wartezeiten in den Produktionsprozessen variiert wurden.

Mit zunehmender Kochdauer kommt es zu einer Intensivierung der Farbigkeit und einer Helligkeitsabnahme auf den Furnieroberflächen. Dieser Zusammenhang konnte durch spektralphotometrische Farbwertuntersuchungen nach dem CIE-L*a*b*-Farbraum an Furnieroberflächen belegt werden (Abbildungen 28, 29). Die Intensivierung der Holzfarbe drückt sich durch eine Erhöhung des Rotanteils (a^* -Wert) aus, die Abnahme der Helligkeit kann über die Abnahme des L^* -Wertes verfolgt werden. Der Gelbanteil der Holzfarbe (b^* -Wert) verändert sich hingegen nicht signifikant. Eine Erhöhung der Kochtemperatur (70 °C) beschleunigt die beschriebene Farbänderung.

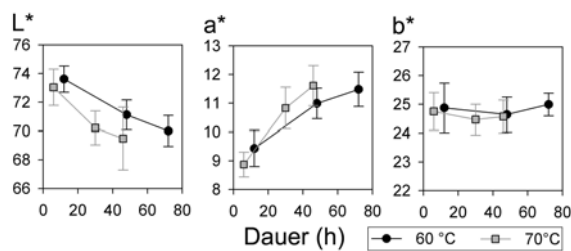


Abbildung 28: Entwicklung der Farbwerte [L^* (Helligkeit), $a^*>0$ (Rotanteil) und $b^*>0$ (Gelbanteil)] von Furnieroberflächen mit zunehmender Kochdauer

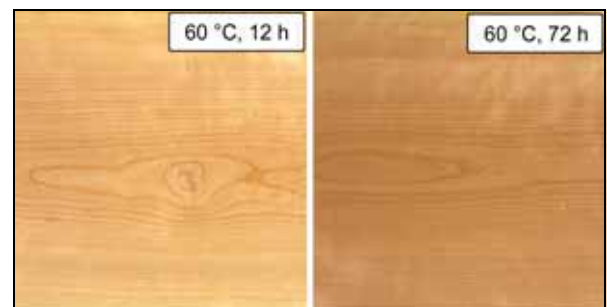


Abbildung 29: Furnieroberflächen aus Kochprozessen mit unterschiedlicher Kochdauer

Die beobachtete Farbentwicklung ist auf chemische Reaktionen der natürlich im Holzgewebe vorkommenden flavonoiden Inhaltsstoffe zurückzuführen, die in dem für die Holzkochung von Amerik. Kirschbaum üblichen Temperaturbereich von $60\text{--}70\text{ °C}$ Kondensations- und Polymerisationsreaktionen durchlaufen können. Der Einfluss von farbrelevanten Veränderungen an der Seitenkettenstruktur der Ligninmoleküle (Entstehung optisch aktiver konjugierter Doppelbindungen z.B. in der C3-Seitenkette) scheidet als Ursache für die Farbintensivierung aus, da diese erst in einem Temperaturbereich von mehr als 80 °C zu erwarten sind.

Die simulierten Wartezeiten im Produktionsprozess (max. 13 h) zwischen der Holzkochung und der technischen Trocknung, bei der das erhitzte und feuchte Holzgewebe in Kontakt zur Raumluft steht, besitzen beim Amerik. Kirschbaum keinen erkennbaren Einfluss auf die Holzfarbe: Farbverändernde Oxidationsreaktionen mit Luftsauerstoff (wie z.B. bei Nussbaum, *Juglans* spp.) konnten in diesem Zeitraum nicht beobachtet werden (Abbildung 30). Lange Wartezeiten zwischen der Holzkochung und der Furniererzeugung führen aber zu den erwarteten Qualitätsabnahmen der Oberflächenbeschaffenheit der Furnierblätter (raue Oberfläche, ungleichmäßige Dicke). Dieser Effekt ist auf die Temperaturabgabe des Holzgewebes und die nicht mehr ausreichende Plastifizierung des Holzgewebes zurückzuführen. Dadurch

kommt es zu einer Verschlechterung der Bearbeitungseigenschaften des Holzgewebes, hervorgerufen durch die Abnahme des E-Moduls, der Biegefestigkeit und der Bruchdehnung des Holzgewebes.

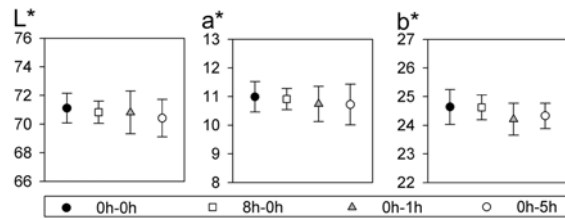


Abbildung 30: Farbwerte (L^* , a^* und b^*) von Furnieroberflächen nach Simulation von Wartezeiten im Produktionsprozess [Wartezeit nach Holzkochezeit (h)-Wartezeit nach Furniermessern (h)]

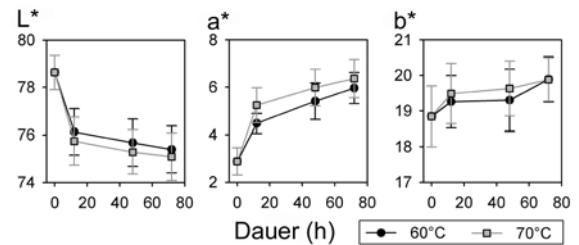


Abbildung 31: Entwicklung der Farbwerte (L^* , a^* und b^*) von farblich unterschiedlichen Sektionen eines Stammabschnitts bei thermischer Behandlung mit zunehmender Prozessdauer

Bei einer thermischen Behandlung im Labormaßstab an farblich unterschiedlichen Kernholzbereichen wurde der Einfluss der Prozessparameter Temperatur (60 bzw. 70 °C) und Dauer (12-72 h) bei der Hitzebehandlung auf die Farbhomogenität untersucht. Eine Auswertung der Farbwerte bestätigt den allgemeinen Trend der Farbänderung im Verlauf der thermischen Behandlung [Abnahme der Helligkeit (L^*), Zunahme des Rotanteils ($a^* > 0$), Intensivierung der Farbveränderungen bei 70 °C Prozesstemperatur]. Allerdings zeigen statistische Auswertungen, dass die Farbhomogenität des Holzgewebes durch eine Modifizierung der Prozessparameter bei der thermischen Behandlung nicht signifikant verbessert werden kann (gleichbleibend hohe Standardabweichungen der Farbparameter, Abbildung 31). Dies bedeutet, dass Farbabweichungen innerhalb einzelner Stämme des Amerik. Kirschbaums im Zuge der Holzkochezeit zur Vorbereitung der Furnierherstellung nicht angeglichen werden können.

Bei der künstlichen Belichtung zeigt die Holzoberfläche des Amerik. Kirschbaums bei zunehmender Belichtungsdauer eine rasche Helligkeitsabnahme (L^* -Wert) (Abbildung 32). Die Farbintensität nimmt nach einem Absinken bei kurzen Belichtungszeiten im weiteren Verlauf der Lichteinwirkung zu (Erhöhung der a^* - und b^* -Werte). Bei längerer Belichtungsdauer wird somit eine Farbveränderung ähnlichen Charakters hervorgerufen wie bei der Holzkochezeit, allerdings mit einer stärkeren Abnahme der Helligkeitswerte und einer signifikanten Zunahme des Gelbanteils (b^* -Wert). Die Ergebnisse zeigen ein holzartenspezifisches Farbverhalten bei Lichtalterung (Tolvaj and Faix 1995, Ayadi et al. 2003), allerdings mit einer ungewöhnlich raschen Farbveränderung. Dies belegt die hohe Reaktivität der flavonoiden Inhaltsstoffe im Kernholz des Amerik. Kirschbaums und deren Neigung zur Photo-Oxidation unter Einfluss von Licht im UV- und sichtbaren Bereich.

Erstaunlicherweise werden die bei der Holzkochezeit mit unterschiedlichen Einstellungen der Prozessparameter erzeugten Farbunterschiede während der Lichtalterung nicht angeglichen: Die Helligkeiten der Blätter aus „intensiv“ geführten Kochprozessen (70 °C, 46 h) nehmen bei zunehmender Belichtungsdauer stärker ab als die Helligkeitswerte von Furnierblättern aus „schonender“ geführten Kochprozessen (60 °C, 12 h und 48 h) (Abbildung 33). Diese Ergeb-

nisse unterstreichen die Bedeutung der Prozessführung bei der thermischen Behandlung für die Farbigekeit der Holzoberflächen und die weitere Verwendung im dekorativen Bereich.

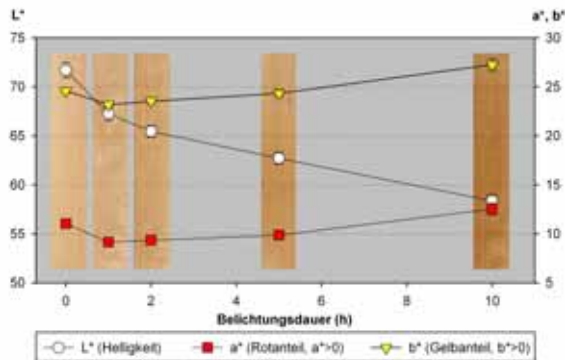


Abbildung 32: Entwicklung der Farbwerte (L^* , a^* und b^*) von Furnieroberflächen bei Lichteinwirkung. 1 h Belichtungsdauer entspricht ca. 11,6 h direkter natürlicher Sonneneinstrahlung

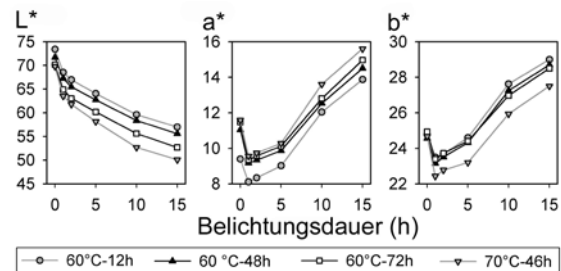


Abbildung 33: Entwicklung der Farbwerte (L^* , a^* und b^*) von Furnieroberflächen aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen [Prozesstemperatur ($^{\circ}\text{C}$), Prozessdauer (h)] bei Lichteinwirkung

5. Diskussion und Schlussfolgerungen

Verfärbungen und Farbabweichungen im Kernholz des Amerik. Kirschbaums stellen erhebliche Qualitätsminderungen für den dekorativen Verwendungsbereich (v.a. Messerfurniere für Möbel-, Tür- und Paneeloberflächen) dar und führen zu hohen wirtschaftlichen Verlusten in den verarbeitenden Industrien. Die Ursachen für die verschiedenen Farbänderungen beruhen auf z.T. komplexen physiologischen, biochemischen und chemischen Reaktionen der Holzinhaltsstoffe, die grundlegend für den Amerik. Kirschbaum untersucht wurden.

Farbentwicklung und Farbänderung im lebenden Baum

Lichtmikroskopische Untersuchungen im Holzgewebe des Amerik. Kirschbaums belegen einen Gradienten in der Stärkeverteilung und der Konzentration farbgebender Inhaltsstoffe. Der Stärkegehalt nimmt vom äußeren Splintholz bis zur Splint/Kern-Übergangszone beständig ab; im Kernholz kann keine Stärke mehr nachgewiesen werden. Einhergehend mit der physiologischen Alterung des Gewebes, beginnt bereits im äußeren Splintbereich die Synthese der Kerninhaltsstoffe bzw. deren Bausteine und Vorstufen. Dabei erfolgt eine Hydrolyse der Reservestärke und löslichen Kohlenhydrate und eine enzymatisch katalysierte Umwandlung zu aromatischen (flavonoiden) Verbindungen. Dieser Vorgang ist auch durch eine Zunahme leicht farbiger Inhaltsstoffe in den Zellen des parenchymatischen Gewebes im Splintbereich in Richtung der Splint/Kern-Übergangsszone nachzuweisen.

Topochemische Untersuchungen belegen den phenolischen Charakter dieser Verbindungen, die im Splintbereich allerdings nur in geringem Maße Absorptionen im sichtbaren Bereich des Lichtes (400 bis 700 nm) aufweisen und als Farbstoffvorstufen aufzufassen sind. Dies erklärt auch die helle Farbe des Splintholzgewebes, trotz des bedeutenden Anteils der bereits gebildeten niedermolekularen, phenolischen Inhaltsstoffe. Eine regelhafte Einlagerung

der Inhaltsstoffe in die Sekundärwände des Fasergrundgewebes in Zusammenhang mit der Kernholzbildung kann aufgrund der gleichbleibenden Absorptionswerte bei 280 nm für die gemessenen Gewebebereiche aus dem Splint- und Kernholz nicht festgestellt werden. Spektralphotometrische Punktmessungen zeigen einen – *im Vergleich zum Splintholz* – deutlich erweiterten Absorptionsbereich der Inhaltsstoffe im Kernholz bis in den sichtbaren Wellenlängenbereich des Spektrums. Diese bathochrome Erweiterung des spektralen Absorptionsbereiches der Inhaltsstoffe im Verlauf der Kernholzbildung kann auf eine Erweiterung der chromophoren Systeme im Zusammenhang mit der Kernstoff-Biosynthese zurückgeführt werden, wie sie schon am Beispiel der Rotbuche grundlegend beschrieben wurde (Koch et al. 2003, Koch 2004). Die große Variabilität des Absorptionsverhaltens der detektierten aromatischen Inhaltsstoffe im Kernholz deutet auf vielfältige strukturelle Veränderungen bei der Kernstoff-Biosynthese hin, die sowohl auf die Bildung von Inhaltsstoffen als auch eine Verknüpfung bereits bestehender Bausteine zu höhermolekularen Verbindungen zurückgeführt werden muss. Weiterhin belegen Messungen im sichtbaren Bereich des Spektrums, dass die Kerninhaltsstoffe in den Parenchymzellen und Gefäßen maßgeblich für die Farbigekeit des Holzgewebes im Kernholz verantwortlich sind.

Untersuchungen zur chemischen Charakterisierung und Strukturaufklärung belegen den flavonoiden Charakter der farbgebenden Inhaltsstoffe. Im Splintbereich können flavonoide Glucoside sowie das flavonoide Monomer (+)-Catechin detektiert werden. Die Konzentration dieser als Kernstoffvorstufen bekannten Verbindungen nimmt in Richtung der Splint/Kern-Übergangzone kontinuierlich zu. Dort kommt es durch weitere enzymatisch katalysierte Schritte in der Flavonoid-Biosynthese zur Bildung der eigentlichen Kerninhaltsstoffe. Im äußersten Kernholzbereich (k1) können zusätzlich weitere flavonoide Monomere nachgewiesen werden, wohingegen die im Splintholzbereich in hohen Konzentrationen detektierten flavonoiden Glucoside nur noch in geringen Spuren vorhanden sind. Aus den zum größten Teil farblosen Vorstufen im Splintholz werden im Verlauf der Umwandlung zum Kernholz intensiv farbige Kerninhaltsstoffe synthetisiert. Obwohl alle identifizierten Inhaltsstoffe eine flavonoide Grundstruktur gemeinsam haben, können etwa 50 unterschiedliche Verbindungen in den Splint- und Kernholzextrakten detektiert werden. Die große Zahl an unterschiedlichen Verbindungen bestätigt die Ergebnisse der UV/Vis-spektroskopischen Punktmessungen an Inhaltsstoffen im Holzgewebe, bei denen eine Vielzahl von unterschiedlichen Absorptionsverläufen auf eine große strukturelle Vielfalt der Inhaltsstoffe hinweist.

Die im lebenden Baum vorkommenden Farbabweichungen im Kernholz des Amerik. Kirschbaums müssen im Wesentlichen auf eine unterschiedlich hohe Konzentration und Verteilung der farbgebenden flavonoiden Inhaltsstoffe zurückgeführt werden. Der farblosen Verbindung (+)-Catechin kommt hinsichtlich der Synthese der farbigen Kerninhaltsstoffe eine besondere Bedeutung zu: Hohe Konzentrationen dieser Verbindung im Holzgewebe sind mit einer besonders rötlich ausgeprägten Kernholzfarbe verbunden. Der Syntheseweg dieser Farbstoffe kann mit der Kondensation von (+)-Catechin-Monomeren zu hochmolekularen kondensierten Gerbstoffen (Poranthocyanidinen) erklärt werden (Hathway 1962, Hrutfiord et al. 1985). Eine Abgabe von Protonen der phenolischen OH-Gruppen, die zur Ausbildung chinoider Systeme führt, verstärkt die Farbigekeit dieser Verbindungen. Die anschließende Bildung

hochpolymerer Proanthocyanidine bei der Kernholzbildung erklärt zudem die relativ schlechte Extrahierbarkeit der Farbstoffe aus dem Kernholzgewebe mit organischen Lösungsmitteln. Ab höheren Polymerisationsgraden verbleiben diese Verbindungen bei Extraktionsvorgängen mit der Zellmatrix verbunden und können nicht extrahiert werden.

Exogene Faktoren z.B. Klima, Standort, stressphysiologische Reaktionen und Bodenverhältnisse (pH-Wert, Verfügbarkeit von Nährelementen) beeinflussen grundlegend die Biosynthese der farbigen Kerninhaltsstoffe und somit die Entwicklung der Holzfarbe im lebenden Baum. Furnierblätter von Stammabschnitten, bei denen eine einheitlichere Elementverteilung im Holzgewebe auf eine gleichmäßigere Nährstoffversorgung am Wuchsstandort hindeuten, weisen eine bessere Farbhomogenität und einheitlichere pH-Werte im Holzgewebe auf. Obwohl sich im vorliegenden Fall keine direkten Korrelationen zwischen Farbwerten, pH-Wert und Elementgehalt errechnen lassen, ist die Kernholzbildung und die Biosynthese der farbigen Kerninhaltsstoffe in direktem Zusammenhang mit der Verfügbarkeit bestimmter Nährelemente zu sehen. Dieser Zusammenhang trägt entscheidend zu stärkeren Farbabweichungen innerhalb einzelner Furnierstämme oder ganzer Stammpartien aus bestimmten Wuchsgebieten bei.

Prozessbedingte Farbänderungen

Auch die weiteren Veränderungen der Holzfarbe des Amerik. Kirschbaums während der thermischen Behandlung bei der Be- und Verarbeitung des Holzes müssen auf strukturelle Veränderungen der flavonoiden Inhaltsstoffe zurückgeführt werden. Während der Holzkochung als Vorbereitung für die Furnierherstellung bei für den Amerik. Kirschbaum üblichen moderaten Temperaturen (60-65 °C, 36-72 h), finden Veränderungen der chemischen Strukturen der flavonoiden Inhaltsstoffe statt, die in einer dunkleren und stärker rötlichen Holzfarbe resultieren. UV-spektroskopische Punktmessungen belegen dies durch eine deutliche Zunahme der Absorptionswerte und neu gebildeter Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums. Untersuchungen zur Strukturaufklärung belegen dabei Polymerisationsvorgänge monomerer Flavonoide unter Temperatureinfluss. Diese Strukturveränderungen sind mit der Polymerisation flavonoider Monomere im Rahmen der Inhaltsstoffbiosynthese bei der Kernholzbildung vergleichbar. Die gebildeten Strukturen erweitern durch die größeren chromophoren Systeme die Licht-Absorption bis in den sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrums und erscheinen dadurch farbig. Zudem sind auch Oxidationsvorgänge während der Holzkochung bekannt (Frey-Wyssling und Bosshard 1959), die im vorliegenden Fall zur Bildung der bereits beschriebenen, stark farbigen chinoiden Strukturen führen können.

Verfahrenstechnische Untersuchungen belegen den direkten Zusammenhang zwischen der Entwicklung der Holzfarbe im Gewebe des Amerik. Kirschbaums und den Prozessparametern Temperatur und Dauer bei der wärmetechnischen Behandlung. Der Farbumschlag (Abnahme der Helligkeit, Zunahme des Rotanteils) wird durch eine längere Dauer der thermischen Behandlung intensiviert und durch höhere Prozesstemperaturen beschleunigt. Bereits im Bereich verhältnismäßig moderater Prozesstemperaturen (60 °C), bei denen

messbare Farbveränderungen aufgrund struktureller Veränderungen des Lignins ausgeschlossen werden können, kann nach wenigen Stunden eine signifikante Farbveränderung (Helligkeitsabnahme, Zunahme des Rotanteils) im Holzgewebe nachgewiesen werden. Dies belegt die hohe Reaktivität der flavonoiden Inhaltsstoffe bei Temperatureinfluss selbst bei relativ niedrigen Prozesstemperaturen. Allerdings wird eine zu rötliche und dunkle Ausprägung der Holzfarbe des Amerik. Kirschbaums derzeit am Markt nicht geschätzt. Dies unterstreicht die Bedeutung einer genau abgestimmten Prozesssteuerung auf die gewünschte Einstellung der Holzfarbe.

Die Ergebnisse der verfahrenstechnischen Untersuchungen im Labormaßstab zeigen, dass zwar durch eine thermische Behandlung intensive Farbänderungen im Holzgewebe hervorgerufen, die während der Kernholzbildung im lebenden Baum entstandenen Farbunterschiede dabei aber nicht ausgeglichen werden können: Wuchsbedingte Farbabweichungen, die der Praxis in unerwünschten „bunten“ Furnierblattqualitäten resultieren, können nicht verringert werden. Dennoch besteht für Furnierhersteller die Möglichkeit, die Ausprägung der Holzfarbe als Ganzes wie beschrieben mit der Modifikation der Prozessbedingungen entscheidend zu beeinflussen. Die durch eine Modifikation der Prozessparameter erzielten Farbintensivierungen werden selbst durch die künstliche Holz Trocknung der Furniere und nach intensiver Lichteinwirkung bzw. Lichtalterung der Holzoberflächen nicht angeglichen. Dies ist umso bemerkenswerter, da die Holzfarbe des Amerik. Kirschbaums schon nach kurzer Zeit der Lichteinwirkung einer intensiven Farbänderungen unterworfen ist. Die Farbänderung muss in erster Linie auf die Photo-Oxidation der flavonoiden Inhaltsstoffe zurückgeführt werden, die in hoher Konzentration im Holzgewebe des Kirschbaums nachgewiesen werden können.

Soll vor dem Hintergrund der vom Markt momentan bevorzugten „hellen“ Ausprägung der Holzfarbe des Amerik. Kirschbaums eine Farbintensivierung im Prozess der Furnierherstellung möglichst vermieden werden, so erfordert dies die Einstellung von moderaten Prozessbedingungen, um einer Intensivierung des Rotanteils und eine Abnahme der Helligkeit der Holzfarbe vorzubeugen. Die gewählte Prozessintensität muss jedoch eine ausreichende Erwärmung über den gesamten Querschnitt der Stammabschnitte gewährleisten, um Dekorurniere mit hoher Oberflächengüte produzieren zu können. Eine Erhöhung der Prozesstemperaturen, bei gleichzeitiger Absenkung der Prozessdauer würde keine Verbesserung der gewünschten Farbeigenschaften erbringen, da von zusätzlichen temperaturinduzierten Reaktionen des Lignins und dadurch einer signifikante Erhöhung des Rotanteils auszugehen ist.

Der Zusammenhang zwischen den Wuchsbedingungen, der Synthese der chromophoren Inhaltsstoffe und der daraus resultierenden Holzfarbe unterstreicht die Bedeutung der exogenen (standörtlichen) Einflussfaktoren auf die Ausprägung der Holzfarbe und damit für die weiteren Vermarktungsmöglichkeiten des Amerik. Kirschbaums vor allem für den dekorativen Bereich. Nachträgliche, prozessbedingte Farbänderungen können die so entstandenen Farbunterschiede und die daraus resultierenden Qualitätsminderungen nicht reduzieren.

6. Wirtschaftliche Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen

Farbabweichungen bei der Be- und Verarbeitung des Amerik. Kirschbaums stellen eine erhebliche Qualitätsminderung dar, die aufgrund des hohen Qualitätsanspruches auf dem deutschen Markt zu erheblichen Reklamationen und hohen wirtschaftlichen Verlusten in der Furnier- und Möbelindustrie führen.

Die erzielten Ergebnisse ermöglichen erstmalig ein umfassendes Bild des strukturellen Gewebeaufbaus, der Bildung (Biosynthese) und des Reaktionsverhaltens der für Farbausprägung und Farbabweichungen im Holzgewebe verantwortlichen farbigen (chromophoren) Kerninhaltsstoffe des Amerik. Kirschbaums. Die Ergebnisse belegen die Entstehung der wertmindernden Farbabweichungen im lebenden Baum in Abhängigkeit von den Wuchsbedingungen (z.B. Bodenbeschaffenheit, Nährstoffversorgung), auch wenn diese häufig erst bei der Be- und Verarbeitung des Holzes erkannt bzw. vom Kunden reklamiert werden. Daraus lässt sich für kleine und mittlere Unternehmen die Notwendigkeit einer besonders sorgfältigen Auswahl der für den Einsatz im dekorativen Bereich (v.a. Furnier- und Möbelherstellung) vorgesehenen Stammabschnitte ableiten. Vor dem Hintergrund der angespannten Rohstoffsituation im Bereich hochwertiger Stammabschnitte beim Amerik. Kirschbaum ist allerdings eine ausreichende Versorgung der verarbeitenden Unternehmen mit hinsichtlich Farbigkeit und Wuchsform erstklassigen Stämmen langfristig in Frage gestellt.

Allerdings können bei der Be- und Verarbeitung von Amerik. Kirschbaum aufgrund der vorliegenden Ergebnisse prozessbedingte Farbänderungen eingeschränkt, bzw. gezielt gesteuert werden. Die be- und verarbeitenden Betriebe erhalten zudem auf der Grundlage der Strukturaufklärung der Inhaltsstoffe ein besseres Verständnis der farbrelevanten Vorgänge im Holzgewebe in Bezug auf die innerbetrieblichen Produktionsprozesse bzw. das langfristige Farbverhalten der Holzoberflächen. Dies betrifft im Wesentlichen die Prozessabschnitte, bei denen das Holzgewebe farbverändernden Einflüssen wie z.B. Temperatur, pH-Wert-Änderungen, Oxidationsmitteln, komplexierenden Metallionen und UV-Strahlung ausgesetzt ist. Darunter fallen alle Arten der thermischen Behandlung (Kochen, Dämpfen, technische Trocknung) und der Oberflächenbehandlung aber auch die natürliche Lichtalterung der Holzoberflächen. Durch die genaue Kenntnis der chemischen Struktur der farbrelevanten Inhaltsstoffe und den Reaktionsmechanismen der Farbänderungen können entsprechende Maßnahmen für die individuellen industriellen Prozesse entwickelt werden. Somit können ungewollten Farbänderungen vorgebeugt, wirtschaftlichen Verluste vermieden und die Wertschöpfung des Holzes zu erhöht werden.

Zusätzlich besteht vor allem für lohnverarbeitende Furnierwerke auf Basis der im Rahmen des Projektes erarbeiteten Erkenntnisse und der publizierten Projektergebnisse die Möglichkeit, die Wuchsbedingungen als Ursache für die vorliegenden Farbabweichungen besser gegenüber ihren Kunden kommunizieren zu können. Damit kann langfristig eine bessere Kenntnis auf Kundenseite gegenüber wuchsabhängigen Farbabweichungen im Amerik. Kirschbaum, die nicht auf Prozessfehlern basieren, erzielt werden und demzufolge der Umfang der wirtschaftlichen Verluste aufgrund von Kundenreklamationen reduziert werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich auch auf die Farbentwicklung und Verfärbungsreaktionen anderer Holzarten mit vergleichbarer Inhaltsstoffcharakteristik übertragen und leisten somit einen wichtigen Beitrag, das wirtschaftliche Problem der Holzverfärbungen zu begrenzen bzw. zu verringern.

7. Transfer der Forschungsergebnisse

Das Forschungsvorhaben wurde in enger Kooperation mit klein- und mittelständischen holzbe- und verarbeitenden Betrieben (u.a. des projektbegleitenden Ausschusses) durchgeführt. Der Wissenstransfer wird durch folgende Maßnahmen gefördert:

- Regelmäßige Sitzungen mit dem projektbegleitenden Ausschuss (zuletzt am 12.12.2005) und individuelle Ergebnispräsentation bei den Ausschussmitgliedern
- Ergebnisse werden kostenlos durch elektronische Medien (Webpages BFH-Jahresberichte, DGfH) zugänglich gemacht
- Wissenschaftliche Veröffentlichungen
 - Mayer, I., Koch, G., Puls, J. (2006) Topochemical investigations on wood extractives and their influence on colour changes in American black cherry (*Prunus serotina* Borkh.). *Holzforschung*, 60 (6)589-594 ([Abstract](#))
 - Mayer, I., Koch, G. (2007) Farbabweichungen bei Black Cherry nehmen zu. *Holz-Zentralblatt*, 132: 200,202
 - Mayer, I., Koch, G. (under review) Studies on element content and pH value with regard to wood colour of American black cherry (*Prunus serotina* Borkh.) and investigations on colour changes during industrial hot water treatment. *Wood Science and Technology*
 - Mayer, I., Koch, G., Puls, J. (2006) Topochemical investigations on wood extractives and their influence on colour changes in American black cherry. COST Action E50 Workshop. Warschau/Polen, 19.-20.10.2006 ([Posterpräsentation](#)).
- Posterpräsentation „Ursachen von Farbabweichungen im Amerik. Kirschbaum (*Prunus serotina*, black cherry) und deren Bedeutung für die Furnierherstellung“, Holzaktionstag Schleswig-Holsteinstag 2006, Erlebniswald Trappenkamp, 16./17.9.2006
- Einbindung der Ergebnisse in die praxisorientierte Lehre im Studiengang „Holzwirtschaft“ durch den Projektleiter PD Dr. G. Koch
- Einbindung der Ergebnisse in die Dissertation von Dipl.-Holzwirt I. Mayer „Biologische und chemische Untersuchungen über Holzinhaltsstoffe und deren Reaktionsmechanismen bei der wärmetechnischen Behandlung und Wasseraufbereitung in der Furnierindustrie“ an der Universität Hamburg, abgeschlossen voraussichtlich 09/2007

8. Danksagung

Die Autoren danken der FURNIERWERK WINSEN GmbH für die Bereitstellung von Produktionskapazität sowie praktischer und technischer Unterstützung bei der Probenahme von Untersuchungsmaterial. Ganz besonderer Dank gilt Hr. v. Lange (Winsen/Luhe) für die Bereitstellung von Versuchsstämmen. Die Autoren danken zudem der R. ULLRICH & CO GmbH (Hamburg) und der FURNIERWERK PRIGNITZ GmbH (Falkenhagen) für die Bereitstellung von Probenmaterial.

9. Durchführende Forschungsstellen

1. Forschungsstelle:

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH)
Institut für Holzbiologie und Holzschutz
Leuschnerstr. 91
21031 Hamburg

Leiter der Forschungsstelle: Dr. U. Schmitt

Projektleitung: PD Dr. G. Koch
Tel.: 040/73962-410
e-mail: g.koch@holz.uni-hamburg.de

2. Forschungsstelle:

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH)
Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes
Leuschnerstr. 91
21031 Hamburg

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. O. Faix

Projektleitung: Dr. J. Puls
Tel.: 040/73962-514
e-mail: j.puls@holz.uni-hamburg.de

10 . Literaturverzeichnis

Allen DC (1999) Peach bark beetle and Black Cherry. The New York Forrest Owner 37:16-17

Anonymus (2004) Furnierumfrage 2004, Verband Deutscher Furnierhersteller (VDH)

Ayadi N, Lejeune F, Charrier F, Charrier B, Merlin A (2003) Color stability of heat treated wood during artificial weathering. Holz Roh- Werkstoff 61:221-226. Ayadi et al. 2003

Burtin P, Jay-Allemand Ch, Charpentier JP, Janin G (2000) Modifications of hybrid walnut (*Juglans nigra* 23 x *Juglans regia*) wood colour and phenolic composition under various steaming conditions. Holzforschung 54:33-38

Cassens D (1992) Factors affecting the quality of timber for face veneer. Purdue University Cooperative Extension Service.

Chang S-T, Cheng S-S (2001) Effects of environmental factors on the color of Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) yellowish heartwood. Holzforschung 55:459-463.

Charrier B, Charrier F, Janin G, Kamdem DP, Irmouli M, Goncalvez J (2002) Study of industrial boiling process on walnut colour: Experimental study under industrial conditions. Holz Roh- Werkstoff 60:259-264

DIN 6167 (1980) Beschreibung der Vergilbung von nahezu weißen oder farblosen Materialien.

Feist WC, Hon DNS (1984) Chemistry of weathering and protection. In: Rowell R.M. (ed) The chemistry of solid wood. Washington D.C., American Chemical Society, 401-451

Forkmann G, Heller W, Grisebach H (1980) Anthocyanin biosynthesis in flowers of *Matthiola incana*. Flavanone 3- and flavonoid 3prime-hydroxylases. Z Naturforsch Teil C 35, 691–695

Frey-Wyssling A, Bosshard HH (1959) Cytology of the ray cells in sapwood and heartwood. Holzforschung 17:129-136

Gregor HD (1976) Studies on tyrosine ammonia lyase activity in castor bean endosperm. Z. Pflanzenphysiol 77:372-375

Hathway DE (1962) The condensed tannins. In: Wood Extractives. Ed. Hillis, W.E., Academic Press, New York. pp. 191-228

Hillis WE Heartwood and tree exudates. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1987

Hon DNS (1991) Photochemistry of wood. In: Hon, D.N.S., Shiraishi, N. (Eds.), Wood and Cellulosic Chemistry, Marcel Dekker, New York, pp. 525–556

Hrutfjord BF, Luthi R, Hanover KF (1985) Color formation in western hemlock. J Wood Chem Tech 5:451-460

Jäckle S (2000) Charakterisierung der Verteilung wichtiger Nährelemente und löslicher Kohlenhydrate in waldfischem Buchen- (*Fagus sylvatica* L.) und Eichenholz (*Quercus robur*

L.). Diplomarbeit, Fachbereich Biologie der Universität Hamburg

Koch G, Kleist G (2001) Application of scanning UV microspectrophotometry to localise lignins and phenolic extractives in plant cell walls. *Holzforschung* 55:563-567

Koch G, Bauch J, Puls J, Welling J (2002) Ursachen und wirtschaftliche Bedeutung von Holzverfärbungen. *AFZ - Der Wald* 57:315-318

Koch G, Puls J, Bauch J (2003) Topochemical characterisation of phenolic extractives in discoloured beechwood (*Fagus sylvatica* L.). *Holzforschung* 57:339-345

Koch G (2004) Biologische und chemische Untersuchungen über Inhaltsstoffe im Holzgewebe von Buche (*Fagus sylvatica* L.) und Kirschbaum (*Prunus serotina* Borkh.) und deren Bedeutung für Holzverfärbungen. *Mitteilungen der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft*. Nr. 216

Koljo B (1957) Untersuchungen über Holzverfärbungen durch Eisen. *Holz Roh- Werkstoff* 15:496-499

Kollmann F, Keylwerth R, Kübler H (1951) Verfärbungen des Vollholzes und der Furniere bei der künstlichen Holz Trocknung. *Holz Roh- Werkstoff* 9:382-391

Krilov A, Gref R (1986) Mechanism of sawblade corrosion by polyphenolic compounds. *Wood Sci Technol* 20:369-375

McDonald AG, Fernandez M, Kreber B, Laytner F (2000) The chemical nature of kiln brown stain in radiata pine. *Holzforschung* 54:12-22

Omar S, Lalonde M, Cook M, Proulx J, Goel K, Durst T, Philogène BJR, Arnason, JT (2000) Insect growth-reducing and antifeedant activity in Eastern North America hardwood species and bioassay-guided isolation of active principles from *Prunus serotina*. *Agr Forest Entomol* 12:253-257

Pandey KK (2005) A note on the influence of extractives on the photo-discolouration and photo-degradation of wood. *Polymer degradation and stability* 87:375-379

Pew JC (1948) A Flavonone from Douglas-Fir Heartwood. *J Am Chem Soc* 70:3031-3034

Rexrode CO, Baumgras JE (1984) Distribution of gum spots by causal agent in black cherry and effects on log and tree quality. *Southern Journal of Applied Forestry*. 8:22-28

Sandermann W, Rothkamm M (1959) Über die Bestimmung der pH-Werte von Handelshölzern und deren Bedeutung für die Praxis. *Holz Roh- Werkstoff* 17:433-440

Schardt M (2004) Black Cherry für Furnier immer beliebter. *Holz-Zentralblatt* 130:635, 638

Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventos RM (1999) Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of the Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in enzymology*, 299, 152-178

Spurr AR (1969) A low viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy. *Journal of Ultrastructural Research* 26, 31-43.

Sundqvist B (1999) Colour stability of capillary phase heat-treated wood exposed to UV-light. In: Proceedings of the Fourth International Conference on the development of Wood Science, Wood Technology and Forestry (ICWSF), Missenden Abbey, UK, July 14-19. 172-182

Teichgräber R (1966) Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaftsänderungen des Holzes beim Dämpfen. Holz Roh- Werkstoff 24:548-551

Tolvaj L, Faix O (1995) Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIEL L^*a^*b color measurements. Holzforschung 49:397-404

Wiedenbeck J, Wiemann M, Alderman D, Baumgras J, Luppold W (2004) Defining Hardwood Veneer Log Quality Attributes. Gen. Tech. Rep. NE-313. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Northeastern Research Station. 36 p