A R B E I T S B E R I C H T

Untersuchungen zur fungiziden Wirksamkeit von Chrom-VI-Oxid, Kupfer-II-Oxid und einem Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittel im Screeningverfahren in Anlehnung an DIN EN 113

von

Eckhard Melcher

Bundesforschungsanstalt
für Forst- und Holzwirtschaft

und

Z e n t r u m H o l z w i r t s c h a f t

Universität Hamburg

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: http://www.bfafh.de

Institut für Holzbiologie und Holzschutz

Untersuchungen zur fungiziden Wirksamkeit von Chrom-VI-Oxid, Kupfer-II-Oxid und einem Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittel im Screeningverfahren in Anlehnung an DIN EN 113

von

Eckhard Melcher

Arbeitsbericht des Instituts für Holzbiologie und Holzschutz

2007 / 3

Hamburg, Juli 2007

Untersuchungen zur fungiziden Wirksamkeit von Chrom-VI-Oxid, Kupfer-II-Oxid und einem Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittel im Screeningverfahren in Anlehnung an DIN EN 113

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft
Institut für Holzbiologie und Holzschutz

Bearbeitung: Dr. Eckhard Melcher, Marie-Therese Lenz
Verantwortlicher Leiter: U. Schmitt

Hamburg Juli 2007

INHALT

EINLEITUNG **3**

MATERIAL UND METHODEN **4**

ERGEBNISSE **5**

ZUSAMMENFASSUNG **21**

LITERATURVERZEICHNIS **23**

ANHANG 26

EINLEITUNG

Mit der „Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten“ (Biozid-Richtlinie) wurde innerhalb der EU eine Richtlinie verabschiedet, in der festgelegt ist, welche Anforderungen zu erfüllen sind, damit ein Biozid-Produkt - also auch ein Holzschutzmittel - in den Verkehr gebracht werden darf.
Biozid-Produkte sind hiernach: *Biozid-Wirkstoffe und Zubereitungen, die einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten, in der Form, in welcher sie zum Verwender gelangen, die dazu bestimmt sind, auf chemischem oder biologischem Wege Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, Schädigungen durch sie zu verhindern oder sie in anderer Weise zu bekämpfen, und die*

a) einer Produktart zugehören, die in Anhang V der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten (Abl. EG Nr. L 123 S. 1) in der jeweils geltenden Fassung aufgeführt ist, und

b) nicht einem der in Artikel 1 Abs. 2 der Richtlinie 98/8/EG aufgeführten Ausnahmebereiche unterfallen (Bundesgesetzblatt 2002 Teil I Nr. 40, Bonn, 27.06.2002)

Chromathaltige Holzschutzmittel werden seit den 30er Jahren erfolgreich zum Schutz von Holz gegen Holz zerstörende Organismen eingesetzt. In den ersten Jahren waren Chromate nur in geringen Mengen in Holzschutzmitteln enthalten, da diese Verbindungen als sehr gute Korrosionsinhibitoren wirkten (MARX & WACHE 1990). Später stellte man fest, dass durch Zugabe von Chromaten infolge einer Fixierung der Wirkstoffe die Auslaugbeständigkeit verbessert werden kann, weshalb der Anteil an Chrom-VI-Verbindungen in den Formulierungen mit der Zeit erhöht wurde (z. B. ERMUSCH et al. 1980, JORGE et al. 1999). Bereits damals erkannte man, dass die im Holzschutz verwendeten Chrom-VI-Verbindungen keine „Wirkstoffe“ im eigentlichen Sinn darstellten, da sie im Gegensatz zu den „klassischen“ Wirkstoffen, wie z. B. Kupfer, Bor oder Fluor, stets als Kombinationsprodukte eingesetzt wurden (BUCHWALD 1977). Auch SCHULZ und SIPPEL (1956) weisen unter Bezugnahme auf SCHULZE et al. (1950) darauf hin, dass „*die Schutzwirkung der Alkalichromate bzw. – bichromate hingegen geringfügig ist*“.
Innerhalb der EU hat nunmehr darüber eine Diskussion begonnen, inwieweit „Chrom“ gemäß Biozid-Richtlinie in einem Biozid-Produkt zu betrachten ist (European Commission 2005; European Commission 2005a). Im Grundsatz besteht Einigkeit darin, dass bestimmte Substanzen (z. B. Hilfsstoffe) erst bei sehr hohen Konzentrationen als „Wirkstoff“ fungieren, getreu Paracelsus Worten: „*Was ist das nit gifft is? alle ding sind gifft /u. nichts ohn gifft/*

Allein die dosis macht das ein ding kein gifft ist“ (RÖMPP 1995). Daher sei der Nachweis zu erbringen, dass „Chrom“ in dem relevanten Konzentrationsbereich nicht wirkt und folglich nicht in den Annex I oder I A aufgenommen werden muß. Die Europäische Kommission schlug in diesem Zusammenhang vor, den erforderlichen Nachweis anhand von Holzschutzmittelrezepturen zu führen (JÜNGEL et al. 2006).
Auf diesem Vorschlag basierend wurden mykologische Screeningtests in Anlehnung an DIN EN 113 unter Verwendung von reinem Kupfer-II-Oxid, reinem Chrom-VI-Oxid und einem handelsüblichen Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittel (CK) durchgeführt.

MATERIAL und METHODEN

Für die Untersuchungen wurden 50%ige Lösungen eines Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittels (CK), von in Salzsäure gelöstem Kupfer-II-Oxid (K) und in Wasser gelöstem Chrom-VI-Oxid (C) von der Kurt Obermeier GmbH & Co. KG zur Verfügung gestellt, wobei der Kupfer- bzw. Chromgehalt in den Einzelformulierungen genau der Kupfer- bzw. Chromkonzentration des Holzschutzmittels entsprechen sollte. Aus den Konzentraten wurden Verdünnungen von 0,58 % - 1,15 % - 2,3 % - 4,6 % - 6,9 % bezogen auf das CK-haltige Mittel hergestellt. Parallel hierzu wurden die Elementgehalte an Kupfer bzw. Chrom in den drei Konzentraten mittels Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS) überprüft. Der theoretische Chrom- und Kupfergehalt in den Konzentraten sowie die analytisch bestimmten Elementkonzentrationen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Die mykologischen Screeningtests erfolgten in Anlehnung an DIN EN 113. Hierzu wurden Splintholzprüfkörper der Abmessungen 5_{axial}*30*30 mm³ aus vier unterschiedlichen Kiefernstämmen gefertigt, nummeriert, für 18 h bei 103 °C getrocknet und nach Abkühlung im Exsikkator deren Anfangstrockenmasse bestimmt. Die Anfangstrockenmasse bildet die Grundlage sowohl für die Berechnung der Aufnahmemengen als auch der Masseverluste (Berechnungsformeln gemäß DIN EN 113).
Danach wurden die Splintholzprüfkörper separat mit den jeweiligen Verdünnungen des Chrom-Kupfer-haltigen-Holzschutzmittels (CK), den wässerigen Chrom-VI-Oxid-Lösungen (C) bzw. den salzsäurehaltigen Kupfer-II-Oxid-Lösungen (K) getränkt.
Nach Bestimmung der Tränkmittelaufnahme wurden alle Prüfkörper einer 21-tägigen Fixierung unterzogen, wobei sie zunächst für eine Woche im geschlossenen Container, danach für eine Woche im Container mit zunehmender Öffnung des Deckels und abschließend für eine Woche im offenen Container unter Standardklima gelagert wurden. Um einen Schimmelbewuchs zu vermeiden, befand sich ein kleines Gefäß mit Xylen in dem

geschlossenen Container. Als „Zusatzfixierung“ diente eine thermische Behandlung der Proben bei 135 °C für zwei Stunden.
Anschließend wurden die Proben in einer Gammabestrahlungsanlage mit 30 kGy sterilisiert. Danach erfolgte der Einbau der Proben, d. h. die zu untersuchenden Proben wurden in pilzbewachsene Schalen gelegt. Für die Pilzprüfung wurden Einmalpetrischalen mit einem Durchmesser von 90 mm verwendet, die 20 ml eines Nährmediums bestehend aus 4 % Malzextrakt und 2 % Agar-Agar enthielten. Je Mittel und Konzentration wurden vier Parallelproben verwendet, wobei jede Petrischale neben dem behandelten Prüfkörper zusätzlich eine unbehandelte Kontrollprobe enthielt (Abb. 3 – 6; Anhang A 1). Um einen direkten Kontakt mit dem Pilz bzw. Nährmedium zu vermeiden, lagerten die Proben auf Fächerscheiben aus V4A-Stahl mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Stärke von 3 mm. Zur Bestimmung der Abbauaktivität der Pilze wurden zusätzlich Virulenzproben aus Kiefernsplintholz eingebaut (Abb. 5 & Anhang A 2).
Als Prüfpilze wurden *Coniophora puteana* (Cp, Braunfäule, BAM Ebw. 15), *Poria placenta* (Pp, Braunfäule, Stamm FPRL 280), *Gloeophyllum trabeum* (Gt, Braunfäule, BAM Ebw. 109) und *Coriolus versicolor* (Cv, Weißfäule, CTB 863 A) eingesetzt, wobei die Inkubationszeit 8 Wochen betrug.

ERGEBNISSE

Tabelle 1 zeigt die Elementgehalte für Kupfer bzw. Chrom, die in den Konzentraten mittels AAS bestimmt wurden.

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Soll- und Istkonzentration von Kupfer und Chrom der verwendeten Holzschutzmittelkonzentraten

Komponente	Konzentrat „CK“		Konzentrat „K(upfer)“		Konzentrat „C(hrom)“	
	Menge (%) gemäß **Rezeptur**	Menge (%) gemäß **Analyse**	Menge (%) gemäß **Rezeptur**	Menge (%) gemäß **Analyse**	Menge (%) gemäß **Rezeptur**	Menge (%) gemäß **Analyse**
Kupfer	13,2	12,8	13,2	13,2	-	-
Chrom	23,1	23,2	-	-	23,1	24,4

Der Vergleich der Analysenwerte mit den gemäß Rezeptur in den Konzentraten enthaltenen Chrom- und/oder Kupferkonzentrationen verdeutlicht, dass diese sich um maximal 0,4 % unterscheiden und folglich sich innerhalb des analytischen Fehlers bewegen.

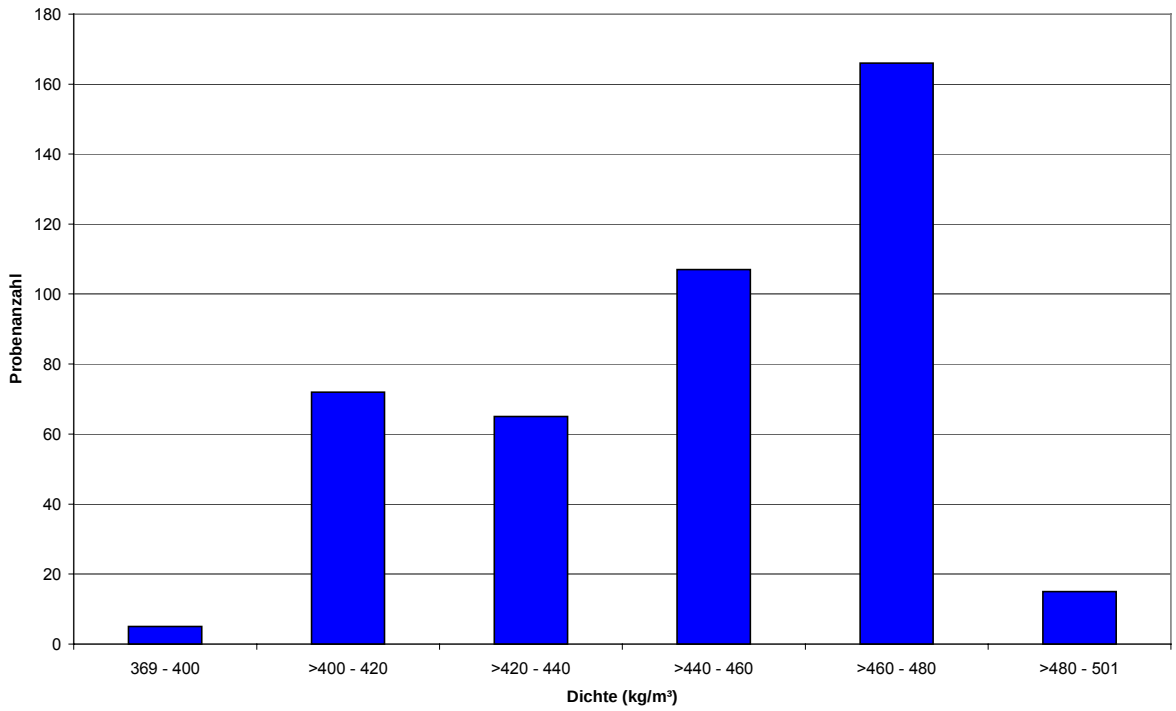

Abbildung 1: Häufigkeitsverteilung in Abhängigkeit von der Dichte der Kiefernsplintholzproben

Die Rohdichte des Kiefernsplintholzes (Abb.1) betrug im Mittel 450 kg/m³, die der Buche 634 kg/m³ (Abb. 2). Die Schwankungsbreite der Rohdichte lag für beide Holzarten innerhalb der gemäß DIN EN 113 (1986) vorgeschriebenen Toleranzgrenzen.

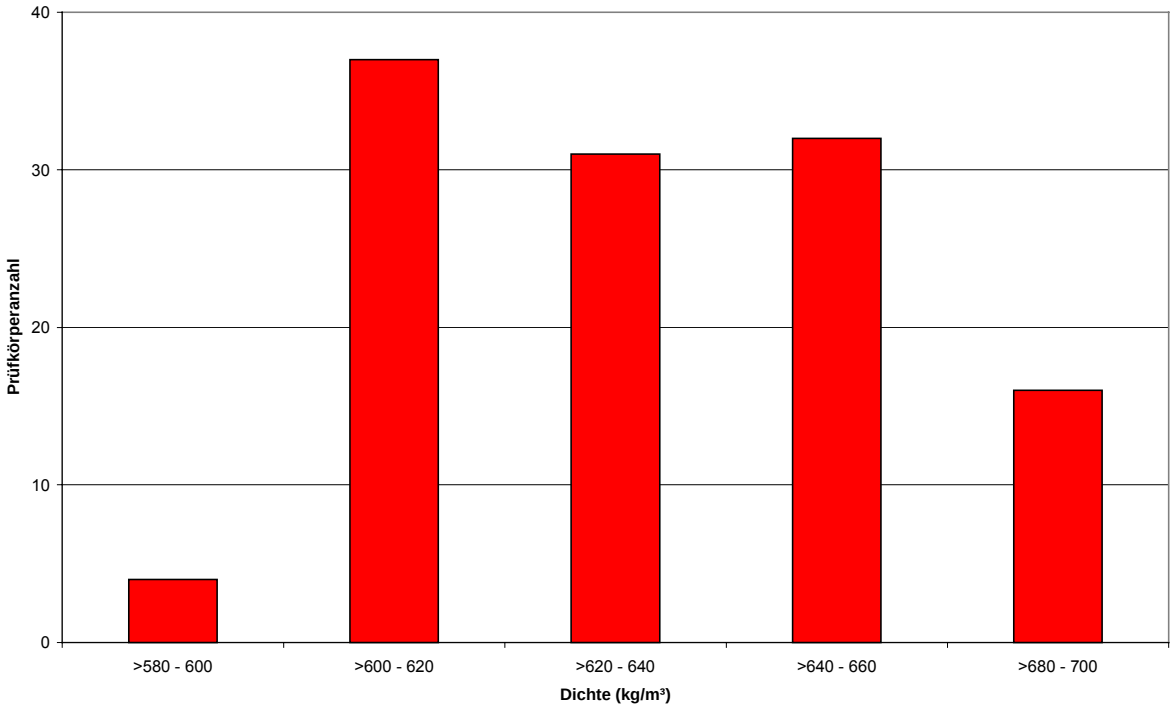

Abbildung 2: Häufigkeitsverteilung in Abhängigkeit von der Dichte der Buchenproben

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass mit steigender Konzentration des CK-haltigen Holzschutzmittels der Masseverlust der behandelten Prüfkörper infolge des Pilzangriffes durch *C. puteana* abnimmt. Bezieht man diese Ergebnisse auf den in DIN EN 113 beschriebenen fungiziden Grenzwert von ≤ 3 %, dann wäre hiernach eine Einbringmenge zwischen 9 kg/m³ und 18 kg/m³ notwendig, um den Grenzwert zu unterschreiten. Das Ergebnis ist insofern überraschend, da „dieser Grenzwert" über der Einbringmenge liegen würde, als jene, die für CK-haltige Holzschutzmittel im Holzschutzmittelverzeichnis des DIBt (1999) angegeben sind. Auf Grund der sehr hohen Tränkmittelaufnahme in Verbindung mit dem sehr kleinen Prüfkörperformat kann eine ungleichmäßige Wirkstoffaufnahme (JÜNGEL 1997) als mögliche Ursache ausgeschlossen werden. Belegt wird diese These auch durch die Art und Weise des Pilzangriffs. Die Abbildungen 3 bis 5 verdeutlichen, dass im Gegensatz zu ausgewaschenen Proben (LEITHOFF 2005) die behandelten Prüfkörper zunächst be- und überwachsen aber nicht durchwachsen wurden.

Die Hirnfläche eines Screeningprüfkörpers weist mit 75 % einen ca. 6-fach höheren Anteil an der Gesamtoberfläche auf als dies bei DIN EN 113 Prüfkörpern der Fall ist. Infolgedessen könnten hohe Feuchten oder ein direkter Wasserkontakt leicht zu großen Auswaschraten und damit Wirkstoffverlusten führen. Eine Vielzahl von Proben wies Ausbaufeuchten von über 100 % auf. Zudem wurde in einigen Petrischalen sowohl die Bildung von Guttationstropfen (SCHMIDT 1994) als auch von Wassertropfen (Abb. 3) beobachtet. Eine Auswaschung wäre somit plausibel, erscheint aber dennoch unwahrscheinlich, da dieser Effekt auch bei den mit salzsaurem Kupfer-II-Oxid behandelten Prüfkörpern hätte auftreten müssen. Die Ergebnisse in Tabelle 2 verdeutlichen jedoch, dass selbst bei der geringsten untersuchten Kupfer-II-Oxid Konzentration eine ausreichende Wirksamkeit gegenüber *C. puteana* gegeben war. Auch liegen bisher keine Hinweise vor, die *C. puteana* als „kupfertolerant" einstufen, so dass auch eine verstärkte Bildung von schwer löslichem Kupferoxalat (LIESE 1954; STEPHAN 2000) und eine damit verbundene Detoxifizierung (STEPHAN 1994) ausgeschlossen werden kann. Eine mögliche Ursache könnte ein hoher Nährstoffgehalt des Nährbodens sein, da z. B. Untersuchungen von SCHMIDT (1977) zeigten, dass hierdurch die Gifttoleranz eines Pilzes erhöht werden kann.

Tab. 2: Bestimmung der Wirksamkeit eines Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittels (CK) sowie der darin enthaltenen Einzelkomponenten Chrom-VI-Oxid (C(hrom)) und Kupfer-II-Oxid (K(upfer)) gegenüber *Coniophora puteana* (Cp) – Minima, **Mittelwerte** und Maxima[1]

			getränkte Proben										**Kontrollen**					
		Daten																
HSM	HSM Konz. %	n	Roh-dichte r_0	min A	**HSM-Aufnahme kg/m³**	max A	min F	**Ausbau-feuchte %**	max F	min KMV	**korrigierter Masse-verlust %**	max KMV	min F	**Ausbau-feuchte %**	max F	min MV	**Masse-verlust %**	max MV
CK	0,58	3	0,440	4,5	**4,7**	4,8	80	**96**	112	24,8	**27,1**	31,5	85	**97**	108	42,5	**43,9**	45,7
	1,15	4	0,465	8,8	**9,0**	9,2	76	**100**	117	5,3	**11,6**	20,1	89	**102**	124	44,8	**48,3**	51,9
	2,30	4	0,452	17,7	**18,2**	18,7	120	**127**	133	-0,1	**1,3**	2,1	90	**100**	111	44,2	**49,5**	54,9
	4,60	4	0,458	36,0	**37,0**	38,3	65	**110**	140	-2,0	**-1,7**	-1,1	100	**105**	111	45,7	**52,3**	57,0
	6,90	4	0,457	54,8	**56,2**	59,2	47	**88**	115	-3,6	**-2,5**	-1,0	100	**107**	117	50,7	**52,8**	55,0
C(hrom)	0,58	4	0,439	4,4	**4,6**	4,8	72	**95**	108	10,1	**15,4**	22,6	111	**125**	148	45,1	**46,8**	49,7
	1,15	4	0,442	8,8	**9,1**	9,3	89	**109**	122	8,4	**16,9**	30,3	97	**118**	171	41,0	**42,2**	45,1
	2,30	4	0,451	17,5	**18,2**	18,8	129	**137**	144	3,7	**8,1**	12,7	86	**103**	115	40,9	**48,5**	54,7
	4,60	4	0,444	35,4	**36,9**	38,7	118	**127**	143	3,0	**4,2**	5,5	102	**109**	118	47,9	**50,3**	52,4
	6,90	4	0,459	55,0	**55,4**	56,4	99	**109**	119	-1,7	**2,2**	4,5	98	**109**	118	48,7	**51,7**	54,9
K(upfer)	0,58	3	0,445	4,3	**4,5**	4,7	101	**106**	116	-0,6	**-0,3**	0,2	98	**100**	101	50,2	**52,1**	54,9
	1,15	4	0,445	8,7	**8,9**	9,1	123	**138**	161	-1,0	**0,1**	1,3	93	**103**	120	44,8	**47,1**	50,1
	2,30	4	0,445	16,9	**17,9**	18,6	139	**145**	161	-0,4	**-0,1**	0,4	99	**105**	112	43,7	**46,8**	48,1
	4,60	4	0,454	34,4	**35,9**	37,7	148	**158**	169	0,2	**0,3**	0,4	96	**100**	110	44,3	**46,4**	47,4
	6,90	4	0,455	52,8	**53,8**	55,1	160	**167**	182	0,5	**0,9**	1,3	90	**97**	103	46,2	**49,7**	53,6
Virulenz		6											89	**103**	118	35,2	**39,1**	42,6

Anmerkung: Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden sowohl die Chrom- und Kupferkonzentrationen als auch die korrespondierenden HSM-Aufnahmen auf das CK-haltige Holzschutzmittel normiert. Die realen Mengen sind über die entsprechenden prozentualen Elementgehalte zu berechnen.

[1] Ein „negativer" korrigierter Masseverlust ist gleichbedeutend mit einer Massezunahme. Sie wird u.a. durch die Verwendung eines einheitlichen Korrekturwertes hervorgerufen. Eine Massezunahme wird als „**kein Abbau durch den Prüfpilz**" gewertet.

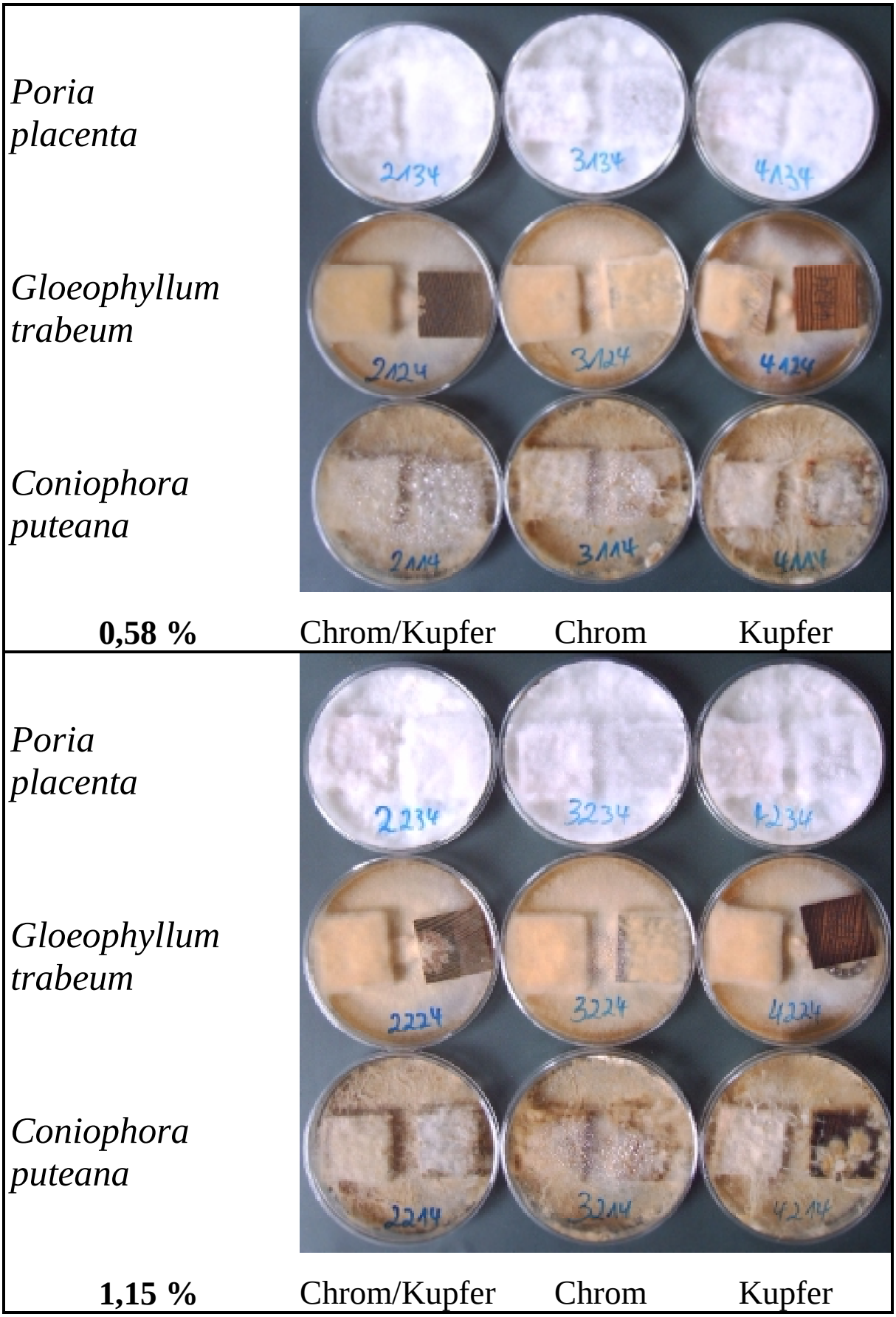

Abbildung 3: Unbehandelte und behandelte Proben nach 8-wöchiger Versuchsdauer

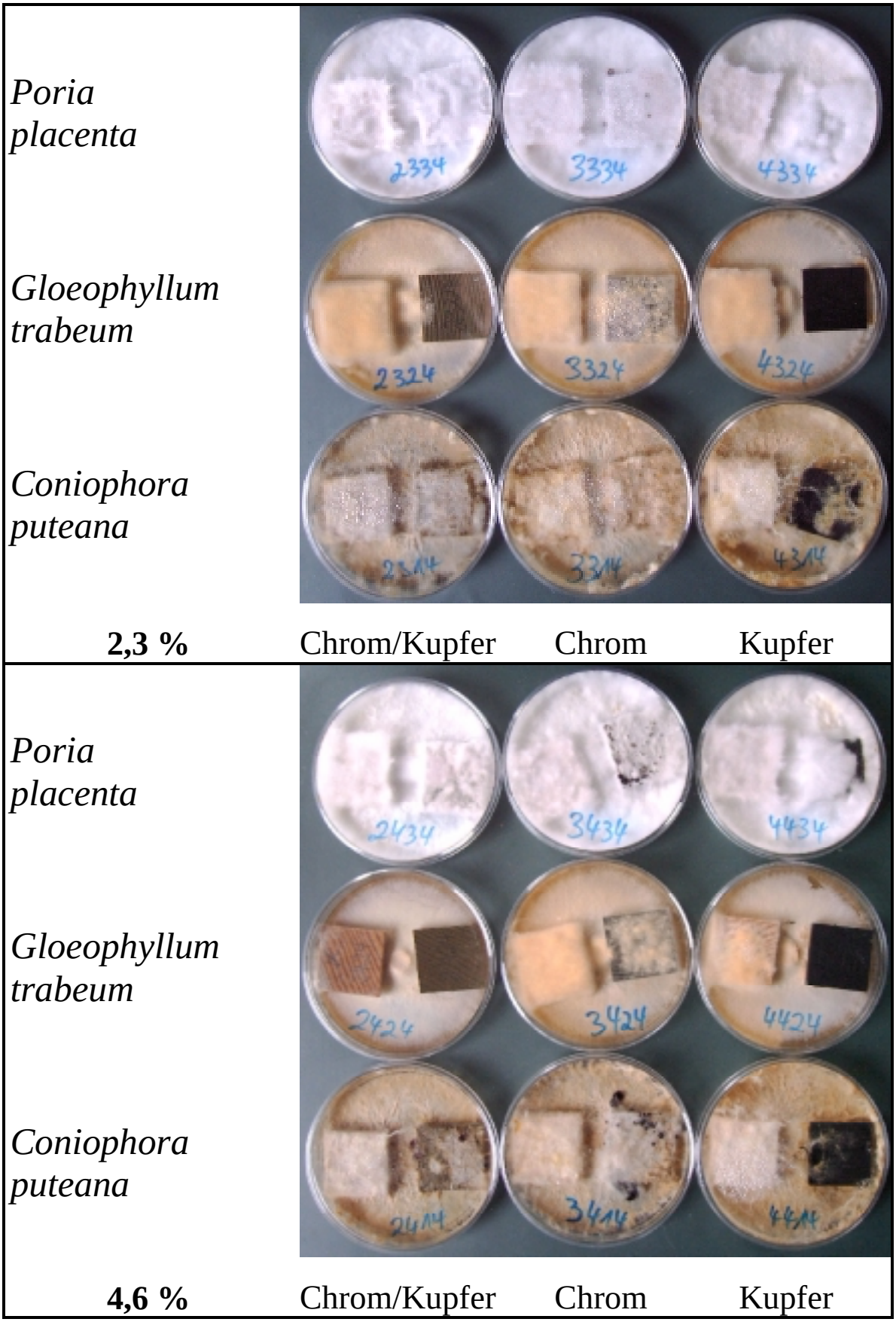

Abbildung 4: Unbehandelte und behandelte Proben nach 8-wöchiger Versuchsdauer

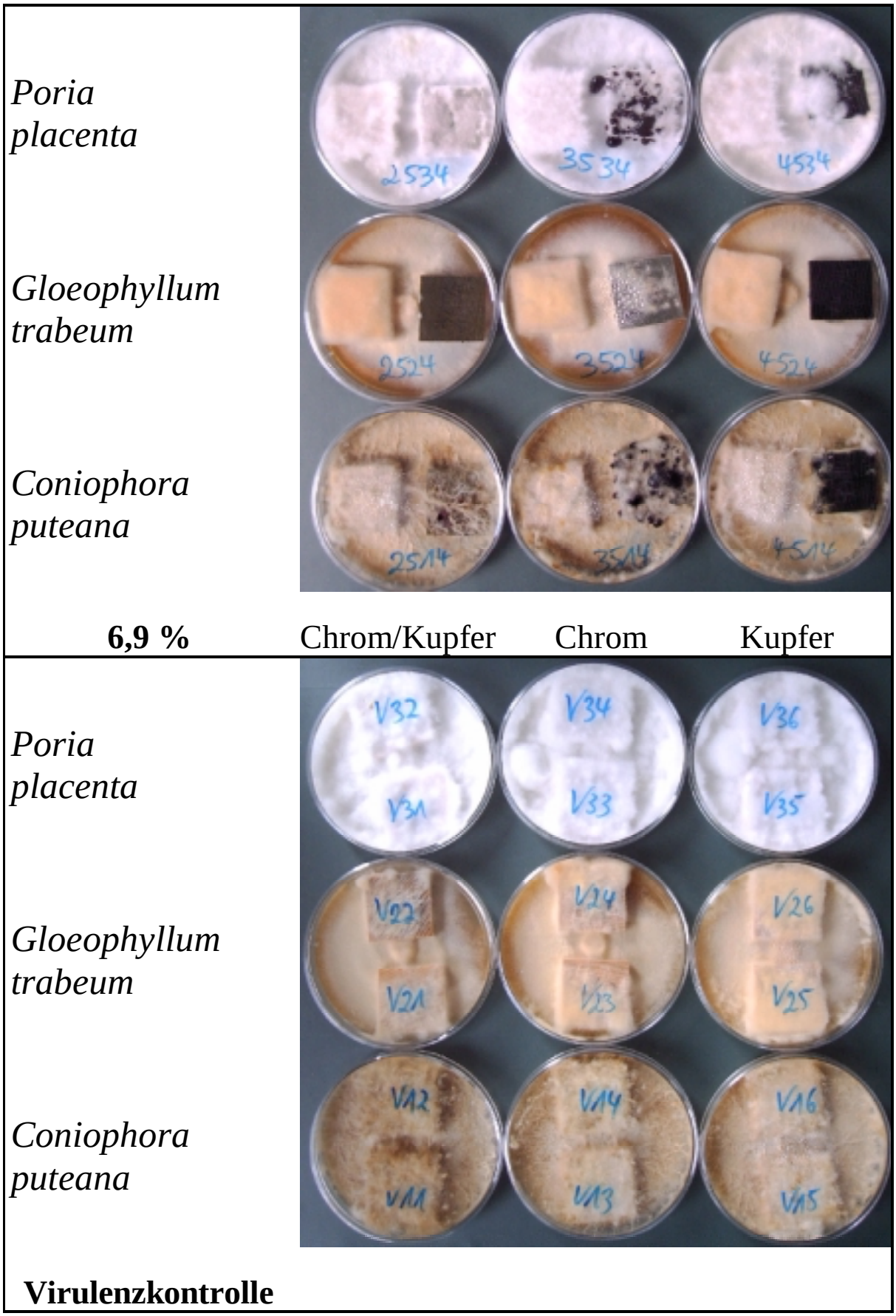

Abbildung 5: Unbehandelte und behandelte Proben sowie Virulenzen nach 8-wöchiger Versuchsdauer

Obwohl die Mehrzahl der Proben Ausbaufeuchten von über 80 % aufwiesen und diese nach DIN EN 113 nicht in die Auswertung einzubeziehen sind, sollte die Prüfung dennoch als „gültig“ betrachtet werden können, da einerseits die Kontrollen ebenfalls derartig hohe Ausbaufeuchten aufwiesen und andererseits die Masseverluste im Mittel über 40 % lagen. Daneben haben auch Untersuchungen von GÖTTSCHE et al. (1992) gezeigt, dass durch eine hohe Feuchtigkeit das Wachstum diverser Pilzstämme (z. B. *Poria vaillantii*) nicht nur gefördert wird, sondern diese sogar bis ins Wasser wachsen können. Ferner weist SCHMIDT (aus: LEITHOFF 1997) darauf hin, dass sich in Laborversuchen eine hohe Holzfeuchte nicht so gravierend auf das Pilzwachstum auswirkt, da sich der Pilz infolge der geringeren Probedimensionen an der Probeoberfläche ausreichend mit Sauerstoff versorgen kann.

Weiterhin ist aus Tabelle 2 ersichtlich, dass bei Chrom-VI-Oxid der fungizide Grenzwert für *C. puteana* erst bei der höchsten untersuchten Konzentration von 6,9 % (entspricht einer Einbringmenge von ≈ 35 kg Chrom-VI-Oxid je m³) unterschritten wurde. Hieraus kann abgeleitet werden, dass in dem für den chemischen Holzschutz relevanten Konzentrationsbereich Chrom-VI-Oxid gegenüber *C. puteana* keine fungizide Wirksamkeit besitzt. Die parallel untersuchten unbehandelten Kontrollproben weisen mit > 42 % (Mittelwerte) sehr hohe Masseverluste auf, die sogar höher als die der korrespondierenden Virulenzen (39,1 %) sind. Allerdings lag der Masseverlust von zwei Kontrollproben deutlich unter 20 %, weshalb diese Testsets nicht bewertet wurden.

Bei Verwendung von *P. placenta* sind analog zu *C. puteana* Einbringmengen zwischen 9 kg/m³ und 18 kg/m³ an CK erforderlich, um den fungiziden Grenzwert von 3 % zu unterschreiten (Tab. 3).

Etwas niedrigere Masseverluste verursachte *P. placenta* an Prüfkörpern, die mit Kupfer-II-Oxid-haltigen Lösungen imprägniert wurden. Dies ist nicht überraschend, da in CK-imprägnierten Proben infolge der zuvor abgelaufenen Fixierung geringere Mengen an fungizid wirksamen Kupferionen zur Verfügung stehen.

Die ermittelten Masseverluste für mit Chrom-VI-Oxid getränkte Prüfkörper zeigen, dass *P. placenta* selbst bei der höchsten untersuchten Konzentration noch Masseverluste bewirkte, die deutlich über 10 % lagen. Folglich konnte aus diesen Ergebnissen kein fungizider Grenzwert abgeleitet werden. Um einen Grenzwert bestimmen zu können, wären weitere Untersuchungen mit Einbringmengen oberhalb 35 kg Chrom-VI-Oxid je m³ erforderlich. Auffallend ist weiterhin, dass bei den mit Chrom-VI-Oxid behandelten Prüfkörpern in der Regel Ausbaufeuchten über 110 % bestimmt wurden, die meist deutlich über denen der mit CK- oder Kupfer-II-Oxid imprägnierten Prüfkörper lagen. Mit Zunahme der Chromkonzentration in den Prüfkörpern kommt es scheinbar auch zu einer verstärkten Guttationstropfenbildung (Abb. 3 - 5), wodurch in begrenztem Umfang ein günstiges Mikroklima geschaffen werden soll (HUCKFELDT & SCHMIDT 2006).

Tabelle 3: Bestimmung der Wirksamkeit eines Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittels (CK) sowie der darin enthaltenen Einzelkomponenten Chrom-VI-Oxid (C(hrom)) und Kupfer-II-Oxid (K(upfer)) gegenüber *Poria placenta* (Pp) – Minima, **Mittelwerte** und Maxima[1]

			getränkte Proben										**Kontrollen**					
		Daten																
HSM	HSM Konz. %	n	Roh-dichte r_0	min A	**HSM-Aufnahme kg/m³**	max A	min F	**Ausbau-feuchte %**	max F	min KMV	**korrigierter Masse-verlust %**	max KMV	min F	**Ausbau-feuchte %**	max F	min MV	**Masse-verlust %**	max MV
CK	0,58	4	0,441	4,5	**4,6**	4,7	91	**95**	102	26,8	**30,4**	33,3	74	**95**	119	29,9	**36,0**	41,1
	1,15	4	0,454	8,7	**9,0**	9,4	67	**78**	90	11,9	**20,3**	27,7	54	**78**	98	15,3	**34,9**	49,7
	2,30	4	0,447	17,9	**18,4**	19,2	40	**65**	78	0,6	**2,4**	4,3	59	**86**	111	23,3	**38,6**	47,5
	4,60	4	0,439	36,1	**37,1**	37,8	28	**46**	70	-2,7	**-1,0**	0,4	49	**70**	91	1,1	**25,2**	53,2
	6,90	4	0,437	54,0	**56,9**	58,2	72	**78**	84	-4,0	**-3,6**	-2,5	88	**92**	94	45,5	**49,2**	54,9
C(hrom)	0,58	4	0,467	4,3	**4,5**	4,6	93	**101**	115	33,4	**34,7**	37,2	102	**115**	132	27,6	**28,5**	30,2
	1,15	4	0,467	8,5	**8,8**	9,1	113	**136**	147	34,0	**35,8**	39,1	77	**105**	134	28,7	**34,0**	37,1
	2,30	4	0,447	17,7	**18,2**	18,7	132	**142**	160	34,2	**36,4**	39,4	84	**101**	138	31,4	**38,0**	42,8
	4,60	4	0,459	35,5	**36,7**	38,7	94	**109**	120	22,4	**29,7**	34,4	79	**92**	108	36,1	**40,4**	45,8
	6,90	4	0,437	52,6	**55,3**	57,2	77	**91**	110	17,0	**23,9**	36,4	45	**77**	97	11,8	**37,0**	52,4
K(upfer)	0,58	4	0,442	4,2	**4,5**	4,7	57	**60**	64	11,6	**13,0**	14,2	86	**88**	90	38,2	**43,8**	48,7
	1,15	4	0,466	8,7	**8,8**	8,9	44	**47**	52	6,3	**8,1**	9,6	87	**90**	96	36,2	**42,7**	48,9
	2,30	4	0,453	17,1	**17,8**	18,7	62	**70**	80	1,5	**2,0**	2,3	49	**87**	108	16,5	**40,1**	53,6
	4,60	4	0,463	34,6	**36,0**	37,2	83	**91**	97	0,5	**0,8**	1,2	106	**110**	115	47,4	**50,7**	54,9
	6,90	4	0,458	52,7	**54,0**	56,0	114	**127**	151	0,6	**1,0**	1,3	59	**98**	117	23,1	**44,3**	55,2
Virulenz		6											79	**104**	132	27,1	**30,7**	33,3

Anmerkung: Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden sowohl die Chrom- und Kupferkonzentrationen als auch die korrespondierenden HSM-Aufnahmen auf das CK-haltige Holzschutzmittel normiert. Die realen Mengen sind über die entsprechenden prozentualen Elementgehalte zu berechnen

[1] Ein „negativer" korrigierter Masseverlust ist gleichbedeutend mit einer Massezunahme. Sie wird u.a. durch die Verwendung eines einheitlichen Korrekturwertes hervorgerufen. Eine Massezunahme wird als „**kein Abbau durch den Prüfpilz**" gewertet.

Die Kontrollproben wiesen größtenteils Masseverluste auf, die deutlich oberhalb der Virulenzen lagen und damit ebenfalls die Aktivität des Prüfpilzes belegen (Tab. 3).

Im Gegensatz zu *C. puteana* oder *P. placenta* rief *G. trabeum* mit 23,5 % an den Virulenzen einen vergleichsweise niedrigen Masseverlust hervor. Eine Prüfung nach DIN EN 113 ist nur dann gültig, wenn der Masseverlust der Kontrollproben > 20 % ist. Zwar würden die Virulenzen dieses Kriterium im Prinzip erfüllen, jedoch verursachten eine Reihe von Kontrollproben Masseverluste < 20 % (Tab. 4). Folglich sind diese Ergebnisse nur bedingt aussagefähig.
Dennoch können aus den Ergebnissen Tendenzen hinsichtlich der fungiziden Wirksamkeit des verwendeten Holzschutzmittels als auch dessen Einzelkomponenten abgeleitet werden. Das CK-haltige Holzschutzmittel und das reine Kupfer-II-Oxid zeigten annähernd die gleiche Wirksamkeit gegenüber *G. trabeum*.
Wird hingegen reines Chrom-VI-Oxid verwendet, sind wesentlich höhere Einbringmengen erforderlich, um eine „Schutzwirkung“ gegenüber *G. trabeum* zu erzielen. Es ist ersichtlich, dass erst bei einer Konzentration von 6,9 % (Einbringmenge ≈ 35 kg Chrom-VI-Oxid /m³) der fungizide Grenzwert von 3 % erreicht wurde. Demgegenüber war sowohl bei dem CK-Salz als auch bei reinem Kupfer-II-Oxid bei der kleinsten untersuchten Konzentration ein ausreichender Schutz gegeben.
Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch im Bewuchs der Prüfkörper durch den Prüfpilz wieder. Während die kupferhaltigen Mittel unabhängig von der verwendeten Konzentration kaum oder gar nicht durch *G. trabeum* befallen waren, wurde selbst die Probe mit dem höchsten Chromgehalt von *G. trabeum* überwachsen (siehe Abbildung 3 - 5).

Analog zu den Untersuchungen mit *C. puteana*, *P. placenta* und *G. trabeum* wurden identische Versuche mit *Coriolus versicolor* (*Trametes versicolor*) - einem Weißfäule verursachenden Pilz - an unbehandelten und behandelten Buchen- sowie Kiefernsplintholz durchgeführt.
Die Tabelle A 19 (Anhang) verdeutlicht, dass *C. versicolor* nach 8 Wochen Versuchsdauer an allen unbehandelten Kiefernkontrollen im Mittel Masseverluste < 18 % bewirkte. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass eine Prüfung gemäß DIN EN 113 nur dann gültig ist, wenn der Masseverlust der Kontrollproben > 20 % ist. Da dies in keinem Fall gegeben war, werden diese Untersuchungsergebnisse nicht in die Betrachtungen zur fungiziden Wirksamkeit von „Chrom“ einbezogen.
Andererseits sind die geringen Abbauraten von *T. versicolor* nicht überraschend, da der Pilz nach 12 Wochen auch unter optimalen Bedingungen lediglich Masseverluste von 21 bis 27 % an verschiedenen Nadelhölzern bewirkte (BLANCHETTE et al. 1994).

Tab. 4: Bestimmung der Wirksamkeit eines Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittels (CK) sowie der darin enthaltenen Einzelkomponenten Chrom-VI-Oxid (C(hrom)) und Kupfer-II-Oxid (K(upfer)) gegenüber *Gloeophyllum trabeum* (Gt) – Minima, **Mittelwerte** und Maxima[1]

			getränkte Proben										**Kontrollen**					
		Daten																
HSM	HSM Konz. %	n	Roh-dichte r_0	min A	**HSM-Aufnahme kg/m³**	max A	min F	**Ausbau-feuchte %**	max F	min KMV	**korrigierter Masse-verlust %**	max KMV	min F	**Ausbau-feuchte %**	max F	min MV	**Masse-verlust %**	max MV
CK	0,58	4	0,463	4,2	**4,5**	4,9	37	**40**	43	0,0	**0,1**	0,2	65	**85**	104	0,5	**10,6**	32,6
	1,15	4	0,447	8,7	**9,0**	9,4	32	**41**	46	-0,3	**-0,2**	0,2	60	**69**	86	0,6	**22,9**	30,6
	2,30	4	0,449	17,4	**18,2**	19,2	31	**33**	35	-0,4	**-0,2**	0,4	60	**83**	121	0,9	**13,8**	30,3
	4,60	4	0,434	35,5	**36,7**	37,9	28	**33**	41	-0,8	**-0,3**	0,2	58	**72**	97	2,4	**23,7**	38,4
	6,90	4	0,456	54,7	**56,2**	57,9	27	**28**	28	-0,3	**0,1**	0,4	53	**67**	88	1,0	**20,5**	30,9
C(hrom)	0,58	4	0,447	4,3	**4,5**	4,7	51	**54**	57	16,1	**19,1**	22,6	58	**69**	76	10,6	**20,1**	28,7
	1,15	4	0,446	8,9	**9,1**	9,4	50	**54**	57	14,0	**19,3**	21,8	73	**90**	109	0,7	**12,4**	31,6
	2,30	4	0,436	18,0	**18,3**	18,7	49	**52**	55	12,7	**17,1**	23,8	52	**79**	101	0,7	**13,1**	31,0
	4,60	4	0,456	35,7	**36,7**	37,8	42	**46**	49	7,4	**13,2**	16,6	65	**77**	99	0,6	**12,7**	36,2
	6,90	4	0,444	53,9	**56,1**	59,4	28	**43**	55	-1,1	**3,4**	7,3	50	**59**	71	11,9	**25,8**	42,3
K(upfer)	0,58	4	0,445	4,3	**4,5**	4,7	70	**82**	88	-1,3	**-1,1**	-0,8	53	**60**	76	1,3	**19,4**	26,9
	1,15	4	0,431	8,5	**8,9**	9,3	115	**127**	135	-1,4	**-1,2**	-1,0	57	**60**	65	10,4	**22,7**	30,9
	2,30	4	0,437	17,3	**18,0**	18,5	131	**136**	140	-0,3	**-0,2**	0,0	59	**69**	79	0,4	**18,0**	32,6
	4,60	4	0,445	34,6	**35,8**	36,7	154	**160**	176	-0,9	**-0,5**	-0,3	61	**79**	96	0,5	**13,7**	30,4
	6,90	4	0,451	52,7	**54,1**	56,6	159	**167**	186	-0,1	**0,1**	0,3	65	**75**	83	0,3	**8,4**	31,8
Virulenz		6											55	**67**	110	10,6	**23,5**	33,3

Anmerkung: Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden sowohl die Chrom- und Kupferkonzentrationen als auch die korrespondierenden HSM-Aufnahmen auf das CK-haltige Holzschutzmittel normiert. Die realen Mengen sind über die entsprechenden prozentualen Elementgehalte zu berechnen

[1] Ein „negativer" korrigierter Masseverlust ist gleichbedeutend mit einer Massezunahme. Sie wird u.a. durch die Verwendung eines einheitlichen Korrekturwertes hervorgerufen. Eine Massezunahme wird als „**kein Abbau durch den Prüfpilz**" gewertet.

Im Gegensatz zu den Kiefernkontrollen wurden durch *C. versicolor* an unbehandelter Buche im Mittel Masseverluste von > 30 % (Tabelle 6) hervorgerufen, womit ein wichtiges Kriterium der DIN EN 113 hinreichend erfüllt ist.

Weiterhin geht aus Tabelle 6 hervor, dass selbst bei der geringsten Einbringmenge an CK-haltigem Holzschutzmittel bzw. salzsaurem Kupfer-II-Oxid der bestimmte Masseverlust unter 3 % lag.

Wird das Buchenholz hingegen mit einer reinen CrO_3-haltigen Lösung behandelt, sind Konzentrationen erforderlich, die mindestens zwei Konzentrationsstufen über denen des CK-haltigen Holzschutzmittels liegen, damit der Masseverlust < 3 % ist.

Tab. 6: Bestimmung der Wirksamkeit eines Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittels (CK) sowie der darin enthaltenen Einzelkomponenten Chrom-VI-Oxid (C(hrom)) und Kupfer-II-Oxid (K(upfer)) gegenüber *Coriolus versicolor* (Cv) unter Verwendung von **Buche** – Minima, **Mittelwerte** und Maxima[1]

			getränkte Proben										**Kontrollen**					
		Daten																
HSM	HSM Konz. %	n	Roh-dichte r_0	min A	**HSM-Aufnahme kg/m³**	max A	min F	**Ausbau-feuchte %**	max F	min KMV	**korrigierter Masse-verlust %**	max KMV	min F	**Ausbau-feuchte %**	max F	min MV	**Masse-verlust %**	max MV
CK	0,58	4	0,641	3,7	**3,8**	3,9	36	**39**	45	0,2	**0,6**	1,0	57	**66**	71	37,6	**41,8**	44,8
	1,15	4	0,642	7,5	**7,7**	7,9	34	**41**	49	-0,6	**0,0**	0,3	56	**71**	82	30,7	**38,2**	45,7
	2,30	4	0,631	15,4	**15,5**	15,6	31	**35**	37	0,1	**0,1**	0,1	51	**65**	77	35,1	**43,7**	52,4
	4,60	4	0,636	30,5	**31,4**	31,9	32	**33**	34	0,2	**0,3**	0,6	64	**75**	82	39,3	**41,1**	42,7
	6,90	4	0,630	36,8	**45,0**	49,2	33	**35**	38	-0,1	**0,6**	1,7	64	**69**	72	34,7	**39,4**	43,3
C(hrom)	0,58	4	0,637	3,7	**3,8**	3,9	53	**61**	76	4,8	**6,9**	10,4	65	**71**	77	28,8	**32,9**	40,3
	1,15	4	0,634	7,4	**7,7**	7,9	42	**48**	59	0,9	**2,7**	5,5	61	**73**	78	30,8	**37,7**	41,8
	2,30	4	0,631	14,9	**15,4**	15,9	32	**37**	44	0,3	**1,0**	2,2	70	**73**	78	34,8	**40,0**	45,4
	4,60	4	0,621	30,9	**31,3**	31,9	31	**32**	33	-1,1	**-0,7**	-0,4	64	**71**	81	33,1	**34,1**	35,0
	6,90	4	0,643	38,6	**41,0**	43,5	31	**33**	36	-0,8	**-0,5**	0,2	69	**71**	72	36,0	**39,3**	42,0
K(upfer)	0,58	4	0,633	3,8	**3,8**	3,9	56	**57**	60	0,3	**0,6**	1,1	65	**68**	70	35,7	**43,3**	52,0
	1,15	4	0,625	7,5	**7,6**	8,0	70	**75**	81	-0,3	**-0,2**	0,0	63	**71**	79	34,1	**36,6**	39,6
	2,30	4	0,633	15,1	**15,5**	15,7	90	**98**	109	-0,1	**0,2**	0,6	63	**71**	85	33,4	**35,7**	39,8
	4,60	4	0,633	30,4	**31,0**	31,4	91	**101**	116	-0,8	**-0,5**	-0,3	58	**71**	81	24,3	**32,5**	39,9
	6,90	4	0,636	45,8	**46,8**	48,2	104	**109**	116	-0,9	**-0,5**	0,1	60	**70**	87	26,4	**36,9**	47,9
Virulenz		6											56	**61**	75	33,0	**36,6**	40,1

Anmerkung: Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden sowohl die Chrom- und Kupferkonzentrationen als auch die korrespondierenden HSM-Aufnahmen auf das CK-haltige Holzschutzmittel normiert. Die realen Mengen sind über die entsprechenden prozentualen Elementgehalte zu berechnen

[1] Ein „negativer" korrigierter Masseverlust ist gleichbedeutend mit einer Massezunahme. Sie wird u.a. durch die Verwendung eines einheitlichen Korrekturwertes hervorgerufen. Eine Massezunahme wird als „**kein Abbau durch den Prüfpilz**" gewertet.

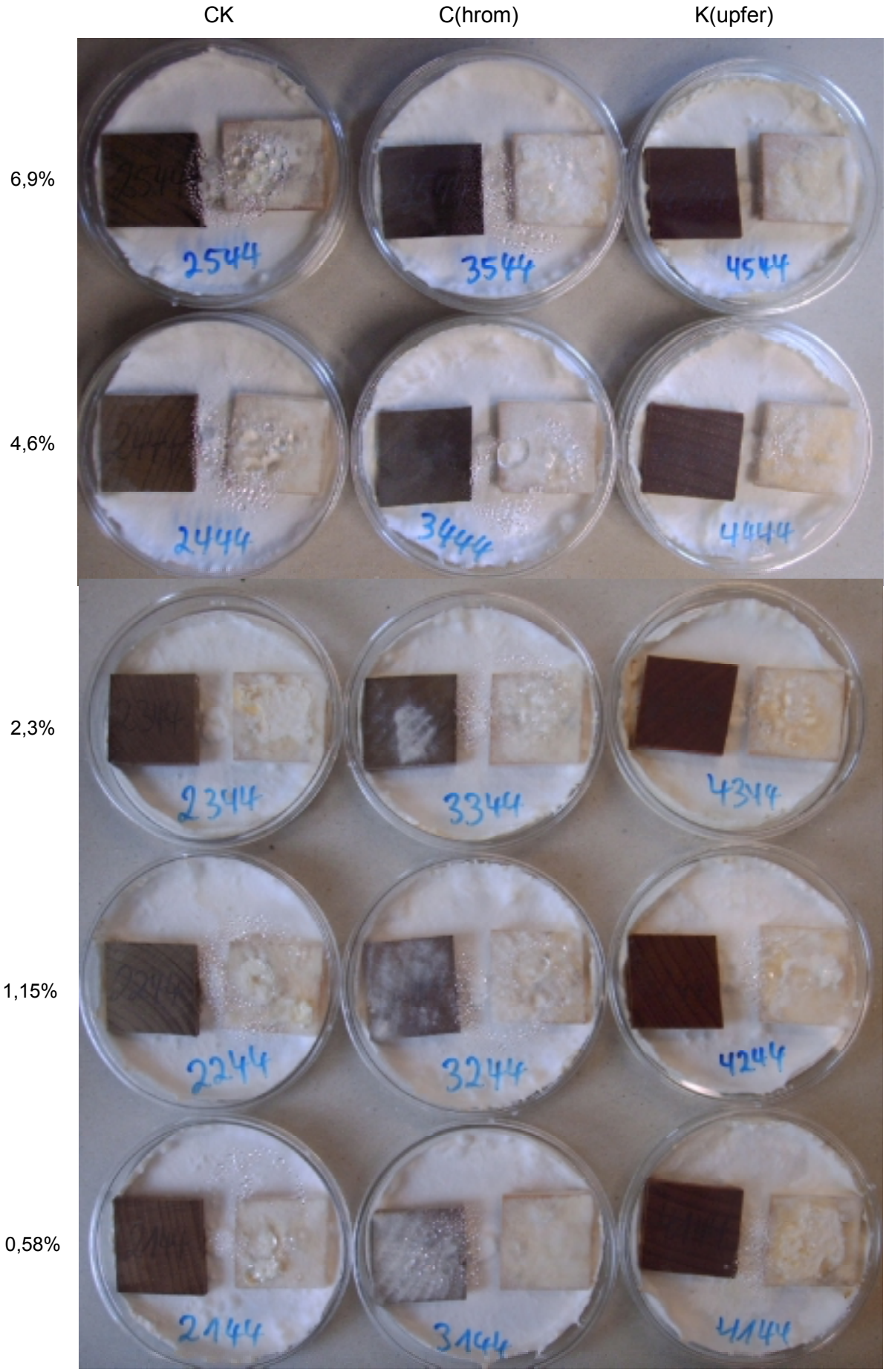

Abbildung 6: Unbehandelte und behandelte Buchenproben nach 8-wöchiger Versuchsdauer (Prüfpilz: *Coriolus versicolor*)

Während der Auswertungen wurde festgestellt, dass sowohl die Buchen- als auch die Kiefernproben (Korrekturproben), welche mit einer salzsauren Kupfer-II-Oxid-haltigen Lösung imprägniert wurden, aber keinem Pilzangriff ausgesetzt waren, einen deutlichen Masseverlust aufwiesen (Tabellen A 12 & A 18), der mit steigender Einbringmenge sogar noch zunahm.

Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, wurden Buchen- als auch Kiefernproben unterschiedlich behandelt und anschließend hinsichtlich der darin enthaltenen Kupfermengen quantitativ untersucht. Aus den Analysenwerten für Kupfer wurden die resultierenden Massen möglicher Kupferverbindungen berechnet und den über Wägung bestimmten Massen gegenüber gestellt (Tabelle 7).

Wird naturbelassene Buche, die zuvor bei ca. 100°C gedarrt wurde, für 2 h einer Temperatur von 135°C ausgesetzt, so bewirkt dies im Mittel einen Masseverlust von 0,3 %. Diese Abnahme sollte über die Freisetzung flüchtiger organischer Verbindungen, sogenannter „volatile organic compounds“ (VOC's), zu erklären sein. Ähnliches gilt für naturbelassenes Kiefernholz.

Hingegen wurde für Buchenholz, welches mit der salzsauren Kupfer-II-Oxid-haltigen Lösung imprägniert und nach der Fixierung schonend bei 37 °C getrocknet wurde, erwartungsgemäß eine Zunahme der Masse um 83 mg (GD1 - GD2, Tab. 7) bestimmt.

Unter Berücksichtigung der Analysenwerte sollte eine Massezunahme um 31 mg für CuO, 52 mg für $CuCl_2$, 66 mg für $CuCl_2*2H_2O$ oder 79 mg für $CuCl_2*4H_2O$ je Prüfkörper resultieren, sofern **nur eine** Kupferverbindung gebildet wird. Ein Vergleich der durch Wägung ermittelten und der aus den Analysen berechneten Massen zeigt für $CuCl_2*4H_2O$ eine sehr gute Übereinstimmung. Hieraus ist abzuleiten, dass das Kupfer nach der Fixierung ausschließlich als $CuCl_2*4H_2O$ im Buchenholz vorliegt. Diese These gilt ebenfalls für das Kiefernholz, wobei auf Grund der etwas höheren Einbringmenge mit ca. 90 mg leicht erhöhte Mengen ermittelt wurden. Gleichzeitig steht diese Annahme in Einklang mit Literaturangaben, wonach aus in Salzsäure gelöstem Kupfer-II-Oxid und anschließendem Eindampfen das grüne **Di- oder Tetra**hydrat erhalten wird (WIBERG 1995).

Werden derartig behandelte Prüfkörper einer zusätzlichen Fixierung bei 135 °C unterworfen und anschließend gewogen, so zeigt sich, dass die nunmehr bestimmten Massen (GD1 - GD3) sogar unterhalb des Darrgewichtes (GD1), welches zu Beginn der Untersuchungen bestimmt wurde, liegen. Insgesamt führt die zusätzliche Fixierung somit zu einem Masseverlust von ca. 150 mg (GD2 - GD3) je Prüfkörper.

Durch parallele Untersuchungen konnte bereits nachgewiesen werden, dass ein geringer Anteil von ca. 10 mg (≈ 7 %) auf die Freisetzung von VOC's zurückgeführt werden kann.

Tabelle 7: Gegenüberstellung der Massen unbehandelter Prüfkörper sowie von Buchen- und Kiefernproben nach Imprägnierung mit einer salzsauren Kupfer-II-Oxid-Lösung und deren anschließender Konditionierung im Vergleich zu den in den Prüfkörpern quantitativ bestimmten Kupfergehalten und den daraus abgeleiteten Massen möglicher Kupferverbindungen

Holzart	Darren 103°C, 18 h g	r_0 g/cm³	Tränkung 15min, 8 mbar g	Aufnahme Lsg. g/Probe	Fixierung Raumklima 1 Woche g	Trocknung über P_4O_{10} bei 37°C g	Holzfeuchte bei P_4O_{10}-Tr. %	*Verlust* mg	*Verlust* %	Zusatz-fixierung 135°C, 2 h g	Verlust mg	Verlust %	Darren 103°C, 18 h g	Verlust mg	Verlust %	PK/100ml mg Cu / L	CuO mg / PK	$CuCl_2$ mg/PK	$CuCl_2$*$2H_2O$ mg/PK	$CuCl_2$*$4H_2O$ mg/PK
	GD1		GT	GA		(T)GD2		GD1-GD2		GD3	GD1-GD3		GD4	GD1-GD4						
	2,688	0,597																		
	2,802	0,623																		
	3,199	0,711																		
	2,869	0,638								2,858	11	0,4								
	2,823	0,627								2,816	7	0,2								
	3,092	0,687								3,084	8	0,3								
	2,769	0,615	5,941	3,172	3,086	2,861	7,9	-92	-3,2							248	31	52	67	81
Buche	2,732	0,607	5,870	3,138	3,036	2,815	7,9	-83	-2,9							244	31	52	65	79
	3,085	0,686	6,316	3,231	3,407	3,158	7,9	-73	-2,3											
	2,794	0,621	5,840	3,046	3,110	2,883		-89	-3,1	2,734	60	2,2				242	30	51	65	79
	2,748	0,611	5,868	3,120	3,050	2,828		-80	-2,8	2,678	70	2,6				238	30	50	64	77
	3,095	0,688	6,386	3,291	3,422	3,172		-77	-2,4	3,013	82	2,7								
	2,684	0,596	5,815	3,131	2,989	2,771		-87	-3,1	2,623	61	2,3	2,622	62	2,4	238	30	50	64	77
	3,009	0,669	6,206	3,197	3,339	3,095		-86	-2,8	2,937	72	2,5	2,940	69	2,3	244	31	52	65	79
	3,327	0,739	6,464	3,137	3,677	3,409		-82	-2,4	3,249	78	2,4	3,251	76	2,3					
	2,100	0,467																		
	1,924	0,428																		
	2,092	0,465																		
	1,891	0,420								1,882	9	0,5								
	1,763	0,392								1,756	7	0,4								
	2,169	0,482								2,160	9	0,4								
	2,013	0,447	5,596	3,583	2,271	2,104	7,9	-91	-4,3							278	35	59	75	90
Kiefer	1,743	0,387	5,405	3,662	1,983	1,838	7,9	-95	-5,2							293	37	62	79	95
	2,141	0,476	5,626	3,485	2,413	2,237	7,9	-96	-4,3											
	1,908	0,424	5,471	3,563	2,157	1,999		-91	-4,6	1,858	50	2,7				273	34	58	73	89
	1,883	0,418	5,470	3,587	2,130	1,974		-91	-4,6	1,836	47	2,6				268	34	57	72	87
	2,145	0,477	5,578	3,433	2,415	2,238		-93	-4,2	2,087	58	2,8								
	1,967	0,437	5,550	3,583	2,222	2,059		-92	-4,5	1,920	47	2,4	1,922	45	2,3	288	36	61	77	94
	1,721	0,382	5,397	3,676	1,956	1,813		-92	-5,1	1,682	39	2,3	1,684	37	2,2	288	36	61	77	94
	2,258	0,502	5,689	3,431	2,536	2,350		-92	-3,9	2,196	62	2,8	2,197	61	2,8					

Anmerkung: Ein „negativer“ Masseverlust bedeutet Zunahme der Masse

Weiterhin ist bekannt, dass Kupfer-II-Chlorid in Gegenwart von Sauerstoff und Wärme entsprechend Reaktionsgleichung (1) in Kupfer-II-Oxid und Chlor überführt werden kann (WIBERG 1995).

$$2\ CuCl_2 + O_2 \longrightarrow 2\ CuO + 2\ Cl_2 \qquad (1)$$

Gleichzeitig ist zu berücksichtigen, dass zuvor auch das im Salz enthaltene Kristallwasser infolge der thermischen Beanspruchung freigesetzt wird. Damit könnten beide Vorgänge eine Abnahme der Masse um ca. 50 mg (≈ 30 %) bedingen. Folglich resultiert ein Defizit von ca. 90 mg (≈ 60 %), welches nur über eine weitere thermische Zersetzung der Holzsubstanz erklärt werden kann, da einerseits keine Abnahme des Kupfergehaltes im Holz nachzuweisen war und andererseits die Reaktionsprodukte Kupfer-II-Oxid und Chlor den thermischen Holzabbau begünstigen können. Eine gängige Verfahrenstechnik beispielsweise ist, Lignin unter alkalischen Bedingungen in Gegenwart von Kupfer-II-Oxid thermisch aufzuschließen (STEINBERG et al. 1984, KÖGEL & BOCHTER 1985).
Chlor hingegen *gehört zu den chemisch reaktionsfähigsten Elementen. Das Bestreben des Chlors, sich mit Wasserstoff zu verbinden, ist so groß, dass es auch aus vielen Wasserstoffverbindungen (z.B. Terpentinöl; α-Pinen) den Wasserstoff unter Chlorwasserstoffbildung entreißt* (WIBERG 1995).

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Chrom-VI-Oxid-Lösungen bzw. salzsauren Kupfer-II-Oxid-Lösungen behandelte Prüfkörper wurden hinsichtlich ihrer fungiziden Wirksamkeit in Anlehnung an DIN EN 113 untersucht. Ein Chrom-Kupfer-haltiges Holzschutzmittel diente als Referenzschutzmittel.
Mittels quantitativer Analysen konnte nachgewiesen werden, dass sowohl der Gehalt an Kupfer im Kupfer-II-Oxid-Konzentrat als auch die Chromkonzentration im Chrom-VI-Oxid-Konzentrat dem entsprechenden Elementgehalt im Referenzschutzmittel entsprachen.

Die Untersuchungsergebnisse verdeutlichen, dass bei Verwendung von Kupfer-II-Oxid im Vergleich zum Referenzschutzmittel etwas geringere Einbringmengen erforderlich sind, um eine entsprechende Schutzwirkung gegen den jeweiligen Prüfpilz zu erzielen. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die angestrebte Kupferfixierung über Kupfer-Chrom-Komplexe (z. B. DAHLGREN & HARTFORD 1972) im Holz, wodurch einerseits zwar eine geringere Menge an Kupfer bioverfügbar ist, auf der anderen Seite aber die Auswaschbeständigkeit erhöht wird.

Demgegenüber verursachte beispielsweise *P. placenta* an mit Chrom-VI-Oxid imprägnierten Prüfkörpern selbst bei der höchsten untersuchten Konzentration (Einbringmenge ≈ 35 kg Chrom-VI-Oxid je m³) noch Masseverluste, die deutlich über 10 % lagen.

Das CK-haltige Holzschutzmittel und das reine Kupfer-II-Oxid zeigen annähernd die gleiche Wirksamkeit gegenüber *G. trabeum*. Hingegen erfordert Chrom-VI-Oxid wesentlich höhere Einbringmengen, um eine identische „Schutzwirkung“ zu erzielen. Dies ist insofern bemerkenswert, da *G. trabeum* nur eine geringfügige Abbauaktivität sowohl an unbehandelten Proben als auch an den Virulenzen zeigte.

Obwohl die Unterschiede zwischen den kupferhaltigen Lösungen, d. h. dem CK-haltigen Holzschutzmittel bzw. salzsauren Kupfer-II-Oxid, und „Chrom-VI-Oxid“ bei Prüfungen mit *Coriolus versicolor* geringer ausfallen, kann aus den Ergebnissen zusammenfassend abgeleitet werden, dass die fungizide Wirksamkeit eines CK-haltigen Holzschutzmittels durch die Komponente Kupfer resultiert und das „Chrom-VI-Oxid“ in dem untersuchten Konzentrationsbereich keine dem Kupfer vergleichbare Wirksamkeit gegenüber den verwendeten Basidiomyceten besitzt.

LITERATURVERZEICHNIS

BLANCHETTE, R. A.; OBST, J. R.; TIMELL, T. E. 1994: Biodegradation of compression wood and tension wood by white and brown rot fungi. Holzforschung. 48, Supplement 34-42

BUCHWALD, G. 1977: Chemie und Anwendung von Holzschutzmitteln. Aus: **Pflanzenwachstumsregulatoren, Fungizide, Holzschutz**. - Berlin; Heidelberg: Springer, 1977. - XVII, 308 S. : Ill.; (Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel / hrsg. von R. WEGLER ; Band 4)

DAHLGREN, S.-E.; HARTFORD, W. H. 1972: Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. Part I: pH behaviour and general aspects of fixation. Holzforschung, 26, 62-69

DIBt 1999: Holzschutzmittelverzeichnis. Verzeichnis der Holzschutzmittel mit allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassung und Auflistung der Holzschutzmittel mit RAL-Gütezeichen. Schriften des Deutschen Instituts für Bautechnik. Reihe A, Heft 3, 49. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 294 S.

DIN EN 113, 1986: Prüfung von Holzschutzmitteln. Bestimmung der Grenze der Wirksamkeit gegenüber holzzerstörenden Basidiomyceten, die auf Agar gezüchtet werden. DIN-Taschenbuch 132, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1991, 106-120

ERMUSCH, N.; KALNINSCH, A.; ANDERSOME, I. 1980: Der Einfluß der Chromkomponente in wasserlöslichen Holzschutzmitteln auf die Fixierung im Holz. Holz als Roh- u. Werkstoff, 38, 175-180

European Commission 2005: Guidance document agreed between the Commission services and the competent authorities of Member States on the roles of chromium in wood preservation. (http://europa.eu.int/comm/environment/biocides/pdf/nfg_cr_040705.pdf)

European Commission 2005a: Manual of Decisions for Implementation of Directive 98/8/EC concerning the placing on the market of Biocidal Products: Entry 2.4.2.3 – Chromium in Wood Preservatives. (http://europa.eu.int/comm/environment/biocides/pdf/mod_040705.pdf)

GÖTTSCHE, R.; BORCK, H.-V.; PEEK, R.-D.; STEPHAN, I. 1992: Zur Reaktion von kupferhaltigen Holzschutzmitteln mit oxalsäurebildenden Basidiomyceten. In: Vorträge der 19. Holzschutz-Tagung der Deut. Gesellschaft f. Holzforschung, Rosenheim, 33-51

HUCKFELDT, T.; SCHMIDT, O. 2006: Hausfäule- und Bauholzpilze. Diagnose und Sanierung. Rudolf Müller GmbH & Co. KG, Köln, 377 Seiten

JORGE, F. C.; SANTOS, T. M.; PEDROSA de JESUS, J.; BANKS, W. B. 1999: Fixation of chromium in wood from trivalent chromium salt solutions. Holzforschung. 53, 465-473

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

JÜNGEL, P.; HÄRTNER, H.; MELCHER, E. 2006: The role of chromium in wood preservatives – The situation versus results concerning the biological efficacy. Stockholm: Intern. Res. Group on Wood Protection (IRG), 9 S., IRG/WP 06-30397

KÖGEL, I.; BOCHTER, R. 1985: Characterization of lignin in forest humus layers by high-performance liquid chromatography of cupric oxide oxidation products. Soil Biol. Biochem., 17 (5) 637-640

LEITHOFF, H. 1997: Möglichkeiten und Grenzen der Überführung eines biologischen Reinigungsverfahrens für schutzsalzgetränkte Hölzer in den Technikumsmaßstab. Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Biologie, 177 Seiten

LEITHOFF, H. 2005: Erfahrungen zum Penetrationsverhalten neuer Holzschutzmittel bei der Kesseldrucktränkung. In: Vorträge der 24. Holzschutz-Tagung der Deut. Gesellschaft f. Holzforschung, Leipzig, 37-47

LIESE, J. 1954: Holzschutz. Herausgeber: W. LIESE und C. GRÖGER, VEB Verlag Technik Berlin. 140 Seiten

MARX, H.-N.; WACHE, C. 1990: Chrom im Holzschutz. Holz-Zentralblatt, 116, Beilage vom 31. August, Bausortiment und Heimwerkerbedarf Nr. 8

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

SCHMIDT, O. 1977: Einflüsse auf die Hemmstofftoleranz von Pilzen. Holz als Roh- und Werkstoff, 35, 109-112

SCHMIDT, O. 1994: Holz- und Baumpilze. Biologie, Schäden, Schutz, Nutzen. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 246 Seiten

SCHULZ, W. O.; SIPPEL, E. 1956: Über die Beeinflussung der im Holz vor sich gehenden Fixierung von U= und UA=Salzen durch Säurezusätze. Holz als Roh- und Werkstoff, 14, 257-267

SCHULZ, B.; THEDEN, G.; STARFINGER, K. 1950: Wissenschaftliche Abhandlungen der Deut. Materialprüfanstalten., Bd. III/7, S. 34 (aus: SCHULZ, W. O.; SIPPEL, E. 1956)

STEINBERG, S.; VENKATESAN, M. I.; KAPLAN, I. R. 1984: Analysis of the products of the oxidation of lignin by CuO in biological and geological samples by reversed-phase high-performance liquid chromatography. J. of Chromatography. 298, 427-434

STEPHAN, I. 1994: Untersuchungen zur biologischen und chemisch-technischen Entgiftung von schutzsalzgetränktem Holz. Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Biologie, 156 Seiten

STEPHAN, I. 2000: Kupfertoleranz von Braunfäuleerregern. Beschreibung von Schadensfällen und deren Ursache(n). In: Vorträge der 22. Holzschutz-Tagung der Deut. Gesellschaft f. Holzforschung, Bad Kissingen, 93-99

WIBERG, N. 1995: Lehrbuch der anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 101. Auflage, 2033 S.

ANHANG

Tabelle A 1 und A 2: Bestimmung der Wirksamkeit eines Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittels (CK) sowie von Chrom-VI-Oxid (C(hrom)) gegenüber *Coniophora puteana* (Cp) - Einzelwerte

Zusammenfassung der Ergebnisse *(Coniophora puteana BAM Ebw. 15)* für das Holzschutzmittel CK für Kiefernsplintholz							
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme g	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Nicht korrigierter Masseverlust %	Korrekturwert %	Korrigierter Masseverlust %	Mittlerer Masseverlust der Kontrollprobehözer %
	2111	778	4,51	31,1		31,5	43,3
	2112	814	4,72				
	2113	793	4,60	24,6		25,0	42,5
0,58	2114	828	4,80	24,4	-0,4	24,8	45,7
	2211	763	8,77	18,9		20,1	46,2
	2212	798	9,18	10,2		11,4	44,8
	2213	788	9,07	8,4		9,6	50,1
1,15	2214	785	9,03	4,1	-1,2	5,3	51,9
	2311	768	17,67	-0,7		2,1	49,4
	2312	814	18,73	-0,7		2,1	44,2
	2313	806	18,54	-2,9		-0,1	49,7
2,30	2314	783	18,00	-1,8	-2,8	1,0	54,9
	2411	782	35,95	-7,1		-1,1	53,8
	2412	832	38,28	-7,6		-1,6	45,7
	2413	806	37,06	-7,9		-1,9	52,7
4,60	2414	794	36,54	-8,0	-6,0	-2,0	57,0
	2511	794	54,76	-12,3		-3,6	52,2
	2512	857	59,16	-11,9		-3,2	53,4
	2513	802	55,37	-10,8		-2,1	55,0
6,90	2514	807	55,69	-9,7	-8,7	-1,0	50,7

Zusammenfassung der Ergebnisse *(Coniophora puteana BAM Ebw. 15)* für die Holzschutzmittelkomponente "C"(hrom) für Kiefernsplintholz							
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme g	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Nicht korrigierter Masseverlust %	Korrekturwert %	Korrigierter Masseverlust %	Mittlerer Masseverlust der Kontrollprobehözer %
	3111	754	2,79	10,2		10,1	49,7
	3112	799	2,95	17,2		17,1	45,1
	3113	828	3,06	11,8		11,7	46,5
0,58	3114	774	2,86	22,7	0,1	22,6	45,8
	3211	762	5,58	19,2		19,9	41,1
	3212	807	5,92	8,4		9,1	45,1
	3213	799	5,85	7,7		8,4	41,0
1,15	3214	781	5,72	29,6	-0,7	30,3	41,7
	3311	763	11,18	6,9		9,5	47,6
	3312	816	11,95	1,1		3,7	40,9
	3313	795	11,65	4,0		6,6	54,7
2,30	3314	785	11,51	10,1	-2,6	12,7	50,7
	3411	770	22,57	-1,3		4,9	50,0
	3412	842	24,67	-2,9		3,3	47,9
	3413	815	23,88	-3,2		3,0	52,4
4,60	3414	786	23,03	-0,7	-6,2	5,5	50,8
	3511	800	35,17	-11,3		-1,7	50,1
	3512	817	35,92	-7,1		2,5	48,7
	3513	800	35,15	-5,9		3,7	53,0
6,90	3514	796	35,01	-5,1	-9,6	4,5	54,9

Anmerkung: Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden sowohl die Chrom- und Kupferkonzentrationen als auch die korrespondierenden HSM-Aufnahmen auf das CK-haltige Holzschutzmittel normiert. Die realen Mengen sind über die entsprechenden prozentualen Elementgehalte zu berechnen.

Tabelle A 3: Bestimmung der Wirksamkeit von Kupfer-II-Oxid (K(upfer)) gegenüber *Coniophora puteana* (Cp) - Einzelwerte

Zusammenfassung der Ergebnisse *(Coniophora puteana BAM Ebw. 15)* für die Holzschutzmittelkomponente "K"(upfer) für Kiefernsplintholz							
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme g	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Nicht korrigierter Masseverlust %	Korrekturwert %	Korrigierter Masseverlust %	Mittlerer Masseverlust der Kontrollprobehözer %
	4111	741	1,56	0,6		-0,6	50,2
	4112	778	1,64				
	4113	805	1,69	1,4		0,2	51,3
0,58	4114	761	1,60	0,7	1,2	-0,5	54,9
	4211	763	3,18	1,0		-1,0	44,8
	4212	778	3,25	1,3		-0,7	46,9
	4213	795	3,32	3,3		1,3	50,1
1,15	4214	760	3,17	2,8	2,0	0,8	46,4
	4311	734	6,13	4,5		-0,2	48,1
	4312	799	6,67	5,1		0,4	43,7
	4313	808	6,74	4,3		-0,4	47,9
2,30	4314	769	6,42	4,6	4,7	-0,1	47,6
	4411	748	12,49	5,6		0,3	44,3
	4412	820	13,68	5,5		0,2	46,5
	4413	784	13,09	5,7		0,4	47,3
4,60	4414	774	12,92	5,6	5,3	0,3	47,4
	4511	765	19,16	8,8		0,5	47,2
	4512	799	20,01	9,3		1,0	46,2
	4513	781	19,56	9,2		0,9	53,6
6,90	4514	775	19,41	9,6	8,3	1,3	51,7

Tabelle A 4: Bestimmung der Wirksamkeit eines Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittels (CK) gegenüber *Poria placenta* (Pp) – Einzelwerte

Zusammenfassung der Ergebnisse *(Poria placenta FPRL 280)* für das Holzschutzmittel CK für Kiefernsplintholz							
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme g	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Nicht korrigierter Masseverlust %	Korrekturwert %	Korrigierter Masseverlust %	Mittlerer Masseverlust der Kontrollprobehözer %
	2131	781	4,53	32,9		33,3	29,9
	2132	773	4,48	30,0		30,4	33,7
	2133	815	4,73	26,4		26,8	39,4
0,58	2134	779	4,52	30,6	-0,4	31,0	41,1
	2231	754	8,67	21,1		22,3	29,2
	2232	819	9,42	26,5		27,7	15,3
	2233	792	9,11	10,7		11,9	45,5
1,15	2234	778	8,95	18,1	-1,2	19,3	49,7
	2331	778	17,89	-2,2		0,6	38,2
	2332	815	18,74	-0,6		2,2	23,3
	2333	834	19,17	-0,5		2,3	47,5
2,30	2334	782	17,99	1,5	-2,8	4,3	45,5
	2431	786	36,15	-5,6		0,4	1,1
	2432	821	37,76	-6,3		-0,3	3,4
	2433	821	37,76	-8,7		-2,7	43,2
4,60	2434	798	36,72	-7,5	-6,0	-1,5	53,2
	2531	782	53,97	-11,2		-2,5	47,0
	2532	844	58,24	-12,6		-3,9	45,5
	2533	844	58,22	-12,6		-3,9	49,5
6,90	2534	828	57,12	-12,7	-8,7	-4,0	54,9

Tabelle A 5 und A 6: Bestimmung der Wirksamkeit von Chrom-VI-Oxid (C(hrom)) und Kupfer-II-Oxid (K(upfer)) gegenüber *Poria placenta* (Pp) – Einzelwerte

Zusammenfassung der Ergebnisse *(Poria placenta FPRL 280)* für die Holzschutzmittelkomponente "C"(hrom) für Kiefernsplintholz							
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme g	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Nicht korrigierter Masseverlust %	Korrekturwert %	Korrigierter Masseverlust %	Mittlerer Masseverlust der Kontrollprobehözer %
	3131	740	2,73	33,5		33,4	28,3
	3132	786	2,90	34,7		34,6	27,6
	3133	783	2,89	33,5		33,4	30,2
0,58	3134	768	2,84	37,3	0,1	37,2	28,0
	3231	742	5,43	38,4		39,1	28,7
	3232	792	5,80	33,8		34,5	37,1
	3233	785	5,75	33,3		34,0	34,9
1,15	3234	758	5,56	35,0	-0,7	35,7	35,2
	3331	768	11,26	34,0		36,6	31,4
	3332	812	11,90	32,8		35,4	38,5
	3333	794	11,63	31,6		34,2	42,8
2,30	3334	787	11,53	36,8	-2,6	39,4	39,4
	3431	771	22,61	28,2		34,4	36,1
	3432	841	24,66	24,9		31,1	36,2
	3433	794	23,26	16,2		22,4	43,5
4,60	3434	783	22,94	24,5	-6,2	30,7	45,8
	3531	762	33,51	13,1		22,7	32,6
	3532	828	36,42	26,8		36,4	11,8
	3533	808	35,52	10,0		19,6	51,4
6,90	3534	809	35,55	7,4	-9,6	17,0	52,4

Zusammenfassung der Ergebnisse *(Poria placenta FPRL 280)* für die Holzschutzmittelkomponente "K"(upfer) für Kiefernsplintholz							
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme g	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Nicht korrigierter Masseverlust %	Korrekturwert %	Korrigierter Masseverlust %	Mittlerer Masseverlust der Kontrollprobehözer %
	4131	732	1,54	13,7		12,5	40,6
	4132	810	1,70	15,4		14,2	38,2
	4133	793	1,67	12,8		11,6	47,9
0,58	4134	760	1,60	14,9	1,2	13,7	48,7
	4231	758	3,17	8,3		6,3	39,9
	4232	775	3,24	9,2		7,2	36,2
	4233	761	3,18	11,2		9,2	45,8
1,15	4234	765	3,19	11,6	2,0	9,6	48,9
	4331	742	6,19	6,5		1,8	43,6
	4332	813	6,78	6,2		1,5	16,5
	4333	765	6,39	6,9		2,2	46,6
2,30	4334	773	6,45	7,0	4,7	2,3	53,6
	4431	752	12,55	5,8		0,5	48,2
	4432	794	13,25	6,1		0,8	47,4
	4433	810	13,52	6,1		0,8	52,2
4,60	4434	776	12,95	6,5	5,3	1,2	54,9
	4531	763	19,11	8,9		0,6	45,0
	4532	811	20,31	9,4		1,1	23,1
	4533	783	19,60	9,4		1,1	55,2
6,90	4534	776	19,43	9,6	8,3	1,3	53,8

Anmerkung: Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden sowohl die Chrom- und Kupferkonzentrationen als auch die korrespondierenden HSM-Aufnahmen auf das CK-haltige Holzschutzmittel normiert. Die realen Mengen sind über die entsprechenden prozentualen Elementgehalte zu berechnen.

Tabelle A 7 und A 8: Bestimmung der Wirksamkeit eines Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittels (CK) sowie von Chrom-VI-Oxid (C(hrom)) gegenüber *Gloeophyllum trabeum* (Gt) - Einzelwerte

Zusammenfassung der Ergebnisse *(Gloeophyllum trabeum BAM Ebw. 109)* für das Holzschutzmittel CK für Kiefernsplintholz							
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme g	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Nicht korrigierter Masseverlust %	Korrekturwert %	Korrigierter Masseverlust %	Mittlerer Masseverlust der Kontrollprobehözer %
	2121	755	4,38	-0,4		0,0	1,5
	2122	841	4,88	-0,2		0,2	0,5
	2123	783	4,54	-0,2		0,2	7,9
0,58	2124	732	4,25	-0,4	-0,4	0,0	32,6
	2221	760	8,74	-1,0		0,2	0,6
	2222	814	9,37	-1,5		-0,3	30,5
	2223	783	9,00	-1,5		-0,3	29,7
1,15	2224	778	8,95	-1,4	-1,2	-0,2	30,6
	2321	757	17,41	-2,4		0,4	1,6
	2322	792	18,22	-3,1		-0,3	22,5
	2323	833	19,16	-3,2		-0,4	0,9
2,30	2324	787	18,10	-3,2	-2,8	-0,4	30,3
	2421	772	35,52	-5,8		0,2	27,5
	2422	823	37,85	-6,4		-0,4	26,5
	2423	793	36,47	-6,8		-0,8	38,4
4,60	2424	804	36,99	-6,2	-6,0	-0,2	2,4
	2521	793	54,72	-8,3		0,4	22,1
	2522	840	57,93	-9,0		-0,3	1,0
	2523	815	56,26	-8,6		0,1	27,9
6,90	2524	809	55,80	-8,4	-8,7	0,3	30,9

Zusammenfassung der Ergebnisse *(Gloeophyllum trabeum BAM Ebw. 109)* für die Holzschutzmittelkomponente "C"(hrom) für Kiefernsplintholz							
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme g	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Nicht korrigierter Masseverlust %	Korrekturwert %	Korrigierter Masseverlust %	Mittlerer Masseverlust der Kontrollprobehözer %
	3121	749	2,77	22,7		22,6	10,6
	3122	799	2,95	16,2		16,1	23,9
	3123	805	2,97	17,9		17,8	17,1
0,58	3124	763	2,82	20,0	0,1	19,9	28,7
	3221	781	5,72	21,1		21,8	0,7
	3222	822	6,02	21,1		21,8	1,4
	3223	785	5,75	18,8		19,5	16,1
1,15	3224	776	5,68	13,3	-0,7	14,0	31,6
	3321	783	11,48	13,0		15,6	19,1
	3322	812	11,90	21,2		23,8	1,7
	3323	800	11,72	13,8		16,4	0,7
2,30	3324	796	11,67	10,1	-2,6	12,7	31,0
	3421	777	22,77	7,5		13,7	10,9
	3422	821	24,06	9,1		15,3	0,6
	3423	800	23,43	10,4		16,6	3,0
4,60	3424	790	23,14	1,2	-6,2	7,4	36,2
	3521	782	34,36	-10,7		-1,1	26,3
	3522	823	36,17	-3,5		6,1	11,9
	3523	862	37,87	-2,3		7,3	22,5
6,90	3524	787	34,58	-8,4	-9,6	1,2	42,3

Tabelle A 9: Bestimmung der Wirksamkeit von Kupfer-II-Oxid (K(upfer)) gegenüber *Gloeophyllum trabeum* (Gt) - Einzelwerte

Zusammenfassung der Ergebnisse *(Gloeophyllum trabeum BAM Ebw. 109)* für die Holzschutzmittelkomponente "K"(upfer) für Kiefernsplintholz							
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme g	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Nicht korrigierter Masseverlust %	Korrekturwert %	Korrigierter Masseverlust %	Mittlerer Masseverlust der Kontrollprobehözer %
	4121	738	1,55	-0,1		-1,3	26,5
	4122	798	1,68	0,4		-0,8	1,3
	4123	819	1,72	0,3		-0,9	26,9
0,58	4124	758	1,60	0,0	1,2	-1,2	23,1
	4221	740	3,09	1,0		-1,0	26,7
	4222	806	3,36	0,9		-1,1	10,4
	4223	762	3,18	0,6		-1,4	22,7
1,15	4224	777	3,24	0,7	2,0	-1,3	30,9
	4321	751	6,27	4,7		0,0	7,1
	4322	797	6,65	4,4		-0,3	0,4
	4323	805	6,72	4,6		-0,1	32,6
2,30	4324	772	6,44	4,5	4,7	-0,2	31,7
	4421	752	12,55	5,0		-0,3	0,8
	4422	785	13,11	4,4		-0,9	0,5
	4423	798	13,32	4,8		-0,5	30,4
4,60	4424	781	13,03	5,0	5,3	-0,3	23,2
	4521	764	19,14	8,6		0,3	0,4
	4522	820	20,54	8,2		-0,1	0,3
	4523	770	19,28	8,4		0,1	1,0
6,90	4524	780	19,52	8,4	8,3	0,1	31,8

Anmerkung: Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden sowohl die Chrom- und Kupferkonzentrationen als auch die korrespondierenden HSM-Aufnahmen auf das CK-haltige Holzschutzmittel normiert. Die realen Mengen sind über die entsprechenden prozentualen Elementgehalte zu berechnen.

Tabelle A 10: Korrekturwerte

Berechnung der Korrekturwerte für das Holzschutzmittel CK für Kiefernsplintholz					
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme g	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Masseverlust %	Korrekturwert %
	2101	782	4,53	-1,0	
	2102	815	4,73	-0,5	
	2103	809	4,69	-0,3	
0,58	2104	778	4,51	0,0	-0,4
	2201	746	8,58	-1,8	
	2202	804	9,25	-1,2	
	2203	770	8,86	-1,1	
1,15	2204	782	9,00	-0,9	-1,2
	2301	769	17,68	-3,0	
	2302	809	18,60	-3,0	
	2303	803	18,48	-2,6	
2,30	2304	786	18,08	-2,4	-2,8
	2401	773	35,57	-5,8	
	2402	818	37,62	-5,9	
	2403	840	38,64	-6,5	
4,60	2404	797	36,66	-5,6	-6,0
	2501	780	53,84	-8,6	
	2502	846	58,34	-9,0	
	2503	840	57,93	-9,3	
6,90	2504	805	55,52	-7,9	-8,7

Tabelle A 11 und A 12: Korrekturwerte

Berechnung der Korrekturwerte für die Holzschutzmittelkomponente "C"(hrom) für Kiefernsplintholz					
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme g	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Masseverlust %	Korrekturwert %
	3101	763	2,82	0,4	
	3102	827	3,05	0,1	
	3103	807	2,98	0,2	
0,58	3104	770	2,85	-0,1	0,1
	3201	749	5,49	-0,9	
	3202	782	5,73	-0,6	
	3203	753	5,52	-0,6	
1,15	3204	766	5,61	-0,6	-0,7
	3301	781	11,45	-2,4	
	3302	799	11,71	-2,6	
	3303	795	11,65	-2,4	
2,30	3304	800	11,72	-3,0	-2,6
	3401	751	22,01	-4,5	
	3402	812	23,80	-6,3	
	3403	822	24,09	-7,2	
4,60	3404	804	23,58	-6,8	-6,2
	3501	783	34,44	-9,6	
	3502	846	37,18	-9,9	
	3503	804	35,34	-9,1	
6,90	3504	802	35,24	-10,0	-9,6

Berechnung der Korrekturwerte für die Holzschutzmittelkomponente "K"(upfer) für Kiefernsplintholz					
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme g	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Masseverlust %	Korrekturwert %
	4101	739	1,56	1,0	
	4102	796	1,68	1,5	
	4103	819	1,72	1,3	
0,58	4104	762	1,60	1,0	1,2
	4201	753	3,14	2,1	
	4202	781	3,26	1,7	
	4203	805	3,36	2,4	
1,15	4204	761	3,18	2,0	2,0
	4301	748	6,24	4,5	
	4302	798	6,66	4,7	
	4303	811	6,77	4,7	
2,30	4304	786	6,56	4,9	4,7
	4401	762	12,73	5,2	
	4402	808	13,48	6,0	
	4403	819	13,68	4,7	
4,60	4404	775	12,94	5,3	5,3
	4501	753	18,85	8,4	
	4502	832	20,83	8,2	
	4503	794	19,87	8,2	
6,90	4504	773	19,36	8,6	8,3

Anmerkung: Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden sowohl die Chrom- und Kupferkonzentrationen als auch die korrespondierenden HSM-Aufnahmen auf das CK-haltige Holzschutzmittel normiert. Die realen Mengen sind über die entsprechenden prozentualen Elementgehalte zu berechnen.

Tabelle A 13 und A 14: Bestimmung der Wirksamkeit eines Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittels (CK) sowie von Chrom-VI-Oxid (C(hrom)) gegenüber *Coriolus versicolor* (Cv) – Einzelwerte

Zusammenfassung der Ergebnisse *(Coriolus versicolor CTB 863 A)* für das Holzschutzmittel CK auf Buche							
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme kg/m³	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Nicht korrigierter Masseverlust %	Korrekturwert %	Korrigierter Masseverlust %	Mittlerer Masseverlust der Kontrollprobehözer %
	2141	649	3,76	-0,5		0,2	37,6
	2142	645	3,74	0,2		0,9	44,8
	2143	670	3,88	-0,5		0,2	44,0
0,58	2144	662	3,84	0,3	-0,7	1,0	40,9
	2241	662	7,62	-0,8		0,3	30,7
	2242	660	7,59	-1,1		0,0	37,1
	2243	686	7,89	-0,9		0,2	39,5
1,15	2244	655	7,53	-1,7	-1,1	-0,6	45,7
	2341	668	15,35	-2,1		0,1	42,9
	2342	676	15,56	-2,1		0,1	52,4
	2343	679	15,61	-2,1		0,1	35,1
2,30	2344	676	15,54	-2,1	-2,2	0,1	44,3
	2441	664	30,52	-3,9		0,6	42,7
	2442	680	31,29	-4,2		0,3	41,5
	2443	693	31,87	-4,3		0,2	39,3
4,60	2444	690	31,73	-4,3	-4,5	0,2	40,9
	2541	686	47,36	-5,9		0,2	42,5
	2542	533	36,75	-4,4		1,7	43,3
	2543	712	49,16	-5,6		0,5	37,2
6,90	2544	677	46,71	-6,2	-6,1	-0,1	34,7

Zusammenfassung der Ergebnisse *(Coriolus versicolor CTB 863 A)* für das Holzschutzmittel "C"(hrom) auf Buche							
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme kg/m³	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Nicht korrigierter Masseverlust %	Korrekturwert %	Korrigierter Masseverlust %	Mittlerer Masseverlust der Kontrollprobehözer %
	3141	676	3,92	5,1		5,7	31,3
	3142	661	3,83	5,9		6,5	40,3
	3143	680	3,95	4,2		4,8	31,4
0,58	3144	630	3,65	9,8	-0,6	10,4	28,8
	3241	668	7,68	2,2		3,4	30,8
	3242	644	7,40	4,3		5,5	41,8
	3243	678	7,79	0,0		1,2	38,0
1,15	3244	684	7,86	-0,3	-1,2	0,9	40,3
	3341	693	15,93	-2,5		0,3	42,3
	3342	650	14,94	-2,5		0,3	45,4
	3343	663	15,25	-1,5		1,3	34,8
2,30	3344	670	15,42	-0,6	-2,8	2,2	37,7
	3441	693	31,86	-5,7		-1,1	34,6
	3442	672	30,89	-5,0		-0,4	33,1
	3443	679	31,23	-5,4		-0,8	33,5
4,60	3444	675	31,07	-5,2	-4,6	-0,6	35,0
	3541	560	38,61	-6,8		-0,5	36,0
	3542	565	38,98	-6,1		0,2	42,0
	3543	630	43,45	-7,1		-0,8	38,1
6,90	3544	620	42,76	-7,1	-6,3	-0,8	41,0

Anmerkung: Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden sowohl die Chrom- und Kupferkonzentrationen als auch die korrespondierenden HSM-Aufnahmen auf das CK-haltige Holzschutzmittel normiert. Die realen Mengen sind über die entsprechenden prozentualen Elementgehalte zu berechnen.

Tabelle A 15: Bestimmung der Wirksamkeit von Kupfer-II-Oxid (K(upfer)) gegenüber *Coriolus versicolor* (Cv) – Einzelwerte

Zusammenfassung der Ergebnisse *(Coriolus versicolor CTB 863 A)* für das Holzschutzmittel "K"upfer auf Buche							
Konzen-tration der Tränk-lösung % (m/m)	Prüf-körper Nr.	Lösemittel-aufnahme kg/m³	Aufnahme an Holzschutz-mittel kg/m³	Nicht korrigierter Masse-verlust %	Korrektur-wert %	Korrigiert er Masse-verlust %	Mittlerer Masseverlust der Kontroll-probehözer %
	4141	664	3,85	0,5		0,3	43,6
	4142	647	3,75	1,3		1,1	35,7
	4143	659	3,82	0,7		0,5	42,1
0,58	4144	661	3,83	0,8	0,2	0,6	52,0
	4241	693	7,97	0,5		0,0	34,1
	4242	656	7,54	0,3		-0,2	37,5
	4243	658	7,57	0,2		-0,3	35,1
1,15	4244	653	7,51	0,4	0,5	-0,1	39,6
	4341	659	15,15	0,9		0,2	35,9
	4342	672	15,45	1,0		0,3	39,8
	4343	683	15,72	0,6		-0,1	33,6
2,30	4344	682	15,68	1,3	0,7	0,6	33,4
	4441	683	31,41	1,7		-0,3	35,4
	4442	660	30,38	1,6		-0,4	30,2
	4443	673	30,96	1,4		-0,6	24,3
4,60	4444	680	31,27	1,2	2,0	-0,8	39,9
	4541	678	46,81	1,7		-0,6	36,8
	4542	664	45,80	2,4		0,1	47,9
	4543	698	48,18	1,7		-0,6	36,4
6,90	4544	673	46,41	1,4	2,3	-0,9	26,4

Tabelle A 16: Korrekturwerte

Bestimmung der Korrekturwerte für das Holzschutzmittel CK auf Buche					
Konzen-tration der Tränk-lösung % (m/m)	Prüf-körper Nr.	Lösemittel-aufnahme kg/m³	Aufnahme an Holzschutz-mittel kg/m³	Masse-verlust %	Korrektur-wert %
	2101	702	4,07	-0,8	
	2102	695	4,03	-0,6	
	2103	678	3,93	-0,8	
0,58	2104	682	3,95	-0,7	-0,7
	2201	656	7,54	-1,3	
	2202	696	8,00	-1,2	
	2203	709	8,15	-1,0	
1,15	2204	675	7,76	-1,1	-1,1
	2301	658	15,14	-2,0	
	2302	677	15,57	-2,0	
	2303	694	15,97	-2,4	
2,30	2304	692	15,91	-2,3	-2,2
	2401	700	32,19	-4,6	
	2402	690	31,75	-4,5	
	2403	696	32,04	-4,5	
4,60	2404	674	31,01	-4,5	-4,5
	2501	670	46,21	-5,9	
	2502	715	49,34	-6,2	
	2503	686	47,32	-6,1	
6,90	2504	675	46,60	-6,0	-6,1

Anmerkung: Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden sowohl die Chrom- und Kupferkonzentrationen als auch die korrespondierenden HSM-Aufnahmen auf das CK-haltige Holzschutzmittel normiert. Die realen Mengen sind über die entsprechenden prozentualen Elementgehalte zu berechnen.

Tabelle A 17 und A 18: Korrekturwerte

Bestimmung der Korrekturwerte für das Holzschutzmittel "C"(hrom) auf Buche					
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme kg/m³	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Masseverlust %	Korrekturwert %
	3101	678	3,93	-0,6	
	3102	684	3,97	-0,6	
	3103	669	3,88	-0,6	
0,58	3104	666	3,86	-0,7	-0,6
	3201	692	7,96	-1,5	
	3202	658	7,57	-1,0	
	3203	670	7,71	-1,3	
1,15	3204	653	7,51	-1,0	-1,2
	3301	649	14,93	-2,9	
	3302	679	15,61	-2,9	
	3303	674	15,49	-2,8	
2,30	3304	701	16,12	-2,5	-2,8
	3401	665	30,60	-4,7	
	3402	655	30,12	-4,0	
	3403	671	30,86	-4,0	
4,60	3404	689	31,71	-5,9	-4,6
	3501	556	38,39	-6,2	
	3502	581	40,08	-6,6	
	3503	593	40,89	-5,5	
6,90	3504	577	39,82	-6,7	-6,3

Bestimmung der Korrekturwerte für das Holzschutzmittel "K"(upfer) auf Buche					
Konzentration der Tränklösung % (m/m)	Prüfkörper Nr.	Lösemittelaufnahme kg/m³	Aufnahme an Holzschutzmittel kg/m³	Masseverlust %	Korrekturwert %
	4101	650	3,77	0,1	
	4102	642	3,72	0,4	
	4103	666	3,87	0,2	
0,58	4104	648	3,76	0,0	0,2
	4201	668	7,69	0,3	
	4202	648	7,45	0,8	
	4203	672	7,73	0,5	
1,15	4204	664	7,64	0,4	0,5
	4301	656	15,08	0,7	
	4302	648	14,89	1,1	
	4303	684	15,73	0,4	
2,30	4304	720	16,55	0,7	0,7
	4401	657	30,21	1,9	
	4402	664	30,55	2,3	
	4403	679	31,23	2,1	
4,60	4404	665	30,57	1,7	2,0
	4501	669	46,14	2,3	
	4502	668	46,11	2,5	
	4503	684	47,18	2,3	
6,90	4504	671	46,32	2,1	2,3

Anmerkung: Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden sowohl die Chrom- und Kupferkonzentrationen als auch die korrespondierenden HSM-Aufnahmen auf das CK-haltige Holzschutzmittel normiert. Die realen Mengen sind über die entsprechenden prozentualen Elementgehalte zu berechnen.

Tabelle A 19: Bestimmung der Wirksamkeit eines Chrom-Kupfer-haltigen Holzschutzmittels (CK) sowie der darin enthaltenen Einzelkomponenten Chrom-VI-Oxid (C(hrom)) und Kupfer-II-Oxid (K(upfer)) gegenüber *Coriolus versicolor* (Cv) unter Verwendung von **Kiefernsplintholz** – Minima, **Mittelwerte** und Maxima

			getränkte Proben										**Kontrollen**					
		Daten																
HSM	HSM Konz. %	n	Roh-dichte r_0	min A	**HSM-Aufnahme kg/m³**	max A	min F	**Ausbau-feuchte %**	max F	min KMV	**korrigierter Masse-verlust %**	max KMV	min F	**Ausbau-feuchte %**	max F	min MV	**Masse-verlust %**	max MV
CK	0,58	4	0,454	4,3	**4,4**	4,6	33	**35**	36	0,8	**1,0**	1,4	54	**69**	75	12,9	**15,1**	16,7
	1,15	4	0,466	8,5	**8,9**	9,2	32	**32**	33	0,4	**0,6**	0,9	61	**68**	77	12,7	**13,9**	16,7
	2,30	4	0,441	17,1	**18,0**	18,5	32	**32**	33	0,5	**1,0**	1,5	59	**68**	84	12,9	**14,3**	15,4
	4,60	4	0,453	34,6	**36,5**	38,0	30	**31**	31	-0,1	**0,4**	1,2	62	**78**	94	13,0	**16,0**	19,5
	6,90	4	0,434	42,0	**49,7**	56,0	30	**31**	31	-1,7	**-0,1**	2,2	57	**67**	77	13,4	**14,6**	15,8
C(hrom)	0,58	4	0,438	4,3	**4,6**	4,7	34	**37**	42	1,2	**1,7**	2,5	63	**71**	81	13,7	**16,4**	19,8
	1,15	4	0,460	8,7	**9,0**	9,4	34	**36**	37	0,7	**1,0**	1,3	74	**80**	95	14,3	**16,9**	18,4
	2,30	4	0,442	17,1	**18,0**	18,6	31	**32**	32	-0,6	**0,5**	1,3	62	**66**	70	13,4	**15,3**	17,3
	4,60	4	0,456	35,9	**36,9**	38,9	31	**31**	31	-0,1	**0,5**	1,0	54	**74**	85	11,4	**14,9**	17,1
	6,90	4	0,447	42,9	**44,6**	46,2	30	**31**	31	-0,5	**0,5**	1,7	64	**81**	94	13,6	**17,1**	20,1
K(upfer)	0,58	4	0,456	4,3	**4,5**	4,6	68	**73**	80	0,2	**0,5**	0,7	47	**59**	72	11,4	**13,4**	16,0
	1,15	4	0,455	8,6	**8,9**	9,1	100	**104**	115	-0,1	**0,0**	0,0	54	**69**	79	12,4	**15,7**	17,2
	2,30	4	0,442	17,3	**17,7**	18,2	132	**149**	160	-0,6	**-0,2**	0,1	64	**67**	69	15,0	**16,1**	17,7
	4,60	4	0,455	34,7	**35,4**	36,9	164	**173**	194	-0,9	**-0,5**	-0,2	60	**68**	72	15,2	**16,8**	18,1
	6,90	4	0,450	52,3	**53,6**	55,0	164	**173**	189	-0,4	**-0,2**	0,0	54	**68**	76	13,1	**15,6**	17,7
Virulenz		6											61	**73**	86	15,6	**18,4**	22,8

Anmerkung: Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden sowohl die Chrom- und Kupferkonzentrationen als auch die korrespondierenden HSM-Aufnahmen auf das CK-haltige Holzschutzmittel normiert. Die realen Mengen sind über die entsprechenden prozentualen Elementgehalte zu berechnen.

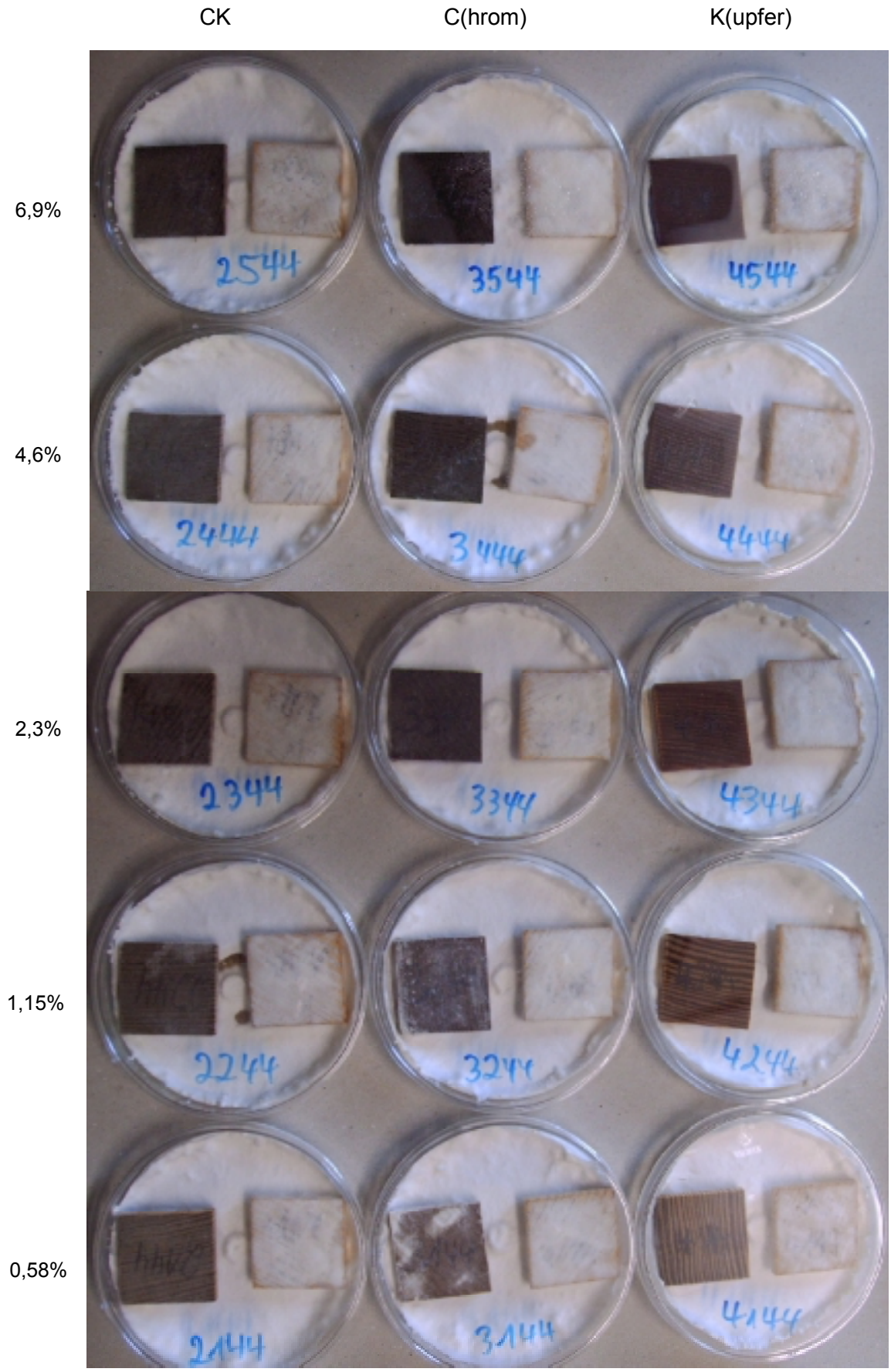

Abbildung A 1: Unbehandelte und behandelte Kiefernsplintholzproben nach 8-wöchiger Versuchsdauer (Prüfpilz: *Coriolus versicolor*)

Buche

Kiefer

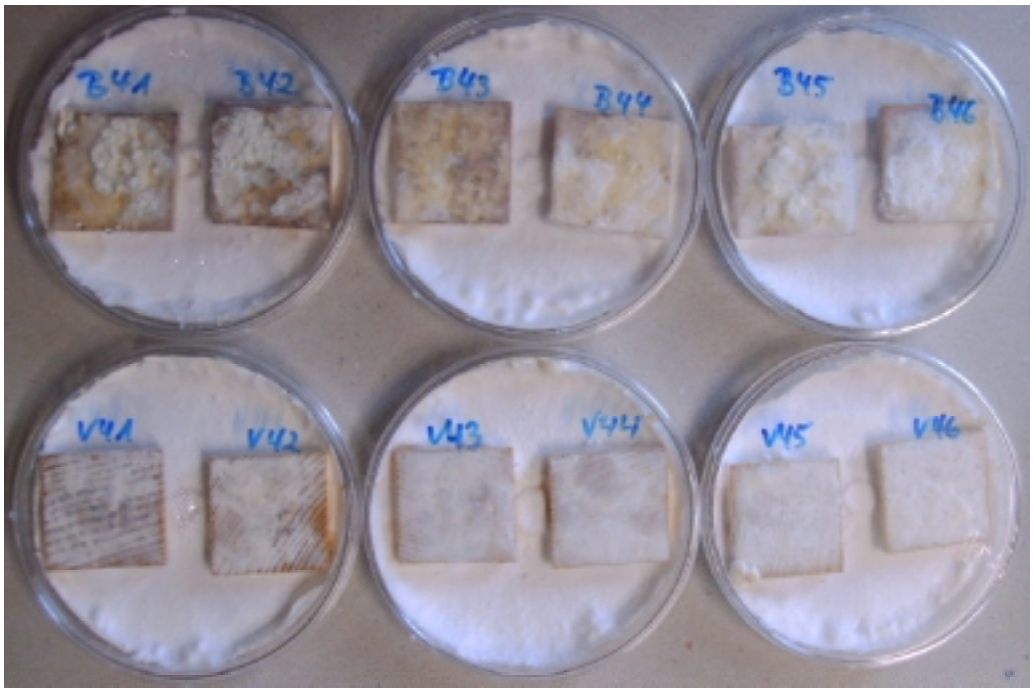

Abbildung A 2: Virulenzproben (Prüfpilz: *Coriolus versicolor*)