

Die pH-Werte neu eingeführter Handelshölzer

Bei der Verklebung und Oberflächenbehandlung der »neuen Hölzer« treten teilweise Probleme auf

Von Gerald Koch* und Sebastian Reinsch**, Hamburg

Neben den technologischen Eigenschaften ist auch die chemische Zusammensetzung und insbesondere der pH-Wert von großer Bedeutung für die Verwendung von Holzarten.

In verschiedenen Bereichen der Holzverwendung z. B. für den Fensterbau, Garten- und Landschaftsbau oder als Parkett, wurden in den letzten Jahren neue Holzarten, so genannte Austauschhölzer wie z. B. Kasai (Fensterbau), Garapa (Terrassendielen) oder Jatobá (Parkett), eingeführt. Für die Beschreibung dieser neuen bzw. noch wenig bekannten Hölzer werden i. d. R. zunächst die physikalischen und mechanischen Kennwerte (Rohdichte und Festigkeitswerte) bestimmt. Von hoher Relevanz ist aber auch der pH-Wert, da in einzelnen Fällen Probleme bei der Verklebung und Oberflächenbehandlung der »neuen Hölzer« beschrieben werden.

Aufgrund zunehmender Anfragen von Seiten der Klebstoff- und Oberflächenmittelhersteller wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit am Zentrum Holzwirtschaft der Universität Hamburg die pH-Werte der wichtigsten neu eingeführten und bereits etablierten Handelshölzer nach zwei verschiedenen Verfahren bestimmt.

Der pH-Wert des Holzes

Als wichtige chemische Kenngröße definiert der pH-Wert im Allgemeinen, wie sauer oder basisch eine Lösung ist; chemisch ausgedrückt handelt es sich um den negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ mol/l.

Der pH-Wert des Holzes ist im Wesentlichen abhängig von der chemischen Zusammensetzung und Konzentration der Extraktstoffe. Die bekannteste Stoffgruppe bilden die Gerbstoffe oder auch Tannine, die bei einzelnen Hölzern zu sehr niedrigen = sauren pH-Werten des Kernholzes führen (z. B. Dark Red Meranti pH-Wert 3,3). Grundsätzlich ist aber auch das Holzgewebe von inhaltsstoffarmen Hölzern wie z. B. Buche schwach sauer (pH-Wert 5,5), da das Lignin (= Gerüstsubstanz der Zellwand) ebenfalls zu den phenolischen Verbindungen zählt, die den pH-Wert absenkend. Neben den organischen Verbindungen, hierzu zählen auch die natürlich im Holzgewebe vorkommenden Säuren (Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure), ist der pH-Wert des Holzes weiterhin von anorganischen Stoffen (z. B. Mineralstoffe) abhängig, die jedoch in deutlich geringerer Konzentration in das Holzgewebe eingelagert werden.

* PD Dr. habil. Gerald Koch ist Wiss. Oberrat am Johann-Heinrich-von-Thünen-Institut (VTI) und leitet die Holzsammlung und das holzanatomische Labor am Institut für Holztechnologie und Holzbiologie (HTB).

** Sebastian Reinsch ist Masterstudent am Zentrum Holzwirtschaft der Universität Hamburg und hat im Rahmen seiner Bachelorarbeit die pH-Werte wichtiger Wirtschaftsbaumarten bestimmt.

Die Zusammensetzung und Konzentration der unterschiedlichen Extraktstoffe kann für die einzelnen Holzarten stark variieren. Innerhalb einer Holzart ist ihre Konzentration aber auch abhängig von lokalen Standortbedingungen (insbesondere der Mineralgehalt des Bodens) und der Jahreszeit (Zeitpunkt des Holzeinschlags). Grundlegende Untersuchungen von Mayer und Koch (2007) haben gezeigt, dass z. B. die Farbe des Kernholzes des Amerik. Kirschbaums = *Prunus serotina* aus unterschiedlichen Wuchsgebieten erheblich variieren kann. Die Ursache für diese qualitätsbeeinflussenden Farbunterschiede müssen im Wesentlichen auf unterschiedliche Konzentrationen an Mineralelementen zurückgeführt werden, die wiederum die Synthese von Kerninhaltsstoffen und den pH-Wert des Holzes beeinflussen. Bei der wärmetechnischen Behandlung des Holzes, z. B. das Kochen und Dämpfen für die Furnierherstellung, können die pH-Wert abhängigen Oxidations- und Kondensationsreaktionen der Inhaltsstoffe zu großen Farbunterschieden und damit Qualitätsverlusten führen (siehe Holz-Zentralblatt 133 [2007], S. 200 u. 202. »Farbabweichungen bei Black Cherry nehmen zu«).

Neben den Holzverfärbungen beeinflusst der pH-Wert des Holzes aber auch die Verklebungseigenschaften (z. B. Inhibierung von Klebstoffen) und Oberflächenbehandlung des Holzes (Jung und Roffael 2002). Zusätzlich können bei Hölzern mit »saurer« pH-Wert Metallkorrosionen von Verbindungsmitteln ausgelöst werden.

Die beschriebenen Probleme treten insbesondere bei der Be- und Verarbeitung neu eingeführter Hölzer, so genannter »lesser known species« auf, die in den letzten Jahren zunehmend eingeführt werden und über deren Eigenschaften in vielen Fällen keine ausreichenden Informationen vorliegen. Auf Initiative von Klebstoff- und Oberflächenmittelherstellern wurden daher die pH-Werte der wichtigsten neu eingeführten und bereits etablierten Handelshölzer nach zwei unterschiedlichen Verfahren bestimmt.

Methoden

Entsprechend der Definition wird der pH-Wert des Holzes konventionell an Suspensionen (= in Wasser gelöstes Holzmehl) elektrometrisch bestimmt. Nach einer etablierten Methode (Vorgehensweise) von Sandermann und Rothkamm (1959) werden dafür 2 g Holzmehl in 20 ml destilliertem Wasser suspendiert (Abbildung 1) und der pH-Wert nach 2 h (Einwirkzeit) mit einer Elektrode gemessen.

Im Rahmen der Bachelorarbeit wurden nach diesem Verfahren die pH-Werte von insgesamt 37 Wirtschaftsbaumarten (lesser known species und aktuell wichtige Handelshölzer) bestimmt (siehe Tabelle). Für die Herstellung des Holzmehls wurden jeweils fehlerfreie Kernholzproben (ohne Äste, Reaktionsgewebe oder juveniles Holz) ausgewählt und die präparierten Späne mit einer Schneidmühle der Firma Kika Werke Modell »MF 10 Basic« bei 5000 U/min gemahlen (Mahlgrad 2 mm). Das

Holzmehl wurde anschließend bis zur Herstellung der Suspensionen im Normklima bei 20°C und 65% rel. Luftfeuchte gelagert. Die Messung der pH-Werte erfolgte in einer Versuchsreihe nach 30, 120 und 240 min Suspension mit einer Elektrode des Typs »WTW Sen Tix 61«. Vergleichbar den Messungen von Sandermann und Rothkamm (1959) stellte sich nach 2 h Suspensionszeit ein konstanter Messwert ein.

Da für die Verklebung und Oberflächenbehandlung der pH-Wert an der Holzoberfläche = Grenzfläche von großer Bedeutung ist, wurden zusätzlich die pH-Werte der Oberflächen mithilfe einer speziellen Flachmembran-Elektrode gemessen (vgl. Kubel und Simatupang 1994). Für die Bestimmung der Oberflächen-pH-Werte wurden die »fehlerfreien« Holzmuster 24 h vor den Messungen maschinell abgerichtet und bis zur Messung im Normklima gelagert. Die Messungen erfolgten jeweils an drei Messstellen, an denen die spezielle Elektrode mithilfe eines Teflonblocks appliziert wurde (siehe Abbildung 2).

Unmittelbar vor den Messungen wurden die Oberflächen mit 50 µl destilliertem Wasser befeuchtet (benetzt) und anschließend der pH-Wert mit einer Oberflächenelektrode des Typs »WTW Sen Tix Sur« nach 2 min bestimmt. Die Einhaltung der Messzeit ist messtechnisch relevant, da sich mit zunehmender Dauer größere Anteile an Inhaltsstoffen aus dem Holz lösen können, wodurch sich der pH-Wert verändert. Literaturangaben und eigene Vorversuche haben gezeigt, dass der pH-Wert an der definiert benetzten Holzoberfläche nach 2 min Messzeit nur noch geringe Variationen aufweist (vgl. Kubel und Simatupang 1994). Im Vergleich zur konventionellen Bestimmung des pH-Wertes an Suspensionen ist der Messaufwand zur Bestimmung der Oberflächen-pH-Werte geringer und kann praktisch schneller durchgeführt werden. Die Messergebnisse zeigen aber größere Variationen, so dass eine Mehrfachbestimmung empfehlenswert ist.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der pH-Wertbestimmungen an Suspensionen (konventionell) und den Holzoberflächen wichtiger und neu eingeführter Handelshölzer, für die in der Literatur in den meisten Fällen noch keine Ergebnisse vorliegen, sind in der Tabelle aufgeführt und gegenübergestellt.

Die pH-Werte der untersuchten Hölzer variieren erheblich von pH-3,3 für Dark Red Meranti bis pH-5,7 für Rubberwood (Bestimmung nach dem Suspensionsverfahren) bzw. von pH-3,7 für Mengkulang bis pH-6,3 für Ipé (Bestimmung mit der Oberflächenelektrode), was auf die spezifische (individuelle) chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen Hölzer zurückgeführt werden muss.

Vergleichsweise niedrige = saure pH-Werte der Suspensionen haben zusätzlich die Holzarten Itaubá (3,45), Framiré (3,60), Douglasie (3,66) und Eukalyptus (3,68), die insgesamt durch hohe Konzentrationen an Gerbstoffen im

Ergebnisse der pH-Wertmessungen an Suspensionen und den Holzoberflächen wichtiger bzw. neu eingeführter Handelshölzer

Holzart	bot. Nomenklatur	pH-Wert Holzoberfläche	pH-Wert Suspension
Abachi	<i>Triplochiton scleroxylon</i>	5,62	4,82
Afzelia	<i>Afzelia</i> spp.	5,76	3,95
Akazie	<i>Acacia mangium</i>	5,08	5,39
Angelim vermelho	<i>Dinizia excelsa</i>	4,62	4,60
Bilinga	<i>Nauclea diderrichii</i>	5,85	4,38
Bintangor	<i>Calophyllum</i> spp.	5,24	4,74
Blue Gum	<i>Eukalyptus globulus</i>	4,16	3,68
Bongossi	<i>Lophira alata</i>	4,69	4,18
Cumarú	<i>Dipteryx odorata</i>	5,20	4,38
Douglasie	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	4,72	3,66
Echtes Mahagoni	<i>Swietenia macrophylla</i>	6,03	4,56
Eukalyptus	<i>Eukalyptus grandis</i>	4,42	3,71
Framiré	<i>Terminalia ivorensis</i>	4,40	3,60
Garapa	<i>Apuleia leiocarpa</i>	6,20	5,25
Gerutu	<i>Parashorea</i> spp.	5,01	4,97
Hard Pine	<i>Pinus section taeda</i>	4,13	3,98
Ipé, Lapacho	<i>Tabebuia serratifolia</i>	6,29	4,65
Iroko	<i>Milicia excelsa</i>	6,06	5,50
Itaubá	<i>Mezilaurus itaubara</i>	3,83	3,45
Jatobá	<i>Hymenaea courbaril</i>	4,22	5,32
Jequitibá	<i>Cariniana brasiliensis</i>	4,52	4,74
Kasai	<i>Pometia pinnata</i>	5,18	5,18
Kosipo	<i>Entandrophragma candollei</i>	4,39	5,02
Lärche	<i>Larix decidua</i>	3,93	4,52
Makoré	<i>Tieghemella africana</i>	4,42	4,35
Massaranduba	<i>Manilkara bidentata</i>	4,49	4,81
Mengkulang	<i>Heritiera</i> spp.	3,66	4,93
Meranti (Dark Red)	<i>Shorea</i> spp.	5,09	3,30
Merpauh	<i>Swintonia</i> spp.	4,89	5,12
Nussbaum, Amer.	<i>Juglans nigra</i>	4,06	4,15
Radiata pine	<i>Pinus radiata</i>	4,82	4,55
Robinie	<i>Robinia pseudoacacia</i>	5,16	4,23
Rubberwood	<i>Hevea brasiliensis</i>	4,79	5,71
Sapelli	<i>Entandrophragma cylindricum</i>	5,05	4,37
Sipo	<i>Entandrophragma utile</i>	4,72	4,45
Tiama	<i>Entandrophragma angolense</i>	4,78	4,78
Wengé	<i>Milletia laurentii</i>	4,23	4,26

Kernholz charakterisiert werden. Hölzer mit niedrigen = sauren pH-Werten an den Holzoberflächen (Bestimmung mit der Oberflächenelektrode) sind z. B. Itaubá, Lärche, Nussbaum und die Gruppe der Hard Pines (*Pinus* Sektion *taeda*), die hohe Konzentrationen an wasserlöslichen = hydrolysierbaren Gerbstoffen (sog. Tannine) besitzen. Zusätzlich enthalten diese Hölzer leicht lösliche organische Säuren (Carbonsäure), die den pH-Wert beeinflussen (Faix 2004).

Im Vergleich zu den bisher beschriebenen Holzarten mit niedrigen pH-Werten weisen die gemessenen Suspensionen der folgenden Hölzer relativ hohe pH-Werte auf: Rubberwood (5,71), Garapa (5,25), Kasai (5,18) und Merpauh (5,12). Bei diesen Holzarten sind die Konzentrationen an hydrolysierbaren = wasserlöslichen Gerbstoffen und Säuren im Holzgewebe geringer. Garapa und Kasai besitzen v. a. hoch kondensierte Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Flavonoide (Flavane), die nicht wasserlöslich sind (Faix 2004). Das Vorkommen von hoch kondensierten Gerbstoffen bzw. geringe Konzentrationen an wasserlöslichen Tanninen ist auch die Ursache (Erklärung) für die vergleichsweise hohen pH-Werte, die für die Oberflächen folgender Hölzer bestimmt wurden: Ipé (6,29) Garapa (6,20), Afzelia (5,76). Diese ansonsten extraktstoffreichen Hölzer enthalten fast ausschließlich wasserunlösliche Inhaltsstoffe.

Der Vergleich der Messergebnisse zeigt für einzelne Holzarten z. T. erhebliche Abweichungen der pH-Werte in Abhängigkeit von der verwendeten Messmethode (Suspensionsverfahren oder Bestimmung des Oberflächen-pH-Wertes). So beträgt z. B. der pH-Wert für das suspendierte Holzmehl von Dark Red Meranti 3,3, wogegen mit der Oberflächenelektrode ein pH-Wert von 5,1 bestimmt wurde. Die Ursache für diese Messwertunterschiede muss auf die unterschiedliche (holzartenspezifische) Zugänglichkeit/Mobilisierung der hydrolysierbaren Inhaltsstoffe (v. a. Gerbstoffe) im Holzgewebe zurückgeführt werden.

Insbesondere Hölzer mit einem hohen Anteil an schwer löslichen hoch kondensierten Inhaltsstoffen zeigen die stärksten Messwertunterschiede im Vergleich der Methoden. Zusätzlich können auch individuelle (wuchsbedingte) Unterschiede in der Synthese und Einlagerungen der natürlichen Inhaltsstoffe zu Messwertabweichungen führen. Für die Mehrzahl der untersuchten Hölzer kann jedoch eine gute Übereinstimmung der gemessenen pH-Werte in Bezug auf die verschiedenen Methoden festgestellt werden, so z. B. für Tiama oder Kasai (vollständige Übereinstimmung der Werte); bzw. die Messwerte zeigen nur geringfügige Abweichungen.

Insgesamt liefern die im Rahmen der Bachelorarbeit erzielten Ergebnisse wichtige Informationen zu den pH-Werten neu eingeführter Handelshölzer, die insbesondere für die Verklebung und Oberflächenbehandlung (Anpassung bzw. Einstellung chemischer Komponenten) von großer praktischer Bedeutung sind, um Fehlerverklebungen und Verfärbungen zu vermeiden.

Literaturhinweise

Faix, O. (2004): Grundlagen der Holzchemie. II B Akzessorische Bestandteile u. Repertorium; Universität Hamburg, 393f. Seiten.
 Jung, B.; Roffael, E. (2002): Über die Acidität einheimischer Holzarten. Holz als Roh- und Werkstoff 60, 154.
 Kubel, H.; Simatupang, M.H. (1994): Bestimmung der Oberflächen-pH-Wertänderungen von getrocknetem und pilzbefallenen Fichten- und Pappelfurnier mit einer Oberflächenelektrode und einem colorimetrischen Verfahren. Holz als Roh- und Werkstoff 52, 272-278.
 Mayer, I.; Koch, G. (2007): Element content and pH value in American black cherry (*Prunus serotina*) with regard to colour changes during heartwood formation and hot water treatment. Wood Sci Technol. 41, 537-547.
 Mayer, I.; Koch, G. (2007): Farbabweichungen bei Black Cherry nehmen zu. Holz-Zentralblatt 133 (71), 200 u. 202.
 Reinsch, S. (2009): Messung der pH-Werte von Nutzhölzern, Bachelorarbeit am Zentrum Holzwirtschaft der Universität Hamburg, 31 S.
 Sandermann, W.; Rothkamm, M. (1959): Über die Bestimmung der pH-Werte von Handelshölzern und deren Bedeutung für die Praxis. Holz als Roh- und Werkstoff 11, 433-440.

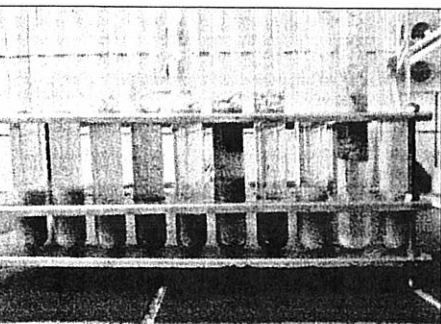


Abbildung 1 Suspensionsunterschiedlicher Hölzer zur Bestimmung des pH-Wertes
Fotos: VTI

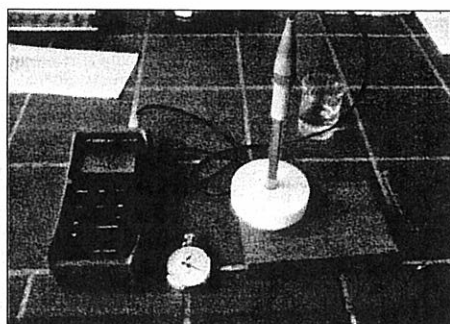


Abbildung 2 Messaufbau zur Bestimmung des pH-Wertes an Holzoberflächen