

Modifizierung der Holzeigenschaften durch Enzyme

ANDRÉ WAGENFÜHR, SÖREN TECH und HOLGER UNBEHAUN

Keywords: Mycological modification; fungi; enzyme; wood properties. FDK 82 : 83 : 84

Einführung

Holz kann als biogener Roh-, Bau- und Werkstoff biologisch abgebaut werden. Was im natürlichen Stoffkreislauf der Natur ein bekannter Prozess der Einwirkung von pflanzlichen und tierischen Organismen ist, soll innerhalb der Wertschöpfungskette möglichst lange aufgehalten bzw. gänzlich verhindert werden. Bei den pflanzlichen Organismen handelt es sich im Falle des Holzabbaues vordergründig um höhere Pilze. Bakterien können ebenfalls Holz abbauen, durch sie verursachte Schäden sind jedoch eher gering und örtlich begrenzt einzuschätzen.

Der Holzabbau ist das Ergebnis der Wirkung von Enzymen, insbesondere der Moder-, Weiss- und Braunfäulepilze. Der enzymatische Holzabbau ist durch die komplexe chemische Struktur und differenzierte Verteilung der chemischen Holzbestandteile in den Zellwandschichten äusserst kompliziert zu beschreiben. Vereinfacht kann festgestellt werden, dass der Ligninabbau oxidativ nach einem Radikalmechanismus abläuft. Das lignolytische Enzymsystem besteht aus Peroxidasen, Laccasen und H_2O_2 -bildenden Oxidasen. Peroxidasen (Ligninperoxidase und Manganperoxidase) und Laccase werden als Phenoloxidasen bezeichnet. Sie oxidieren phenolische Verbindungen unter Bildung von Phenoxyradikalen, während die nicht phenolischen Verbindungen zu entsprechenden kationischen Radikalen oxidiert werden.

Der Celluloseabbau verläuft hydrolytisch und ist ein Mehrstufenprozess, bei dem amorphe Bereiche der Cellulose zunächst durch Endo- β -Glucanase aufgespalten werden. Cellobiohydrolasen trennen dann von den Celluloseenden die Cellobiose ab. Diese wird durch β -Glucosidase bis zur Glucose abgebaut (FENGEL & WEGENER 1989).

Die Holzbiotechnologie hat eine alte Tradition in Deutschland. Nachdem in den 1950er und 60er Jahren in Thüringen Myko-Holz aus ganzen Stammstücken hergestellt wurde, haben in der Forschung Arbeitsgruppen insbesondere in Dresden und Göttingen zunächst Hackschnitzel und später Holzfasern enzymatisch modifiziert.

Während es im Gegensatz zum Biopulping bei der enzymatischen Hackschnitzelmodifizierung primär um eine Ligninmodifizierung als um einen maximalen Ligninabbau ging, soll der thermomechanisch hergestellte Faserstoff für Holzfaserverplatten im Nass- und Trockenverfahren hinsichtlich einer Reaktivitätserhöhung enzymmodifiziert werden. Im Unterschied zum Myko-Holz, bei dem noch mit ganzen Pilzkulturen, z.B. als Pilzpaste aus Myzel und Holzspänen, zeitaufwendig fermentiert wurde, werden in den jetzigen Projekten erfolgreich optimierte Industrieenzyme eingesetzt. Die klassische Myko-Holz-Technologie, die frühere mykologische Hackschnitzelmodifikation und die jüngsten Forschungsergebnisse zur enzymatischen Faserstoffaktivierung mittels lignolytischer Enzyme im Nassverfahren und mittels hydrolytischer Enzyme im Trockenverfahren sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

Myko-Holz

Das erste Verfahren zur Nutzung der Holzabbaueigenschaften von Pilzen im industriellen Massstab erfand Walter Luthardt 1949 in Steinach, Thüringen. Bei der Zucht von Speisepilzen

bemerkte er, dass sich Färbung und Eigenschaften der Holzstämmen, auf denen die Pilze angezogen wurden, verändert hatten. Durch die enzymkatalysierte Tätigkeit der Pilze war das Holz heller und leichter geworden. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde von ihm ein Verfahren zur technisch-mykologischen Holzauflockerung mit dem Ziel entwickelt, die mechanische Bearbeitbarkeit von Rotbuche (*Fagus sylvatica*) und Fichte (*Picea abies*) zu verbessern. Die Pilze Austernseitling (*Pleurothus ostreatus*) und Stockschwämmchen (*Kuehneromyces mutabilis*), später auch der Schmetterlingsporling (*Trametes versicolor*) erwiesen sich als besonders geeignet. Bei diesen Pilzen handelt es sich um Weissfäulepilze, die primär Lignin abbauen. Die Pilzkulturen wurden zu einer Impfpaste aus Myzel und Holzspänen verarbeitet und auf die Stirnflächen von 0,4 bis 1,2 m langen Rundholzstücken aufgebracht. Dann wurden die Stämme in dunklen Räumen vor Sonneneinstrahlung geschützt in feuchtwarmer Umgebung gelagert. Die Inkubation dauerte drei bis fünf Monate. Während dieser Zeit wachsen die Hyphen des Pilzmyzels in die Holzzellen hinein (Abbildung 1) und scheiden an der Zellwand Enzyme ab, die deren Bestandteile zersetzen. Von den Pilzen werden diese dann als Nährstoffquelle verstoffwechselt. In Abhängigkeit von der Dauer der pilzlichen Einwirkung wird eine Dichte des Holzes von 0,13 bis 0,45 g/cm³ erreicht. Dieses Myko-Holz besitzt ähnliche Verarbeitungseigenschaften wie Zedernholz und lässt sich leicht tränken. Mit Paraffin getränkt wurde es in grossem Massstab in der Bleistiftherstellung, für die Fertigung von Holzformen in der Glasindustrie und im Modellbau eingesetzt (LUTHARDT 1963, UNBEHAUN *et al.* 2000a). Mit dem Aufkommen metallischer Fallminenbleistifte verlor das Verfahren an Bedeutung und wird heute nicht mehr eingesetzt.

Mykologische Modifikation zur Strukturlockerung von Holz hackschnitzeln

Eine umweltfreundliche Alternative zur thermomechanischen Holzfasergewinnung stellt die mykologische Modifikation von Hackschnitzeln dar. Durch Strukturlockerung des Holzes mit Hilfe von Pilzen kann der Plastifizierungs- und Zerkleinerungsaufwand bei einer Verarbeitung zu Faserstoff verringert werden. Dazu kommt, dass der so hergestellte Holzfaserverstoff reaktivere Oberflächen aufweist, was die Herstellung bindemittelfreier oder -reduzierter Faserwerkstoffe, z.B. mitteldichte Faserplatten (MDF), ermöglicht. Hier kommen Pilze zum Einsatz, die durch ihre enzymkatalysierte Tätigkeit chemische Bindungen zwischen den Hauptkomponenten des Holzes lockern.

Für eine breite Anwendung des Verfahrens ist es notwendig, optimale Pilzkulturen, ein günstiges Anzuchtsubstrat und -verfahren für die Pilzkultur sowie eine optimale Prozessführung während der Hackschnitzelfermentation zu entwickeln. Die Hackschnitzelfermentation ist eine Feststofffermentation (SSF: Solid State Fermentation), bei der das Substrat nicht oder nur diskontinuierlich bewegt wird (Abbildung 2).

In Zusammenarbeit mit dem Forstbotanischen Institut der Universität Göttingen wurden an der TU Dresden in einem

Screening 31 Pilzarten in Bezug auf Wachstumsgeschwindigkeit und Abbauvermögen bei Kiefer- und Buchenholz getestet. Da in grösserem Massstab nur eine unsterile Prozessführung vertretbar ist, wurden die Pilzkulturen mit dem besten Ergebnis auf ihr Verhalten gegenüber häufig auftretenden Schimmelpilzen untersucht. Als Favoriten für weitere Fermentationen wurden für Kiefer der Balkenblätling (*Gloeophyllum trabeum*) als Braunfäulepilz und für Buche die Striegelige Tramete (*Trametes hirsuta*) als Weissfäulepilz ermittelt. Diese Pilzarten zeigen ausserdem gegenüber üblichen Schimmelpilzen ein recht gutes Durchsetzungsvermögen.

Zur Anzucht des Inokulums wurde ein Submersverfahren, d.h. eine Kultivierung im flüssigen Medium, entwickelt, mit dem sehr kleine Myzelpartikel in grossen Mengen erzeugt werden können (Abbildung 3). Diese lassen sich relativ gleichmässig unter die Hackschnitzel verteilen. Die Adaptionsphase dauert dann nur wenige Stunden. Das verschafft den Holzpilzen einen Entwicklungsvorsprung gegenüber kontaminierenden Schimmelpilzen. Bereits nach kurzzeitiger mykologischer Behandlung von sieben bis zehn Tagen lassen sich bei der anschliessenden Zerkleinerung in einem Refiner bis zu 40% Energieeinsparung nahezu ohne Substanzverlust (Biomasse Holz) erzielen.

Die Festigkeiten und die Feuchtebeständigkeit von MDF, die aus dem gewonnenen Faserstoff hergestellt wurden, verbesserten sich hierbei deutlich. Das Verfahren ist im Technikumsmassstab bereits recht erfolgreich getestet worden (UNBEHAUN et al. 2000a, WAGENFÜHR 1988, UNBEHAUN et al. 1999).

Enzymatische Faserstoffaktivierung mittels hydrolytischer Enzyme zur Herstellung von MDF

Bei der Herstellung von Faserwerkstoffen in Form von MDF, HDF (hochverdichtete Faserplatten) oder Faserdämmplatten werden im Wesentlichen das Nass- und das Trockenverfahren unterschieden, wobei bei der MDF-Produktion das Trockenverfahren eingesetzt wird. Mitteldichte Faserplatten werden im Allgemeinen aus Nadelholzfasern hergestellt, die mit synthetischen Harzen, z.B. Harnstoff-, Phenol- bzw. Melaminformaldehydharz oder deren Mischungen belemmt, getrocknet, zu einem Vlies geformt und gepresst wird. Um den Werkstoffen die nötige Festigkeit zu verleihen und sie gegen Feuchtigkeit zu schützen, beträgt der Bindemittelanteil üblicherweise 8 bis 12%, bezogen auf die Fasermenge. Diese in konventionellen Herstellungsverfahren eingesetzten synthetischen Klebstoffe beinhalten ökologische und gesundheitliche Risiken. Sie führen in Abhängigkeit von den jeweiligen Rohölpreisen zu erhöhten Kosten und verursachen darüber hinaus in wachsender Masse Umweltprobleme sowohl in der Phase der Werkstoffherstellung und -verarbeitung als auch im

Gebrauch und nicht zuletzt bei der Entsorgung. Er werden auch formaldehydfreie Bindemittel auf Isocyanatbasis eingesetzt. Diese sehr reaktiven Bindemittel können aber Schwierigkeiten bei der Verarbeitung bereiten.

Auf der Suche nach Alternativen wurden in den letzten Jahren biotechnologische Verfahren zur Substitution synthetischer Bindemittel entwickelt. Bisher ist insbesondere die biologische Aktivierung des Faserstoffs mit lignolytischen Enzymen (Laccase, Lignin-Peroxidase, Mangan-Peroxidase) untersucht worden. Diese Verfahren wurden bis zum Pilotmassstab entwickelt (FELBY et al. 2002, WIDSTEN et al. 2004) und zeigen einen vielversprechenden Ansatz zur Anwendung lignolytischer Enzyme bei der MDF-Herstellung. Lange Inkubations- und Reaktionszeiten sowie hohe Enzymdosierungen erweisen sich aber als Hindernis für eine industrielle Realisierung.

In Zusammenarbeit mit dem Sächsischen Institut für Angewandte Biotechnologie (SIAB) an der Universität Leipzig wurde an der TU Dresden der Einsatz hydrolytischer Enzymsysteme, wie Cellulasen und Xylanasen, zur Faserstoffinkubation für Holzwerkstoffe getestet (KERNS et al. 2001, UNBEHAUN et al. 2000b). Dazu wurden Methoden für die Enzymgewinnung, die Faserstoffinkubation sowie Werkstoffherstellung entwickelt.

Zunächst erfolgte am SIAB die Entwicklung, Herstellung und analytische Charakterisierung von Enzympräparaten. Dabei führte insbesondere die Optimierung der Feedbackkontrollierten Fed-batch-Technik mit regulationsveränderten *Trichoderma-reesei*-Mutanten auf Basis von Dünnschlempe als Substrat und Induktor zur Erhöhung der Enzymbildungsrate (Abbildung 4).

Bei der analytischen Charakterisierung wurden deutliche Unterschiede sowohl hinsichtlich der Einzelaktivitäten als auch der Zusammensetzung der Enzymkomplexe nachgewiesen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass vor allem die Endoglucanasekomponenten des Enzymkomplexes neben der Xylanaseaktivität für die Modifikation der Faserstoffe von Bedeutung sind. Hohe Zellulaseaktivität, gemessen als sogenannte Filterpapieraktivität, ist eher von Nachteil für die Wirkung. Es werden Reserven zur Senkung der Enzymkosten durch die weitere Optimierung sowohl der Prozessführung als auch des Nährmediums auf Basis von Schlempe gesehen. Die Wirtschaftlichkeit des Enzymeinsatzes ist dann aussichtsreich, wenn die Fermentationslösung ohne Aufreinigung einsetzbar ist.

Im weiteren Verlauf wurden Enzympräparate des SIAB und Industrieenzyme für die Faserstoffinkubation und die MDF-Herstellung eingesetzt



Abbildung 1: Holzzellen mit Pilzhyphen.

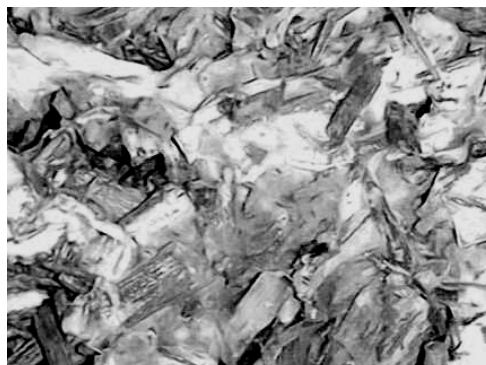


Abbildung 2: Inkubation von Kiefer mit *Trametes hirsuta*.



Abbildung 3: Anzucht von Inokulum im Submersfermenter.

und optimiert. Für die Inkubation des Faserstoffes wurde die Enzymsuspension in einem Trockenverfahren auf den Faserstoff gesprüht. Wichtige Einflussgrößen, wie die Inkubationszeit, der pH-Wert und die Enzymdosierung, wurden dabei variiert. Beim Screening verschiedener Enzympräparate wurden geeignete Produkte ermittelt. Insbesondere Präparate der Hersteller Dyadic Inc. und Biopract GmbH sowie einige vom SIAB entwickelte Enzymprodukte führten zu verbesserten Werkstofffestigkeiten (Abbildung 5).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Herstellung bindemittelfreier Werkstoffe durch die Substitution petrochemischer Kunstharze mit einer enzymatischen Faserstoffinkubation möglich ist. Es wurden wichtige Fortschritte bei der Optimierung von Enzymgewinnung, Faserstoffinkubation und Werkstoffherstellung erreicht. Insbesondere zeigte sich, dass bereits mit einer Enzymdosis von 3 bis 5% normgerechte Werkstoffqualitäten erzielt werden können. Dabei ist die Toleranz gegenüber Schwankungen bei Faserqualität oder Verarbeitungsparametern, wie Inkubationstemperatur, -zeit und pH-Werten recht hoch. Es wurde erstmals nachgewiesen, dass inkubierter Faserstoff in Bezug auf Presstemperatur und -zeit unter üblichen Verfahrensbedingungen hochproduktiver industrieller Prozesse verarbeitet werden kann (Abbildung 6).

Eine enzymatische Behandlung der Fasern führte bei bindemittelfreiem MDF grundsätzlich zu einer Reduzierung von Dickenquellung und Wasseraufnahme. Eine Behandlung der

Faserstoffe mit bis zu einem Prozent Hydrophobierungsmittel (Paraffin) bewirkte eine weitere Reduzierung der Quellwerte auf 28% (24 h Dickenquellung) ohne Verringerung der Festigkeitswerte.

Es lässt sich feststellen, dass die Werkstoffe die Normwerte für allgemeine und tragende Zwecke im Trockenbereich nach DIN EN 622-5 erfüllen. Weitere Untersuchungen zur Optimierung, insbesondere zum Einsatz von Hydrophobierungsmitteln, sind jedoch notwendig.

Bei analytischen Untersuchungen enzymatischer Abbauprodukte mit HPLC (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie) wurde ein deutlicher Anstieg wasserlöslicher Xylose und Mannose sowie von Glucose im Überstand wässriger Extrakte nachgewiesen (Abbildung 7). Dies deutet auf einen Abbau von Hemicellulosen, wie Xylan und Mannan, bereits nach 30-minütiger Inkubationszeit hin. Es wird angenommen, dass während des Pressvorganges die monomeren Zucker unter Einfluss von Wärme zunächst in Furfural und später in Furan-Polymere umgewandelt werden, welche dann als holzeigene Bindemittel wirksam werden.

Mit Hilfe von REM-Aufnahmen wurde die Ausbildung von Faser-zu-Faser-Bindungen an Faserblättern und bindemittelfreiem MDF visualisiert. Es wurden deutliche Unterschiede bei der Faseroberfläche von unbehandelten und inkubierten Proben sichtbar. Während bei den unbehandelten Fasern eine scharfkantige, beschichtungähnliche Struktur der durch den

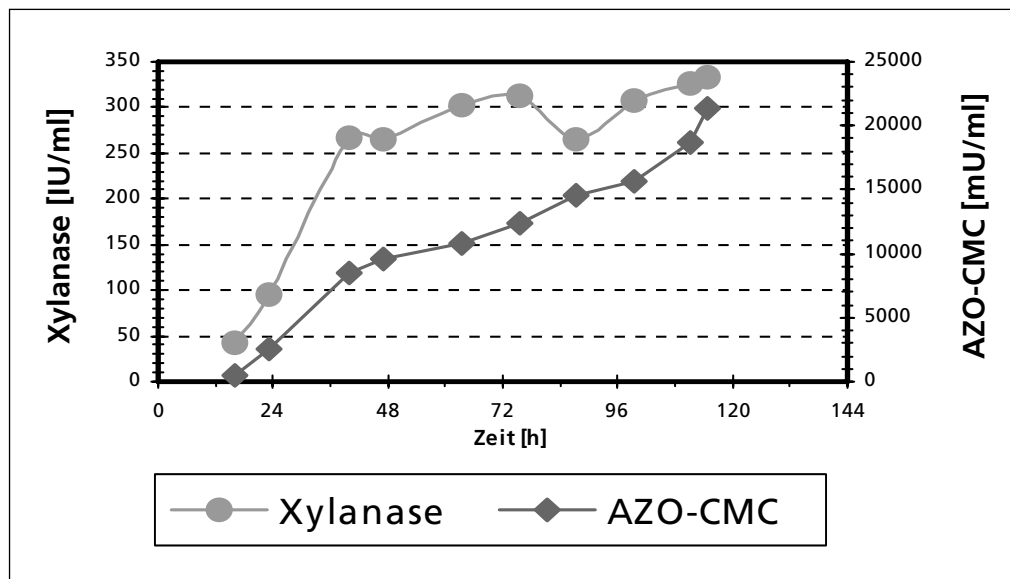


Abbildung 4: Verlauf der Enzymaktivitäten während einer Fermentation von *Trichoderma reesei*.

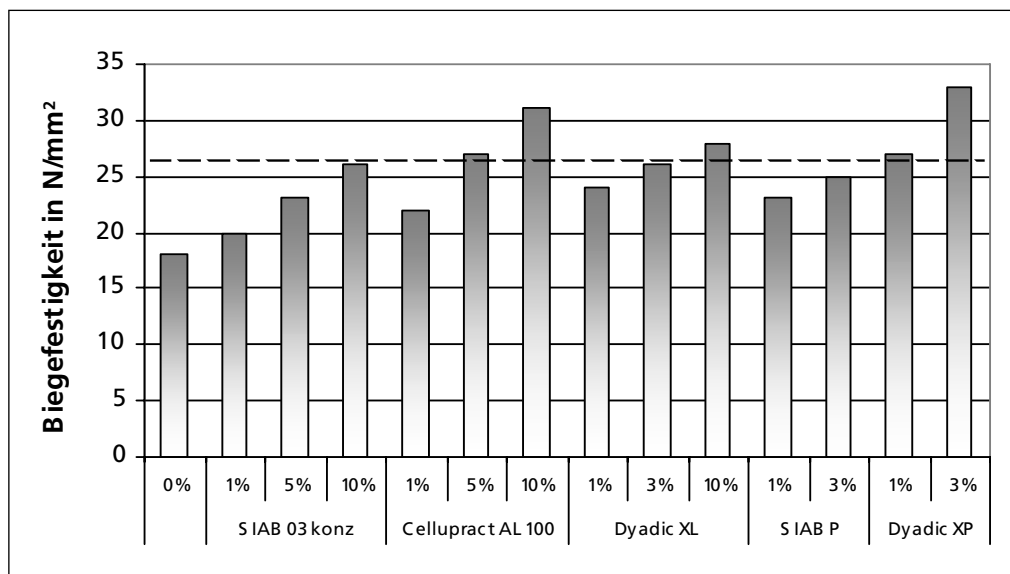


Abbildung 5: Biegefestigkeit bei Einsatz verschiedener Enzympräparate und -dosierungen für die MDF-Herstellung.

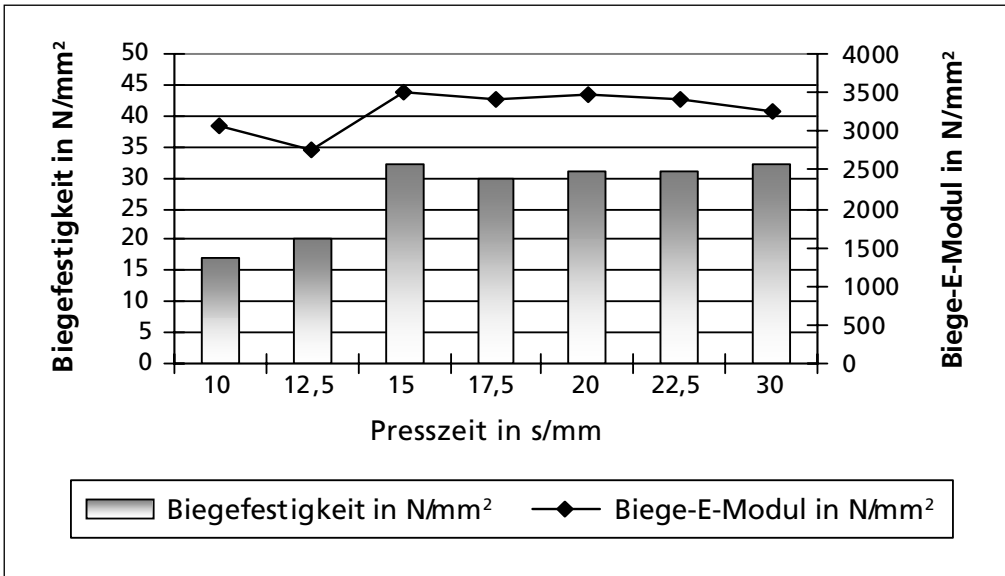


Abbildung 6: Werkstofffestigkeiten von MDF bei unterschiedlichen Presszeiten.

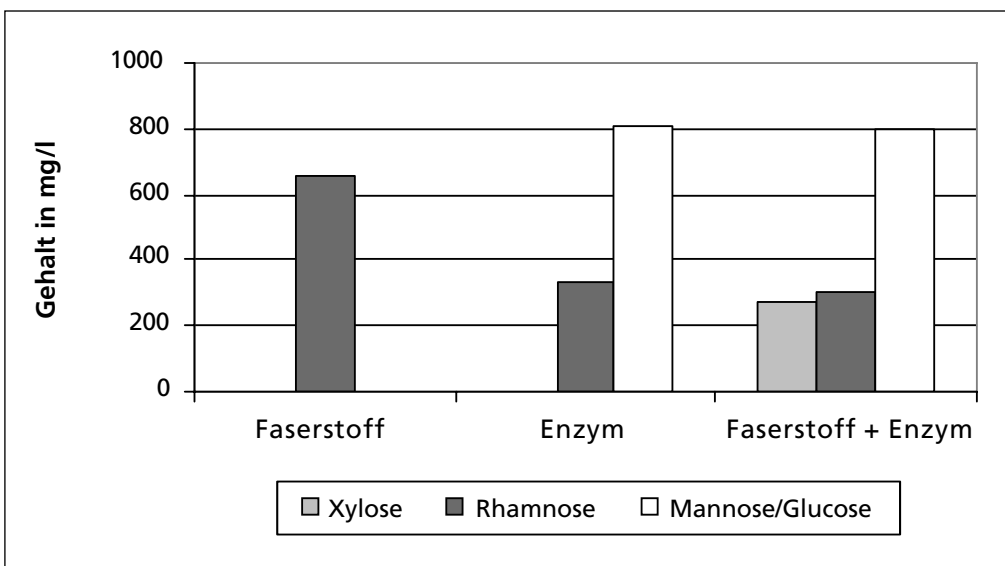


Abbildung 7: Gehalt mono-merer Zucker bei Enzymbehandlung von Faserstoff.

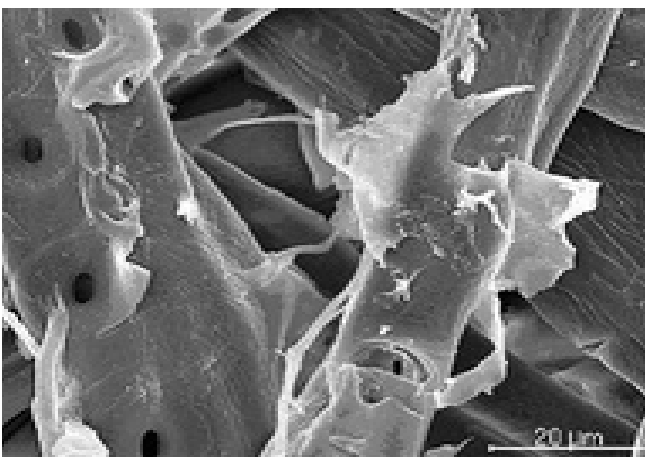


Abbildung 8: Faserblattstruktur ohne Enzym.

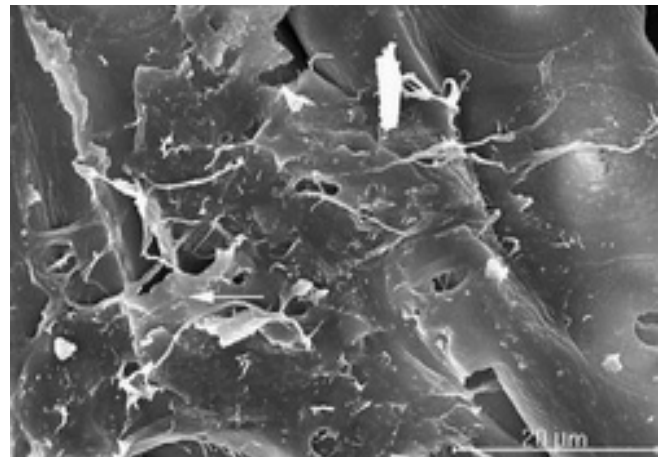


Abbildung 9: Faserblattstruktur mit Enzym.

TMP-Aufschluss (Thermo Mechanical Pulp = thermo-mechanischer Aufschluss) entstandenen Faserkruste erkennbar ist, erscheint bei der enzymbehandelten Probe diese Schicht als amorpher, faserverbindender Klebfilm, der zu erhöhten Faserbindungen führt (Abbildungen 8 und 9).

In Zusammenarbeit mit einem Industriepartner wurde die Eignung von enzymatisch inkubiertem Faserstoff für die Herstellung von Türdeck-Formteilen getestet. So wurden komplette Türdecken an einer kontinuierlichen Anlage nahezu unter Industriebedingungen hergestellt.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass eine enzymatische Modifikation mit hydrolytischen Enzymen zu verbesserten Werkstoffeigenschaften führen kann. Die Upscaling-Untersuchungen stehen allerdings noch am Anfang. Verfahrenstechnische Probleme bei der Faserbenetzung müssen noch gelöst werden. Gegenüber dem Stand der Technik beim Einsatz von Enzymen zur MDF-Herstellung wurden durch die Realisierung des Projektes erhebliche Fortschritte erzielt. Die Kosten der eingesetzten Hydrolasepräparate liegen nur bei etwa 20% gegenüber handelsüblichen Laccasepräparaten. Des Weiteren

führen geringere Enzymdosierungen zur deutlichen Reduzierung der produktbezogenen Enzymkosten. Gegenüber dem Einsatz von üblichen Kunstharzen sind die Kosten der Enzyme aber dennoch zu hoch und nur für den Einsatz in Nischenanwendungen geeignet. Eine weitere Kostensenkung bei den Enzympräparaten ist jedoch durch eine substratspezifische Optimierung und eine breitere Anwendung zu erwarten.

Enzymatische Faserstoffaktivierung mittels lignolytischer Enzyme zur Herstellung von Holzfaserdämmplatten im Nassverfahren

Die Notwendigkeit, holzeigene Bindekräfte zu aktivieren, ist dadurch begründet, dass bei der Zerfaserung von Hackschnitzeln im Defibrator oder Refiner die dem nativen Holz inhärenten und für die Bindung der Fasern verantwortlichen Bestandteile zwar noch vorhanden sind, aber in einem chemisch veränderten Zustand vorliegen, welcher die Binefähigkeit der Fasern deutlich herabsetzt. Die hier genannten Ergebnisse geben Auskunft, welche stofflichen, biologischen und physikalischen Zustandsänderungen sich einstellen, wenn Lignocellulose-Fasern verschiedener Art mit Enzymen behandelt werden. Die in Frage kommenden Enzyme wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf die allgemeinen Eigenschaften und ihre Eignung für den Einsatz miteinander verglichen.

Im Nassverfahren wird das Holz in unterschiedlichen Mahlprozessstufen zerkleinert. Die so entstandenen Holzfaser- und Holzfaserbündel werden in Bütten in Suspension gepuffert (Feststoffanteil 2 bis 6%) und dann kontinuierlich über einem Sieb entwässert. Anschliessend erfolgt die Trocknung und Konditionierung. Durch physikalische und chemische Bindungen kann im Nassverfahren grundsätzlich auf zusätzliche Bindemittel verzichtet werden. Es ergeben sich jedoch Einschränkungen in den herstellbaren Rohdichtebereichen, der Festigkeiten sowie der Dimensionsstabilität der Werkstoffe bei nachträglicher Wasseraufnahme. Durch den Einsatz lignolytischer Enzyme und weiterer Hilfsstoffe wurden die Herstellungsparameter und die Eigenschaften der Werkstoffe positiv beeinflusst. Die Prozessführung mit integrierter Zugabe von Enzymlösungen konnte ohne wesentlichen Veränderungen der vorhandenen Anlagentechnik erfolgen. Im Rahmen des Projektes wurden Platten mit hohen Gebrauchseigenschaften bei Zielrohddichten zwischen 160 und 140 kg/m³ hergestellt.

Für die Eigenschaften der so entstandenen Holzfaserplatte kommen unterschiedliche Bindemechanismen zum tragen. Der Zusammenhalt lignocelluloser Faserverbände wird durch die Wirkung koordinativer Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen oder durch die Oberflächeneigenschaften der Faserstoffe beeinflusst. Weiterhin sind die kovalenten Bindungen zwischen den chemischen Komponenten für die Festigkeit der Faser-Faser-Bindung von Bedeutung. In Abhängigkeit von ihrer makro- und mikroskopischen Struktur und ihrer räumlichen Zuordnung zueinander, tragen auch mechanische Verankerungen der Fasern zum Zusammenhalt bei. Schliesslich sind es Bindungen von Faser zu Faser unter der Mitwirkung bindewirksamer holzeigener oder holzfreier Substanzen, welche den Zusammenhalt beeinflussen.

Die Reaktivität der Fasern ist durch die für den Bindeprozess zur Verfügung stehenden reaktiven Bindungen gekennzeichnet (WIENHAUS *et al.* 1978). Der Zusammenhalt der Faser-Faser-Bindung hängt davon ab, wie viele der reaktiven Bindungen aktiviert sind bzw. aktiviert werden können. Massgebend für die Stärke der Faser-Faser-Bindung ist also die zur Bindung fähige spezifische Oberfläche der Fasern. Die generelle Fähigkeit der Fasern zur Bindung ist ausschlaggebend für die spätere Längszugfestigkeit eines aus dem Faserstoff hergestellten Faserblattes oder Holzwerkstoffes. Die Quelle des Faserstoffes gibt darüber Aufschluss, wie stabil die aufgebauten Bindungen sind. Bei der Werkstoffherstellung im Nassverfahren haben unterschiedliche Ladungsdichten auf den spezifischen Oberflächen der Faserbestandteile eine hohe Bedeutung. Hierbei handelt es sich um einen Filtrationsprozess, bei dem eine feste Phase von einer flüssigen auf einem Sieb getrennt werden soll. Es werden dabei auch kleinste und teilweise enzymatisch aktivierte Bestandteile durch chemische oder physikalische Wechselwirkungen mit den Langfasern im Faservlies zurückgehalten (reteniert), da ihre Dimensionen kleiner als die Öffnungen des Siebes bzw. des Faservlieses sind. Durch die Zugabe von flockungsbildenden Substanzen soll das Zurückhalten der Füll- und Feinstoffe verbessert und somit gleichzeitig die Belastung des Kreislauf- und Abwassers verringert werden. Retentionsmittel können in anorganische Retentionsmittel, in Retentionsmittel auf Basis modifizierter Naturstoffe und in synthetische organische wasserlösliche Polymere eingeteilt werden (MÜLLER 2001). Für die Versuche wurden weitgehend modifizierte Naturstoffe verwendet.

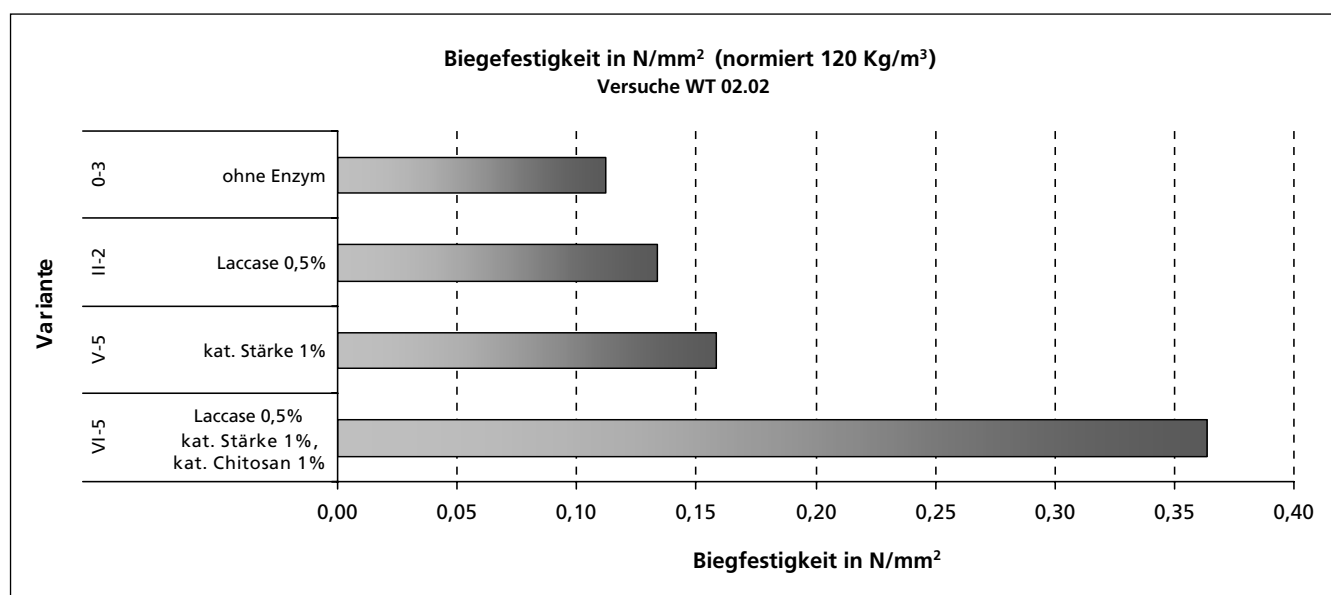


Abbildung 10: Biegefestigkeiten von Dämmstoffen.

In Laboruntersuchungen erfolgten Untersuchungen zu den stofflichen Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Enzymlösung bei deren Kombination. Die auftretenden stofflichen Zustandsänderungen und die Beschaffenheit der Partikel wurden physikalisch-morphologisch erfasst. Weiterhin konnte die Entwicklung der Partikel-Partikel-Bindung charakterisiert und dabei die optimalen stofflichen Bedingungen (Inkubationszeit, Inkubationstemperatur, pH-Wert der Enzym-Partikel-Lösung, Enzymkonzentration, Partikelart und deren Zusammensetzung) untersucht werden. Die Charakterisierung des Enzym-Partikel-Gemisches erfolgte zunächst durch Herstellung von Laborprüfblättern und deren Eigenschaftsermittlung. Es folgten Versuche an einer kleintechnischen Anlage. Die Ergebnisse in *Abbildung 10* zeigen einen Vergleich von Biegefestigkeiten von Dämmplatten, die mit unterschiedlichen Stoffzusammensetzungen auf der Versuchsanlage hergestellt wurden. Die Zugabe von kationischen Ladungsträgern bewirkt das Rückhalten von Feinststoffen, die für Bindewirkungen genutzt werden können. Zusätzlich bringen die verwendeten kationischen Substanzen eine Eigenbindefähigkeit mit. Der Vergleich mit nicht modifizierten Stärkesorten zeigte jedoch, dass bei den verwendeten Einsatzmengen die Ladung in der enzymmodifizierten Faserstoffsuspension die wesentlichen Eigenschaftsverbesserungen der hergestellten Werkstoffe brachte. Die Quellwerte der auf der Versuchsanlage hergestellten Werkstoffe zeigt deutlich, dass schon mit geringem Einsatz von phenoloxidierenden Enzymen (Laccase) die Dickenquellung verringert werden kann. Die Zugabe der eingesetzten unterschiedlichen Zuschlagstoffe kann eine Erhöhung der Werkstofffestigkeiten zur Folge haben, wirkt sich jedoch negativ auf die Quelleigenschaften aus. Erkennbar wird dies bei der Zugabe von Stärkesubstanzen. Diese wurden jedoch mit dem Anspruch auf Umweltverträglichkeit und der geringen Zusatzkosten gewählt. In der *Abbildung 11* ist als Nummer 3.1 der Prüfkörper ohne Enzymzugabe dargestellt. Die Varianten

3.2.1 bis 3.2.5 enthalten Laccase und Zuschlagstoffe. Die Variante 3.2.6 ist mit anionischer Stärke hergestellt.

Zusammenfassung

Die Zugabe von phenoloxidierenden Enzympräparaten hat eine Veränderung der Faserstruktur von lignocellulösen Produkten zur Folge. Positive Werkstoffeigenschaften lassen sich somit gezielt einstellen. Die Nutzung von aktivierten fasereigenen Bindekräften ist bei der Herstellung von Werkstoffen nur dann sinnvoll, wenn im Herstellungsprozess ein geringer Abstand der Fasern zueinander gewährleistet werden kann. Dieser kann durch die Einstellung der Dichte des Werkstoffes im jeweiligen Verfahren realisiert werden. Bei dem Trockenverfahren sind dafür Werkstoffdichten von über 600 kg/m³ notwendig. Im Nassverfahren können ab einer Dichte von 160 kg/m³ verbesserte Eigenschaften der Werkstoffe erzielt werden. Hierfür sind die gute Verteilung sowie die Nutzung von zusätzlich geschaffenen Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich. Der Einsatz von Ladungsträgern während der Verarbeitung im Nassverfahren wirkt sich ebenfalls positiv auf physikalische Eigenschaften aus. So werden von der Faser abgelöste und für die Bindung nutzbare feinteilige, suspendierte Partikel gebunden und auf der Faseroberfläche angereichert.

Zur Verbesserung der Prozesssteuerung im Nassverfahren lassen sich weitere enzymatische Behandlungsstufen der Lignocellulose im Zusammenhang mit Mikro- und Nanopartikelsystemen durchführen. Dies kann durch Kombinationen aus kationischer Stärke oder kationischem Polyacrylamid erfolgen. Bei diesen Systemen wird zuerst das kationische Polymer und anschließend die Mikropartikelkomponente zu der Faserstoffsuspension hinzugegeben. Sowohl die Einsatzmengen als auch die Inkubationszeiten konnten erheblich reduziert werden. Es ist hier erstmals gelungen, den Enzymeinsatz in verarbeitungstechnisch relevanten Dimensionen anzuwenden und damit auf die Zugabe von synthetischen Bindemitteln zu verzichten, ohne dadurch die Eigenschaften der Werkstoffe zu verschlechtern.

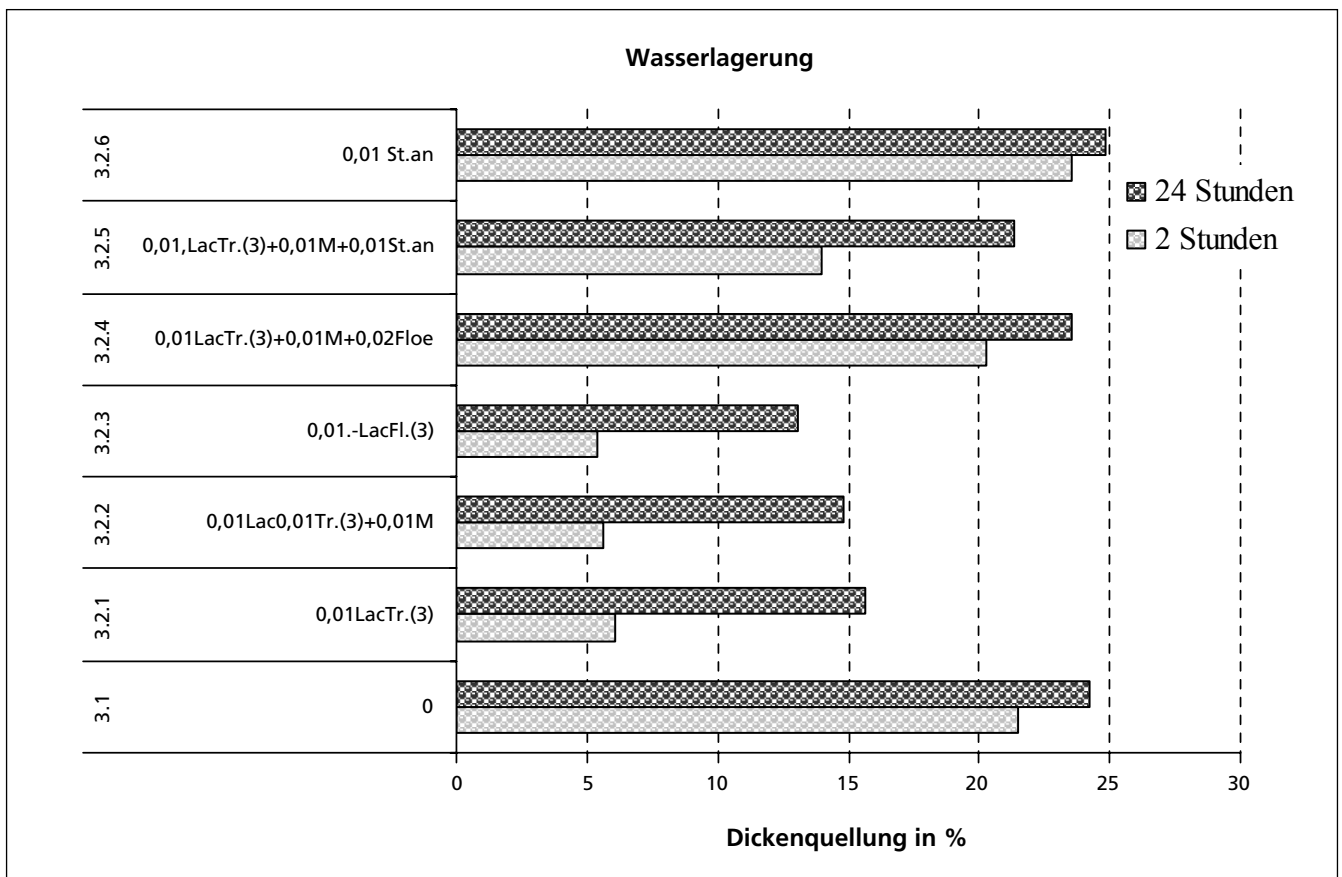


Abbildung 11: Wasserlagerung von Dämmstoffen.

Résumé

Modification des propriétés du bois par des enzymes

L'adjonction de préparations enzymatiques pour oxyder le phénol provoque une transformation de la structure fibreuse des produits lignocellulosiques qui fait ressortir les propriétés positives des matériaux. L'activation des forces de cohésion des fibres peut être bénéfique à la fabrication des matériaux, pour autant que le processus de production garantisse un faible intervalle entre les fibres. L'obtention de cet espacement est envisageable par un réglage de la densité du matériau au cours du traitement. Par voie sèche, le traitement requiert des densités supérieures à 600 kg/m³, alors que par voie humide, il permet d'améliorer les propriétés des matériaux à partir d'une densité de 160 kg/m³. Une bonne répartition des éléments et l'utilisation de liaisons hydrogène supplémentaires sont nécessaires à cet effet. Le recours à des porteurs de charge lors du traitement par voie humide améliore également les propriétés physiques. Les fines particules en suspension, détachées des fibres et utiles à la cohésion sont ainsi liées et accumulées à la surface des fibres.

D'autres étapes de traitement enzymatique de la lignocellulose coordonnées avec des systèmes à micro et nanoparticules permettent d'améliorer le contrôle du processus par voie humide. Il peut s'agir de la combinaison avec de l'amidon ou du polyacrylamide cationiques. Dans ces systèmes, la matière fibreuse en suspension reçoit d'abord le polymère cationique, puis les composants à microparticules. Les quantités utilisées et les temps d'incubation ont pu être considérablement réduits. C'est la première fois qu'il a été possible d'utiliser des enzymes dans des proportions importantes et, par conséquent, d'éviter l'adjonction de liants synthétiques sans détériorer les propriétés des matériaux.

Traduction: CLAUDE GASSMANN

Summary

Modification of wood properties through enzymes

The addition of phenol oxidising enzyme preparations leads to a change in the fibre structure of lignocellulose products. This means that positive material properties can be selectively put in. In the production of materials the use of activated own-fibre binding forces only makes sense when the production process ensures that fibres are as close to one another as possible. This can be accomplished by fine tuning the density of the material to the method in question. Material densities of over 600 kg/m³ are necessary for dry method approaches. With wet methods, on the other hand, the properties of material can be improved starting from a density of 160 kg/m³. A good distribution and the use of additionally created hydro-bridge builders are responsible for this. The employment of charge carriers during the processing with a wet method also has a positive influence on the physical properties. The suspended particles that become detached from the fibre in the process bind together and are concentrated on the surface of the fibre.

To improve the steering of the process with the wet method further enzymatic treatment steps in lignocellulose can be carried out with micro- and nano-particle systems. This can be done via combinations of cationic starch or cationic polyacrylamide. With these systems the cationic polymer is added to the fibre suspension first, followed by the micro-particle components. Both the levels of additives used and the required incubation times can thereby be markedly reduced. Here for the first time we succeeded in using enzymes in processing technically relevant dimensions and were therefore able to renounce the addition of synthetic binding means without impairing the properties of the material.

Translation: ANGELA RAST-MARGERISON

Literatur

- FELBY, C.; HASSINGBOE, J.; LUND, M. 2002: Pilot-scale production of fibreboards made by Laccase oxidized wood fibres: board properties and evidence for cross-linking lignin. *Enzyme and Microbial Technology* 31: 736–741.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. 1989: *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 613 p.
- KERNS, G.; UNBEHAUN, H.; KÖNIG, S.; BLEY, T.; KÜHNE, G.; WAGENFÜHR, A. 2001: Untersuchungen zur enzymatischen Aktivierung von lignocellulosen Faserstoffen mit hydrolytischen Enzymen. Tagungsband zur internationalen Tagung Naturstofftechnik 15./16.02.2001 der TU Dresden.
- LUTHARDT, W. 1963: Myko-Holz-Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. In: *Holzerstörung durch Pilze*. Internationales Symposium Eberswalde 1962. Berlin: Akademie-Verlag, 463 S.
- MÜLLER, P. 2001: Untersuchungen zur Wechselwirkung von Mikropartikelsystemen mit Faserstoffsuspensionen, Dissertation. TU Darmstadt. 152 S.
- UNBEHAUN, H.; WOLFF, M.; KÜHNE, G.; SCHINDEL, K.; HÜTTERMANN, A.; COHEN, R.; CHET, I. 1999: Mechanismen der mykologischen Transformation von Holz für die Holzwerkstoffherstellung, *Holz Roh-Werkst.* 57, 2: 92.
- UNBEHAUN, H.; KÜHNE, G.; WAGENFÜHR, A. 2000a: Holzzerstörende Pilze als nützliche Organismen bei der Holzverarbeitung. *Xylem und Phloem*. Sonderheft 33 des Palmengarten Frankfurt am Main.
- UNBEHAUN, H.; KÜHNE, G.; WAGENFÜHR, A.; KERNS, G.; KÖNIG, S.; HAMPEL, R.; SONNENSCHNEIN, H.; BLEY, T.; WALTHER, T.; NAUNDORF, W.; SCHRÖDER, H. 2000b: Investigations for biotechnological and physical modification of lignocellulosic fibers by the example of pinewood. Abstract, *Reader Biotechnology 2000*, Berlin, September 2000.
- WAGENFÜHR, A. 1988: Praxisrelevante Untersuchungen zur Nutzung biotechnologischer Wirkprinzipien bei der Holzwerkstoffherstellung. Dissertation. TU Dresden. 215 S.
- WIDSTEN, P.; TUOMINEN, S.; QUINTUS-LEINO, P.; LAINE, J.E. 2004: The influence of high defibration temperature on the properties of medium-density fibreboard (MDF) made from laccase-treated softwood fibres. *Wood Sci. Technol.* 38, 7: 521–528.
- WIENHAUS, O.; KÜHNE, G.; PECINA, H.; SZÓKA, G. 1978: Chemische Modifizierung von Holzpartikeln zwecks Eigenschaftsverbesserung von Werkstoffen aus Holz. *Holztechnologie* 19, 4: 224–231.

Autoren

Prof. Dr.-Ing. ANDRÉ WAGENFÜHR und Dipl.-Ing. SÖREN TECH, Institut für Holz- und Papiertechnik, Technische Universität Dresden, Marschnerstrasse 32, DE-01062 Dresden. E-Mail: wagenfuehr@mhp.mw.tu-dresden.de.

Dipl.-Ing. HOLGER UNBEHAUN, Sächsisches Institut für Angewandte Biotechnologie an der Universität Leipzig e.V. (SIAB), Permoserstrasse 15, DE-04318 Leipzig.