

Materialforschung

Pilze zur wertsteigernden Holzfunktionalisierung

FRANCIS W. M. R. SCHWARZE¹, INGO BURGERT²

¹EMPA, CELLULOSE & WOOD MATERIALS, SCHWEIZ

²ETH, INSTITUTE FOR BUILDING MATERIALS, WOOD MATERIALS SCIENCE, SCHWEIZ

Wood decay fungi play an important role as recyclers of organic matter in the nutrient cycle. The risks of wood degradation by fungi are widely discussed, but little attention is given to the opportunity to apply wood decay fungi for wood functionalization, modification and/or wood protection. For this purpose, the mycelium (fungal network), spores, enzymes and polymers from various types of wood decay fungi are used.

DOI: 10.1007/s12268-022-1720-y
© Die Autoren 2022

Das Myzel der Pilze ist ein feines, fadenförmiges, meist unsichtbares Zellgeflecht im Boden oder im Holz (Abb. 1). Das Myzel kann tief in das Holz eindringen und die Holzsubstanz Cellulose, Lignin und Hemicellulose enzymatisch abbauen. Dies muss nicht immer zu einer nachteiligen Zerstörung der Zellwand führen, sondern kann bei einem kontrollierten Einsatz der Pilze auch

genutzt werden, um beispielsweise das Klangholz für Geigen zu verbessern. Musikinstrumente, die während des späten 17. und frühen 18. Jahrhunderts gebaut wurden, besitzen im Vergleich zu zeitgenössischen Instrumenten vielfach bessere Holzeigenschaften. Zur Erklärung dieses Qualitätsunterschieds wurden bereits viele Hypothesen aufgestellt. Eine davon führt die besondere

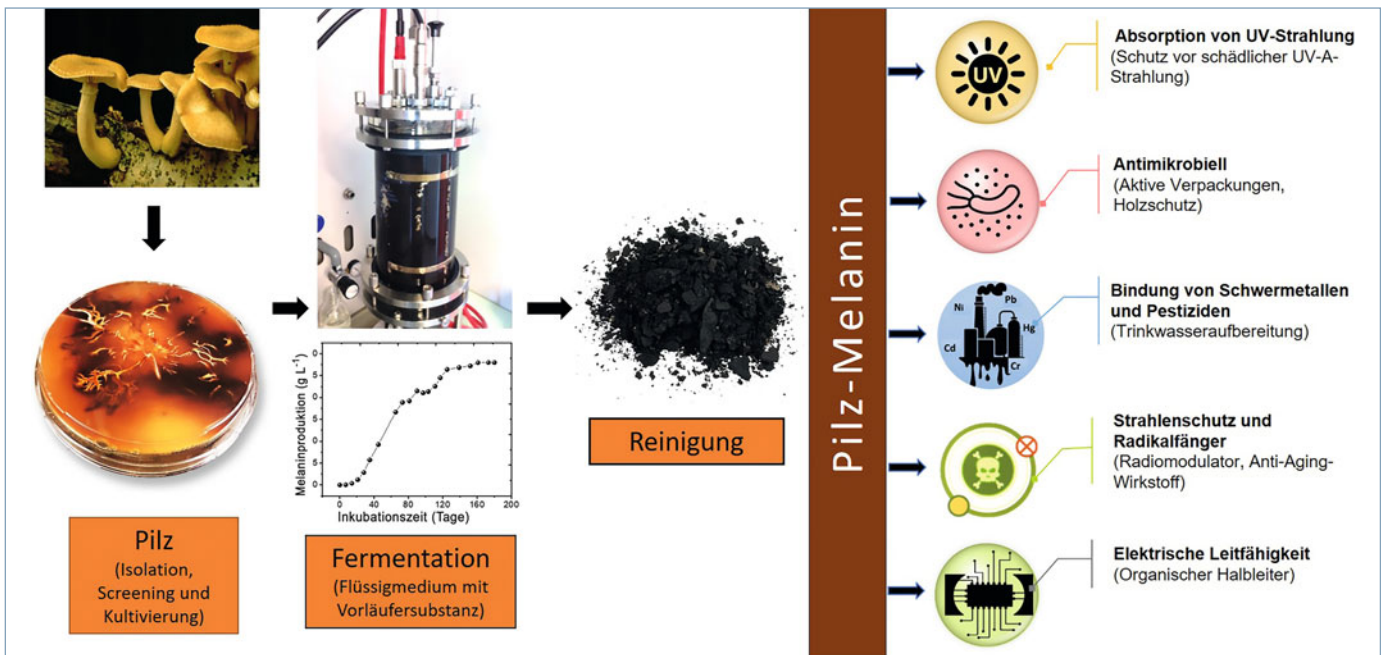
Klangqualität dieser Instrumente auf die als „Maunder-Minimum“ (1645–1715) bezeichnete Klimasituation zurück, in der die längeren Winter und kühleren Sommer offenbar zu einer langsameren und gleichmäßigeren Holzbildung bei Fichten führten. Durch den gezielten Einsatz von Pilzen wird die Rohdichte des Holzes deutlich vermindert, die Dämpfung erhöht, die Biegesteifigkeit jedoch nicht nennenswert herabgesetzt [1]. Die mit einem solchen Holzabbauprozess erzielte Vergrößerung des Faktors zwischen Schallgeschwindigkeit und Rohdichte führt bei einer so erstellten Biotech-Geige zu einer Materialqualität, vergleichbar mit dem Holz der Bäume, die während des „Maunder-Minimums“ gewachsen sind. Bei einem Hörvergleichstest zwischen einer Biotech-Geige und einer echten Stradivari wurde erstere von einer Fachjury besser bewertet [2].

Pilze zur Funktionalisierung von Holz

Pilze können aber auch eingesetzt werden, um gezielte Holzfunktionalisierungen durchzuführen. Den Zellwandabbau durch Pilze kann man sich beispielsweise zunutze machen, um den piezoelektrischen Effekt im Holz zu verstärken und so höhere elektrische Spannungen zu erzeugen. Aufgrund des piezoelektrischen Effekts kann bei der elastischen Verformung eines geeigneten Festkörpers eine elektrische Spannung entstehen. Dies macht sich vor allem die Messtechnik zunutze, indem sie Sensoren verwendet, die beispielsweise bei mechanischer Belastung ein Ladungssignal erzeugen. Für derartige Sensoren werden allerdings oft Stoffe verwendet, die unter ökologischen oder auch gesundheitlichen Gesichtspunkten bedenklich sind, wie etwa Blei-Zirkonat-Titanat (PZT). Den natürlichen piezoelektrischen Effekt von Holz besser nutzen zu können, würde daher bestimmte Vorteile bieten, allerdings entsteht nur eine sehr geringe elektrische Spannung im Verformungsprozess bei unbehandeltem Holz. Eine Möglichkeit, Holz in ein leichter verformbares Material zu verwandeln und dabei den piezoelektrischen Effekt zu verstärken, besteht im teilweisen



▲ Abb. 1: Pilze als Quelle für einen Wertschöpfungsbeitrag für Materialien.



▲ **Abb. 2:** Synthese, Aufbereitung und verschiedene Funktionen von Pilz-Melanin.

oder gänzlichen Herauslösen des Lignins. In der Holzzellwand hat Lignin eine aussteifende Funktion. Wird Lignin entfernt, wie beispielsweise bei der Papierherstellung, erhöht sich die Verformbarkeit des Holzes deutlich. Der Pilz *Ganoderma applanatum* baut Lignin und Hemizellulosen im Holz unter Laborbedingungen besonders schonend ab. Im dabei entstehenden Holzschwamm gibt es dünne Schichten von modifizierten Zellwänden, die sich einfach zusammenpressen lassen und sich danach wieder in ihre ursprüngliche Form ausdehnen. In Studien wurden kleine pilzbehandelte Testwürfel 500 Belastungszyklen unterzogen, wobei mit nur geringen Abweichungen eine Spannung von rund 0,84 Volt gemessen wurde, die für eine Anwendung als Sensor geeignet wäre [3]. Eine weitere Optimierung des Prozesses könnte in der Zukunft einen funktionalisierten Parkettboden möglich machen.

Biologische Kontrolle mit Sporen

Sporen (**Abb. 1**) dienen der Vermehrung und Verbreitung von Pilzen und sind der wesentliche Bestandteil von Produkten, die zur biologischen Kontrolle von bodenbürtigen Schadregener eingesetzt werden [4]. In Europa sind rund 30 Millionen Holzmasten bei Telekomunternehmen und Elektrizitätsversorgern im Einsatz. Holz im Kontakt mit der Erde muss zwingend mit Kupfer (z. B. mit Kupfercarbonat ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$)) imprägniert werden. Allerdings müssen jedes Jahr

Hunderttausende dieser Masten ersetzt werden, weil kupfertolerante, holzerstörende Pilze im Erdreich auftreten. Die Produktion von Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) und das Vorhandensein von Kupferoxalatkristallen im Holz ist ein wichtiges Merkmal von kupfertoleranten Pilzen bei der Detoxifikation von Kupfer. Durch die erhöhte Oxalsäureproduktion entsteht Kupferoxalat (CuC_2O_4), welches ausfällt. Durch den Einsatz des antagonistischen Pilzes *Trichoderma harzianum* T-720 wird die Fähigkeit von kupfertoleranten Pilzen, Oxalsäure im Erdreich zu produzieren, reduziert (**Tab. 1**, [5, 6]). Die Standdauer der Holzmasten kann so deutlich verlängert werden. Mit dieser neuen, umweltfreundlichen und integrierten Holzschutzmethode kann zudem die Menge von nicht abbaubarem, für Bodenlebewesen schädlichem Kupfer, das ins Erdreich ausgewaschen wird, verringert werden.

Erhöhung der Tränkbarkeit von Holz

Fichte und Tanne sind die derzeit mit Abstand wichtigsten Baumarten für die Holzwirtschaft in der Schweiz. Fichten- und Tannenholz besitzt eine geringe natürliche Dauerhaftigkeit und ist zudem nur schwer mit Holzschutzmitteln tränkbar. Durch eine biotechnische Vorbehandlung (Bioincising) des Holzes mit dem Basidiomyceten *Physisporinus vitreus* lässt sich eine signifikante Erhöhung der Permeabilität des Kern- und Splintholzes erreichen und somit die Aufnahmefähigkeit, Verteilung und Eindringtiefe von

Veredelungsmitteln im Holz verbessern.

Ein Screening der im Bioincising-Prozess beteiligten Enzyme ergab, dass neben dem pektinabbauenden Enzym Polygalakturonase das lignolytische Enzym Laccase im Abbaumechanismus von *P. vitreus* eine wichtige Rolle einnimmt. Bereits nach einer sechswöchigen Behandlung konnte an Fichtenkernholzproben eine Zunahme der Tränkbarkeit von 300–400 Prozent ermittelt werden [7]. Mit dieser Methode könnten eine Vielzahl von Behandlungs- und Veredelungsprozessen für Fichtenholz effizienter und wertschöpfender gestaltet und damit die Nutzung der für die Holzwirtschaft derzeit wichtigsten Baumart der Schweiz und Deutschlands maßgeblich verbessert werden.

Bio-Hybrid-Materialien aus Pilz-Polymeren

Melanin steht als Überbegriff für eine Vielzahl strukturell heterogener, meist dunkel gefärbter Pigmente, die in allen Reichen des phylogenetischen Systems der Organismen zu finden sind. Melanine sind hydrophob und negativ geladen. Sie bieten u. a. Schutz vor UV-Strahlung, Oxidanzien und Radikalen. Durch diese verschiedenen Eigenschaften sowie die Fähigkeit zur Bindung von Schwermetallen besteht ein großes Potenzial zur Anwendung von Melanin in verschiedenen Bereichen der Biotechnologie (**Abb. 2**). Auch bei Pilzen ist die Fähigkeit zur Bildung von

Tab. 1: Einfluss von *Trichoderma atroviride* T-720 auf die Oxalsäurebildung (OS) von holzzerstörenden Pilzen.

Holzerstörende Pilze	Kontrolle ($\mu\text{g OS mL}^{-1}$)	Dualkultur ($\mu\text{g OS mL}^{-1}$)
<i>Antrodia serialis</i>	11,41(a) \pm 2,14	7,61(a) \pm 1,34
<i>Fibroporia vaillantii</i>	18,70(b) \pm 1,22	9,40(ab)* \pm 0,62
<i>Gloeophyllum sepiarium</i>	20,13(b) \pm 0,32	11,54(b)* \pm 0,37
<i>Rhodonia placenta</i>	0,64(c) \pm 0,42	1,16(c) \pm 0,46
<i>Serpula himantoides</i>	19,82(b) \pm 0,65	8,53(a)* \pm 1,04

*Signifikante Reduktion der Oxalsäurebildung durch T-720 (t-Test $p < 0.05$).

Melanin über unterschiedliche Synthesewege weit verbreitet. Das wohl anschaulichste Beispiel hierfür ist der Hallimasch (*Armillaria* sp.), dessen charakteristische Rhizomorphe durch einen massiv melanierten Cortex geschützt werden. Melanin kann aus der Tinte von Sepien (*Sepia officinalis*) extrahiert werden, ist allerdings sehr teuer (1.330 €/g, Sigma Aldrich). In eigenen Studien wurden Versuche zur Melaninproduktion mithilfe verschiedener Pilzarten in Flüssigkultur unternommen. Dabei wurden die besten Ergebnisse mit *Armillaria cepistipes*-Kulturen und tyrosinhaltigem Nährmedium erzielt, wobei Melaninkonzentrationen bis 28 g/l im Kulturüberstand erreicht werden konnten [8]. Die nachhaltige und preiswerte Produktion von Melanin ermöglicht es, die Entwicklung innovativer Materialien voranzutreiben [9]. Da Melanin in der Lage ist, Schwermetalle zu binden, kann es für die Entwicklung neuartiger Wasserfilter genutzt werden. Für diesen Zweck wird das organische, negativ geladene Melanin in künstliche Polymere wie Polyurethan integriert. Mittels Elektrosponnen wird das Polymeregemisch dann in feinste Fasern zu Membranen versponnen. Bis zu 94 Prozent des vorhandenen Bleis lassen sich mittels der melaninbasierten Komposit-Membranen aus verschmutztem Wasser entfernen [10].

Holzveredelung mit Enzymen

Helle, wenig dekorative Harthölzer wie Buche, Esche oder Ahorn können mittels gezielter Pilzbehandlung veredelt werden.

Durch die erhöhte Tätigkeit von Phenoloxidasen wird Pilz- oder wirtseigenes Material in Melanin umgewandelt. Dank dieses Farbstoffs entstehen schwarze Linien im Holz (**Abb. 1**). Parallel dazu wird das umliegende Holz mit dem Enzym Laccase gebleicht. Die dabei im Holz entstehenden Maserungen lassen sich kontrollieren und gezielt steuern [11]. Solches Holz wird auch als Marmorholz bezeichnet. Die Nachfrage nach Marmorholz ist viel größer als das Angebot. Für die natürliche Herstellung von Marmorholz werden Baumstämme einfach unkontrolliert für drei Jahre im Wald gelagert, damit sie zufällig von den richtigen Pilzen besiedelt werden. In den letzten Jahren konnte eine einfache, schnelle und standardisierte Methode für die Marmorholzproduktion im Labor entwickelt werden, die für die Herstellung hochwertiger Holzmöbel problemlos eingesetzt werden kann [6].

Die vorgestellten Studien zeigen exemplarisch, dass holzzerstörende Pilze aufgrund der Spezifität ihrer Enzyme und deren Synthese von Biopolymeren ein enormes Potenzial für die Materialforschung und die Entwicklung pilzbasierter Werkstoffe besitzen.

Literatur

- [1] Schwarze FWMR, Spycher M, Schleske M et al. (2008) Superior wood for violins: wood decay fungi a substitute for cold climate. *New Phytol* 179: 1095–1104
- [2] Schwarze FWMR, Morris, H (2020) Banishing the myths and dogmas surrounding the biotech Stradivarius. *Plants People Planet* 2: 237–243
- [3] Sun J, Guo H, Schädli GN et al. (2021) Enhanced mechanical energy conversion with selectively decayed wood. *Sci Adv* 7: eabd9138

- [4] Schwarze FWMR, Jaub F, Spencer C et al. (2012) Evaluation of an antagonistic *Trichoderma* strain for reducing the rate of wood decomposition by the white rot fungus *Phellinus noxius*. *Biological Control* 61: 160–168
- [5] Ribera J, Fink S, Bas MC et al. (2017) Integrated control of wood destroying basidiomycetes combining Cu-based wood preservatives and *Trichoderma* spp. *PLOS ONE* 12: e0174335
- [6] Ribera J, Gandía M, Marcos JF et al. (2017) Effect of *Trichoderma*-enriched organic charcoal in the integrated wood protection strategy. *PLOS ONE* 12: e0183004
- [7] Schwarze FWMR, Schubert M (2011) *Physisporinus vitreus*: a versatile white-rot fungus for engineering value added wood products. *Appl Environ Microbiol* 92: 431–440
- [8] Ribera J, Panzarasa G, Stobbe A et al. (2019) Scalable Biosynthesis of Melanin by the Basidiomycete *Armillaria cepistipes*. *J Agric Food Chem* 67: 132–139
- [9] Tran-Ly AN, Reyes C, Schwarze FWMR et al. (2020) Microbial production of melanin and its various applications. *World J Microbiol Biotechnol* 36: 170
- [10] Tran-Ly AN, Ribera J, Schwarze FWMR et al. (2020) Fungal melanin-based electro spun membranes for heavy metal detoxification of water. *SM&T* 23: e00146
- [11] Morris H, Smith KT, Robinson SC et al. (2021) The dark side of fungal competition and resource capture in wood: Zone line spalling from science to application. *Materials & Design* 201: 109480

Funding note: Open Access funding enabled and organized by Empa – Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology.
Open Access: Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz veröffentlicht, welche die Nutzung, Vervielfältigung, Bearbeitung, Verbreitung und Wiedergabe in jeglichem Medium und Format erlaubt, sofern Sie den/ die ursprünglichen Autor(en) und die Quelle ordnungsgemäß nennen, einen Link zur Creative Commons Lizenz beifügen und angeben, ob Änderungen vorgenommen wurden. Die in diesem Artikel enthaltenen Bilder und sonstiges Drittmaterial unterliegen ebenfalls der genannten Creative Commons Lizenz, sofern sich aus der Abbildungslegende nichts anderes ergibt. Sofern das betreffende Material nicht unter der genannten Creative Commons Lizenz steht und die betreffende Handlung nicht nach gesetzlichen Vorschriften erlaubt ist, ist für die oben aufgeführten Weiterverwendungen des Materials die Einwilligung des jeweiligen Rechteinhabers einzuholen. Weitere Details zur Lizenz entnehmen Sie bitte der Lizenzinformation auf <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>.



Francis W. M. R. Schwarze (links) und Ingo Burgert

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Francis W.M.R. Schwarze
 Cellulose & Wood Materials
 Empa Swiss Federal Laboratories for
 Materials Testing and Research
 Lerchenfeldstraße 5
 CH-9014 St. Gallen
francis.schwarze@empa.ch
www.empa.ch