

### 19. C. Wehmer: Zum Abbau der Holzsubstanz durch Pilze.

[A. d. Bakteriolog. Labor. d. Techn.-chem. Instituts d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 23. Januar 1915.)

Ein Anhalt zur Beurteilung des bislang ungeklärten Chemismus der Hausschwammwirkung auf die Substanz des Holzes kann erst durch Untersuchung der Zersetzungsprodukte gewonnen werden. Sogenanntes morsches Holz besteht, wie ich an anderer Stelle mitteilte<sup>1)</sup>, nicht mehr aus »Holzsubstanz«; zersetzt man Fichtenholz in etwas größeren Versuchen experimentell durch Hausschwamm (*Merulius lacrymans*), so wandelt der Pilz den von ihm nicht verbrauchten Teil des Materials in sogen. Huminstoffe um, teils wasser-, teils alkalilöslich, auch der unlösliche Rest ist wesentlich kohlenstoffreicher, hat torfartiges Aussehen und rötet gleich den löslichen Huminpräparaten blaues Lackmus lebhaft.

Die gleiche Wirkung haben übrigens — und im Gegensatz zu manchen andern aus der Holzsubstanz reichlich Cellulose abspaltenden Pilzen<sup>2)</sup> — auch einige weitere Bauholzerstörer unserer Häuser, so *Merulius silvester*, *Coniophora cerebella*, *Polyporus vaporarius*, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin. Die bekannte mürbe Beschaffenheit des von allen diesen Pilzen zerstörten Holzes ist somit Folge seines Überganges in »Humuskörper«. Dieser stufenweis verfolgbare Abbau der Holzmembran ist auch theoretisch nicht ohne Interesse.

Aus meruliuskrankem Fichtenholz (*Picea excelsa* Lnk.) habe ich bislang folgende stickstofffreie Substanzen isoliert und untersucht:

1. Humin I. Braunschwarzer, glänzender, harter Lack, leicht wasserlöslich, extrahierbar durch heißes Wasser. Zusammensetzung: 46.42 % C, 6.02 % H, 47.45 % O (berechnet auf aschefreie Substanz, desgl. weiterhin).

0.1959 g Sbst.: 0.2935 g CO<sub>2</sub>, 0.0962 g H<sub>2</sub>O.

2. Humin II. Kohleartiges, mattes Pulver, mikroskopisch aus kleinen, rundlichen Körnchen (1—5  $\mu$ ) bestehend, extrahierbar durch heißes Wasser, beim Erkalten sich als graubrauner Bodensatz abscheidend. Zusammensetzung: 51.6 % C, 5.6 % H, 42.83 % O.

0.1894 g Sbst.: 0.3335 g CO<sub>2</sub>, 0.0889 g H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Botan. Gesellsch. 32, 601 [1914].

<sup>2)</sup> Vergl. R. Hartig, Die Zersetzungserscheinungen des Holzes. Berlin 1878. — Die verschiedenartige Wirkung kommt auch in der bald brüchig-weichen, bald faserigen Beschaffenheit des Holzes zum Ausdruck.

3. Humin III. Glänzend schwarzbraune, brüchige Stückchen, unlöslich in Wasser, extrahierbar durch 2-prozentige Sodalösung, aus der tiefbraunen Lösung fällbar durch Ansäuern in voluminösen, flockigen Massen, beim Trocknen stark schwindend. Zusammensetzung: 64.10 % C, 7.95 % H, 27.95 % O.

0.1656 g Sbst.: 0.3892 g CO<sub>2</sub>, 0.1172 g H<sub>2</sub>O.

4. Unlöslicher, torfiger Rückstand von Nr. 3. Kompakte braune Masse, mikroskopisch fast unveränderte Holzstruktur. Zusammensetzung: 60.5 % C, 9.35 % H, 30.14 % O.

0.2260 g Sbst.: 0.4742 g CO<sub>2</sub>, 0.1858 g H<sub>2</sub>O.

Rund die Hälfte entfällt bei gut zersetztem Holz auf Nr. 4, die kleinste Ausbeute auf Nr. 2 (1—2 % des lufttrocknen Holzes mit  $\pm 12$  % H<sub>2</sub>O); so lieferten in einem Falle 125 g rd. 12.5 % Humin I, 1.5 % Humin II, 7.4 % Humin III, 51.6 % Rückstand, Unbestimmtes 27 %. Auf die Zahlen ist der Zersetzungsgrad von Einfluß.

125 g morsche Substanz entstehen aus ungefähr dem doppelten Gewicht gesunden Fichtenholzes, ungefähr 50 % dieses gehen also in Kohlensäure und Wasser (neben wenig Pilzsubstanz) über, wofür hauptsächlich die abgespaltene und schnell verbrauchte Cellulose in Betracht kommen dürfte. Auch aus der morschen Substanz ist Cellulose durch Maceration nach den üblichen Verfahren noch isolierbar, das Verhältnis zu den nichtcelluloseliefernden Bestandteilen verschiebt sich hier aber stark zu ihren Ungunsten ( $\frac{1}{4}$ ); der zersetzte Rückstand setzt sich vielleicht aus einem immer kleiner werdenden Rest von Holzsubstanz neben wachsenden Mengen Huminstoffen zusammen, worauf auch die gleichzeitige Lignin- und Huminreaktion deutet.

Die Präparate 1—3 zeigen die allgemeinen Reaktionen der Huminkörper (tiefe Rotbraunfärbung bzw. Lösung mit Alkali, daraus fällbar durch Salzsäure, rote Lösung mit Salpetersäure, Reduktion von Fehlingscher Lösung, Rötung von blauem Lackmuspapier u. a.), sie verbrennen mit Flamme zu gut verglimmender Kohle, die stets Ascherest hinterließ (Calcium, Kalium), der selbst bei den aus Wasser oder Alkali wieder abgeschiedenen Huminen II und III nicht unerheblich war (ca. 1.6—7.0 %). Weitergehende Reinigung der amorphen Substanzen soll noch versucht werden, dabei wäre auch festzustellen, ob die Zusammensetzung dieser wohl leicht veränderlichen Substanzen wirklich die gleiche bleibt. Gesundes Fichtenholz lieferte nach ganz derselben Methode untersucht übrigens keine derartigen Stoffe; es bleibt unverändert.

## Zusammenstellung (%):

	C	H	O
Humin I . . . .	46.4	6	47.5
Humin II . . . .	51.6	5.6	42.8
Humin III . . . .	64.1	8	28
Rückstand . . . .	60.5	9.35	30.14

Die Elementaranalysen des verarbeiteten morschen und des gesunden Fichtenholzes lieferten folgende Zahlen (%);

	C	H	O
Holz (gesund) . . .	51.5	8.43	40.1
» (morsch) . . . .	56.8	7.1	36.0

0.2070 g Sbst. (morsch): 0.4141 g CO<sub>2</sub>, 0.1330 g H<sub>2</sub>O. — 0.1871 g Sbst. (gesund): 0.3516 g CO<sub>2</sub>, 0.1418 g H<sub>2</sub>O.

Extrahiert man andererseits dasselbe morsche Merulius-Holz (ohne zuvoriges Auslaugen durch Wasser) direkt mit verdünnter (2-proz.) Sodalösung, so zeigt das erhaltene braunschwarze Huminpräparat (Gemenge der Humine I—III) folgende Zusammensetzung: 62.8 % C, 5.95 % H, 31.25 % O, Aschengehalt 1.79 %.

0.2714 g Sbst.: 0.6153 g CO<sub>2</sub>, 0.1427 g H<sub>2</sub>O.

Die aus meruliuskrankem Holz isolierbaren amorphen Humusstoffe, deren Einheitlichkeit zunächst natürlich noch ganz dahinsteht, bilden also eine Reihe mit sukzessiv abnehmendem Sauerstoffgehalt (starkes prozentisches Ansteigen zumal des Kohlenstoffs). Das wasserlösliche Humin I, wie ich diesen Anteil kurzweg bezeichne, steht im Sauerstoffgehalt über dem der Holzsubstanz, das Humin II ist nur noch wenig sauerstoffreicher, zeigt aber annähernd denselben Kohlenstoffgehalt. Die Zahlen für das Humin I stimmen nahezu mit den in der Literatur für die sogenannte Lignocellulose<sup>1)</sup> gegebenen überein, sind auch nicht sehr erheblich von denen der Cellulose verschieden:

	C	H	O
Lignocellulose . . .	46—47	5.8—6.1	47.2—47.9
Cellulose . . . . .	44.2	6.2	49.4

Versucht man die Zusammensetzung der einzelnen Substanzen — mit aller Reserve — durch Formeln wiederzugeben, so treten dadurch jedenfalls ihre gegenseitigen Beziehungen besser hervor, einen andern Wert kann das vorläufig nicht haben.

<sup>1)</sup> Vergl. Literatur bei G. Zemplén in Abderhalden, Biochem. Handlexikon 1911, Bd. II, S. 234, 238. — P. Klason, J. pr. [2] 90, 413 [1914].

Man hat dann ungefähr für:		Annähernd:
Humin I . . . .	$C_{38}H_{61}O_{30} =$	$(C_6H_{10}O_5)_6 (?)$
Humin II . . . .	$C_{43}H_{56}O_{27} =$	$(C_6H_8O_4)_7$
Rückstand IV . . . .	$C_{50}H_{93}O_{19} =$	$(C_5H_9O_2)_{10}$
Humin III . . . .	$C_{54}H_{80}O_{18} =$	$(C_6H_9O_2)_9$
Cellulose . . . . .	$=$	$(C_6H_{10}O_5)_n$

Die zwei ersten Präparate entsprechen noch der allgemeinen Zusammensetzung  $C_mH_{2n}O_n$ . Für das Lignin findet man in der Literatur die Formeln  $(C_{10}H_{13}O_{11})_n$  und  $(C_{26}H_{30}O_{12})_n$ , für die Holzsubstanz  $C_{42}H_{60}O_{38}$  gegeben<sup>1)</sup>.

Die bisherigen Versuche geben noch kein klares Bild der Sachlage; es bleibt die Frage zu prüfen, ob etwa die wasserlöslichen, kohlenstoffärmeren Anteile primäre Umwandlungsprodukte und Übergangsglieder zu den kohlenstoffreicheren sind, die Menge letzterer nimmt mit dem Zersetzungsgrade zu, der Effekt der Pilzwirkung ist jedenfalls eine allmähliche Ansammlung sauerstoffärmerer Substanz. Ob der verschwindende Sauerstoff dabei eine bestimmte Rolle, und welche, spielt, läßt sich zunächst nicht beurteilen; da aber gleichzeitig aus einem Teil der Holzsubstanz erhebliche Mengen von Kohlensäure und Wasser entstehen, liegt die Sache vielleicht nicht wesentlich anders als bei der Alkoholbildung aus Zucker.

Die Holzsubstanz ist bekanntlich nichts Einheitliches<sup>2)</sup>, es ist vorläufig also überhaupt noch unentschieden, welcher ihrer Bestandteile zur Huminbildung beiträgt, ob neben Cellulose auch Lignin etc. Holzgummi oder etwa nur diese<sup>3)</sup>. Der Entscheid ist durch Kultur des Pilzes auf reiner Cellulose (Fließpapier, Watte) zu erbringen, diese Versuche konnte ich bislang noch nicht abschließen. Dagegen wurde schon festgestellt, daß Zuckerarten in Reinkultur von Merulius glatt verbraucht werden; wenn es sich bei der Schwammwirkung auf Holz lediglich um Umsatz der enzymatisch hydrolysierten Cellulose handelte, sollte man auch da anderes kaum erwarten. Tatsächlich bleiben hier aber ungenutzte Nebenprodukte als Humusstoffe reichlich zurück.

<sup>1)</sup> vergl. Fußnote 1, S. 132.

<sup>2)</sup> Fichtenholz besteht im wesentlichen aus Holzmembranen (Faserwänden) mit  $\pm 50\%$  Cellulose, die Armut an besonderen Zelleinschlüssen macht es für derartige Untersuchungen geeigneter als andere Holzarten mit ihrem relativ hohen Gehalt an Tannin, Stärke u. a. Mein Holz gab keine Gerbstoffreaktion, es enthielt einige Prozent Harz, sein eingeeengter Extrakt war auf Fehlingsche Lösung unwirksam. Die nichtcelluloseartigen Bestandteile von gut  $30\%$  bestehen aus Lignin und Holzgummi.

<sup>3)</sup> Der Methylalkohol, teilweise auch die Essigsäure der trocknen Destillation leiten sich nach P. Klason vom Lignin ab (Z. Ang. **23**, 1252 [1910]).

Der Gehalt an Huminen ist Grund der sauren Reaktion jeden pilzkranken Holzes, d. h. der Rötung von blauem Lackmuspapier; freie organische Säuren sind nicht vorhanden. Aber weder die wasser- noch die alkalilöslichen Humusstoffe des Merulius-Holzes besitzen Säurecharakter, ebensowenig der unlösliche Rückstand; man kann zwar mit Lauge »neutralisieren« und so auch die scheinbare Acidität titrimetrisch bestimmen, einfaches Aufkochen mit Wasser stellt aber die lackmusrötende Eigenschaft wieder her, die morsche Holzfaser selbst — gleich wie die nach dem Trocknen z. T. alkaliunlöslich werdenden kolloidalen Humine — absorbieren unter Verquellen das Alkali nur oberflächlich<sup>1)</sup>. Die Absorption von Alkali durch die morsche Faser läßt sich gut bei Zusatz von etwas Phenol-phthalein beobachten; die rosafarbene Flüssigkeit über dem Bodensatz der pulverisierten Holzsubstanz entfärbt sich fortgesetzt nach kurzer Zeit wieder, wenn man mit  $\frac{1}{10}$ -Lauge zu titrieren versucht. Ich komme auf diese Versuche a. a. O. ausführlicher zurück, erwähne die Tatsache auch nur, weil in der nichtchemischen Literatur morsches Holz gelegentlich nicht nur als »sauer riechend«, sondern selbst als freie Äpfelsäure enthaltend angegeben ist. Keiner der oben genannten Pilze hat aber diese Wirkung oder bildet solche Säure.

Die Zersetzung des Fichtenholzes durch Merulius könnte schließlich durch folgende Übersicht veranschaulicht werden:

Holzsubstanz, 100 Tle. (Kohlenstoff-Gehalt 51 %), liefert:

1. 50 Tle. Kohlensäure, Wasser (und Pilzsubstanz),
2. 50 Tle. morsche Substanz (Kohlenstoff-Gehalt 56.8%), davon ist:
  - a) wasserlöslich 15 % = Humin I und II (mit 46—51 % C),
  - b) alkalilöslich 35 % = Humin III (mit 64 % C) und anderes,
  - c) unlöslich 50 % (Kohlenstoff Gehalt 60 %), Bestandteile: kohlenstoffreichere Substanzen, unveränderte Holzsubstanz (Spur freier Cellulose?).

Die Zahlen verstehen sich natürlich nur ganz annähernd, sie wechseln nach den Verhältnissen, setzen insbesondere auch gut zerstörtes Holz voraus.

Hannover, Januar 1915.

<sup>1)</sup> Sie verhalten sich also wie die sogenannten »Humussäuren« des Torfes, denen nach van Bemmelen und A. Baumann nicht Säurecharakter zukommt. Vergl. Baumann und Gully, Untersuchungen über die Humussäuren II (Mitteil. Kgl. Bayer. Moor-Kulturanst. 1910, Heft 4), auch Baumann, *ibid.* 1909, Heft 3; in diesen Arbeiten gleichfalls vollständige Literatur. Ebenso bei Grafe in Abderhalden, *Biochem. Handlexikon* 1911, Bd. II, S. 94, Literatur über Huminstoffen.