

Bor im Holzschutz - Gibt es neue Erkenntnisse?

Dr. André Peylo
Blumenstr. 22
21481 Lauenburg
04153/2282

1 EINLEITUNG

Borate werden seit über 60 Jahren im Holzschutz verwendet. Positive Erfahrungen während dieser lange Anwendung haben zu einer weltweiten Verbreitung geführt, so daß derzeit in Deutschland über 60% der zugelassenen wasserlöslichen Holzschutzmittel Borate enthalten.

Kürzlich erschienene Äußerungen zu möglichen Gefahren bei der Anwendung von Bor haben jedoch zu einer deutlichen Unsicherheit gegenüber Boraten geführt. In Dänemark wurde sogar über ein Verbot von Bor diskutiert.

Auslöser dieser Überlegungen sind Untersuchungen im Auftrag des dänischen Umweltministeriums gewesen, die jedoch eine erstaunliche Eigendynamik erfahren haben und sogar in einem eher populistisch orientierten Magazine als „neueste Erkenntnisse aus den USA“ dargestellt worden sind.

Zusätzlich liegen widersprüchliche Berichte zu technologischen Eigenschaften vor.

Eine klärende Stellungnahme auf der Basis eigener Forschungsergebnisse und von aktuellen wie auch alten Literaturangaben scheint daher notwendig.

2 Dänische Untersuchungen

Das dänische Umweltministerium beauftragte 1996 eine Studie zur Untersuchung von Wirkstoffen in Holzschutzmitteln. Als ein Ergebnis dieser Studie wurden 1997 Borprodukte als Reproduktionstoxisch eingestuft (Dänisches Umweltministerium 1997) und müssen seit 1999 den Gefahrenhinweis „giftig“ (Totenkopfsymbol) tragen!

Was war nun eigentlich geschehen?

Ratten und Hunden war Borsäure verfüttert worden. Diese Tiere bekamen Bor in einer Konzentration von 4mg je kg Körpergewicht über 90 Tage verabreicht, so daß bis zu 200mg pro Tier und Tag gegeben wurden.

Erwartungsgemäß erkrankten die Versuchstiere. Die Symptome waren:

- Abgeschlagenheit, allgemeines Unwohlsein
- Muskelschwund, Gewebeveränderungen
- eine verminderte Samenproduktion der männlichen Tiere.

Gerade letzterer Befund wurde als alarmierend gedeutet und hat dann zur Einstufung als reproduktionsschädigend geführt.

Vergleicht man nun diese Ergebnisse mit Literaturdaten, die teilweise seit dem vorigen Jahrhundert bekannt sind (Kliegel 1980), überraschen die Versuchsergebnisse nicht. Bor ist unbestrittenermaßen ein Gift. Fraglich ist dagegen, ob der Mensch mit diesem Gift in behandeltem Holz überhaupt in Kontakt kommt und ob er es dann auch noch

aufnehmen kann. Deshalb soll die Toxikologie von Borverbindungen im Folgenden näher beleuchtet werden.

3 Toxikologie von Boraten

Im Holzschutz werden eine Anzahl synonyme Bezeichnungen für borhaltige Verbindungen verwendet. Tatsächlich verbergen sich hinter den verschiedenen Bezeichnungen nur Borsäure, Borax und ein Gemisch dieser beiden, das eine erhöhte Löslichkeit aufweist (Polybor, Timbor®).

Borsäure und Borax besitzen ein erstaunlich breites Wirkspektrum gegen Holzerstörer. Als **Fungizid** weisen sie eine hohe Wirksamkeit gegen Braun- und Weißfäuleerreger auf. Gegen Bläue sind sie weniger wirksam und gegen Moderfäulen nahezu unwirksam (Bavendamm 1958, 1960; Carr 1959, Drysdale 1994).

Als **Insektizid** wirken Borate gegen alle üblichen mitteleuropäischen Nutzholzschädlinge in vergleichbarem Maße. Termiten zeigen dagegen eine sehr unterschiedliche Empfindlichkeit (Cross 1988, Drysdale 1994).

Als Fraßgifte bewirken Borate keine schnelle Abtötung im Gegensatz zu den als Atem- oder Kontaktgiften wirkenden organischen Insektiziden. Ihr Wirkmechanismus beruht auf der Komplexbildung mit Molekülen, die zwei benachbarte Hydroxylgruppen aufweisen (Lloyd, Dickonson, Murphy 1990). Diese funktionellen Gruppen finden sich vielfach in Enzymen, Nucleotiden, Membranen, somit in nahezu allen pflanzlichen, tierischen und menschlichen Organismen. Somit können Borate in den verschiedensten Bereichen eingreifen und es wird leicht verständlich, wie bei einer zu hohen Borkonzentration vielfältige Störungen auftreten können.

Andererseits sind Borate zumindest für Pflanzen essentielle Spurenelemente (Streit 1991). So ist z.B. bei Pflanzen eine geregelte Zellteilung ohne Bor nicht möglich.

Humantoxizität

Menschen und Säugetiere verfügen über einen schnellen Entgiftungsmechanismus über die Nieren (Streit 1991), so daß es nicht zur Anhäufung von Bor im Organismus kommen kann. Da die Wirkungsweise auf einer langsamen, im Gleichgewicht verlaufenden Reaktion beruht, wird Bor auch wieder schnell von seinen Wirkorten entfernt, so daß Symptome schnell abklingen und bleibende Schäden vermieden werden.

Durch die bis weit in das 19. Jahrhundert zurückreichende Verwendung sind die toxikologischen Eigenschaften bekannt und in ihren Auswirkungen gut abzuschätzen. Sämtliche berichteten Vergiftungsfälle unter Beteiligung von Bor stammen aus dem Bereichen der Hygiene, Pharmazie und der Medizin und sind auf Irrtümer oder Verwechslungen zurückzuführen (Kliegel 1980).

Bei der Imprägnierung von Holz sind bisher keine Schädigungen bekannt geworden.

Im behandelten Holz ist Bor als anorganisches Salz in der Zellwandstruktur deponiert und tritt bei Verarbeitung oder bestimmungsgemäßer Verwendung kaum mit den damit umgehenden Personen in Kontakt. Die Resorption durch die (unverletzte) Haut ist gering, so daß ein Berühren einer mit Bor behandelten Fläche nicht zu Schädigungen

führen kann. Vor allem besitzt Bor keine Gasphase, so daß es nicht in die umgebende Raumluft entweicht.

Wichtig ist jedoch, daß bei der Verarbeitung auf entsprechende Schutzausrüstung geachtet wird, da hier, vor allem beim Versprühen, Bor als feiner Nebel in die Luft gelangen und so aufgenommen werden kann. Hier sollten vor allem bei der bekämpfenden Anwendung in Gebäuden Partikelfilter (z.B. P2) verwendet werden.

Die toxikologischen Daten können folgendermaßen zusammengefaßt werden (Tab 1.):

Tabelle 1: Toxikologische Bewertung von Boraten

akute Giftigkeit (Ratte) Mensch: Erwachsener Kind	> 2000mg/Kg 15-20g (lethal) 3-6 g
Haut- und Schleimhautreizung	leicht bis mäßig
Sensibilisierung (Allergie)	nein
Mutagenität/Kanzerogenität	nein
MAK-Wert	15mg/m ³ (Staub, Aerosol)
Resorption (unverletzte Haut)	sehr gering
Aufnahme mittlere Aufnahme durch Nahrung/Tag (bezogen auf Mensch, 70Kg)	Einatmen, Schlucken - Wasser: 0,6mg - Nahrung: 2-7mg
Ausscheidung	nach 24h über 50%
Anreicherung im Organismus	nein, nicht möglich

4 Ist Bor nun gefährlich?

Die in Dänemark verwendeten Versuchsbedingungen entsprechen somit nicht den realen Verhältnissen, da eine chronische Aufnahme von Bor aus behandeltem Holz kaum möglich ist.

Mit der Nahrung werden dagegen ständig geringe Mengen von Bor aufgenommen. So enthält z.B. ein Kg Getreide etwa 3mg Bor (Falbe, Regitz 1995) aufgrund des natürlichen Vorkommens von Bor in Boden und Wasser. Ob Bor für den Menschen ebenfalls ein benötigtes Spurenelement ist, wie es für Pflanzen bewiesen ist, konnte bisher nicht geklärt werden, da eine absolut borfreie Ernährung trotz aller Anstrengungen bisher nicht möglich war (Streit 1991).

Insgesamt ist die Position des dänischen Umweltministeriums somit nicht verständlich. Weder die deutschen Behörden (Giese 1999) noch ausländische Umweltbehörden (Koch 1999) können die dänische Reaktion nachvollziehen so daß auch zukünftig auf europäischer Ebene im Rahmen der Biozid-Richtlinie nicht mit einer Einschränkung der Borverwendung gerechnet werden muß.

Ökotoxizität

Für Boden- und Wasserinsekten aber auch bestimmte Pflanzen wirken Borverbindungen deutlich schädigend (Streit 1991), so daß ihr Eintrag in die Umwelt

verhindert werden muß. Während viele Wasserlebewesen sehr empfindlich sind, benötigen andere, z.B. Rüben, sogar größere Mengen an Bor um vor typischen Mangelkrankheiten geschützt zu sein (Streit 1991).

Zu beachten ist außerdem, daß durch andere Quellen ein Vielfaches an Bor in die Umwelt freigesetzt wird, als dies durch behandeltes Holz möglich ist. So können Waschmittel bis zu 30% des als Bleichmittel dienenden Perborats enthalten (Bartholomé 1977).

5 Technologische Eigenschaften

Zu den bekanntesten Eigenschaften von Bor gehört seine gute Diffusion in feuchtem Holz, die aber auch zu einer erheblichen Auswaschung bei direkter Beregnung führen kann. Bor ist somit für die Innenverwendung prädestiniert. Dabei, vor allem bei bekämpfenden Anwendungen treten jedoch gelegentlich Fragen zur Verträglichkeit mit traditionellen oder modernen Anstrich- und Putzsystemen auf.

Wechselwirkungen mit Anstrichen

Die bereits mehrfach genannte Reaktivität von Boraten kann zu sehr unterschiedlichen Wechselwirkungen führen. Während das Abbinden von Wasserglas-basierten Systemen durch Borate stark beschleunigt wird, werden z.B. wässrige Phenolharzsysteme gestört (Peylo 1995). Die Verleimung borbehandelten Holzes kann daher Probleme bereiten. Diese beiden Beispiele zeigen bereits das breite Spektrum möglicher Einflüsse auf.

Beim Anstrich borbehandelten Holzes sollte daher vorzugsweise ein System gewählt werden, das auf Lösemitteln basiert, so daß Borate sich nicht im System lösen und Wechselwirkungen ausgeschlossen sind.

Untersuchungen zeigen, daß die Verträglichkeit in der Reihenfolge langöliges lösemittelbasiertes Alkydsystem - lösemittelbasiertes Alkyd-System - wasserbasierte Akryl-Systeme abnimmt, wobei hauptsächlich die dauerhafte Haftung auf dem Holz vermindert ist.

Da bei Anstrich Systemen verschiedenste Härtungsmechanismen teilweise nebeneinander verwendet werden, die teils auf chemischer Reaktion (Ausbildung von Bindungen, die zur Vernetzung führen), teils auf physikalischer Wechselwirkung (Ausfallen aus Dispersion) beruhen, können keine bestimmten Systeme empfohlen werden. Eine Klärung mit dem Hersteller des Anstrichs sollte erfolgen, genauso wie ein Versuchsanstrich, der zumindest über die anfängliche Benetzung und Abtrocknung des Anstrichs Auskunft geben kann.

Generell sollte bei Holz, das mit Holzschutzmitteln auf Salzbasis behandelt worden ist, die Holzoberfläche feucht abgewischt werden um dort befindliche Kristalle zu entfernen. Dies gilt gleichermaßen für Borate wie auch chromatfreie und chromathaltige Schutzmittel.

Bereits vorhandenen Altanstriche werden zwar in der Regel nicht durch Borate angegriffen. Sie verhindern jedoch die Penetration der borhaltigen Lösung in das Holz.

Somit treten dann verstärkt Kristallisationen auf der Oberfläche auf, vor allem aber wird kein Schutz des Holzes erreicht.

Bei historischen Anstrichen und sakralen oder kunsthistorischen Objekten ist Vorsicht geboten, da Farbveränderungen möglich sind. Hier sollten Fachleute zu Rate gezogen werden.

Wechselwirkungen mit Mörtel

Die Aushärtung von Mörtel beruht auf der Verzahnung der hydratisierten Zementteilchen (Calcium- und Siliziumoxide sowie Eisen- und Aluminiumoxide) untereinander und mit den Zuschlagstoffen. Letztlich entsteht ein Kristallgitter, dessen einzelne Komponenten über elektrostatische Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. Die Struktur ist dabei nicht dauerhaft, sondern kann durch äußere Kräfte verändert (geschwächt) werden.

Aufgrund seiner Reaktivität kann Bor die Ausbildung eines Kristallgitters verzögern. So werden Borate seit langem als Fließmittel bei der Betonverarbeitung eingesetzt. Ihre Wirkung beruht in der Verminderung der Viskosität des Betons durch Herabsetzen der zwischenmolekularen Kräfte. Haben sich jedoch die Teilchen einmal abgesetzt und miteinander verbunden, ist die Packungsdichte der Teilchen und somit die Festigkeit des Verbundes sogar erhöht. Die entstandenen Bindungen können durch Borate auch nicht mehr gelöst werden (Czernin 1977).

Die früher angewandte Technik, Schwammsperrmittel in den neu erstellten Putz mit einzubringen, führt somit beim Einsatz von Boraten zu einem verzögerten Abbinden. Für Holzschutzmittel wird vom BgVV generell, ohne Ansehen der Zusammensetzung, eine möglichst verdeckte Anwendung gefordert, so daß die Anwendung auch von Boraten im Putz, der später in Kontakt mit den Bewohnern kommen kann, nicht unterstützt werden sollte.

6 Zusammenfassung

Borverbindungen sind Giftstoffe, wodurch sie eine gute Wirksamkeit gegen holzerstörende Insekten und Pilze aufweisen. Dies ist die Grundvoraussetzung eines chemischen Holzschutzmittels.

Bei höheren Lebewesen, wie Menschen und anderen Säugetiere sind Schädigungen bei normalem Gebrauch kaum möglich, da eine Aufnahme von Bor in den Organismus schwierig ist. Zusätzlich wird Bor schnell wieder ausgeschieden so daß eine Akkumulation nicht stattfindet. Da Borverbindungen keinen Dampfdruck aufweisen, können sie nicht in die Raumluft gelangen.

Somit sind Überlegungen des dänischen Umweltministeriums zu einem Verbot von Borverbindungen nicht verständlich. Auch auf europäischer Ebene wird es nicht zu einer Einschränkung der Borverwendung kommen.

Technologische Probleme mit Oberflächenbehandlungen oder Mörtel treten in der Praxis bei sorgfältiger Planung kaum auf.

Borate sind somit als Holzschutzmittel aufgrund der vergleichsweise geringen Humantoxizität bei gleichzeitig breitem Wirkspektrum und guten technologischen Eigenschaften ausgesprochen positiv zu bewerten. Grundsätzlich neue Erkenntnisse gibt es somit zur Verwendung von Bor im Holzschutz nicht.

7 Literatur

- Bartholomé und andere (Hrsg.) 1977: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. 4. Auflage, Bd. 14. VCH-Verlag, Weinheim, New York.
- Bavendamm, W. 1958: Bor im Holzschutz. Holzkonservierung 1, 1-11.
- Carr, D.R. 1959: The effectiveness of Boron as a wood preservative. Timber Technologie (London) 67 (335-338 und 371-375).
- Cross, D. 1988: In: Drysdale, J.A. 1994: Boron treatments for the preservation of wood - A review of efficacy data for fungi and termites. The Intern. Res. Group on Wood Preservation. Document IRG/WP 30037.
- Czernin, 1977: Zementchemie für Bauingenieure, Bauverlag Wiesbaden, 194 S.
- Dänisches Umweltministerium (Miljøstyrelsen) 1997: Bekendtgørelse om klassificering, emballering, mærkning, salg og opbevaring af kemiske stoffer og produkter nr. 801 [Bekanntgabe zur Klassifizierung, Verpackung, Bezeichnung, Verkauf und Aufbewahrung von chemischen Stoffen und Produkten] vom 23. Oktober 1997.
- Drysdale, J.A. 1994: Boron treatments for the preservation of wood - A review of efficacy data for fungi and termites. The Intern. Res. Group on Wood Preservation. Document IRG/WP 30037.
- Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.) 1995: Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart.
- Giese, H. 1999: Umwelt Bundesamt, pers. Mitteilung
- Koch, A.P., 1999: Danske Technologisk Institut DTI; pers. Mitteilung
- Lloyd, J.D.; Dickinson, D.J.; Murphy, R.J. 1990. The probable mechanisms of action of boric acid as wood preservative. The Intern. Res. Group on Wood Preservation. Document IRG/WP 1450.
- Peylo, A. 1995: Auswaschung von Boraten aus chemisch geschütztem Holz. Dissertation Fachbereich Biologie, Universität Hamburg 144S.
- Streit, B. (Hrsg.) 1991: Bor, Lexikon Ökotoxikologie, VCH-Verlag Weinheim, New York, Basel, Cambridge.