

Es grünt so grün...

Chlorociboria-Holz und seine historische Verwendung

JÜRGEN MARQUA,
Bahnhofstr. 13, D - 89584 Ehingen
und

SABINE FORMÁNEK,
Wittelsbachstr. 3/8, A - 1020 Wien.

Foto: JÜRGEN MARQUA

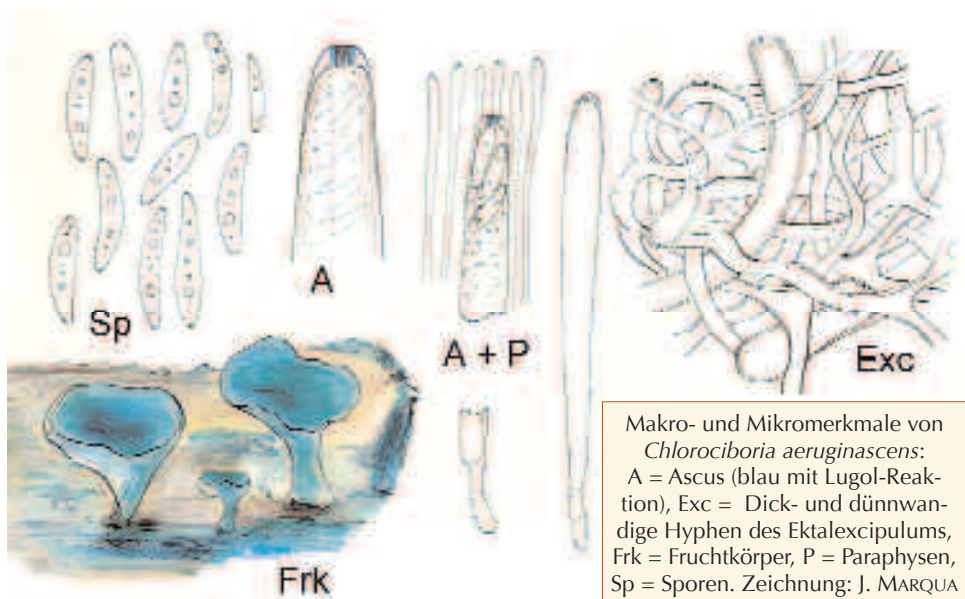
Fruchtkörper des Kleinsporigen Grünspanbecherlings (*Chlorociboria aeruginascens*) an Eichenholz

Als die Wiener Studentin der Konservierung und Restaurierung, SABINE FORMÁNEK, im Internet-Forum der Deutschen Gesellschaft für Mykologie 2009 eine Anfrage nach grünem *Chlorociboria*-Holz einstellte, wurde mein Interesse geweckt. Da ich in jenem Frühjahr grünfaules Holz in einem Auwald fand, das ich als Exponat für die jährliche Pilzausstellung im Federsee-Museum verwenden wollte, setzte ich mich mit SABINE in Verbindung, um mehr über die Verwendung dieses Holzes in der historischen Kunstschlerei zu erfahren, und ihr selbstverständlich ein paar Stücke für ihre Diplomarbeit zukommen zu lassen.

Grün gefärbtes Holz, das Forstleute früher Grünfäuleholz nannten, findet man in feuchten Wäldern öfter mal. Die kleinen, becherförmigen Fruchtkörper der Urheber jedoch seltener. Sie fruktifizieren nur eine bestimmte Zeit, meist im Frühjahr, dann wieder im späten Herbst (auch in wärmeren Tau-Phasen im Winter!), überwiegend auf totem Eichenholz (auch an Pappel, Esche, Erle oder Buche). Hauptsächlich drei Arten kommen für das prächtige blau- bis malachitgrüne Farbenspiel in Frage. In rasch abnehmender Häufigkeit sind dies: Kleinsporiger Grünspanbe-

cherling (*Chlorociboria aeruginascens*), Großsporiger Grünspanbecherling (*Chlorociboria aeruginosa*), und ein mit dieser Gattung nah verwandter Becherling mit Rand- und Außenhaaren: *Erinella aeruginosa*; oder synonym *Chlorosplenium sericeum* (siehe Tintling 4/2009, S. 79, Fotos von GÜNTER HECK & KLAUS ENGELBERT, oder die Fotos von MARTIN BEMMANN im pilzepilze-forum ⓘ: BARAL beschreibt noch eine kleinere Art; *Chlorociboria aeruginella* (BARAL 2003), und ZUKAL (1887) untersuchte einen kleinen, Moos bewohnenden, blaugrünen Discomyceten, *Mniaecia jungermanniae* (Synonym: *Pseudopeziza jungermanniae*), der ähnliche oder identische Farbpigmente besitzen soll.

Der Farbstoff des grünfaulen Holzes fand erstmals 1728 schriftlich Erwähnung (GEOFFREY). Aus dem Jahr 1813 findet sich eine Arbeit von DÖBEREINER über „die grüne Materie im faulen Holz“. 1858 wurde die „Grünfäule“ vom deutschen Botaniker GÜMBEL etwas näher untersucht. Er ging damals schon richtig von der Vermutung aus, dass die „grüne Fäulnis des Holzes von einem Pilz verursacht werde“. Er konnte dies jedoch nicht nachweisen, weil er trotz sorgfältigster Untersuchung im Holz kein Mycel finden konnte.



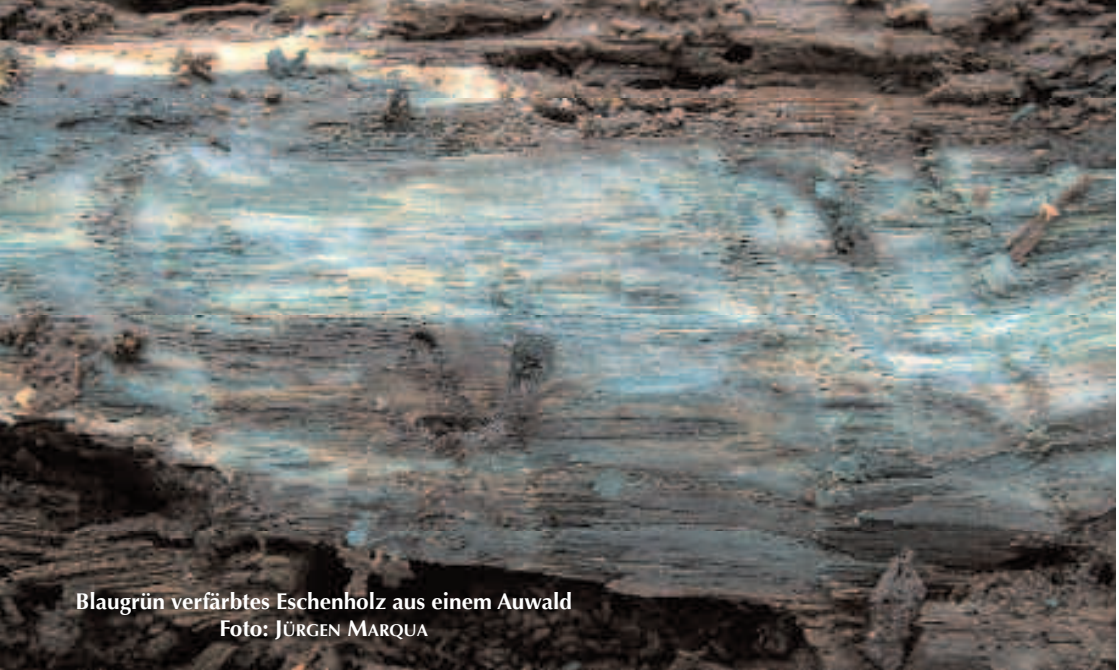
Makro- und Mikromerkmale von *Chlorociboria aeruginascens*:
 A = Ascus (blau mit Lugol-Reaktion), Exc = Dick- und dünnwandige Hyphen des Ektalexicipulums,
 Frk = Fruchtkörper, P = Paraphysen, Sp = Sporen. Zeichnung: J. MARQUA

Dem grünen Farbstoff, den er chemisch untersuchte, gab er den Namen Joxylinsäure. BLEY untersuchte den Farbstoff im gleichen Jahr und nannte ihn Xylochloresäure. 1863 untersuchte der Chemiker FORDOS den grünen Farbstoff und befand, dass er sich wie eine „Pflanzensäure“ verhalte, und in Chloroform löslich sei. Ohne seine Vorgänger GÜMBEL und BLEY zu erwähnen, gab er in seiner Publikation der Verbindung den Namen *Acidum xylochloricum*. Im Gegensatz zu GÜMBEL glaubte FORDOS an ein „directes Produkt der Verwesung des Holzes“. 1868 extrahierte ROMMIER aus dem grünen Holz ein grünbläuliches Pigment und gab ihm den Namen Xylindein, was soviel wie Holz-Indigo bedeutet. Er vermutete ebenfalls wie GÜMBEL, dass es sich möglicherweise um das Produkt eines Pilzes handle; er fand im Innern des Holzes „grüne, rosenkranzförmig aneinandergereihte Kügelchen“. Neun Jahre später erwähnt PRILLIEUX in einer Arbeit „amorphe blaugrüne Massen im Innern der Zellen der faulen Hölzer“ (ZUKAL 1887).

Zwei Hypothesen stehen sich in jener Zeit gegenüber. Nach der einen Anschauung ist der Farbstoff ein Produkt der Holzzersetzung, und der Becherling (*Peziza aeruginosa*) ursprünglich rein weiß. Da dieser auf grünfaulem Holz vorkomme, nähme er den Farbstoff aus dem Substrat auf und erscheine grün. Die andere Hypo-

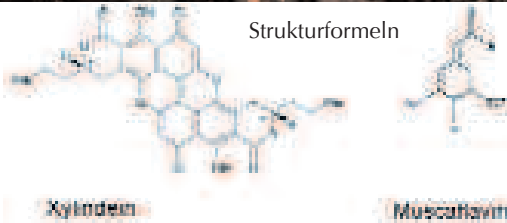
these geht davon aus, dass *Peziza aeruginosa* ursprünglich den Farbstoff produziert, und damit das morsche Holz färbt. Da das Mycel schnell zu Grunde gehe, aber der Farbstoff beständig im Holz eingelagert werde, sei bisher ein Nachweis nicht möglich. Untersuchungen ZUKALS (1886) unterstützten die Pilz-Hypothese. Nachdem er die Farbstoffe von *Chlorociboria aeruginosa*, und *Mniaecia jungermanniae* chemisch untersuchte, erkannte er die Ähnlichkeit zum Xylindein des grünen Holzes. In einem Nachtrag seines Artikels berichtete er von einem Kulturversuch WETTSTEINS. Diesem war es gelungen, grüne Mycelien eines „grünfaulen Baumes“ auf „weißfaulem Holz“ zu kultivieren, und dadurch massenhaft Fruchtkörper von *Chlorociboria aeruginosa* zu gewinnen. Damit war die Pilz-Hypothese nachgewiesen.

Die Grünspanbecherlinge durchwachsen mit ihren Mycelien das Holz und zersetzen die Holzbestandteile Cellulose und Lignin - erzeugen also eine Weißfäule (auch Korrosionsfäule genannt), die dazu führt, dass ehemals solides, gewichtiges Holz ausbleicht und styroporartig leicht wird. Dieses noch etwas faserige Holz kann man leicht zwischen den Fingern zerreiben. Der Farbstoff Xylindein wird vom Mycel in die Holzstrahl-Parenchymzellen des Holzes abgesondert, und lässt weißfaules Holz deshalb grünlich erscheinen.



Blaugrün verfarbtes Eschenholz aus einem Auwald

Foto: JÜRGEN MARQUA



Erst 1962 wurde die chemische Struktur des Xylindeins unabhängig von BLACKBURN und EDWARDS et al. aufgeklärt. Unser Laien-Auge bewundert an der chemischen Strukturformel die schönen Waben mit den Doppelstrichen darin, der Chemiker sieht etwas anderes; nämlich Kohlenstoff-Ringe, in denen Einfach- und Doppelbindungen abwechselnd verteilt sind (konjugierte Doppelbindungen). Diese sind für die Farberscheinung verantwortlich. Sehr verkürzt erklärt, absorbieren diese Ringsysteme mit ihren sich ständig verschiebenden Doppelbindungen (Stichworte: delokalisiertes π -Elektronensystem, Mesomerie) bestimmte Wellenlängen des Lichts im sichtbaren Bereich (hier die von Orangerot). Andere Wellenlängen – die der entgegengesetzten Komplementärfarbe – werden reflektiert (in diesem Fall Blaugrün). Die Absorption beruht auf der Anregung von Elektronen, die in einen energiereichen Zustand übergehen. Der gelbe Farbstoff Muscaflavin z.B., den man

unter der Huthaut des Fliegenpilzes, und auch in Saftlingen findet (siehe Tintling 4/2009, S. 19), besitzt nur wenige konjugierte Doppelbindungen. Das bedeutet, die π -Elektronen können sich hier nur gering verschieben, sind also weniger delokalisiert. Je stärker die π -Elektronen delokalisiert sind, umso langwelliger ist das Licht, welches die Verbindung absorbiert. Man kann π -Elektronen zur Veranschaulichung mit Gitarrensaiten vergleichen: Stark delokalisierte π -Elektronen sind lockerer gespannt – man braucht weniger Energie um sie zum Schwingen zu bringen. Langwelligeres (energieärmeres) Licht wird absorbiert, und die Verbindung erscheint grün, blaugrün, grünblau oder blau. Schwach delokalisierte π -Elektronen sind straff gespannt. Hier braucht es mehr Energie. Kurzwelligeres (energiereicherer) Licht wird absorbiert, und die Verbindung erscheint gelb, orange, rot oder purpur.

Eine japanische Studie wirft vielleicht Licht auf einen möglichen biologischen Sinn von Xylindein (MAEDA MIZUKI et al 2003). Das Forscherteam konnte beobachten, dass Xylindein das Zellwachstum bestimmter Zellkulturen hemmt. Demnach besitzt es zytostatische Eigenschaften, wie auch manche, das Zellwachstum hemmende Antibiotika (z.B. Actinomycin D), die in der Medizin zur Krebsbehandlung eingesetzt

werden. Auf diese raffinierte Art hält sich der Grünspanbecherling vermutlich andere Holz abbauende Konkurrenten vom Leib, und tatsächlich findet man da, wo *Chlorociboria* im Grünen haust, selten andere Mitbewohner.

Grünfaules Holz erlangte in der Zeit der Renaissance (14. – 17. Jahrhundert), in der Blütezeit der Ebenisten (Kunsttischler) einen praktischen Nutzen. Das vom Pilz verfärbte Holz, insbesondere Pappel- und Eichenholz, wurde für Intarsienarbeiten verwendet (MICHAELSEN & BUCHHOLZ 2006). Der Farbstoff ist im Holz sehr lichtbeständig, wie zahlreiche erhaltene Arbeiten aus der Zeit belegen (BLANCHETTE et al 1992).

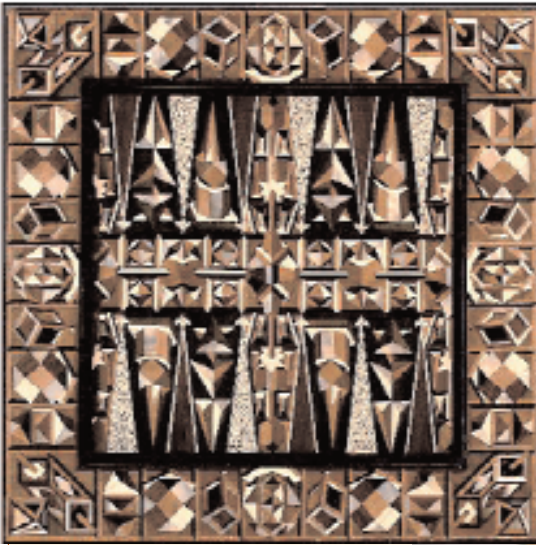
JÜRGEN MARQUA

Teil 2, SABINE FORMÄNEK:

Im Zuge meiner Diplomarbeit „AIN PRETSPIL, SO INWENDIG MIT PERLMUETER, SCHWARZ SANDLHOLZ UND PAINWERCH EINGELEGT IST AUCH ROT UND GELBEN HOLZ [...]“ wurde von mir das Spielbrett KK 3792 aus der Kunstkammer des Kunsthistorischen Museums in Wien restauriert. Das Objekt stammt ursprünglich aus der Ambraser Kunstkammer Erzherzog Ferdinand II. von Tirol, wird erstmals in seinem Nachlassinventar von 1596 erwähnt und Augsburg zugeschrieben. Das

Mühlespielfeld aus dem 16. Jahrhundert mit Intarsien aus *Chlorociboria*-Holz. Restauriert und fotografiert von SABINE FORMÄNEK





- ▲ Innenseite des gleichen Spielfeldes.
 - ▶ Beizlohen und gebeizte Hölzer, von li. nach re.: Berberitze, Perückenstrauch, Perückenstrauch + Rotholz gemischt, Rotholz sauer aufgeschlossen, Rotholz basisch aufgeschlossen, Indigodisulfonsäure in zwei unterschiedlichen Konzentrationen.
- Fotos: SABINE FORMÄNEK

Spielbrett weist zwei Besonderheiten auf: Einerseits die in exotischen Hölzern, Elfenbein und Perlmutter eingelegten stereometrischen Körper der Innenseiten, andererseits die florale Ornamentik der Außenseiten mit ihren teilweise markant grün-blau gefärbten Blättern. Seit Ende der 80er Jahre ist in der Möbelrestaurierung bekannt (MICHAELSEN et al, 1992), dass es sich bei dieser Färbung um keine künstliche von Menschenhand erzeugte, sondern um das Produkt des oben beschriebenen Pilzes der Gattung *Chlorociboria* handelt.

Nach näherer Betrachtung der Außenseiten stellte sich heraus, dass makroskopisch scheinbar identische Hölzer, unterschiedliche Braunschattierungen aufwiesen. Nachdem für die Blätter und Umrahmungen bewusst das grüne pilzbefallene Holz eingesetzt worden war, stellte sich nun die Frage, ob möglicherweise auch die anderen Hölzer ursprünglich unter-

schiedliche Färbungen aufwiesen. Mit Hilfe eines Dünnschnittes an einer uneinsichtigen Stelle, konnte eindeutig eine Beizung nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurden die Intarsien mit Hilfe der bei gebeizten Hölzern schon erfolgreich angewendeten UV-Vis Absorptionsspektroskopie nach Färbestoffen untersucht. Es konnten vier zur Beizung verwendete Naturfarbstoffe identifiziert werden: Berberitze, Perückenstrauch, Rotholz und Indigo. Leider erhalten sich die vom Menschen künstlich auf das Holz aufgetragenen Naturfarbstoffe nur sehr schlecht. Teilweise ist an Furnierrückseiten noch die originale Farbe sichtbar, die dem Betrachter zugängliche Oberfläche ist jedoch in den meisten Fällen weitestgehend durch unterschiedli-



che Braunschattierungen geprägt. Beizen dunkeln nach oder bleichen völlig aus, das Holz ändert im Laufe der Zeit seinen natürlichen Farbton und verfälscht so zusätzlich das ursprüngliche Erscheinungsbild.

Nach Auswertung der Messungen mit der UV-Vis Absorptionsspektroskopie, wurde nun entschieden, einen kleinen Teilbereich des Spielbrettes in seiner „originalen“ Farbigkeit zu rekonstruieren, und hier kam JÜRGEN MARQUA ins Spiel. Er war so nett mir einige Stücke *Chlorociboria*-Holz zukommen zu lassen, so dass ich in der Lage war, die verwendeten Materialien betreffend, so nahe als möglich am Original zu arbeiten.

Abgesehen von den pilzgefärbten Intarsien, wur-

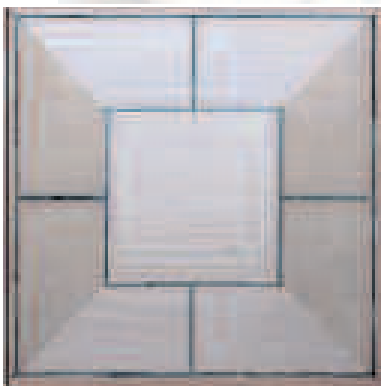
den Birnen- und Ahornfurniere eingelegt. Der erste Schritt der Rekonstruktion war das Beizen der Hölzer mit den detektierten Farbstoffen. Quellen des 15. und 16. Jahrhunderts belegen, dass es sich bei allen vier Beizstoffen um gängige Färbemittel, vor allem in der Stofffärberei, handelte. Quellenschriften, rein das Holzbeizen betreffend, sind nur sehr wenige vorhanden, und das mag vor allem daran liegen: "A very goodly secrete to dye or colour woode, of what colour a man will, whiche some loyners doe use that make Tables, and other thynges of diuerse colours, and dooe esteem it emong themselves, to bee of such excellencie, that one brother will not teache it an other." ⓘ



Nach dem Beizen und Trocknen der Hölzer konnte mit dem Einlegen begonnen werden. Um die Positionierung der einzelnen Furnierteile und Arbeitsbereiche bestimmen zu können, wurden zuerst die umrahmenden pilzgefärbten Furnieradern eingelegt und dies erwies sich als ausgesprochen schwierig.

Wie im oberen Teil erwähnt, greift der Pilz die Holzsubstanz an, und zersetzt sie weitgehend. Übrig bleibt ein brüchiges, weiches Substrat, welches zwischen den Fingern zerbröseln kann. Die einzulegenden Adern am Spielbrett sind 1,8 mm breit, und es war ein langwieriges Geduldsspiel, sie in einem Stück auf diese Breite zu bearbeiten. Von der Brüchigkeit abgesehen, ergab sich beim Verleimen ein weiteres Problem, da das Holz ähnlich einem Schwamm auf die Feuchtigkeit des Leimes reagierte. Nach dem Einbringen des Leimes in die Fuge, begann das Holz schon im Moment des Berührens, noch bevor es vollständig in der Fuge saß, zu

▲ Spielbrett, 16. Jh. ▼ Getrocknetes *Chlorociboria*-Holz
 ▼ ▼ Spielbrett mit Furnieradern Fotos: SABINE FORMÄNEK



quellen, so dass es teilweise mit sanfter Gewalt an die vorgesehene Position gepresst und gequetscht werden musste.

Ich gehe davon aus, dass die bei dem Spielbrett verwendeten pilzgefärbten Holzteile nicht ganz so stark abgebaut waren, da zur damaligen Zeit wahrscheinlich aktiv nach dem Holz gesucht



◀ Fertig rekonstruiertes Spielbrett aus dem 16. Jahrhundert mit Abschluss-Firnis
Rest. u. Foto: SABINE FORMÄNEK

den Pilzspuren der Zersetzung, sondern auch durch Verwitterung verursachten Abbau auf. Aber egal ob das Holz ein wenig besser zu verarbeiten war oder nicht, es stellte in jedem Fall eine Herausforderung dar. Auch bei dem Spielbrett sind bei genauer Betrachtung der Oberfläche der Intarsien des pilzgefärbten Holzes Unregelmäßigkeiten im Niveau zu erkennen, die bei den angrenzenden Hölzern fehlt – ein deutliches Zeichen für den Abbaugrad der Substanz.

Leider ist das Grün des mit *Chlorociborium* gefärbten Holzes die einzige Farbe, die sich in ihrer Leuchtkraft erhält. Möglicherweise hat das Spielbrett ehemals eine ähnliche Farbigkeit wie die in der hier gezeigten Rekonstruktion aufgewiesen.

wurde und die Stücke deshalb schneller in die Werkstätten gelangten. Die in diesem Fall verwendeten Stücke wiesen wohl nicht nur durch

weisse hat das Spielbrett ehemals eine ähnliche Farbigkeit wie die in der hier gezeigten Rekonstruktion aufgewiesen.

Literatur:

BARAL, H.O., BARAL, O. & MARSON, G. (2003): In vivo veritas. Over 5800 scans of fungi and plants (microscopical drawings, water colour plates, slides), with material on vital taxonomy. 2nd edition. CD-ROM.

BEYER, WALTER (1991): Lehrbuch der organischen Chemie. 22. Auflage. S. Hirzel Verlag Stuttgart.

BLANCHETTE, R. A., WILMERING, A. M., BAUMEISTER, M. (1992): The Use of Green-Stained Wood Caused by the Fungus *Chlorociboria* in Intarsia Masterpieces from the 15th Century. Holzforschung – International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood. Band 46, Heft 3, S. 225–232.

DONNER, C. D., GILL, M., TEWIERIK, L. M. (2004): Synthesis of Pyran an Pyranone Natural Products. *Molecules*, 9, 489–512.

KÖGL, F., TAEUFFENBACH, G. (1874): Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. IV. Über das Xylindein, den Farbstoff des grünfaulen Holzes (I). *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. Vol. 445. Issue 1, S. 170 – 180.

MAEDA MIZUKI et al (2003): Extraction of Xylin-

dein from *Chlorociboria aeruginosa* complex and its biological characteristics. *Bulletin of Nagaoka University of Technology*.

MICHAELSEN, H. & BUCHHOLZ, R. (2006): Vom Färben des Holzes, Holzbeizen von der Antike bis in die Gegenwart. Michael Imhof Verlag, Petersberg.

MICHAELSEN, H., UNGER, A., FISCHER C. H. (1992): Blaugrüne Färbung an Intarsienhölzern des 16. bis 18. Jahrhunderts, *Restaurio* 1, S. 17 ff.

SAJKAWA, Y. (2000): Structures and Chemical Characterization of Xylindein and Its Analogs from *Chlorociboria* species. Symposium on the chemistry of natural products, S. 499 – 504.

ZELLNER, J. (1907): Die Chemie der höheren Pilze. Eine Monografie. Leipzig-Verlag von Wilhelm Engelmann.

ZOPF, W. (1890): Die Pilze in morphologischer, physiologischer, biologischer und systematischer Beziehung. Verlag Eduard Trewendt (Breslau), S. 158 – 159.

ZUKAL, H. (1887): Zur Frage „vom grünfaulen Holze“. *Österreichische Botanische Zeitschrift*. No. 2, S. 41 – 46.