

Lehrstuhl für Holzkunde und Holztechnik

Untersuchung des Abbrandes und der Brandgase ausgewählter Holzarten in Abhängigkeit vom chemischen und strukturellen Holzaufbau

Albert Lingens

Vollständiger Abdruck der von dem Promotionsausschuss der Studienfakultät für Forstwissenschaft und Ressourcenmanagement an der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors rer. silv.

genehmigten Dissertation.

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr. Dr. habil. Dr. h. c. Gerd Wegener
2. Prof. Dr. Peter Glos
3. Prof. Dr. Rainer Matyssek

Die Dissertation wurde durch den Promotionsausschuss der Studienfakultät für Forstwissenschaft und Ressourcenmanagement an der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München am 20.10.2003 angenommen.

Datum der mündlichen Prüfung: 15.10.2003

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum April 2000 bis Juli 2003 am Lehrstuhl für Holzkunde und Holztechnik der Technischen Universität München und ging aus dem Forschungsprojekt „Brandforschung: Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Klärung des Abbrandgeschehens bei verschiedenen Holzarten“ hervor. Gefördert wurde dieses Projekt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der ich für die finanzielle Unterstützung herzlichst danken möchte.

Mein tief empfundener Dank gilt dem Leiter dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. Dr. habil. Dr. h. c. Gerd Wegener für die Überlassung der Projektbearbeitung und die hervorragende, immer freundschaftliche Leitung und Betreuung. Trotz eines übervollen Terminkalenders nahm er sich stets Zeit, um mir mit seinen Gesprächen und Anregungen hilfreich zur Seite zu stehen.

Die Leiterin der Abteilung Chemie und Ultrastrukturforschung Frau Dr. Elisabeth Windeisen unterstützte mich mit ihrem Fachwissen und ihrer Erfahrung als Chemikerin und gab mir zahlreiche Impulse, wofür ich ihr ebenso herzlich danke wie für das Korrekturlesen des Manuskriptes.

Frau Claudia Strobel und Frau Anna Klassen gilt mein Dank für die vielen sachkundigen Tipps und die große Hilfsbereitschaft bei meiner Arbeit im Chemielabor.

Ein herzliches Dankeschön für die gute Zusammenarbeit gilt meinem Forstkollegen Thomas Fröschl, der im Rahmen seiner Diplomarbeit, die ich mitbetreuen durfte, die Holzarten Kiefer und Eiche vor und nach der Brandbelastung mit umfangreichen nasschemischen Methoden untersucht hat.

Der gesamten Abteilung „Brand“, geleitet von Herrn Dipl.-Ing. (Univ.) Rupert Ehrlenspiel bin ich dankbar für das Entgegenkommen bei meinen Anliegen und die immerwährende Hilfsbereitschaft.

Gerne denke ich an die Brandversuche zusammen mit Herrn Dieter Kirbis zurück, der mir mit seiner Erfahrung und unermüdlichen Hilfe im Brandlabor zur Seite stand und darüber hinaus das Programm zur kontinuierlichen Messwerterfassung schrieb. Herrn Dipl.-Ing. (FH) Manfred Sailer sei vor allem für die fachkundige Hilfe bei der Bewältigung technischer Probleme gedankt.

Herrn Prof. Fromm verdanke ich die Unterstützung durch seine Mitarbeiterin Frau Monika Rinas, der ich ganz herzlich für die Anfertigung der Semidünnschnitte und die Hilfe bei Mikroskopierarbeiten danke.

Diesbezüglich gilt mein Dank auch Frau Angelika Full, Frau Regina Grünewald, Frau Maria Wenzkowski und Frau Anja Vieler, die mich im Bereich der Mikroskopie ebenfalls bereitwillig und fachkundig unterstützten.

Dankbar bin ich auch Herrn Dr. Dietger Grosser, der mir aufgrund seines großen Fachwissens bei Fragen jederzeit weiterhelfen konnte.

Ganz besonders danken möchte ich dem Fotografenmeister und „Power-Point-Experten“ Ralf Rosin für die hervorragenden Photos zu meinen Versuchen und vor allem für die Perfektionierung mehrerer Abbildungen dieser Arbeit.

Ein großer Dank geht auch an den Leiter der Metallwerkstatt Herrn Wolfgang Weber und seinem Kollegen Herrn Manfred Binder für den Bau der Vorrichtungen zur Brandgasentnahme und für zahlreiche andere, immer perfekte handwerkliche Arbeiten.

Ebenso herzlich danke ich dem Schreinermeister Herrn Bruno Fischer und dem Schreiner Herrn Roland Braun für die äußerst sorgfältige Anfertigung der Probekörper, die zum Verbrennen eigentlich zu schön waren.

Dem Elektrikermeister Herrn Hans Schulze gebührt mein Dank für elektronische Installationsarbeiten im Brandlabor.

Bei Computerproblemen konnte ich mich jederzeit auf die unermüdliche Unterstützung der EDV-Spezialisten Herrn Dipl.-Forstwirt Univ. Olaf Strehl und Herrn Raiko Pietzsch verlassen, denen ich hierfür recht herzlich danke.

Herrn Markus Säcker gilt mein Dank für die Bestimmung der Rohdichte und Feuchte der Holzproben.

Danken möchte ich auch meinen ehemaligen und jetzigen Doktorandenkolleginnen und -kollegen für das immer gute, freundschaftliche Miteinander. In diesem Zusammenhang gilt mein spezieller Dank Herrn Dr. Matthias Arend, der mir unter anderem bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen geholfen hat.

Auch bei allen anderen Mitarbeitern der Holzforschung München bedanke ich mich für die stete Hilfsbereitschaft und die außergewöhnlich angenehme Arbeitsatmosphäre.

Frau Dr. Zuzanna Giertlová gab mir zu Beginn meiner Promotion wertvolle Tipps mit auf den Weg, wofür ich ihr dankbar bin.

Meiner Freundin Cristina Daniel danke ich für das Korrekturlesen des „Summary“. Ihr sowie meinen Eltern und Geschwistern, meiner Großmutter und einigen Freunden gilt mein ganz persönlicher Dank für den immerwährenden moralischen und gedanklichen Beistand.

München, im Juli 2003

Albert Lings

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung: Ausgangssituation, Problemstellung und Zielsetzung	1
2. Stand der Forschung: Holz unter thermischer Belastung	5
2.1. Die Abbrandgeschwindigkeit	5
2.1.1. Begriffsklärung	5
2.1.2. Abbrandgeschwindigkeiten aus der Literatur	5
2.1.3. Die Beeinflussung der Abbrandgeschwindigkeit	8
2.1.3.1. Die Intensität der thermischen Belastung	10
2.1.3.1.1. Die Brandatmosphäre	10
2.1.3.1.2. Die Holzkohleschicht	11
2.1.3.2. Die Ausrichtung der Probe zur Beflammung	12
2.1.3.3. Die Eigenschaften des Holzkörpers	13
2.1.3.3.1. Oberflächenbeschaffenheit und Probenausformung	13
2.1.3.3.2. Der Heizwert	14
2.1.3.3.3. Die Wärmedehnzahl	14
2.1.3.3.4. Die spezifische Wärmekapazität	15
2.1.3.3.5. Die Wärmeleitfähigkeit	15
2.1.3.3.6. Die Holzfeuchte	16
2.1.3.3.7. Die Jahrringbreite	16
2.1.3.3.8. Die Rohdichte	16
2.1.3.3.9. Feuerschutzmittel	17
2.1.3.3.10. Der anatomische Aufbau (Permeabilität)	17
2.1.3.3.11. Der chemische Aufbau	19
2.2. Veränderungen von Holz unter thermischer Belastung	23
2.2.1. Strukturelle Veränderungen	23
2.2.2. Ablauf der Holzverbrennung	24
2.2.3. Thermische Zersetzung der Cellulose	28
2.2.4. Thermische Zersetzung der Polyosen	30
2.2.5. Thermische Zersetzung des Lignins	32
2.3. Schlussfolgerungen aus dem Kenntnisstand	34

3. Material und Methoden	37
3.1. Das Untersuchungsprogramm	37
3.2. Vorbereitung und Durchführung von Brandversuchen	39
3.2.1. Probenmaterial	39
3.2.1.1. Nadelhölzer: Fichte, Kiefer und Lärche	39
3.2.1.2. Laubhölzer: Buche, Ahorn und Eiche	40
3.2.2. Probenvorbereitung	41
3.2.3. Probenausformung	42
3.2.4. Probeneinspannung.....	44
3.2.5. Brandversuche am Kleinprüfstand.....	45
3.2.5.1. Parameter, die während der Brandversuche erfasst wurden	45
3.2.5.1.1. Temperatur im Brandraum.....	45
3.2.5.1.2. Druckdifferenz zwischen Brandraum und Atmosphäre	46
3.2.5.1.3. Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Kohlenmonoxid- konzentration im Brandraum.....	47
3.2.5.1.4. Messung des Abbrandes	47
3.2.5.1.5. Temperaturmessung im Probeninneren	49
3.2.5.1.6. Datenerfassung und Auswertung	50
3.2.5.2. Entnahme von Brandgasen.....	51
3.3. Analyse der Brandgase mit Mikrowellen-Thermodesorber und GC/MS	54
3.4. Standardmethoden zur chemischen Charakterisierung der Kleinproben	55
3.4.1. Die Standardmethoden im Überblick	55
3.4.2. Gewinnung von Probenmaterial	56
3.4.3. Extraktstoffgehalt	58
3.4.3.1. Sukzessive Extraktion mit organischen Lösemitteln.....	58
3.4.3.2. Extraktion mit Wasser bei Raumtemperatur (Kaltwasserextraktion).....	58
3.4.3.3. Extraktion mit Wasser unter Rückfluss (Heißwasserextraktion)	59
3.4.4. Zuckerzusammensetzung.....	59
3.4.5. Ligningehalt	59
3.4.6. Aschegehalt.....	59
3.4.7. Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.....	60
3.4.8. pH-Werte des nicht extrahierten Probenmaterials	60

3.5. Mikroskopische Untersuchungen	60
3.5.1. Lichtmikroskopie	60
3.5.2. Rasterelektronenmikroskopie	61
4. Ergebnisse und Diskussion	62
4.1. Physikalische Untersuchungen zum Abbrandgeschehen	62
4.1.1. Die Abbrandgeschwindigkeit der untersuchten Hölzer unter Brandatmosphäre	62
4.1.2. Der Temperaturverlauf im brandbeanspruchten Probenquerschnitt	70
4.1.3. Die Isolation der Holzkohle	74
4.2. Einfluss der Anatomie des Holzes auf die Abbrandgeschwindigkeit	80
4.3. Entwicklung eines Konzepts zur Entnahme und Analyse von Brandgasen.....	92
4.3.1. Planung, Bau und Erprobung von Vorrichtungen zur Brandgasentnahme	92
4.3.2. Entnahmemodus und Entnahmebereich.....	95
4.3.3. Analyse der Brandgase unter Verwendung eines Mikrowellen- Thermodesorbers	96
4.3.3.1. Vorzüge des Mikrowellen-Thermodesorbers.....	96
4.3.3.2. Optimierung der Einstellungen am Mikrowellen- Thermodesorber.....	97
4.3.3.3. Erstellung von Kalibriergeraden	99
4.3.4. Identifizierung der Brandgaskomponenten	101
4.4. Chemische Untersuchungen zum Abbrandgeschehen	102
4.4.1. Chemischer Aufbau der Holzarten vor der Brandbelastung und daraus abgeleitete Hypothesen zum Abbrandverhalten	102
4.4.1.1. Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt	102
4.4.1.2. Extraktstoffgehalt und -zusammensetzung	103
4.4.1.3. Zusammensetzung der makromolekularen Holzbestandteile.....	107
4.4.1.3.1. Lignin	108
4.4.1.3.2. Polysaccharide	108
4.4.1.4. Aschegehalte	111
4.4.2. Untersuchung der Brandgaszusammensetzung und begleitende chemische Analysen des brandbelasteten Holzes	113

4.4.2.1. Temperaturbereiche im thermisch belasteten Probenmaterial	113
4.4.2.2. Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte	115
4.4.2.3. Dokumentation der Brandgaskomponenten	116
4.4.2.4. Vergleich der Brandgaszusammensetzung mit Ergebnissen von Pyrolyse- und anderen Brandversuchen	121
4.4.2.4.1. Vergleich mit Pyrolyseversuchen	121
4.4.2.4.2. Vergleich mit anderen Brandversuchen	123
4.4.2.5. Thermisch bedingter Abbau der Nadelhölzer	125
4.4.2.5.1. Fichte	125
4.4.2.5.2. Kern- und Splintholz der Kiefer	128
4.4.2.5.3. Lärche	133
4.4.2.5.4. Vergleich der Brandgaszusammensetzung der Nadelhölzer	134
4.4.2.5.5. Einflüsse der Holzbestandteile auf die Abbrand- geschwindigkeit	135
4.4.2.6. Thermisch bedingter Abbau der Laubhölzer	139
4.4.2.6.1. Buche	140
4.4.2.6.2. Ahorn	150
4.4.2.6.3. Eiche	154
4.4.2.6.4. Vergleich der Brandgaszusammensetzung der Laubhölzer	157
4.4.2.6.5. Erklärungsansätze für die verschiedenen Abbrandgeschwindigkeiten der Laubhölzer	160
5. Schlussfolgerungen	165
6. Zusammenfassung	170
7. Summary	173
8. Literatur- und Quellenverzeichnis	176
9. Verzeichnis der Abkürzungen, Abbildungen und Tabellen	192
9.1. Abkürzungsverzeichnis	192

9.2. Abbildungsverzeichnis	193
9.3. Tabellenverzeichnis	198
10. Anhangtabelle	199
11. Veröffentlichte und unveröffentlichte Arbeiten	206

1. Einleitung: Ausgangssituation, Problemstellung und Zielsetzung

Holz ist weltweit einer der wichtigsten Roh-, Bau- und Werkstoffe und gleichzeitig der bedeutendste nachwachsende Energieträger.

Mit der nachhaltigen Holzproduktion gehen zahlreiche positive Umwelteinwirkungen einher, weshalb die Verwendung von Holzprodukten insbesondere aus ökologischen Aspekten zunehmend an Bedeutung gewinnt. Über die Photosynthese speichern Bäume Sonnenenergie und nehmen zugleich das den Treibhauseffekt verstärkende Kohlendioxid (CO₂) auf, das unter Abgabe von Sauerstoff in Form von Kohlenstoffverbindungen gebunden wird. Somit führt die nachhaltige Nutzung von Holz und seine vielfältige Verwendung anstelle von nicht nachwachsenden Rohstoffen zu einer Verminderung des überwiegend von der Menschheit verursachten CO₂-Anstieges in der Atmosphäre. Je langlebiger Holzzeugnisse sind, desto länger bleibt der darin enthaltene Kohlenstoff gebunden. Nach Ende des Verwendungszeitraumes können Holzprodukte energetisch genutzt werden und sind bei nachhaltiger Waldbewirtschaftung im Gegensatz zu fossilen Energieträgern nahezu CO₂-neutral. Somit wird der Treibhauseffekt nicht erhöht, da der CO₂-Kreislauf geschlossen ist bzw. bei der Verbrennung von Holz nicht mehr Kohlendioxid entsteht, als während des Wachstums gespeichert wurde. Neben ökologischen sprechen auch ökonomische Aspekte für die Herstellung von Bau- und Werkstoffen aus Holz: Die Erzeugung, Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung von Holz und Holzprodukten erfordert vergleichsweise wenig Energie – die allermeisten Holzprodukte sind sogenannte Plusenergieprodukte, das heißt, dass zur Herstellung, Nutzung, Instandhaltung und Entsorgung weniger Energie benötigt wird, als aus dem Produkt und den Reststoffen der Herstellung erzeugt werden kann (FRÜHWALD et al., 2001). Produktionsrückstände der Holzverarbeitung können anderen Verwendungsbereichen zugeführt und verbrauchte Holzprodukte bzw. Holzabfälle energetisch genutzt werden. Durch das günstige Verhältnis von Gewicht zu Festigkeit zeichnet sich Holz vor allem im Bauwesen als äußerst raum-, masse- und transportenergiesparendes Material aus. Gute Wärmedämmeigenschaften und ein angenehmes Wohnklima sprechen ebenfalls für den Einsatz von Holz als Bau- und Werkstoff. LIPS-AMBS (1999) betont, dass „das heutige Bauen mit Holz sich in einer dynamischen Phase

technischer Weiterentwicklung befindet, die Holzbauweisen von zuvor nie dagewesener Leistungskraft und Formenvielfalt ermöglicht“. Demgegenüber wird jedoch insbesondere im Baubereich die Verwendung von Holz aufgrund seiner Brennbarkeit häufig sehr kritisch gesehen und teilweise zu unrecht durch bauliche Brandschutzanforderungen eingeschränkt oder verhindert. Gleichwohl verhält sich Holz gerade im Brandfall oft günstiger als andere, nichtbrennbare Baustoffe. Dies hat unter anderem folgende Gründe: Unter den tragenden Bauteilen erreicht Holz laut ARCH et al. (1994) den niedrigsten Wärmeleitwert (Kapitel 2.1.3.3.5., S. 15). Im Brandfall bildet sich eine isolierende Kohleschicht, die das darunter liegende Holz vergleichsweise lange vor hohen Temperaturen schützt. Die Wärmeleitwerte von Beton und insbesondere von Stahl sind demgegenüber um ein Vielfaches höher. Darüber hinaus ist die spezifische Wärmekapazität (Kapitel 2.1.3.3.4., S. 15) laut NIEMZ (1993) bei Holz rund viermal größer als bei Eisen und die Wärmedehnzahl (Kapitel 2.1.3.3.3., S. 14) so gering, dass gemäß DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997) der Effekt thermischer Dehnung bei tragenden Holzbauteilen vernachlässigt werden darf. Wie GLOS und HENRICI (1990, 1991a, b) zeigen konnten, treffen Literaturangaben über eine temperaturbedingte Abnahme der elasto-mechanischen Eigenschaftswerte von Bauholz üblicher Abmessungen und Qualität nicht im angegebenen Umfang zu. Im Vergleich zu Bewehrungsstahl, der nach DIN 4102 Teil 4 (03/1994) ab 500 °C seine kritische Temperatur erreicht und somit eine unberechenbare Einsturzgefahr darstellt, zeichnet sich brandbelastetes Holz durch eine hohe Restfestigkeit aus. Die Tragfähigkeit von Holzkonstruktionen hält vergleichsweise lange an und kann von Rettungskräften gut eingeschätzt werden. Beton wiederum wird unter Brandbelastung spröde und rissig und erreicht seine kritische Temperatur im Bereich der Gebrauchslasten (Belastung < 30 %) bei 700 °C (GIERTLOVÁ et al., 2001). Die Ausführungen zeigen, dass Holz trotz seiner Brennbarkeit aus Gesichtspunkten des Brandschutzes große Vorteile bietet. Allerdings erschweren Vorurteile und unzureichende Kenntnisse die Konkurrenzfähigkeit von Holz mit anderen Baumaterialien. So schreiben zahlreiche Autoren (Kapitel 2.1.3.3.8., S. 16), dass die Abbrandgeschwindigkeit des Holzes, die eine bedeutende Rechengröße zur Ermittlung der Feuerwiderstandsdauer von Holzkonstruktionen bzw. deren Dimensionierung ist, mit seiner Rohdichte zusammenhängt. Demgegenüber konnte in anderen Untersuchungen (Kapitel 2.1.3.3.8., S. 16) weder innerhalb noch

zwischen einzelnen Holzarten ein Einfluss der Rohdichte auf die Geschwindigkeit des Abbrandes festgestellt werden. So brannte beispielsweise Fichtenholz und das Kernholz der Kiefer trotz geringerer Rohdichte bei Brandversuchen von LACHE (1992) langsamer ab als das schwerere Buchenholz. Dies verwundert umso mehr, als man annehmen möchte, dass der Harzgehalt der beiden Nadelhölzer den Abbrand fördert.

Bisher steht nicht fest, worin die unterschiedlichen Abbrandgeschwindigkeiten einzelner Holzarten letztendlich begründet sind. Gerade im Bauwesen spielt das Brandverhalten jedoch eine entscheidende Rolle. In Normen zur Bemessung und Konstruktion von Holzbauten wird bei Nadelhölzern in der Regel eine höhere Abbrandgeschwindigkeit zugrunde gelegt als bei Laubhölzern (Kapitel 2.1.2., S. 5). Außerdem werden Rohdichtebereiche berücksichtigt. Beides ist insofern kritisch zu sehen, als die Abbrandgeschwindigkeit nach dem derzeitigen Wissensstand vor allem holzartenspezifisch ist (LACHE, 1992; TRAN und WHITE, 1992; SEEMANN, 2000; EHRENSPIEL et al., 2000). Dabei stellt sich jedoch die grundsätzliche Frage, auf welche Ursachen das unterschiedliche Abbrandverhalten bzw. die variierenden Abbrandgeschwindigkeiten von Holzarten bei vergleichbaren Ausgangsbedingungen (wie z.B. Holzfeuchte, Brandatmosphäre) zurückzuführen sind.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, dieser Fragestellung nachzugehen und damit zur Klärung des äußerst komplexen Abbrandgeschehens beizutragen. Dabei kommen folgende drei Faktoren als wesentliche Ursachen für das unterschiedliche holzartenspezifische Abbrandverhalten in Frage:

1. Die Holzkohleschicht

Die beim Abbrand sich bildende Holzkohleschicht reduziert durch die hohe Isolation die thermische Belastung des darunter liegenden Holzes ganz erheblich (Kapitel 2.1.3.1.2., S. 11). Zwar ist die äußerst geringe Wärmeleitfähigkeit der Holzkohle bei den einzelnen Holzarten weitestgehend vergleichbar, doch ist es denkbar, dass sich die Dicke und Beständigkeit der Kohleschicht bei den verschiedenen Hölzern unterscheidet und somit ein wesentlicher Grund für die unterschiedliche thermische Beanspruchung und damit für variierende Abbrandgeschwindigkeiten ist. So wird im Rahmen dieser Arbeit überprüft, ob bzw. inwieweit sich die Isolation der Holzkohle

zwischen den Holzarten während der Brandbelastung unterscheidet. Dabei wird auch die Beständigkeit der Kohleschicht berücksichtigt.

2. Der anatomische Aufbau

Vielfach wird geschrieben, dass der anatomische Aufbau des Holzes und hierbei insbesondere die unterschiedliche Durchlässigkeit für Brandgase sich auf das Abbrandgeschehen auswirken (Kapitel 2.1.3.3.10., S. 17). Mit verschiedenen Methoden wird überprüft, ob dies eine Ursache für variierende Abbrandgeschwindigkeiten ist.

3. Der chemische Aufbau

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die chemische Zusammensetzung der Hölzer das Abbrandverhalten wesentlich beeinflusst. So resultiert aus dem holzartenspezifischen chemischen Aufbau ein ebenso holzartenspezifischer Abbau, der unter Bildung von Brandgasen abläuft. Diese flüchtigen Abbauprodukte sind letztendlich ein Spiegelbild der Abbauprozesse und geben als solche möglicherweise Hinweise auf die Ursachen für das unterschiedliche Abbrandverhalten. So steht im Mittelpunkt dieser Arbeit die Entwicklung einer Methode zur Entnahme und Analyse von Brandgasen, um die Änderung der Brandgaszusammensetzung mit zunehmender Brandbelastung darstellen und zwischen den einzelnen Holzarten vergleichen zu können. Zur Ergänzung und Überprüfung der Brandgasanalysen werden auch die thermisch bedingten Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Holzes untersucht.

2. Stand der Forschung: Holz unter thermischer Belastung

2.1. Die Abbrandgeschwindigkeit

2.1.1. Begriffsklärung

Im Baubereich wird bei der Berechnung von tragenden Holzteilen das Voranschreiten des Abbrandes über die Zeit als „Abbrandgeschwindigkeit“ oder „Abbrandrate“ bezeichnet und mit den Symbolen „ v “ oder „ β “ abgekürzt. Auch im Rahmen dieser Arbeit ist mit „Abbrandgeschwindigkeit“ die zeitliche Entwicklung des Abbrandes (mm/min) gemeint.

Die Bezugsebene zur Messung der Abbrandgeschwindigkeit ist die Abbrandgrenze, die gemäß DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997) als „Grenzlinie zwischen der Kohleschicht und dem verbleibenden Restquerschnitt“ definiert wird.

2.1.2. Abbrandgeschwindigkeiten aus der Literatur

In der vorliegenden Arbeit wurden die Holzarten Fichte, Kiefer, Lärche, Buche, Ahorn und Eiche untersucht. Von diesen Hölzern sind in Tab. 1 Abbrandgeschwindigkeiten aus der Literatur aufgeführt. Dabei wurden ausschließlich Werte von Brandversuchen aufgeführt, bei denen die Temperaturentwicklung im Brandraum der ETK (siehe Kapitel 3.2.5.1.1., S. 45) entsprach und außerdem der Abbrand mit einer der in Kapitel 3.2.5.1.4. (S. 47) beschriebenen Methoden festgestellt wurde. Anders ermittelte Abbrandgeschwindigkeiten werden nicht genannt, da sie mit den eigenen Untersuchungen nicht vergleichbar sind. Diesbezüglich sei auf die Arbeit von SEEMANN (2000) verwiesen, der im Rahmen einer Literaturrecherche die Abbrandgeschwindigkeiten von Holz und Holzwerkstoffen in zahlreichen Tabellen zusammengestellt hat. Dabei werden für Fichten- und Kiefernholz einige in Tab. 1 nicht aufgeführte Abbrandgeschwindigkeiten genannt, doch verweist der Autor darauf, dass bei Fichte häufig keine oder nur ungenaue Versuchsbeschreibungen vorlagen und das Zustandekommen einiger Daten nicht nachvollziehbar war. Bei den Abbrandgeschwindigkeiten für Kiefer handelte es sich hingegen um Werte für Brettschichtholz bzw. eine Prüfung mit variierenden Holzfeuchten.

Tab. 1: Aus der Literatur zitierte Abbrandgeschwindigkeiten, die bei Brandversuchen mit einer Temperaturbelastung nach der ETK ermittelt wurden.

Holzart	Abbrandgeschwindigkeit [mm/min]	Autoren	
Fichte (<i>Picea abies</i>)	0,50	RÖLL (1984)	
	0,63-0,71	LACHE (1992)	
	0,58	KETTLER (1994)	
	0,66	HUNTIROVÁ (1995)	
	0,51	BAUER (1995)	
	0,51-0,59	TOPF und HOCH (1995)	
	0,51-0,59	EHRENSPIEL und HOCH (1998)	
Kiefer (<i>Pinus sylvestris</i>)	Splintholz	0,81	LACHE (1992)
	Kernholz	0,69	LACHE (1992)
		0,63	KETTLER (1994)
		0,63	TOPF und HOCH (1995)
		0,58-0,63	EHRENSPIEL und HOCH (1998)
Lärche (<i>Larix spp.</i>)	0,50-0,58	EHRENSPIEL und HOCH (1998)	
Buche (<i>Fagus sylvatica</i>)	0,72-0,80	LACHE (1992)	
	0,75	KETTLER (1994)	
	0,75	BAUER (1995)	
	0,67	TOPF und HOCH (1995)	
	0,75	EHRENSPIEL und HOCH (1998)	
Stieleiche (<i>Quercus robur</i>)	0,50	RÖLL (1984)	
	0,55-0,60	LACHE (1992)	
	0,52	KETTLER (1994)	
	0,50	BAUER (1995)	
	0,49-0,52	TOPF und HOCH (1995)	
	0,49-0,52	EHRENSPIEL und HOCH (1998)	
Ahorn (<i>Acer spp.</i>)	0,61	BAUER (1995)	
	0,60	TOPF und HOCH (1995)	
	0,60	EHRENSPIEL und HOCH (1998)	
	0,69	WHITE und DIETENBERGER (1999)	

Insgesamt sind in der Literatur nur sehr wenige Angaben zu Abbrandgeschwindigkeiten von einheimischen Nutzholzarten zu finden. Bei den meisten Brandversuchen geht es um die Prüfung der Feuerwiderstandsdauer, also um die Frage, wie lange ein bestimmtes Bauteil einer definierten Brandbeanspruchung standhält. Die Abbrandgeschwindigkeit wird dabei oft nur am Rande festgehalten. Da viele Versuche zudem sehr aufwendig sind, ist die Zahl der geprüften Hölzer und damit die statistische Aussagekraft eingeschränkt.

MIKKOLA (1990) entwickelte ein einfaches Modell zur Berechnung der Abbrandgeschwindigkeit von Holz, das die Rohdichte, den Wassergehalt und den

Wärmefluss berücksichtigt. Da jedoch zwischen der Rohdichte und der Abbrandgeschwindigkeit kein eindeutiger Zusammenhang besteht (Kapitel 2.1.3.3.8., S. 16), ist dieses Modell in Frage zu stellen.

Auch in der DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997), die bei der Bemessung und Konstruktion von Holzbauten zugrunde gelegt wird, sind Abbrandgeschwindigkeiten genannt (Tab. 2). Diese Angaben stimmen weitgehend mit denen der DIN 4102 Teil 4 (03/1994) (Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen: Zusammenstellung und Anwendung klassifizierter Baustoffe, Bauteile und Sonderbauteile) überein. Allerdings handelt es sich bei den genannten Abbrandgeschwindigkeiten nicht um tatsächlich gemessene Werte, sondern um Vorgaben, die sowohl einer baupraktisch sinnvollen Anwendung als auch den Anforderungen des Brandschutzes gerecht werden sollen. In beiden Normen wird bezüglich der Abbrandgeschwindigkeit zwischen Laub- und Nadelhölzern unterschieden. Außerdem werden Rohdichtebereiche zugrunde gelegt. Insofern sind die Vorgaben dieser Normen wissenschaftlich nicht im einzelnen belegt.

Tab. 2: Abbrandgeschwindigkeiten [mm/min] nach DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997) für Bauholz der Festigkeitsklassen DIN EN 338 (07/1996) und DIN EN 1194 (05/1999).

Anmerkung: Die Abbrandgeschwindigkeit der Buche entspricht laut DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997) der Abbrandgeschwindigkeit von Nadelvollholz. Bei Laubvollholz mit charakteristischen Rohdichten zwischen 0,29 und 0,45 g/cm³ dürfen Zwischenwerte linear interpoliert werden.

	Abbrandgeschwindigkeit [mm/min]
a) Nadelholz	
Vollholz mit einer charakteristischen Rohdichte $\geq 0,29$ g/cm ³ und einer Mindestabmessung von 35 mm	0,8
Brettschichtholz mit einer charakteristischen Rohdichte $\geq 0,29$ g/cm ³	0,7
Massivholzplatten mit einer charakteristischen Rohdichte von 0,45 g/cm ³ und der Dicke 20 mm	0,9
b) Massives oder verleimtes Laubholz mit einer charakteristischen Rohdichte $\geq 0,45$ g/cm ³ und Eiche	0,5
c) Massives oder verleimtes Laubholz mit einer charakteristischen Rohdichte $\geq 0,29$ g/cm ³	0,7

2.1.3. Die Beeinflussung der Abbrandgeschwindigkeit

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, hängt das Abbrandverhalten und damit die Abbrandgeschwindigkeit des Holzes zum einen von äußeren Einflussfaktoren bzw. der daraus resultierenden Intensität der thermischen Belastung und zum anderen von den Eigenschaften des Holzkörpers ab. Neben den dargestellten Einflussgrößen werden in der Literatur auch andere Faktoren diskutiert, die sich angeblich auf die Abbrandgeschwindigkeit auswirken.

So führt beispielsweise nach MEYER-OTTENS (1976) die Belastung eines Balkens auf der unter Spannung stehenden Balkenunterseite zu einem Abplatzen der Holzkohle und damit zu einem schnelleren Abbrand. LACHE (1992) hingegen konnte nach ähnlichen Untersuchungen schließen, dass sich Zug- und Druckspannungen nicht auf die Abbrandgeschwindigkeit auswirken.

BUES und TRIEBEL (1998a,b) sowie SEELING (1998) untersuchten, wie sich der Holzeinschlag in Abhängigkeit von der Mondphase auf das Brandverhalten auswirkt. Bei beiden Untersuchungen konnten keine Beziehungen nachgewiesen werden.

Da die Holzproben bei der vorliegenden Arbeit im sogenannten Kleinprüfstand (Kapitel 3.2.5., S. 45) beflammt wurden, werden im folgenden ausschließlich die Faktoren diskutiert, die bei diesen Versuchen hinsichtlich der Abbrandgeschwindigkeit relevant sein könnten. In Abb. 1 sind diese Einflussgrößen, auf die im folgenden eingegangen wird, wiedergegeben.

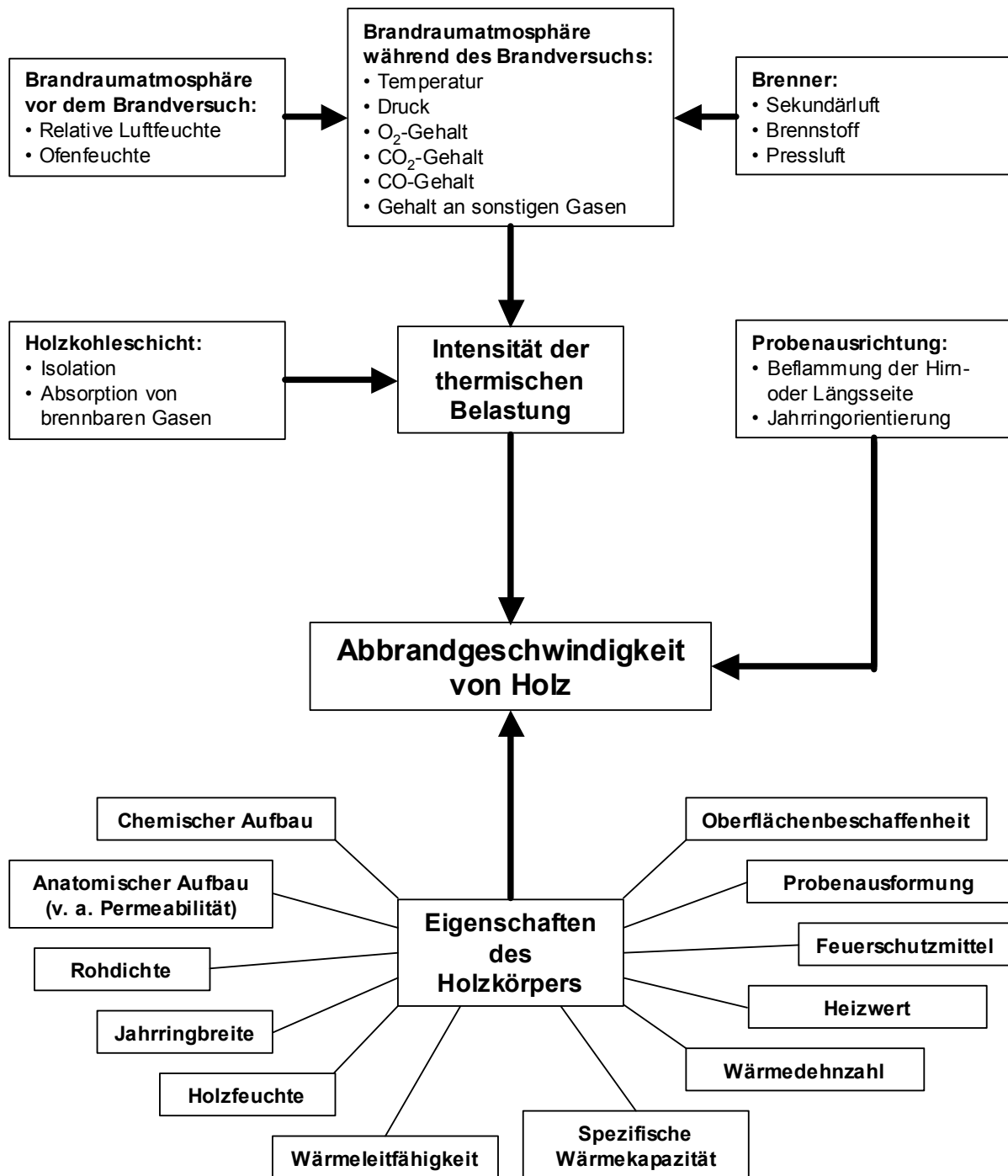


Abb. 1: Faktoren, die die Abbrandgeschwindigkeit von Holz bei Versuchen im Kleinprüfstand bei einer Brandbelastung gemäß ETK möglicherweise beeinflussen.

2.1.3.1. Die Intensität der thermischen Belastung

2.1.3.1.1. Die Brandatmosphäre

Bei Versuchen am Kleinprüfstand wird die Brandatmosphäre in erster Linie durch den Brenner und dabei letztendlich durch die Sekundärluft, den Brennstoff und die Pressluft beeinflusst. Durch eine Variation dieser Parameter kann die Intensität der thermischen Belastung bzw. ein bestimmtes Brandszenario gesteuert werden. So hängt die Abbrandgeschwindigkeit wesentlich von der Art, Intensität und Wirkungsdauer der Energie- bzw. Zündquelle (SCHAFFER, 1966; KNUBLAUCH, 1972) sowie der Zusammensetzung der Brandatmosphäre (SANDERMANN und AUGUSTIN, 1963b; PATZAK, 1972) ab. Nach KLINGSCH et al. (1993) haben versuchsbedingte Abweichungen von der ETK einen entscheidenden Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit. Demnach hat eine Temperaturbeanspruchung gemäß der oberen Toleranzgrenze der ETK eine Zunahme der Abbrandgeschwindigkeit von bis zu 11 % gegenüber der exakten Einhaltung der ETK zur Folge, während bei einem Temperaturverlauf entsprechend der unteren Toleranzgrenze die Abbrandgeschwindigkeit um etwa 13 % abnimmt. FORNATHER et al. (2003) hingegen stellten bei einem Vergleich verschiedener Brandszenarien (ETK, Schwelbrand, zwei verschiedene parametrische Brandbelastungen) fest, dass der Temperaturverlauf in der Brandkammer nur bedingt das Brandverhalten von Holz beeinflusst.

Ein wesentlicher Einfluss der Druckdifferenz zwischen Brandraum und Außenraum auf die Abbrandgeschwindigkeit kann aufgrund der Versuchsergebnisse von LACHE (1992) ausgeschlossen werden.

Da die Gaskonzentrationen (Sauerstoff- Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidgehalte) bei Versuchen im Kleinprüfstand und einer Temperaturbeanspruchung nach der ETK in den ersten 15 Minuten starken Schwankungen unterlagen, der Abbrand hingegen trotzdem linear verlief, schloss LACHE (1992) daraus, dass die Gasanteile im Brandraum die Abbrandgeschwindigkeit nicht beeinflussten. Darüber hinaus ließ sich bei unterschiedlichen Sauerstoffanteilen (0-4 %) und dabei vorherrschenden CO₂/CO-Verhältnissen von über 23 unter den Bedingungen der ETK kein Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit nachweisen. PATZAK (1972) untersuchte die Wirkung der Umgebungsatmosphäre auf den Zersetzungsvorgang von

Fichtenproben. Dabei wurde im wesentlichen die Sauerstoffkonzentration im Reaktionsraum zwischen 0 und 25 % variiert. Es stellte sich heraus, dass die Art und der Zustand der Umgebungsatmosphäre die Zersetzung des Holzes erst entscheidend beeinflussten, als die intensive Gasentwicklung im Holz nachgelassen hatte. Auch die Strömungsgeschwindigkeit der Umgebungsatmosphäre wirkte sich in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung nur geringfügig und überwiegend in der Endphase auf die Zersetzung aus.

Mit der Untersuchung möglicher Einflussfaktoren auf das Abbrandverhalten ist auch die Frage verbunden, inwieweit Ergebnisse von unterschiedlichen Abbrandversuchen nach der ETK miteinander verglichen werden dürfen. So stellte KNUBLAUCH (1972) bei Versuchsergebnissen an gleichen Prüfstücken in verschiedenen Prüfständen signifikante Unterschiede fest und führte diese auf die teilweise unterschiedliche Konstruktion der Brandöfen und deren Handhabung zurück. Diese hätten eine unterschiedliche Ventilation bzw. nicht identische Luftsauerstoffgehalte im Brandraum zur Folge. Darüber hinaus untersuchten MÜLLER und RUDOLPHI (1982), inwieweit die Ergebnisse von Brandversuchen an zehn verschiedenen nach DIN 4102 Teil 8 gebauten Kleinprüfständen in Deutschland reproduzierbar und vergleichbar sind. Aufgrund der festgestellten teilweise schlechten Reproduzierbarkeit der Kleinbrandversuche scheint es problematisch zu sein, Versuchsergebnisse von verschiedenen Prüfeinrichtungen zu vergleichen. Hinzu kommt, dass ein Überdruck im Brandraum instabile und nichtreproduzierbare Beflammungsverhältnisse bedingt. Ein Überdruck von 10 ± 2 Pa ist jedoch auch nach der heute gültigen DIN 4102 Teil 8 (05/1986) nach den ersten 5 Minuten der Prüfung vorgeschrieben.

2.1.3.1.2. Die Holzkohleschicht

Bei Temperaturen von ungefähr 300 °C (WHITE und DIETENBERGER, 1999) bildet sich bei der Holzverbrennung eine Kohleschicht. Aus Angaben in FENGEL und WEGENER (1984) kann abgeleitet werden, dass der Masseschwund bei der Erhitzung von Fichten-, Kiefern-, Buchen-, Ahorn- und Eichenholz bei 400 °C ungefähr 65 % beträgt. Die Holzkohleschicht reduziert durch die geringe Wärmeleitfähigkeit (0,10 W/mK nach KORDINA und MEYER-OTTENS (1994)) ganz erheblich die thermische Belastung des Untergrundes und behindert gleichzeitig

durch ihre hohe Adsorptionsfähigkeit den Übergang brennbarer Zersetzungsprodukte an die Oberfläche. Laut ÖDEEN (1967) blockiert die Kohleschicht zudem den Zutritt von Sauerstoff zum Abbrandbereich. Nach WHITE und NORDHEIM (1992) ist der thermische Isolationseffekt umso größer und die Abbrandgeschwindigkeit umso geringer, je dicker die Kohleschicht ist. Die Dicke der Holzkohleschicht wiederum hängt laut WHITE und DIETENBERGER (1999) von der chemischen Zusammensetzung des Holzes ab. So bewirkt der höhere Ligningehalt der Nadelhölzer laut DI BLASI et al. (2001) eine im Vergleich zu den Laubhölzern stärkere Kohlebildung, die ihrerseits die Entflammbarkeit herabsetzt. In Abhängigkeit von der Holzart variiert die Kohlebildung um 12 % bezogen auf darrtrockenes Holz. Nach JAKAB et al. (1997) geht aus Ligninen mit einem geringen Methoxylgehalt (Guajacyllignine) ein höherer Kohlegehalt hervor, als aus Laubholzligninen, deren Methoxylanteil deutlich höher ist. Dies sei vor allem darauf zurückzuführen, dass die Guajacyleinheiten der Nadelholzlignine in einem größeren Ausmaß zu thermisch initiierten Kondensationsreaktionen neigen als die Syringyleinheiten der Laubholzlignine. Laut KAČÍK et al. (2001) führt eine verstärkte Bildung der Holzkohleschicht zu einer verringerten Bildung brennbarer Gase und kann damit den weiteren Verlauf der thermischen Zersetzung hemmen.

Nach KNUBLAUCH und RUDOLPHI (1971), RÖLL (1984) sowie LACHE (1992) brennt eine Holzprobe beim (nicht linearen) Temperaturverlauf der ETK (Abb. 6, S. 46) mit konstanter Geschwindigkeit ab. Als Grund dafür vermuten KNUBLAUCH und RUDOLPHI (1971), dass sich die Einflüsse der steigenden Brandraumtemperatur einerseits und die zunehmende Wärmedämmung der gebildeten Holzkohleschicht andererseits hinsichtlich ihres Einflusses auf die Abbrandgeschwindigkeit weitestgehend kompensieren. Allerdings stellten die beiden Autoren im Gegensatz zu SCHAFFER (1967) fest, dass die Abbrandgeschwindigkeit unter den Bedingungen der ETK nach 90 Minuten nicht mehr linear verläuft, sondern einen zur Zeitachse geneigten Verlauf einnimmt.

2.1.3.2. Die Ausrichtung der Probe zur Beflammung

Laut SPEARPOINT und QUINTIERE (2000) ist die Ausrichtung des Faserverlaufs zur Beflammung einer von vielen Faktoren, die die Abbrandgeschwindigkeit beeinflussen. Nach WHITE und DIETENBERGER (1999) brennt Holz in

Faserrichtung doppelt so schnell wie quer zur Faser. TOPF und RÖLL (1984) stellten fest, dass Fichten- und Eichenkernholz bei hinseitiger Beflammung etwas schneller brennen als bei einer radialen oder tangentialen Brandbelastung.

Nach TRAN (1992) kann die allgemeine Regel zugrunde gelegt werden, dass die „Wärmefreisetzungsrate“ (heat release rate) in Faserrichtung um 30 % höher ist als quer zur Faser.

Auch das Ausmaß der Flammenausbreitung hängt laut MOMOH et al. (1996) von der Probenorientierung ab. Bei allen 14 untersuchten tropischen Laubhölzern war der Wert für die Flammenausbreitung bei senkrechter Probenausrichtung größer als bei horizontaler Probenorientierung.

Zwar beeinflusst die Jahrringorientierung die Feuchtebewegung in thermisch belastetem Holz (McCURDY und KEEY, 2002), doch stellten SCHAFFER (1967), RÖLL (1984), TOPF und RÖLL (1984), LACHE (1992) und FORNATHER et al. (2000a, 2003) übereinstimmend fest, dass zwischen der Abbrandgeschwindigkeit und der Lage der Jahrringe zur Richtung der Brandbeanspruchung keine Abhängigkeit besteht.

2.1.3.3. Die Eigenschaften des Holzkörpers

2.1.3.3.1. Oberflächenbeschaffenheit und Probenausformung

Das Abbrandverhalten des Holzes hängt stark vom Verhältnis Oberfläche zu Masse ab. So ist beispielsweise ein gehobelter Eichenholzbalken nur mit Mühe zu entzünden, Holzschleifstaub hingegen explosiv (PATZAK et al. 1977). Im Gegensatz zu solchen Extremen bestehen zwischen homogeneren Kleinproben und den weniger homogenen Großproben keine Unterschiede bezüglich der Abbrandgeschwindigkeit (LACHE, 1992 und HUNTIEROVÁ, 1995). Auch zwischen den Sortierklassen BS 11 und BS 18 gibt es nach FORNATHER et al. (2000a) keinen nennenswerten Unterschied hinsichtlich der Abbrandgeschwindigkeit. Raue und glatte Holzoberflächen unterscheiden sich ebenfalls nicht in den Brenneigenschaften (KOLLMANN, 1955). Bezüglich der eigenen Untersuchungen ist beachtenswert, dass es an Spalten und Rissen zu einem erhöhten Abbrand kommt (MEYER-OTTENS, 1976; KALLIONIEMI, 1980; FORNATHER et al., 2003).

2.1.3.3.2. Der Heizwert

Der Heizwert ist nach DIN 5499 (01/1972) die Wärmemenge, die bei der vollständigen Oxidation eines Brennstoffs ohne Berücksichtigung der Kondensationswärme (Verdampfungswärme) des im Abgas befindlichen Wasserdampfes freigesetzt wird. Nach KALTSCHMITT und HARTMANN (2001) schwankt der Heizwert von Holzbrennstoffen zwischen ca. 16,5 und 17,5 MJ/kg.

Aufgrund des geringeren Lignin- und Harzgehaltes liegt der Heizwert von Laubhölzern etwa 5 bis 10 % unter dem von Nadelhölzern (SELL und SCHNELL, 1988). WHITE (1986) stellte eine hoch signifikante lineare Korrelation zwischen dem Heizwert von extraktstofffreiem Holz und dem Ligningehalt fest. Der im Vergleich zu den Holzpolysacchariden hohe Heizwert des Lignins ist auf den geringen Sauerstoffgehalt und die aromatische Struktur zurückzuführen (WIENHAUS, 1999). Allerdings lässt der Heizwert keine Rückschlüsse auf den zeitlichen Ablauf der Wärmeproduktion und die dabei stattfindenden Reaktionen in der Holzsubstanz zu (KEYLWERTH und CHRISTOPH, 1960). Deshalb kann aufgrund des Heizwertes auch nicht auf das Abbrandverhalten bzw. die Abbrandgeschwindigkeit geschlossen werden.

2.1.3.3.3. Die Wärmedehnzahl

Unter der Wärmedehnzahl versteht man die Änderung der Abmessungseinheit bei einer Temperaturänderung von 1 K (KORDINA und MEYER-OTTENS, 1994). Die Wärmedehnung von Holz ist rechtwinklig zum Faserverlauf ungefähr 5 bis 10mal größer als parallel dazu (BOSSHARD, 1974). Dabei beträgt die Längenänderung in Faserrichtung $(3 \text{ bis } 6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (KORDINA und MEYER-OTTENS, 1994). Damit dehnt sich Holz in Faserlängsrichtung nur etwa halb so stark aus wie Stahl (BARGEL und SCHULZE (Hrsg.), 2000) oder Beton (WENDEHORST, 1998). Mit der thermischen Ausdehnung des Holzes ist gewöhnlich eine Feuchteänderung verbunden, die entgegengesetzt verlaufende Schwindbewegungen zur Folge hat. Nach DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997) darf die thermische Dehnung bei tragenden Holzbauteilen vernachlässigt werden.

2.1.3.3.4. Die spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität ist die Wärmemenge gemessen in Joule, welche erforderlich ist, um 1 kg eines Stoffes um 1 K zu erwärmen (SCHULZ, 1993).

Nach KORDINA und MEYER-OTTENS (1994) wird die spezifische Wärmekapazität unter anderem zur Berechnung des Wärmespeichervermögens benötigt und beträgt bei Holz bei 20 Masseprozent Feuchtegehalt ca. 1800 J/kgK, nach DIN 4108 Teil 4 (10/1998) 2100 J/kgK. Bei Raumtemperatur ist die spezifische Wärmekapazität bei allen Holzarten gleich (HARADA et al., 1998).

2.1.3.3.5. Die Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit gibt nach SCHULZ (1993) diejenige Wärmemenge in Watt an, die durch eine 1 m² große Fläche eines Baustoffes von 1 m Dicke hindurchgeht, wenn der Temperaturunterschied zwischen beiden Oberflächen 1 Kelvin beträgt. Nach DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997) hängt die Wärmeleitfähigkeit von Holz und Holzwerkstoffen von der Temperatur, der Rohdichte und dem Feuchtigkeitsgehalt ab. OLEK et al. (2003) nennen zahlreiche weitere Einflussgrößen wie z.B. die Jahrringbreite, den Spätholzanteil, die Stelle im Querschnitt (Splintholz, Kernholz, Jugendholz), den Stammabschnitt, die Holzart und die Anisotropie.

In der DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997) werden bei einer Temperatur von 20 °C und einer Wärmeleitfähigkeit rechtwinklig zur Faser als Näherungswerte 0,13 W/mK für Nadelhölzer, 0,19 W/mK für Laubhölzer und 0,10 W/mK für Holzkohle angenommen. SELL (1997) nennt Wärmeleitfähigkeitswerte von 0,10 bis 0,12 W/mK für Fichte, 0,14 W/mK für Kiefer, 0,12 W/mK für Europäische (und Japanische) Lärche, 0,16 bis 0,18 W/mK für Ahorn, 0,16 W/mK für Rotbuche und 0,13 bis 0,20 W/mK für Eiche. Im Brandfall herrschen im Holz verschiedene Zustände vor (z.B. unverbranntes Holz, Abbrandbereich, verkohltes Holz), weshalb die Wärmeleitfähigkeit über den Querschnitt variiert. SULEIMAN et al. (1999) untersuchten die Wärmeleitfähigkeit und Durchlässigkeit von darr trockenem Birkenholz bei Raumtemperatur und bei einer Temperatur von 100 °C. Sie nehmen an, dass bei Birkenholz und Hölzern mit einer ähnlichen Struktur, die Wärme hauptsächlich durch die Zelllumina geleitet wird. Die Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung sei höher als senkrecht zum Faserverlauf und aufgrund des radialen

Verlaufs der Holzstrahlen wahrscheinlich in radialer Richtung größer als in tangentialer.

2.1.3.3.6. Die Holzfeuchte

Die Holzfeuchte führt bei thermischer Belastung zu einer Temperaturstagnation bei etwa 100 °C, dem Siedepunkt des Wassers. Dadurch verringert sich der Abbrand bzw. die Abbrandgeschwindigkeit.

Bei Holzfeuchten zwischen 50 und 100 % wird laut HAWLEY (1952) die Holzverbrennung deutlich verzögert, aber auch im Feuchtebereich zwischen 10 und 20 % seien Unterschiede in der Abbrandgeschwindigkeit erkennbar, wobei jedoch keine Angaben über das Ausmaß dieser Differenzen gemacht werden. Nach KALLIONIEMI (1980) sinkt die Abbrandgeschwindigkeit um 45 %, wenn die Holzfeuchte von 11 auf 18-26 % ansteigt. Im baulich relevanten Holzfeuchtebereich von 8 bis 20 % nimmt die Abbrandgeschwindigkeit nach LACHE (1992) um etwa 5 bis 10 % ab und sei deshalb bei praktischen Anwendungen vernachlässigbar. Auch nach FORNATHER et al. (2000a) ergeben sich bei Holzfeuchten zwischen 9 und 20 % keine nennenswerten Einflüsse auf die Abbrandgeschwindigkeit. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen WHITE und SCHAFFER (1981).

2.1.3.3.7. Die Jahrringbreite

Mit Ausnahme der Eiche, bei der mit zunehmender Jahrringbreite die Abbrandgeschwindigkeit tendenziell abnahm, aber aufgrund des zu geringen Probenumfangs eine direkte Abhängigkeit statistisch nicht abgesichert werden konnte, bestand bei keiner der von LACHE (1992) untersuchten Holzarten ein Zusammenhang zwischen der Jahrringbreite und der Abbrandgeschwindigkeit. Auch FORNATHER et al. (2000a, 2003) sehen den Einfluss der Jahrringbreite als unbedeutend in Bezug auf die Geschwindigkeit des Abbrandes an.

2.1.3.3.8. Die Rohdichte

Nach VORREITER (1949), SCHAFFER (1967), KOLLMANN und CÔTÉ (Jr.) (1968), MIKKOLA (1990), KÖNIG (1992), WHITE und NORDHEIM (1992), TRAN (1992), NIEMZ (1993), KORDINA und MEYER-OTTENS (1994) sowie WHITE und

DIETENBERGER (1999), brennt Holz um so langsamer, je höher die Rohdichte ist. Zahlreiche Untersuchungsergebnisse widersprechen dem: Nach Arbeiten von RASHID (1988), LACHE (1992), KETTLER (1994), BAUER (1995) sowie EHRENSPIEL und HOCH (1998) brannte die tropische Holzart Meranti (*Shorea ssp.*), für die die genannten Autoren Rohdichtewerte zwischen 0,53 bis 0,64 g/cm³ angaben, mit einer Geschwindigkeit von 0,54 bis 0,65 mm/min und damit langsamer ab als das schwerere Buchenholz. RASHID (1988) gab für Teakholz (*Tectona grandis*) mit einer Rohdichte von 0,63 g/cm³ eine Abbrandgeschwindigkeit von 0,425 mm/min an und nannte für Keruing (*Dipterocarpus spp.*) mit einer Rohdichte von 0,95 g/cm³ einen Abbrand von 0,525 mm/min – auch in diesem Fall brannte die schwerere Holzart schneller. Ein weiteres Beispiel führen KORDINA und MEYER-OTTENS (1994) an: Teakholz mit einer Rohdichte r_0 von ca. 0,67 g/cm³ brannte langsamer als Bongossi (*Lophira alata*) (r_0 ca. 1,1 g/cm³).

Bei einzelnen Brandversuchen mit Fichten- und Eichenholz nahm die Abbrandgeschwindigkeit mit zunehmender Rohdichte ab (SCHAFFER, 1967; WHITE und SCHAFFER, 1981; LACHE, 1992; FORNATHER et al., 2003).

Zwischen der Entzündungszeit und der Rohdichte sowie der Flammenausbreitung und der Rohdichte von 14 tropischen Laubhölzern konnten MOMOH et al. (1996) hoch signifikante Korrelationen nachweisen.

Die aufgezählten Beispiele zeigen, dass allenfalls innerhalb einzelner Holzarten eindeutige Zusammenhänge zwischen der Rohdichte und der Abbrandgeschwindigkeit bestehen.

2.1.3.3.9. Feuerschutzmittel

Feuerschutzmittel beeinflussen den Abbrand deutlich, spielen aber im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle, weshalb diesbezüglich lediglich auf die Untersuchungen von HUNTIEROVÁ (1995) verwiesen wird, die sich mit diesem Themenkomplex umfassend auseinandergesetzt hat.

2.1.3.3.10. Der anatomische Aufbau (Permeabilität)

KORDINA und MEYER-OTTENS (1994) begründeten geringfügig voneinander abweichende Abbrandgeschwindigkeiten (0,49 mm/min gegenüber 0,43 mm/min)

von Eichenholz bei Untersuchungen zweier verschiedener Autoren unter anderem mit Unterschieden in der Porigkeit, der Porenverteilung, dem Anteil querorientierter Holzstrahlen, den Verthyllungen im Kernholz und dem Harzanteil. WHITE und SCHAFFER (1981) sowie WHITE und NORDHEIM (1992) vermuten, dass die Permeabilität der Hölzer deren Abbrandgeschwindigkeit beeinflusst. Auch die unterschiedlichen Abbrandgeschwindigkeiten des Splint- und Kernholzes der Kiefer könnten nach Meinung von LACHE (1992) auf die wesentlich höhere Permeabilität des Splintholzes zurückzuführen sein, wengleich er den chemischen Einfluss der Zellwandbestandteile als bedeutender ansieht. BÖHNER (1977) konnte zeigen, dass die Permeabilität in axialer Richtung bei einer Wärmebehandlung von 100, 150, 165 und 180 °C bei Eichen- und Buchenholz mit zunehmender Erhitzung abnimmt, beim Splintholz der Kiefer dagegen stark ansteigt. In radialer und tangentialer Strukturrichtung nahm die Luftdurchlässigkeit fast ausnahmslos zu. Der stärkste Anstieg wurde beim Eichenholz beobachtet.

KLINGSCH et al. (1993) sowie KORDINA und MEYER-OTTENS (1994) schreiben, dass die Abbrandgeschwindigkeit der Buche durch deren zerstreutporige Struktur und die zahlreichen röhrenförmige Gefäße gefördert wird und diese Holzart deshalb trotz der relativ hohen Rohdichte schneller brennt als Fichtenholz. Bei ringporigen Laubhölzern wie z.B. der Eiche werde im Gegensatz dazu die thermische Zersetzung durch die Porenstruktur erschwert. In den genannten Literaturquellen wird jedoch nicht bewiesen, dass die Anatomie des Holzes tatsächlich die Abbrandgeschwindigkeit beeinflusst. Auch aus den mikroskopischen Untersuchungen von LACHE (1992), HUNTIEROVÁ (1995) und KAČÍK et al. (2001) lässt sich der Einfluss der Holzstruktur auf das Abbrandverhalten nicht ableiten. Das Gleiche gilt für die Veröffentlichungen von FENGEL (1966c), KOLLMANN und SACHS (1967), KOLLMANN et al. (1969), MCGINNIS et al. (1971), BEALL et al. (1974), CUTTER et al. (1980) sowie ZICHERMANN und WILLIAMSON (1981, 1982) die Strukturveränderungen von thermisch beanspruchtem Holz mit mikroskopischen Methoden untersucht haben (Kapitel 2.2.1., S. 23).

2.1.3.3.11. Der chemische Aufbau

Einige Literaturstellen verweisen darauf, dass die chemische Zusammensetzung des Holzes das Abbrandgeschehen beeinflusst (z.B. WHITE und DIETENBERGER, 1999; WHITE, 2000a; DI BLASI et al., 2001).

Der Aufbau des Holzes (Abb. 2) ist in FENGEL und WEGENER (1984) umfassend beschrieben. Demnach besteht Holz zu 65 bis 75 % aus Polysacchariden, unter denen die Cellulose die Hauptholzkomponente ist und sowohl bei Nadel- als auch bei Laubhölzern einen Anteil von ungefähr 40 bis 50 % einnimmt. Die Polyosen können in Hexosan (aus Hexosen aufgebaute Polyosen) und Pentosan (aus Pentosen aufgebaute Polyosen) unterteilt werden. Der Polyosenanteil ist im Laubholz höher als im Nadelholz. Der Ligningehalt hingegen, der bei den verschiedensten Holzarten zwischen 20 bis 40 % variiert, nimmt bei den Nadelholzarten einen größeren Anteil ein als bei den Laubholzarten. Doch nicht nur der Gehalt, auch die Struktur des Lignins unterscheidet sich bei Nadel- und Laubhölzern: Grundbausteine des Lignins sind p-Coumarylalkohol (ohne Methoxylgruppe), Coniferylalkohol (mit einer Methoxylgruppe) und Sinapylalkohol (mit zwei Methoxylgruppen). Während Nadelholzlignin einen hohen Anteil an Coniferylalkohol aufweist, kommen im Laubholzlignin Coniferyl- und Sinapylalkoholeinheiten zu etwa gleichen Teilen vor. Folglich ist der Methoxylgehalt im Laubholzlignin höher als im Nadelholzlignin.

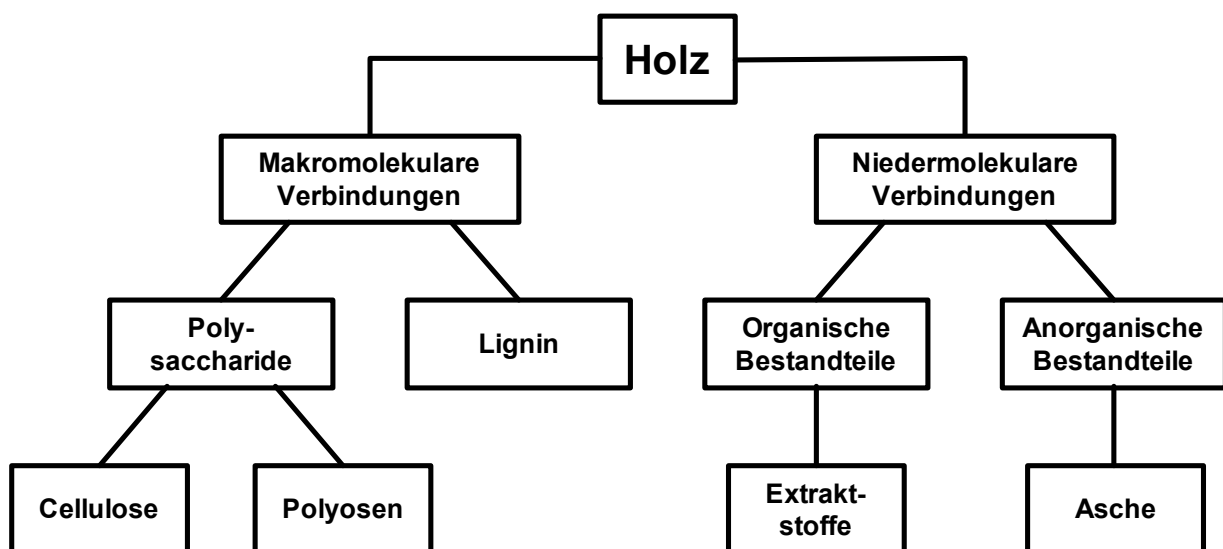


Abb. 2: Schematische Darstellung des chemischen Holzaufbaus.

Der Extraktstoffgehalt liegt bei den einheimischen Hölzern in der Regel unter 10 % und der Ascheanteil zwischen 0,2 bis 0,5 % (FENGEL und WEGENER, 1984).

In Kapitel 4.4.1. (S. 102) wird die chemische Zusammensetzung der in dieser Arbeit untersuchten Holzarten detailliert beschrieben.

Nicht nur der Anteil der einzelnen Holzkomponenten am gesamten Holzkörper sondern auch ihr spezifischer Einfluss auf das Abbrandgeschehen unterscheidet sich bei den einzelnen Holzarten.

Inwieweit sich die makromolekularen und niedermolekularen Holzbestandteile nach Meinung verschiedenster Autoren auf das Abbrandgeschehen auswirken, wird im folgenden erläutert und geht ergänzend aus den Kapiteln 2.2.3. (S. 28) bis 2.2.5. hervor.

Cellulose:

Die chemische und thermische Stabilität der Cellulose ist grundsätzlich höher als die der Polyosen. Dies ist auf die fehlende Kristallinität und den geringeren Polymerisationsgrad (100-200) der Polyosen zurückzuführen (ALÉN, 2000). Da die Cellulosegehalte und auch der Celluloseaufbau bei den einzelnen Holzarten vergleichbar sind, dürfte dieser Holzbestandteil kein wesentlicher Grund für das unterschiedliche holzartenspezifische Abbrandgeschehen sein.

Polyosen:

Polyosen sind der thermisch labilste Hauptbestandteil des Holzes (HAWLEY, 1952; DOMANSKÝ und RENDOŠ, 1962; KOŠIK et al., 1968a; KOŠIK et al., 1969b; BOURGOIS und GUYONNET, 1988; WIENHAUS, 1999; KAČÍK et al., 2000).

Hexosane sind wesentlich stabiler als Pentosane (KÜRSCHNER und MELCEROVÁ, 1965a). In Nadelhölzern kommt mit einem Anteil von 20 bis 25 % vor allem das O-Acetylgalactoglucomannan vor, in dem Mannose und Glucose etwa im Verhältnis 3:1 vorliegen (FENGEL und WEGENER, 1984). In den Laubhölzern hingegen überwiegt das O-Acetyl-4-O-methylglucuronoxylan, wobei das Verhältnis von Xylose zu Methylglucuronsäure meistens bei ca. 10:1 liegt (FENGEL und WEGENER, 1984). Folglich ist der Anteil an thermisch instabileren Pentosen bzw. an Xylose im Laubholz wesentlich höher als im Nadelholz, wo die Mannose den Hauptanteil des Hexosans ausmacht (Abb. 33).

Nach KOLLMANN et al. (1951) sind die Pentosane der Nadelhölzer stabiler als die der Laubhölzer. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass beim Abbau der Laubholzxylane, der bei etwa 200 °C beginnt (in FENGEL und WEGENER, 1984 zitierte Literatur), zahlreiche an der Xylose gebundene Acetylgruppen abgespalten werden, was die thermische Beständigkeit reduziert, da an diesen Stellen das Molekül weiter abgebaut wird. Die dabei gebildete Essigsäure verstärkt die Abbauprozesse möglicherweise zusätzlich, indem sie die Polysaccharide und Lignin-Kohlenhydrat-Verbindungen teilweise hydrolysiert (RUNKEL 1951).

Lignin:

SANDERMANN und AUGUSTIN (1963b) konnten in den DTA-Kurven von Dioxan-Fichtenlignin bereits zwischen 130 und 147 °C einen endothermen Peak nachweisen, den sie auf das Erweichen des Lignins zurückführten. Auch KOLLMANN und FENGEL (1965) sowie FENGEL und PRZYKLENK (1970) stellten bereits ab Temperaturen von ungefähr 150 °C erste Veränderungen am Lignin von Eiche und Kiefer bzw. Fichte fest. Bei höheren Temperaturen hingegen ist das veränderte Ligninmakromolekül die beständigste Hauptholzkomponente.

Laut JAKAB et al. (1997) ist das Lignin der Nadelhölzer wegen der höher kondensierten Struktureinheiten thermisch stabiler als das der Laubhölzer. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund für die von DI BLASI et al. (2001) beschriebene höhere Zersetzungstemperatur des Nadelholzlignins.

Extraktstoffe:

WHITE und NORDHEIM (1992) halten es für möglich, dass Extraktstoffe die Abbrandgeschwindigkeit beeinflussen. DI BLASI et al. (2001) stellten bei Buchenholz geringere Pyrolysetemperaturen fest als bei Nadelhölzern und vermuten, dass unter anderem der unterschiedliche Extraktstoffgehalt hierfür verantwortlich sein könnte. Laut ROWE (1989) erhöhen unpolare Extraktstoffe wie Terpene, Öle, Fette und Wachse die Entflammbarkeit von Holz aufgrund ihres hohen Heizwertes. PATZAK (1972) bezeichnet Harze, Fette und Wachse als „feuerfreudig“. Nach LACHE (1992) hingegen verzögern eingelagerte Kernstoffe wie z.B. Terpene die Abbrandgeschwindigkeit. Ähnliches geht aus KOLLMANN (1955) hervor, der eine Literaturquelle zitiert, wonach mit zunehmendem Harzgehalt die Abbrand-

geschwindigkeit sinkt, während die Brenndauer steigt. AHMED et al. (1989, zit. n. DI BLASI et al., 2001) nehmen an, dass die Holzfasern von einer Extraktstoffschicht umgeben sind, die den Austritt von flüchtigen Pyrolyseprodukten einschränkt.

Aschegehalt:

Auch über den Einfluss des Aschegehaltes auf den thermisch bedingten Zersetzungsverlauf gibt es unterschiedliche Meinungen: Laut KORDINA und MEYER-OTTENS (1994) beträgt der Gehalt an nicht brennbaren Aschebestandteilen bei Bauhölzern maximal 0,3 % und spielt beim Brandgeschehen keine Rolle. SANDERMANN und AUGUSTIN (1963b) schlossen aufgrund von DTA-Untersuchungen, dass anorganische Substanzen das Abbrandgeschehen beeinflussen, indem sie Oxidationsvorgänge durch ihre katalytische Wirkung beschleunigen. Auch FAIX et al. (1991b) verweisen darauf, dass anorganische Bestandteile den Abbau von Polysacchariden bei Pyrolyseversuchen katalysieren. Im Rahmen von Untersuchungen tragender Balken des Regensburger Salzstadels, die über 100 Jahre in direktem Kontakt mit Kochsalz waren, wurden salzfreie (Kochsalzgehalt unter 1 %) und salzhaltige (Kochsalzgehalt über 4 %) Fichtenholzproben im Kleinprüfstand nach DIN 4102 Teil 8 (05/1986) geprüft (WEGENER et al., 1991). Die Abbrandgeschwindigkeit der Proben lag bei einem Salzgehalt von über 4 % bei 0,8 mm/min und bei einem Salzgehalt von unter 1 % bei 0,67 mm/min, während salzfreies Fichtenholz mit einer Geschwindigkeit von durchschnittlich 0,58 mm/min abbrannte. Als Grund für die höheren Abbrandgeschwindigkeiten der salzhaltigen Hölzer wurden jedoch nicht katalytische Einflüsse des Kochsalzes geltend gemacht. Stattdessen wurde angenommen, dass die infolge der Salzeinlagerung erhöhte Rohdichte eine höhere Wärmeleitfähigkeit und dadurch einen schnelleren Abbrand zur Folge hatte.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse von MISRA et al. (1993) kann davon ausgegangen werden, dass bei einem Temperaturanstieg bis auf 1400 °C die Masse der Holzaschebestandteile Kalium, Schwefel, Bor, Natrium und Kupfer abnimmt, wohingegen die Mengen an Calcium, Magnesium, Phosphor, Mangan, Aluminium, Eisen und Silicium gleich bleiben.

2.2. Veränderungen von Holz unter thermischer Belastung

2.2.1. Strukturelle Veränderungen

ZICHERMANN und WILLIAMSON (1981, 1982) konnten an Douglasien und Hemlocktannenholz zeigen, dass der Übergangsbereich zwischen Holzkohle und Holz nur wenige Zellreihen breit ist.

CUTTER et al. (1980) untersuchten die Durchmesser von Kiefernholztracheiden, die unterschiedlichen thermischen Belastungen (250, 300, 350, 400, und 600 °C) ausgesetzt worden waren. Mit steigender Temperatur nahmen die Durchmesser der Tracheiden ab. Unterhalb von 300 °C waren die Spätholztracheiden stabiler als die Frühholzzellen, oberhalb von 300 °C verhielt es sich umgekehrt. Dies wurde auf die Anordnung von Cellulose, Polyosen und Lignin zurückgeführt. Das höchste Ausmaß der thermisch bedingten Zerstörung wurde bei Temperaturen zwischen 300 und 350 °C beobachtet.

Der erwärmungsbedingte Substanzverlust und die damit einhergehende Volumenschwindung unterscheiden sich bei den einzelnen Zellwandschichten. So beobachtete FENGEL (1966c) im Spätholz der Fichte, das 24 Stunden lang auf 180 °C erwärmt worden war, Risse entlang der Mittelschicht und seitliche Verschiebungen in der Sekundärwand 1, die teilweise bis in die Sekundärwand 2 hineinreichten. Außerdem waren die Tori partiell stark gedehnt, was wahrscheinlich auf die Druckzunahme im Zelllumen infolge der Wärmeausdehnung zurückzuführen war. Darüber hinaus wurden die Inkrusten im Torus löslich und begannen bei Temperaturen zwischen 180 und 200 °C zu fließen. LACHE (1992) konnte bei verschiedenen Holzarten Tüpfel im Bereich der Abbrandgrenze bzw. bei Temperaturen von ungefähr 260 °C nachweisen.

Nach DI BLASI et al. (2001) schwinden alle Holzarten bei geringer thermischer Belastung (bis zu 15 % des ursprünglichen Durchmessers beim Buchenholz). Sobald jedoch die Entgasung schnell voranschreitet, treten bei Laubhölzern große strukturelle Schäden auf, während Nadelhölzer überwiegend eine signifikante Quellung zeigen (bis zu 20 % des ursprünglichen Durchmessers).

HUNTIEROVÁ (1995) stellte im Abbrandbereich von brandbelastetem Fichtenholz vor allem Veränderungen an den Holzstrahlen, Zellwickeln und Hoftüpfeln fest.

KOLLMANN und SACHS (1966) konnten anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass die Erhebungen in der Warzenschicht von Buchenholzgefäßen nach einer 2,5 Stunden dauernden Temperaturbeanspruchung bei 200 °C ihr Aussehen geändert hatten und schließlich bei einer Temperatur von 240 °C kollabierten. Bei Fichtenholz, das mit einer Bunsenbrennerflamme erwärmt wurde, konnte ein Fließen der Torussubstanz festgestellt werden.

McGINNES et al. (1971) untersuchten die Veränderung von Eichenholz nach der Verkohlung. Abgesehen von starken Schwindungen vor allem in Längsrichtung war die ursprüngliche Fibrillenstruktur in ein glattes, strukturloses Zellwandgebilde übergegangen.

KAČÍK et al. (2001) stellten fest, dass im Temperaturbereich von 150 bis 200 °C die Fibrillenstruktur der Tracheidenzellwände erhalten bleibt, bei Temperaturen von 270 bis 300 °C hingegen die Zellwände amorph erscheinen. Ferner waren insbesondere an den Jahrringgrenzen und den Holzstrahlen deutliche Farbveränderungen zu erkennen.

Nach ROWELL (1999) wird das Ligninpolymer in der Mittellamelle und der Sekundärwand 2 bei Erwärmung weich und beginnt bei einer Temperatur von ungefähr 170 °C thermoplastisch zu fließen und kann die dabei angenommene Form bei einer anschließenden Abkühlung beibehalten.

2.2.2. Ablauf der Holzverbrennung

Die Verbrennung des Holzes umfasst eine Vielzahl von äußerst komplexen chemischen und physikalischen Vorgängen. Da zudem der chemische und strukturelle Aufbau sowohl zwischen als auch innerhalb einzelner Holzarten variiert, ist es unmöglich, das Abbrandgeschehen in seiner Gesamtheit mit allen chemischen und physikalischen Abläufen in der richtigen Abfolge exakt und allgemeingültig zu erfassen bzw. zu schildern. Wissenschaftliche Untersuchungen konzentrieren sich deshalb gewöhnlich auf die Erforschung eines Teilbereichs der Verbrennungsvorgänge. Im folgenden wird ein Überblick über grundlegende Prozesse der Holzverbrennung gegeben:

Infolge der Temperaturerhöhung trocknet und schwindet das Holz. Unterhalb von etwa 95 °C wird Holz nicht zersetzt, oberhalb davon kann es zu einem langsamen Abbau kommen (KOLLMANN, 1960). Allerdings ist der Masseverlust im frühen

Stadium der Erwärmung hauptsächlich auf die Trocknung zurückzuführen (MARDINI et al., 1996). Bis das adsorptiv gebundene Wasser vollständig verdampft ist, bleibt die Temperatur unverändert bei $102\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.

Im Temperaturbereich von 100 bis 150 °C finden kaum chemische Reaktionen statt (KOLLMANN und CÔTÉ, 1968). Ab ungefähr 150 °C beginnt die pyrolytische Zersetzung mit dem Abbau von Lignin und Polyosen, während die Cellulose in diesem Temperaturbereich deutlich stabiler ist. Außerdem lässt das Sorptionsvermögen nach, was TOPF (1971a) auf die vergleichsweise starke Abnahme der besonders hygroskopischen Polyosen zurückführt. NAKANO und MIYAZAKI (2003) stellten fest, dass die Sorption von Holz bei zunehmender Erhitzung bis zu einer Temperatur von 250 °C abnimmt, dann bis 350 °C zunimmt und anschließend wieder nachlässt. Im Temperaturbereich bis 250 °C wurde dies auf chemische Veränderungen im Holz und dabei insbesondere auf den Rückgang der Hydroxylgruppen zurückgeführt.

Nach KOLLMANN und CÔTÉ (1968) handelt es sich bei den Gasen, die bei Temperaturen von 150 bis 200 °C gebildet werden, durchschnittlich um 70 % Kohlendioxid und 30 % Kohlenmonoxid. Insgesamt sei die Gasentwicklung bis zu einer Temperatur von 175 °C jedoch gering. Die Bildung von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserdampf bei niedrigen Temperaturen ist hauptsächlich auf die Zersetzung von Extraktstoffen, Polyosen und den beginnenden Celluloseabbau zurückzuführen (ANTAL und VARHEGYI, 1995).

Die Temperatur, von der ab die Pyrolyse exotherm verläuft, entspricht dem Brennpunkt, der normalerweise zwischen 220 und 280 °C liegt, in reiner Sauerstoffatmosphäre hingegen deutlich darunter (KOLLMANN, 1960).

Ab etwa 270 bis 280 °C beginnt die Hauptzersetzung des Holzes (FENGEL und WEGENER, 1984), die mit einer heftigen Gasentwicklung und dem Beginn von exothermen Reaktionen verbunden ist. Nach DINWOODIE (2000) kühlen die austretenden flüchtigen Stoffe auf ihrem Weg an die Oberfläche die Holzkohle und blockieren die eintretende Konvektionswärme.

Oberhalb von etwa 300 °C setzt die Verkohlung ein (WHITE und DIETENBERGER, 1999 sowie WHITE, 2000b). Bis zu einer Temperatur von 380 °C werden dabei große Mengen an Destillaten gebildet, darunter hauptsächlich Essigsäure und Methanol (FENGEL und WEGENER, 1984). Essigsäure war auch im Kondensat des

Rauchs bei einem Schmelbrand von Holz die dominierende flüchtige Säure (EDYE und RICHARDS, 1991).

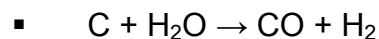
Die meisten flüchtigen Stoffe resultieren aus der Zersetzung von Polyosen und Lignin (BOURGOIS et al., 1989). Insbesondere GOOS (1952), FAIX et al. (1990a, b, 1991a, b), BREMER (1991) sowie GUILLÉN und IBARGOITIA (1999) nennen eine Vielzahl an flüchtigen Abbauprodukten, die bei der thermischen Belastung von Holz und Holzbestandteilen entstehen.

FENGEL (1966a) schloss aus seinen Untersuchungen, dass sich die Umwandlung der Polysaccharide in flüchtige Verbindungen in zwei Stufen vollzieht: Zunächst werden lange Ketten teilweise in kürzere abgebaut. Anschließend zerfallen die kurzen Ketten entweder direkt in Monosaccharide, die wiederum sofort zu flüchtigen Substanzen weiterzerfallen, oder der Abbau verläuft über Oligosaccharide. In diesem Fall müssten die Abbauprozesse äußerst schnell verlaufen sein, da Zwischenprodukte nicht erfasst wurden. Mit dem Anstieg an brennbaren Kohlenhydraten geht die Menge an Kohlendioxid und Kohlenmonoxid stark zurück (KOLLMANN und CÔTÉ, 1968).

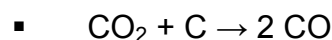
Die aus dem Holz austretenden flüchtigen Bestandteile mischen sich mit freiem und gebundenem Sauerstoff (KLINGSCH et al., 1993) und entzünden sich, sofern eine Zündflamme vorhanden ist. Beim Fehlen einer Zündquelle steigt die Temperatur bis auf ungefähr 500 °C an, bevor es zur Selbstentzündung kommt (DINWOODIE, 2000). Allerdings kann sich Holz unter bestimmten Bedingungen bereits bei wesentlich geringeren Temperaturen entzünden. So ermittelte Topf (1971b) für isoliertes Fichten- und Buchenholz in Luftatmosphäre Selbstentzündungstemperaturen von 140 bzw. 145 bis 155 °C. Dabei nimmt die Selbstentzündungstemperatur von Holz mit steigendem Lignin- und Sauerstoffgehalt ab (KOLLMANN und TOPF, 1971). Nach SPEARPOINT und QUINTIERE (2001) hängt die Entzündung des Holzes von zahlreichen Faktoren ab. Als Einflussgrößen werden die Holzart, der Faserverlauf, der Wassergehalt, äußere Einflüsse und die natürliche Variabilität der Hölzer genannt. BERGMANN (1974) stellte fest, dass bei im Freien gelagertem Sägemehl zunehmende Harz- und Sauerstoffgehalte mit abnehmenden Selbstentzündungstemperaturen einhergehen, wobei es jedoch bereits bei Sauerstoffgehalten von lediglich 4 % zur Selbstentzündung kommen kann.

Nach MARUTZKY und SEEGER (1999) endet die Pyrolyse- oder Entgasungsphase bei etwa 600 °C. Bis zu dieser Temperatur habe lufttrockenes Holz ca. 85 % seiner Masse in Form von Wasserdampf, Kohlendioxid und brennbaren Stoffen verloren. Während dieser Phase werden jedoch lediglich etwa 60 % der Holzenergie abgegeben (SPEARPOINT und QUINTIERE, 2000).

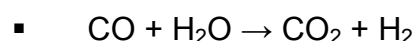
Auf die Entgasungsphase folgt die Ausbrandphase, bei der die Kohle verbrennt (MARUTZKY und SEEGER, 1999). Unter den nichtkondensierbaren Gasen nehmen nach einer Abbildung in FENGEL und WEGENER (1984) Kohlendioxid und Kohlenmonoxid im Temperaturbereich von 540 bis 870 °C signifikant von ca. 42 % bzw. etwa 33 % auf jeweils rund 26 % ab, während der Wasserstoffanteil gleichzeitig von knapp 5 % auf ungefähr 26 % zunimmt. Der Methangehalt variiert in diesem Temperaturbereich zwischen 15 und 20 %. Gleichzeitig geht der Anteil der C₂-C₄-Kohlenwasserstoffe von etwa 4 auf ca. 2 % zurück. Auch FAIX et al. (1988) konnten bei der Pyrolyse von „Milled Wood Lignin“ von Fichtenholz, Buchenholz und Bambus einen steilen Anstieg der Wasserstoffentwicklung im Temperaturbereich von gut 500 bis 790 °C feststellen. Die Wasserstoffbildung basiert auf folgenden Reaktionen (HOLLEMANN und WIBERG, 1985):



Mit steigender Temperatur nimmt der Zerfall von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid nach der sogenannten „Boudouard-Reaktion“ zu:



Die beiden Reaktionen verlaufen endotherm. Das gebildete Kohlenmonoxid kann im Zuge einer exothermen Reaktion mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und weiterem Wasserstoff umgewandelt werden:



Die Holzkohle verbrennt im Gegensatz zu den Brandgasen weniger heftig bzw. weitestgehend ohne Flammenbildung (MARUTZKY und SEEGER, 1999). Bei

ausreichenden Sauerstoffmengen kann in der Holzkohle bereits ab 130 °C eine heftige Wärmeentwicklung einsetzen (SANDERMANN und AUGUSTIN, 1963b).

Am Ende der Verbrennung des festen kohlenstoffhaltigen Rückstandes verbleiben Aschebestandteile.

2.2.3. Thermische Zersetzung der Cellulose

Laut FENGEL (1967) sind bereits bei Temperaturen von ungefähr 100 °C strukturelle und chemische Veränderungen festzustellen: Infolge des Wasseraustritts zwischen den Cellulosemolekülen werden die inneren Angriffsflächen reduziert, wodurch die Cellulose insgesamt säureresistenter wird.

Eine thermomechanische Analyse von DOLLIMORE und HOATH (1981) ergab, dass der Cellulosegehalt im Temperaturbereich von 45 bis 110 °C geringfügig um 3 % abnimmt. Demgegenüber konnten SANDERMANN und AUGUSTIN (1964) selbst bei einer Temperatur von 257 °C noch 97 % der ursprünglichen Cellulose bei einer Erwärmung unter beschränkter Luftzufuhr mit Hilfe einer Differential-Thermoanalyse nachweisen.

Laut KAČÍK et al. (2000, 2001) finden bei der Erwärmung von Cellulose im Temperaturbereich von 120 bis 350 °C mindestens drei Primärreaktionen statt: Thermooxidation, Dehydratation und Depolymerisation. Bei diesen gleichzeitig ablaufenden Prozessen werden Glycosane gebildet.

Nach FENGEL und WEGENER (1984) beginnt der Abbau der Cellulose mit der Spaltung der Makromoleküle, was mit einer Abnahme des durchschnittlichen Polymerisationsgrades einhergeht. Dazu stellten ROFFAEL und SCHALLER (1971) fest, dass Celluloseproben mit einem höheren Anfangswassergehalt (60 %) nach einer thermischen Behandlung bei 200 °C einen um 200 Einheiten höheren durchschnittlichen Polymerisationsgrad aufwiesen als die Proben mit einem niedrigeren anfänglichen Wassergehalt (7 %). Bei den feuchteren Proben trat durch die Quellung und anschließende Entquellung aufgrund der thermischen Behandlung eine teilweise Rekristallisation der amorphen Bereiche ein, was die spätere Hydrolyse erschwerte. Die Kristallinität der Cellulose nahm mit steigender thermischer Belastung zunächst zu und anschließend wieder ab, wobei die Temperatur, bei der die maximale Kristallinität erreicht wurde, ebenfalls vom Feuchtegehalt abhing. Bei über 200 °C hatte jedoch die Kristallinität aller

untersuchten Proben abgenommen. Ähnliches stellten BHUIYAN et al. (2000) fest: Die Kristallinität der Cellulose von Kerbbuche (*Fagus crenata*) und Sitkafichte (*Picea sitchensis*) nahm bei Erwärmung auf 180, 200 und 220 °C signifikant zu, wobei der Kristallinitätsanstieg bei einer hohen Holzfeuchte (3 ml Wasser auf 1 g Holzmehl) etwa doppelt so hoch war wie im darrtrockenen Holz. Außerdem stieg die Kristallinität von Holzcellulose stärker an als die isolierter Cellulose. KIM et al. (2001) pyrolysierten hoch kristalline Cellulose aus dem Zugholz von Pappel (*Populus maximowiczii*) und untersuchten die Kristallinität mit einem Röntgenspektrograph. Bei einer einstündigen isothermischen Behandlung wurden die Cellulosekristallite bei 300 °C nicht, bei 340 °C hingegen vollständig zersetzt.

FENGEL (1967) vermutet als Ursache für die Abnahme des durchschnittlichen Polymerisationsgrades hydrolytische Spaltungen der amorphen Cellulosebereiche, die durch Essigsäure und andere organische Säuren katalysiert werden.

Die Verbrennung der Cellulose verläuft in zwei Schritten: Einer Verbrennung unter Bildung von Gasen, wobei flüchtige Zersetzungsprodukte sich entzünden, und dem Glimmen des kohlenstoffhaltigen Rückstandes, der unter Freisetzung von CO, CO₂ and Wasser pyrolysiert (in AGGARWAL und DOLLIMORE (1996) zitierte Literatur).

Nach RUNKEL und WILKE (1951) wird die Cellulose des Buchenholzes im Holzverband bei Temperaturen bis 194 °C kaum angegriffen. Ähnliches berichten DOMANSKÝ und RENDOŠ (1962), die bei der Erwärmung von verschiedenen Zellstoffen bis zu einer Temperatur von 230 °C nur geringe endotherme Wirkungen feststellten. Auch im Röntgenspektrum zeigte Cellulose von Holz, das auf 260 °C erhitzt wurde, keine signifikanten Veränderungen (BOURGOIS und GUYONNET, 1988). Bei Differential-Thermo-Analysen von SANDERMANN und AUGUSTIN (1964) waren bis zu Beginn des endothermen Abbauvorganges (278 °C) noch 89 % der Cellulose vorhanden. Erst oberhalb dieser Temperatur nahm die Abbaugeschwindigkeit rasch zu. Das endotherme Maximum des Celluloseabbaus lag bei 315 °C, daran schloss sich die exotherme Zersetzung an, deren Maximum bei 340 °C lag und zu einer vollständigen Verkohlung führte (SANDERMANN und AUGUSTIN, 1963b). Laut KAČÍK et al. (2000) werden die Celluloseketten erst oberhalb von 300 °C rasch depolymerisiert.

Der Einfluss von Luftsauerstoff wirkte sich auf den thermisch bedingten Abbau der Cellulose im Vergleich zu den anderen Holzbestandteilen kaum aus (SANDERMANN

und AUGUSTIN, 1963b). Die thermomechanischen Analysen von DOLLIMORE und HOATH (1981) zeigten, dass der Hauptmasseverlust der Cellulose zwischen 300 und 370 °C eintritt.

Oberhalb von 300 °C setzt der pyrolytische Abbau der Cellulose rasch ein, wobei viele gasförmige und flüssige Produkte, aber nur eine geringe Menge an Kohle gebildet werden (WIENHAUS, 1999). Dabei wird laut SANDERMANN und AUGUSTIN (1964) im Zuge einer endothermen Reaktion Levoglucosan als primäres Hauptabbauprodukt gebildet. FENGEL und WEGENER (1984) nennen als weitere Abbauprodukte 1,2-Anhydroglucose, 1,4-Anhydroglucose, 1,6-Anhydroglucosfuranose, 3-Desoxyglucosenon, Levoglucosenon sowie Furan und Furanderivate. Diese Verbindungen sind Bestandteile der Teerfraktion. Darüber hinaus resultieren aus dem Celluloseabbau eine Reihe niedermolekularer Oxidationsprodukte, darunter vor allem Acetaldehyd und Hydroxyacetaldehyd (SANDERS et al., 2003).

Nach BACON und TANG (1964) beginnt bei ungefähr 300 °C die Umwandlung von Cellulose zu Kohlenstoff, wobei die Rückstände zu graphitähnlichen Schichten polymerisieren. Die Grundstruktur des Kohlenstoffes wird dabei wahrscheinlich geformt, bevor die Temperatur auf 500 °C angestiegen ist. Die Autoren halten es für sehr wahrscheinlich, dass bei langsamer Pyrolyse der Cellulose im Temperaturbereich von 300 bis 350 °C überwiegend in einen Rückstand zerfällt, dessen Grundstruktur aus vier Kohlenstoffatomen besteht.

Eine umfassende Untersuchung zur Kinetik der thermisch bedingten Massenverluste von Cellulose ist in der Publikation von MILOSAVLJEVIC und SUUBERG (1995) zu finden.

2.2.4. Thermische Zersetzung der Polyosen

Der Abbau der Polyosen verläuft nicht einheitlich: Bei Differential-Thermo-Analysen von SANDERMANN und AUGUSTIN (1963b) wurden einige Polyosen bereits bei 196 bis 200 °C angegriffen, während andere erst oberhalb von 230 bis 250 °C abgebaut wurden und damit annähernd so stabil wie Cellulose sind. Nach KÜRSCHNER und MELCEROVÁ (1965a) sind Hexosane thermisch wesentlich beständiger als Pentosane. Gemäß den Ausführungen dieser beiden Autoren spalten die Pentosane der Polyosen bei andauernder Erwärmung auf 100 °C zunächst Konstitutionswasser und Acetylgruppen ab und zerfallen dann hydrolytisch zu

Pentosen, die in darauffolgenden Reaktionen zu Furfural abgebaut werden. Auch die von EGNER (1951) beschriebene Abnahme des Essigsäuregehaltes bei der Trocknung von Fichten- und Buchenholz belegt, dass die Abspaltung von Acetylgruppen bei Temperaturen von ungefähr 100 °C beginnt.

Die thermisch wesentlich widerstandsfähigeren Hexosane hingegen bilden nach dem Abbau zu den entsprechenden Hexosen 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd, das zu Furfural und Formaldehyd zerfällt (KÜRSCHNER und MELCEROVÁ, 1965a). Bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Ligninen setzen sich diese Aldehyde mit phenolischen Ligningruppen um.

Bis zu einer Temperatur von etwa 180 °C werden unter den Polyosen vor allem die Pentosen abgebaut (FENGEL, 1966b). Aus papierchromatographischen Analysen der Kalt- und Heißwasserextrakte von thermisch behandeltem Fichtenholz schloss FENGEL (1966a), dass der Xylangehalt im Kaltwasserextrakt bis 180 °C zunimmt und der Arabinoseanteil im Heißwasserextrakt ab einer Temperatur von 120 °C zurückgeht.

Bei einer thermischen Belastung von Fichtenbrettern in Dampfatosphäre bei 180 bis 225 °C wurde Xylan leichter abgebaut als Glucomannan (ALÉN et al., 2002). Unter den wasserlöslichen Bestandteilen, die während der Erwärmung freigesetzt wurden, war Essigsäure die Hauptverbindung.

Der Abbau der Laubholzxylane beginnt in normaler Atmosphäre bei etwa 200 °C (in FENGEL und WEGENER, 1984 zitierte Literatur). Dabei werden glycosidische Bindungen und C–C-Bindungen des Pyranoserings gespalten. Bei Temperaturen von 225 °C wird die ursprüngliche Molekülstruktur vollständig zerstört. Im Temperaturbereich von 275 bis 290 °C werden die Molekülfragmente unter Bildung von Furfural dehydriert.

Bei der Autoxidation von Buchenholz und seiner Komponenten (Cellulose, Polyosen und 4-O-Methylglucuronoxylan) bei einer Temperatur von 230 °C wurde der meiste Sauerstoff beim Abbau von 4-O-Methylglucuronoxylan verbraucht, was auf dessen geringere thermische Stabilität und der damit einhergehenden schnelleren Zersetzung zurückzuführen ist (KOŠÍK et al., 1969c). In Sauerstoffatmosphäre werden Polyosen stärker abgebaut und die Zersetzung beginnt bei geringeren Temperaturen als in Stickstoff (BEALL, 1969). Mit Hilfe der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie konnten ŠIMKOVIC et al. (1995) zeigen, dass bei zunehmender

thermischer Belastung der Abbau von Xylanen in Stickstoffatmosphäre als breiter zusammenhängender exothermer Verlauf zu erkennen ist, in Sauerstoffatmosphäre hingegen drei unabhängige exotherme Maxima auftreten. Diese Maxima wurden auf eine Thermooxidation (hervorgerufen durch sauerstoffinitiierte homolytische Spaltungen von C–H-Bindungen), die Bildung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen (die nach und nach aus dem Rückstand freigesetzt werden) und die Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus dem Rückstand zurückgeführt.

Acetylgruppen beeinflussen wesentlich die thermische Stabilität der Polyosen. SHIMIDZU et al. (1972; zit. n. FENGEL und WEGENER, 1984) verglich die thermische Zersetzung von O-Acetyl-galactoglucomannan mit deacetyliertem Galactoglucomannan der Lärche. Dabei erwies sich letzteres als stabiler.

Anhand von Differential-Thermoanalysen von Buchenholz konnten SANDERMANN und AUGUSTIN (1964) zeigen, dass 45 % des Pentosans und 40 % der Acetylgruppen im Temperaturbereich zwischen 245 und 275 °C abgebaut werden. Dabei bildet sich Essigsäure, die nach RUNKEL (1951) zum einen Lignin-Kohlenhydrat-Verbindungen hydrolysiert und zum anderen die Umwandlung der Pentosane über Xylose in Furfural beschleunigt. Als Ursache für den im Gegensatz zu Nadelhölzern schnelleren Abbau von Laubhölzern unter Brandbelastung vermutet STAMM (1956) den höheren Polyosen- und niedrigeren Ligningehalt sowie intensivere Hydrolysereaktionen infolge der höheren Mengen an Essigsäure.

FAIX et al. (1991a, b) wiesen 104 Abbauprodukte der Polyosen nach, die bei Pyrolysetemperaturen von 450 °C entstanden waren.

Wie die Untersuchungen von KOLLMANN und FENGEL (1965) zeigen, ist für den Abbau der Polyosen vorwiegend die Temperatur verantwortlich. Die Dauer der thermischen Belastung hat hingegen keinen oder allenfalls einen geringen Einfluss auf den Polyosenabbau.

2.2.5. Thermische Zersetzung des Lignins

Die thermische Zersetzung von Lignin verläuft aufgrund der unterschiedlichen chemischen Struktur weit weniger einheitlich als die der Cellulose. So wird eine größere Anzahl verschiedener Abbauprodukte gebildet und die Menge des Kohlerückstandes ist wesentlich höher (SANDERMANN und AUGUSTIN, 1963a). Darüber hinaus stellte BEALL (1971) zwischen den Thermogrammen verschiedener

Lignine beträchtliche Abweichungen fest. Auch fünf analytische und vier technische Lignine unterschieden sich beim Erhitzen hinsichtlich der Erweichungstemperatur sowie dem Beginn und der Intensität der Verfärbung, was vor allem auf den unterschiedlichen Kondensationsgrad zurückgeführt wurde (FENGEL et al., 1981). Die Untersuchungen von LINDNER (1986) zeigen ebenfalls, dass die Erweichung des Lignins wesentlich von der Art der Isolierung abhängt.

In der Anfangsphase der thermischen Holzzerlegung bzw. bei Temperaturen bis 180 °C resultieren unter Luftatmosphäre sowohl der Gewichtsverlust als auch die Abnahme des Heizwertes fast ausschließlich aus dem Substanzverlust des Lignins (TOPF, 1971b).

FUNAOKA et al. (1990) fanden heraus, dass die Ligninveränderungen, die bei Erwärmung bereits bei 120 °C einsetzten, hauptsächlich auf der Bildung von Diphenylmethan, einem Kondensationsprodukt von Ligninbausteinen beruhten. Der Wassergehalt beschleunigte dabei die „Diphenylmethan-Kondensation“ des Lignins. So wurden bei einer Erhitzung auf 220 °C im trockenen Holzmehl ungefähr 40 % der nichtkondensierten Einheiten zu Diphenylmethan umgewandelt, beim feuchten Ausgangsmaterial (Holzfeuchte: 22 %) waren es ca. 75 %. Bis zu einer Temperatur von 220 °C waren die Methoxygruppen des Lignins dabei thermisch stabil (bei einer einstündigen Erwärmung). Auch bei den Untersuchungen von FENGEL und PRZYKLENK (1970) änderte sich der Methoxygehalt des Säurelignins bis zu einer Temperatur von 200 °C kaum.

Bei Temperaturen von 150 bis 200 °C zeigten die DTA-Diagramme verschiedener Ligninpräparate ein geringes exothermes Maximum, das KOŠIK et al. (1968b) auf strukturelle Veränderungen in den Makromolekülen zurückführten. Bei einer Erhitzung auf 400 °C betrug der Masseverlust von Lignin unter Stickstoffatmosphäre weniger als 15 %.

Die DTA-Analysen von SANDERMANN und AUGUSTIN (1963b) zeigten, dass Lignin in inerter Atmosphäre erst oberhalb von 300 °C abgebaut wurde. In strömender Luft hingegen setzten bereits bei 180 °C heftige oxidative Abbaureaktionen ein.

Nach KÜRSCHNER und MELCEROVÁ (1965a) sind die Benzolkerne des Lignins thermisch äußerst stabil und bleiben selbst bei Temperaturen um 200 °C erhalten. Abgespaltene Acetylgruppen der Pentosane liefern Essigsäure, die unter gesteigerten Reaktionsbedingungen polymerisierend auf Lignine einwirken.

SUDO et al. (1985) stellten fest, dass Lignin aus gedämpftem Buchenholz bei einer Dämpfungstemperatur von 183 bis 215 °C nur geringfügig verändert wurde. Bei einer Temperatur von 230 °C hingegen unterlag das Lignin Veränderungen und zeigte stark kondensierte Strukturen.

ALÉN et al. (2002) erwärmten Fichtenbretter für 2, 4, 6 und 8 Stunden in Dampf-atmosphäre auf Temperaturen zwischen 180 und 225 °C. Dabei nahm der Lignin-anteil stetig zu, während der Kohlenhydratgehalt simultan zurückging.

Faix et al. (1990a, b) erfassten bei Pyrolyseversuchen 82 flüchtige Ligninabbau-produkte.

2.3. Schlussfolgerungen aus dem Kenntnisstand

Nach wie vor sind die Ursachen für das unterschiedliche Abbrandverhalten bzw. für die variierenden Abbrandgeschwindigkeiten der verschiedensten Holzarten nur unzureichend geklärt. Wie die bisherigen Ausführungen zeigen, existieren zum Themenkomplex „Abbrand“ widersprüchliche Aussagen.

Trotz gleicher Ausgangs- und Versuchsbedingungen (gleiche Brandatmosphäre bzw. Brandbelastung, gleiche Oberflächenbeschaffenheit, Ausformung, Holzfeuchte und Ausrichtung der Probe, keine Verwendung von Feuerschutzmitteln) zeigen die einzelnen Holzarten ein unterschiedliches Abbrandverhalten. Als wesentliche Ursachen dafür können neben den gerade genannten auch die meisten anderen, in Abb. 1 (S. 9) aufgeführten Faktoren ausgeschlossen werden, da

- entweder kein eindeutiger Zusammenhang zur Abbrandgeschwindigkeit besteht (Rohdichte, Heizwert)
- oder der Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit weitestgehend vergleichbar ist (Wärmedehnzahl, spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit)
- oder das Abbrandverhalten allenfalls geringfügig beeinflusst wird (Jahringbreite, Jahrringorientierung).

Die verbleibenden Einflussgrößen kommen folglich als entscheidende Ursachen für das unterschiedliche holartenspezifische Abbrandverhalten in Frage und werden deshalb im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Dabei handelt es sich, wie bereits im ersten Kapitel beschrieben, um die Holzkohleschicht, den anatomischen Aufbau und vor allem die chemische Zusammensetzung, deren Einfluss auf die

Abbrandgeschwindigkeit vorwiegend im Rahmen von Brandgasanalysen untersucht wird.

Im Rahmen von zahlreichen Pyrolyseversuchen wurden thermisch bedingte Abbauprozesse oder dabei entstehende flüchtige Abbauprodukte bereits umfangreich erforscht (z.B. DOMANSKÝ und RENDOŠ, 1962; TANG und BACON, 1964; KOŠÍK et al., 1968a-e; KOŠÍK und DOMANSKÝ, 1968; KOŠÍK et al., 1969a, b; FAIX et al., 1990a, b, 1991a, b; BREMER, 1991; ANTAL und VARHEGYI, 1995; KJÄLLSTRAND et al., 1998; JANSE et al., 1998; GUILLÉN und IBARGOITIA, 1999; GRØNLI und MELAAEN, 2000; DI BLASI et al., 2001; KAČÍK et al., 2001; MURWANASHYAKA et al., 2001; GREENWOOD et al., 2002). Dabei wurden jedoch in der Regel relativ geringe Probenmengen (normalerweise im Milligrammbereich) bei einer festgesetzten Temperatur erhitzt. Solche Vorgaben entsprechen hingegen nicht einem realen Brandgeschehen, bei dem größere Dimensionen mit einem breiten, kontinuierlich zunehmenden Temperaturspektrum vorliegen, bei dem möglicherweise andere Verbrennungsprodukte in Folge von chemischen Wechselwirkungen entstehen. Nach KÜRSCHNER und MELCEROVÁ (1965b) entscheidet der Ausgangszustand der Holzprobe (Holzmehl, Holzbrettchen usw.) wesentlich über den Fortgang des Abbaus. Des weiteren bewirkt kurzes Erhitzen des Holzes auf hohe Temperaturen nach Aussage der Autoren geringere Veränderungen, als langandauernde mäßige Erwärmung.

Abgesehen davon kommt die wärmeisolierende Eigenschaft der bei einem Brand sich bildenden Holzkohle bei Pyrolyseversuchen und Differential-Thermoanalysen nicht zur Geltung.

Auch Untersuchungsergebnisse zur thermischen Belastung von einzelnen Holzkomponenten entsprechen nicht einer realen Brandsituation. FENGEL und WEGENER (1984) verweisen in diesem Zusammenhang auf Differential-Thermo-Analysen, aus denen hervorgeht, dass isolierte Cellulose, Polyosen und Lignin bei thermischer Belastung anderen Veränderungen und Abbauraten unterliegen als im Zellverbund. Die Differential-Kalorimetrischen-Analysen von BEALL (1971) zeigen ebenfalls, dass die Thermogramme von Cellulose, Polyosen und Lignin sich in Abhängigkeit von der jeweiligen Isolierungsmethode unterscheiden. Abgesehen davon ist es laut DOMANSKÝ und RENDOŠ (1962) nicht möglich, die thermische Zersetzung von Nativlignin zu untersuchen, da jedes präparativ isolierte Lignin auch

Moleküle enthält, die durch den Abbau entstanden sind. Es sei durchaus möglich, dass gerade diese Teile, ihr Charakter und ihr relativer Anteil einen bestimmten Einfluss auf den Verlauf von Differential-Thermo-Analysen hat. Auch ZIER et al. (1997) schlossen aus einem Vergleich der Pyrolyseprodukte von „Milled Wood Lignin“ mit „Organosolv-Ligninen“, dass die Struktur von letzteren wesentlich stärker verändert war. Nach KÜRSCHNER und MELCEROVÁ (1965b) weisen die Hauptbestandteile des Holzes im Verband eine höhere thermische Stabilität auf als im isolierten Zustand und die Spaltprodukte treten je nach Versuchsbedingungen vorübergehend zu hitzebeständigeren polymeren Komplexen zusammen.

An diesen Beispielen wird deutlich, dass thermisch bedingte, chemische Abbauprozesse von Holz zwar intensiv untersucht wurden, allerdings nicht bei realen Brandgeschehen. Bisher wurden (soweit bekannt) noch nie Brandgase direkt aus dem Bereich der Abbrandgrenze entnommen und untersucht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit geschieht dies folglich zum ersten Mal.

3. Material und Methoden

3.1. Das Untersuchungsprogramm

In Abb. 3 ist das Untersuchungsprogramm im Überblick dargestellt.

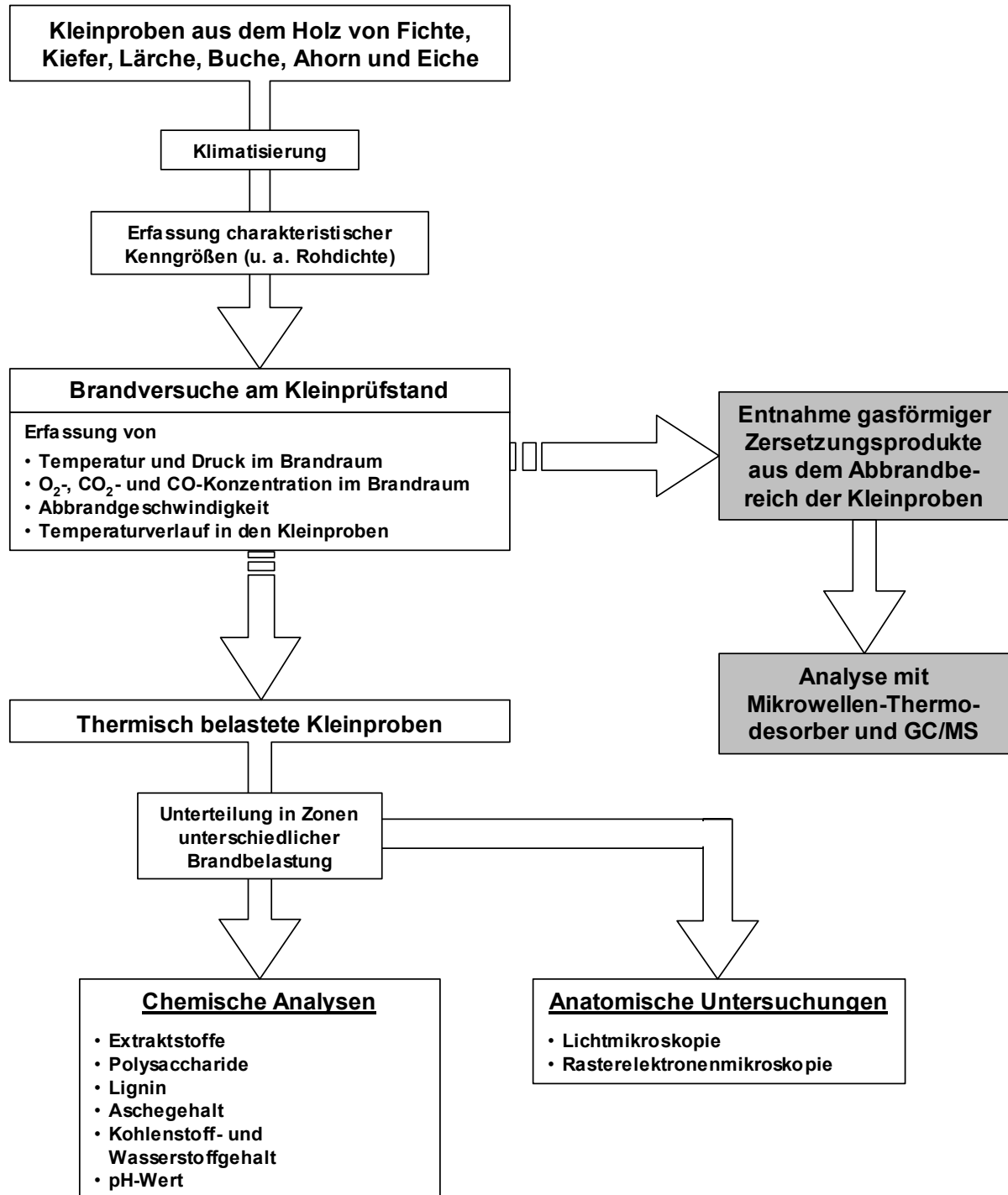


Abb. 3: Schematische Darstellung des Untersuchungsprogramms. Im Mittelpunkt (grau unterlegt) stand die Entwicklung einer Methode zur Entnahme und Analyse von Brandgasen.

Zunächst wurden Kleinproben aus dem Holz von Fichte, Kiefer, Lärche, Buche, Ahorn und Eiche angefertigt und klimatisiert. Vor den Brandversuchen wurden die Rohdichte, Holzfeuchte, mittlere Jahrringbreite und die Jahrringorientierung festgehalten. Während der Beflammung wurde die Temperatur, der Druck sowie die Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidkonzentration im Brandraum aufgezeichnet. Der Temperaturverlauf in den Kleinproben und deren Abbrandgeschwindigkeit wurden ebenfalls kontinuierlich erfasst.

Wie bereits am Ende des ersten Kapitels erläutert, stand im Mittelpunkt der Arbeit die Entwicklung einer Methode zur Entnahme und Analyse von Brandgasen aus beflamtem Holz, um Hinweise auf die Ursachen der unterschiedlichen holzartenspezifischen Abbrandgeschwindigkeiten zu gewinnen. Neben der eigentlichen Entnahme der Brandgase war auch deren Analyse unter Verwendung eines Mikrowellen-Thermodesorbers neuartig.

Zur Ergänzung und Überprüfung der Brandgasanalysen wurde von den brandbelasteten Kleinproben thermisch unterschiedlich stark belastetes Probenmaterial entnommen und hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung untersucht. Sowohl die Brandgasanalysen als auch die Untersuchung des verbliebenen Probenmaterials zeigen den Grad der thermischen Stabilität bzw. das Ausmaß des thermisch bedingten Abbaus der einzelnen Holzkomponenten.

Mit verschiedenen mikroskopischen Untersuchungsmethoden sollte ferner festgestellt werden, inwieweit die Struktur des Holzes die Abbrandgeschwindigkeit beeinflusst.

3.2. Vorbereitung und Durchführung von Brandversuchen

3.2.1. Probenmaterial

Als Probenmaterial wurden mit den Holzarten Fichte, Kiefer, Lärche, Buche und Eiche die fünf forst- und holzwirtschaftlich wichtigsten einheimischen Nutzhölzer ausgewählt. Ahornholz hat eine ähnliche Struktur wie das Holz der Buche und diente deshalb vor allem für vergleichende Untersuchungen.

Um bestimmten Fragestellungen nachzugehen, wurde ferner eine Ahornmassivplatte bestehend aus 32 mm breiten, verleimten Stäben beflammt.

Die ausgewählten Holzarten werden im folgenden kurz beschrieben. Die Angaben zu Vorkommen, Verwendung, Darrrohdichte und Extraktstoffgehalt stammen soweit nicht anders zitiert aus GROSSER (1998).

3.2.1.1. Nadelhölzer: Fichte, Kiefer und Lärche

Fichte (*Picea abies*):

Die Fichte hat eine mittlere Darrrohdichte von $0,43 \text{ g/cm}^3$ und zeichnet sich durch die im Verhältnis zum geringen Gewicht guten Festigkeits- und Elastizitätseigenschaften aus. Deshalb, aber auch weil Fichtenholz mengenmäßig den größten Anteil in der deutschen Forstwirtschaft einnimmt (rund 32 % der Gesamtwaldfläche), ist es das wichtigste einheimische Bau- und Konstruktionsholz. Die natürliche Dauerhaftigkeit ist aufgrund des vergleichsweise niedrigen Extraktstoffgehaltes von 2,3 % gering.

Kiefer (*Pinus sylvestris*):

Die Kiefer ist mit einem Anteil von etwa 27 % an der Gesamtwaldfläche nach der Fichte die zweithäufigste Waldbaumart in Deutschland. Bei einer mittleren Darrrohdichte von $0,49 \text{ g/cm}^3$ weist das Kiefernholz noch höhere Festigkeits- und Elastizitätseigenschaften auf als das Holz der Fichte und ist damit ebenfalls ein bedeutendes Bau- und Konstruktionsholz. Der Extraktstoffgehalt ist mit einem Anteil von 9 % relativ hoch, die natürliche Dauerhaftigkeit des Kernholzes daher wesentlich höher als bei der Fichte.

Lärche (*Larix decidua*):

Mit einer mittleren Darrrohdichte von $0,55 \text{ g/cm}^3$ liefert die Lärche (nach der relativ seltenen Eibe (*Taxus baccata*)) das schwerste und zugleich härteste Holz unter den einheimischen Nadelbäumen. Bezüglich der Festigkeitswerte und der natürlichen Dauerhaftigkeit des Kernholzes übertrifft die Lärche, bei einem mittleren Extraktstoffgehalt von 4,5 %, alle einheimischen Nadelhölzer (außer der Eibe) und wird vor allem als Bau- und Konstruktionsholz im Außen- und Innenbereich verwendet.

3.2.1.2. Laubhölzer: Buche, Ahorn und Eiche**Buche (*Fagus sylvatica*):**

Mit einem Anteil von 13,7 % an der deutschen Gesamtwaldfläche ist die Buche die wichtigste einheimische Laubholzart und gehört zu den bedeutendsten Nutz- und Industrieböhlzern Deutschlands. Das ausgesprochen homogene, da zerstreutporig aufgebaute Holz hat eine mittlere Darrrohdichte von $0,68 \text{ g/cm}^3$ und ist schwer, hart, zäh, aber wenig elastisch. Der Extraktstoffgehalt ist mit 1,5 % relativ gering. Hervorzuheben sind die guten Festigkeitseigenschaften und die hohe Abriebfestigkeit bei gleichzeitig geringer natürlicher Dauerhaftigkeit, weshalb das Holz der Buche vor allem als Industriebholz, Möbelholz und im Innenausbau verwendet wird.

Ahorn (*Acer pseudoplatanus* oder *Acer platanoides*):

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ahornproben war nicht bekannt, ob es sich um Berg- oder Spitzahornholz handelte. Das Holz beider Arten kann weder makroskopisch noch mikroskopisch eindeutig unterschieden werden (GROSSER, 2002), doch sind die physikalischen und technologisch-mechanischen Eigenschaften sehr ähnlich. Das zerstreutporig strukturierte Ahornholz hat eine mittlere Darrrohdichte von $0,59 \text{ g/cm}^3$ (Bergahorn) bzw. von $0,62 \text{ g/cm}^3$ (Spitzahorn) und ist trotz seiner Kurzfasern relativ zäh. Es zeichnet sich durch geringes Schwinden, gutes Stehvermögen und eine besonders hohe Abriebfestigkeit aus. Die Festigkeitseigenschaften sind mit Rotbuche vielfach vergleichbar, dagegen ist Ahornholz elastischer. Der Extraktgehalt des nicht witterungsfesten Ahornholzes liegt

bei 3 %, weshalb diese Holzart vor allem im Innenausbau und zur Herstellung von Möbeln verwendet wird.

Eiche (*Quercus robur* oder *Quercus petraea*):

Das Holz der Stieleiche (*Quercus robur*) unterscheidet sich weder makroskopisch noch mikroskopisch eindeutig von dem der Traubeneiche (*Quercus petraea*). Beide Eichen gehören zu den ringporigen Laubhölzern und zeichnen sich bei einer mittleren Darrrohdichte von $0,65 \text{ g/cm}^3$ durch ein hartes und schweres, gleichzeitig aber elastisches Holz aus, das ausgezeichnete Festigkeitseigenschaften, einen hohen Abnutzungswiderstand und hohe natürliche Dauerhaftigkeit besitzt. Eichenholz wird daher vor allem als Ausstattungs-, Bau-, Konstruktions- und Möbelholz eingesetzt. Bei der Verwendung als Fußbodenbelag ist die Eiche die einzige Holzart, die in der DIN 4102 Teil 4 (03/1994) unter den schwerentflammbaren Baustoffen (Baustoffklasse B1) aufgeführt ist. Der Extraktstoffgehalt liegt mit 9% vergleichsweise hoch.

3.2.2. Probenvorbereitung

Gemäß den Vorgaben der DIN 52180 Teil 1 (11/1977) wurden fehlerfreie Kleinproben hergestellt und diese im Normalklima nach DIN 50014 (07/1985) bei einer Temperatur von 23 °C sowie einer Luftfeuchte von 50 % klimatisiert bzw. gelagert. Dabei stellt sich im Holz eine Ausgleichsfeuchte von ca. 9,2 % ein, was ungefähr der Holzfeuchte in beheizten Innenräumen entspricht. Auf Brandversuche mit anderen Holzfeuchten wurde verzichtet, da LACHE (1992) bei seinen Untersuchungen bereits zeigen konnte, dass die Abbrandgeschwindigkeit im Holzfeuchtebereich zwischen 8 und 20 % nur unwesentlich schwankt. Die Holzfeuchte wurde gemäß DIN 52183 (11/1977) und die Rohdichte im Anhalt an DIN 52182 (09/1976) ermittelt.

3.2.3. Probenausformung

In Abb. 4a-c ist der Aufbau eines Probenblocks dargestellt: In einen Probenrahmen wurden jeweils vier Kleinproben (200 mm x 50 mm in der Ansicht und einer Tiefe von 100 mm) eingebaut. Durch seitlich verlaufende Nuten und Federn (siehe Abb. 4a und b) wurden die Kleinproben im Probenrahmen gegen Verrutschen stabilisiert. Auf der Oberseite der obersten und untersten Kleinprobe waren jeweils fünf Nuten eingefräst, in denen jeweils drei Thermodrähte zur Temperaturmessung (vgl. Kapitel 3.2.5.1.5., S. 49) verliefen. Auf der brandabgewandten Seite dieser beiden Kleinproben befand sich die Vorrichtung zur Entnahme der Brandgase (vgl. Kapitel 3.2.5.2., S. 51) und auf der brandbelasteten Rückseite jeweils ein Messfühler zur kontinuierlichen Messung der Abbrandgeschwindigkeit (Abb. 4a-c und Abb. 7, S. 48). (Anmerkung: Auf Abb. 4a-c ist aus aufnahmetechnischen Gründen nur an der untersten Kleinprobe ein Messfühler zu sehen – tatsächlich aber wurde der Abbrand bei der obersten Kleinprobe auf die gleiche Art gemessen). Von den beiden mittleren Kleinproben konnten versuchsbedingt keine Brandgase entnommen werden. Auch auf Temperaturmessungen und die kontinuierliche Abbrandmessung musste hier verzichtet werden, da bei dem vorliegenden Versuchsaufbau bereits alle Kanäle am Datenwandler belegt waren. Die Abbrandgeschwindigkeit wurde bei den beiden mittleren Kleinproben jedoch über die Restlänge (vgl. Kapitel 3.2.5.1.4., S. 47) bestimmt und sicherte als zusätzlicher Wert die anderen Messwerte ab.

Die Jahrringe der meisten Kleinproben verliefen schräg tangential zur Beflammung, einige Proben wurden jedoch so ausgeformt, dass sie von der Hirnseite her beflammt werden konnten (siehe z.B. die oberste Kleinprobe auf Abb. 4b).

Die auf Abb. 4 wiedergegebene Ausformung der Kleinproben (Lage und Anzahl der Temperaturmessstellen und Brandgasentnahmestellen) war das Resultat von zahlreichen Vorversuchen.

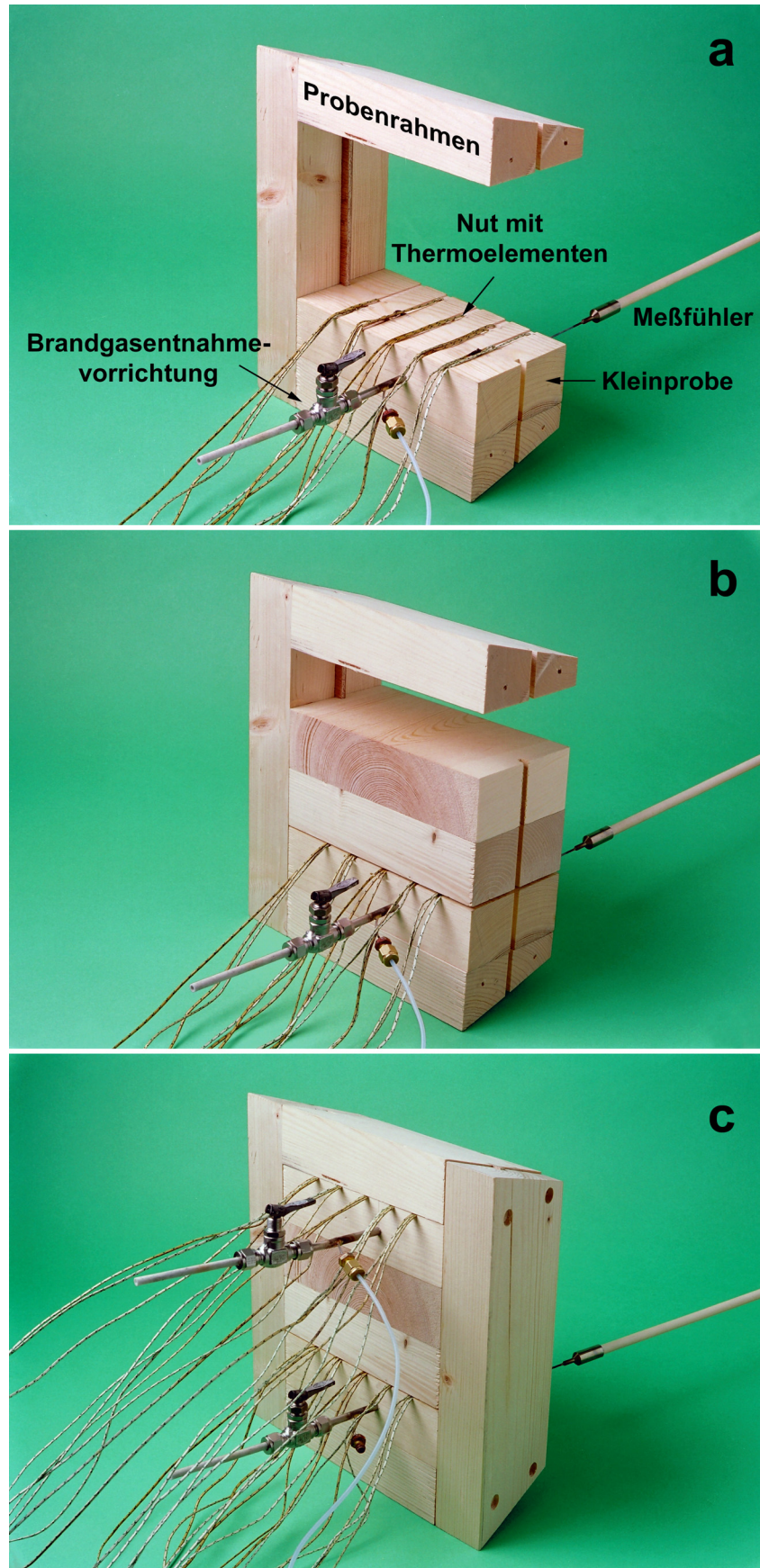


Abb. 4a-c: Aufbau des Probenblocks aus einem Probenrahmen, der vier übereinanderliegende Kleinproben umschließt.

3.2.4. Probeneinspannung

Der verschraubte, an den Außenseiten schräg zulaufende Probenrahmen (Abb. 4c) wurde in einen entsprechend geformten Stahlbetonrahmen, der als Probenhalterung diente, eingepasst. Dieser Stahlbetonrahmen wurde zur einseitigen Beflammung der Kleinproben an der Ofenöffnung des Kleinprüfstandes angebracht (Abb. 5). Sowohl zwischen dem Probenblock und dem Stahlbetonrahmen als auch zwischen letzterem und der Ofenöffnung isolierte ein keramisches Dichtungsband und reduzierte den Sauerstoffzutritt auf ein vernachlässigbares Minimum. Nach Versuche wurde der Probenblock rasch aus der Probenhalterung entnommen und abgelöscht werden. Dies war notwendig, um die dann zu etwa zwei Drittel verbrannten Kleinproben für die späteren chemischen und mikroskopischen Untersuchungen vor dem völligen Verbrennen zu bewahren.

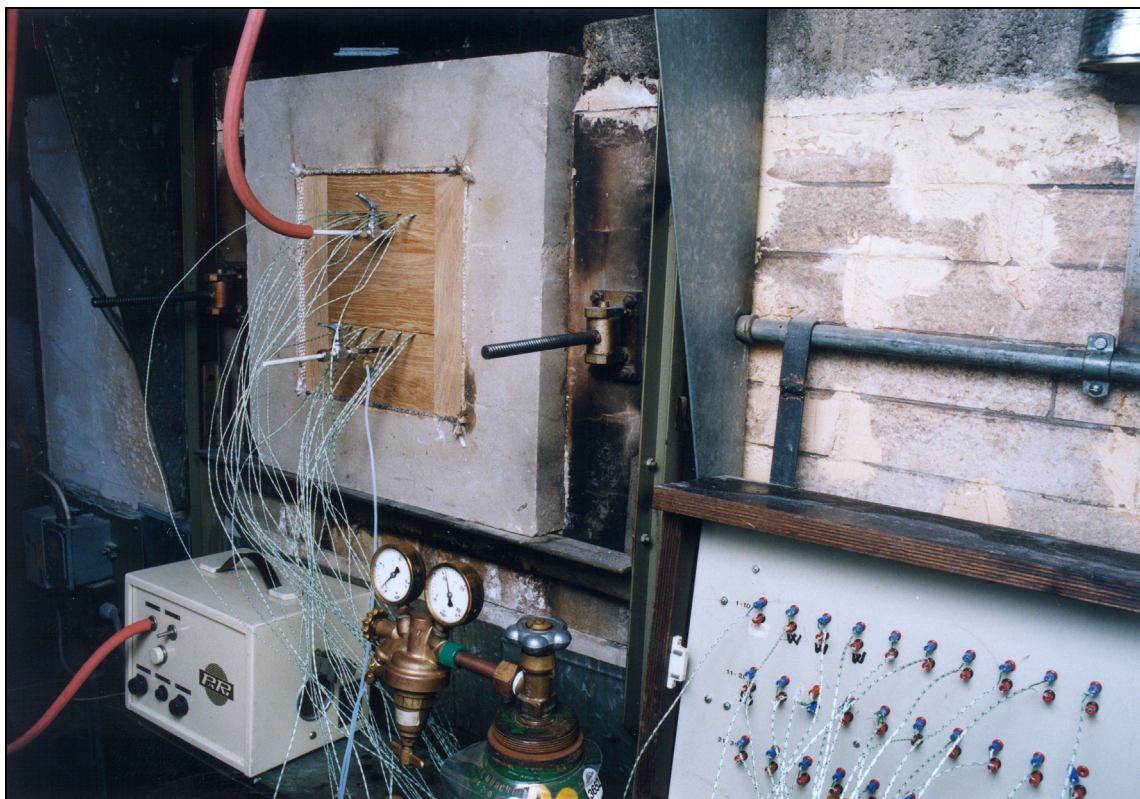


Abb. 5: Vorderansicht des Kleinprüfstandes.

3.2.5. Brandversuche am Kleinprüfstand

Der Aufbau des Kleinprüfstandes ist in der DIN 4102 Teil 8 (05/1986) festgelegt. Nach dieser Norm dient der Kleinprüfstand zur Brandprüfung von Baustoffen und Bauteilausschnitten, um brandschutztechnische Eigenschaften zu ermitteln. Die Abmessungen des Brandraumes, die Beflammungseinrichtung sowie die Druck- und Temperaturmessung im Ofen sind ebenfalls durch die DIN 4102 Teil 8 (05/1986) normiert. Der im Stahlbetonrahmen eingespannte und an der Ofenöffnung angebrachte Probenblock wird von einem Ölzerstäubungsbrenner seitlich beflammt.

3.2.5.1. Parameter, die während der Brandversuche erfasst wurden

3.2.5.1.1. Temperatur im Brandraum

Die Temperatur im Brandraum wurde mit einem Mantelthermoelement gemessen, das sich gemäß DIN 4102 Teil 8 (05/1986) (100 ± 5) mm von der Mitte der Probekörperoberfläche entfernt befand.

Die Temperaturentwicklung im Brandraum wurde entsprechend der Einheits-Temperaturzeitkurve (ETK) gesteuert. Diese ist nach DIN 4102 Teil 2 (09/1977) durch folgenden, in Abb. 6 graphisch dargestellten Temperaturverlauf definiert:

$$\vartheta - \vartheta_0 = 345 \lg(8t + 1)$$

Es bedeuten:

ϑ = Brandraumtemperatur [K]

ϑ_0 = Temperatur der Probekörper bei Versuchsbeginn [K]

t = Zeit [min]

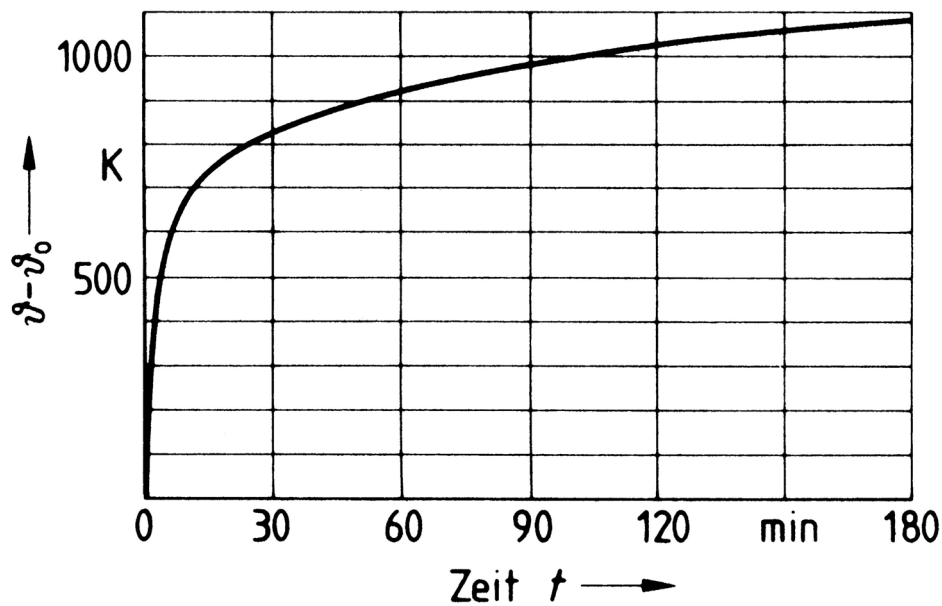


Abb. 6: ETK (Einheits-Temperaturzeitkurve) aus DIN 4102 Teil 2 (09/1977).

Die ETK beschreibt einen „Normbrand“ und entspricht der Temperaturbeanspruchung nach der internationalen Norm ISO 834 (1999), die in vielen Ländern der Erde als Normkurve oder Bezugsgröße verwendet wird (KORDINA und MEYER-OTTENS, 1994). Außerdem entspricht die ETK, abgesehen von äußerst geringen Abweichungen, der „standard time-temperature curve for control of fire tests“ der US-Norm ASTM E 119a (2000).

Anzumerken ist, dass der Temperaturverlauf der ETK nur dem Temperatur-Zeit-Verlauf eines möglichen Brandes entspricht. Die Temperatur-Zeit-Kurven vieler Brände verlaufen unterhalb der ETK, die folglich eine relativ „ungünstige“ Temperaturentwicklung darstellt und dabei laut FORNATHER et al. (2000b) eine der strengsten Testmethoden ist.

3.2.5.1.2. Druckdifferenz zwischen Brandraum und Atmosphäre

Auch die Messstelle zur Erfassung des statischen Drucks geht aus der DIN 4102 Teil 8 (05/1986) hervor. Entgegen der Vorgabe der DIN 4102 Teil 2 (09/1977), 5 Minuten nach Versuchsbeginn bei einem Überdruck von 10 ± 2 Pascal zu prüfen, wurde versucht, keinen Druckunterschied zwischen dem Außenraum und dem Brandraum aufkommen zu lassen. Auf die Gründe hierfür wird in Kapitel 4.1.1. (S. 62) eingegangen.

3.2.5.1.3. Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidkonzentration im Brandraum

Die Gase im Brandraum wurden in der Mitte der Ofenöffnung 100 mm von der Probenoberfläche entfernt kontinuierlich entnommen. Dadurch konnte die Gaszusammensetzung ermittelt werden, welche die Probe direkt beeinflusst bzw. durch die die Probe beeinflusst wird. Da die Gaskonzentration im Brandraum des Kleinprüfstandes unter verschiedensten Versuchsbedingungen bereits umfangreich untersucht worden ist (siehe LACHE, 1992), wurde die Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidkonzentration in der vorliegenden Arbeit lediglich als ergänzende Information festgehalten.

Die Sauerstoffkonzentration wurde mit dem Gerät Oxor 6N der Firma Maihak gemessen. Die Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidkonzentration wurde mit dem NDIR-Photometer Finor F der Firma Maihak ermittelt.

3.2.5.1.4. Messung des Abbrandes

Kontinuierliche Messung des Abbrandes während des Brandversuchs:

Auf Basis einer von KNUBLAUCH (1972) angewandten Methode entwickelte LACHE (1992) ein Verfahren, mit dem der Abbrand während eines Brandversuchs kontinuierlich gemessen werden kann. Das Messprinzip nutzt den Rohdichteunterschied zwischen Holzkohle und Holz ($r_{\text{Kohle}} \approx 0,4_{\text{Holz}}$). Ein Messfühler, der aus einem 8,5 mm dicken Keramikstab mit aufgesetzter 60 mm langer und 1,5 mm dicker Wolframnadel besteht, drückt mit einer definierten Kraft auf die Kleinprobe, wobei der sogenannte Arbeitsdruck so eingestellt wurde, dass die Nadelspitze durch die Holzkohle, nicht jedoch in das unverbrannte Holz dringen konnte (Abb. 7).

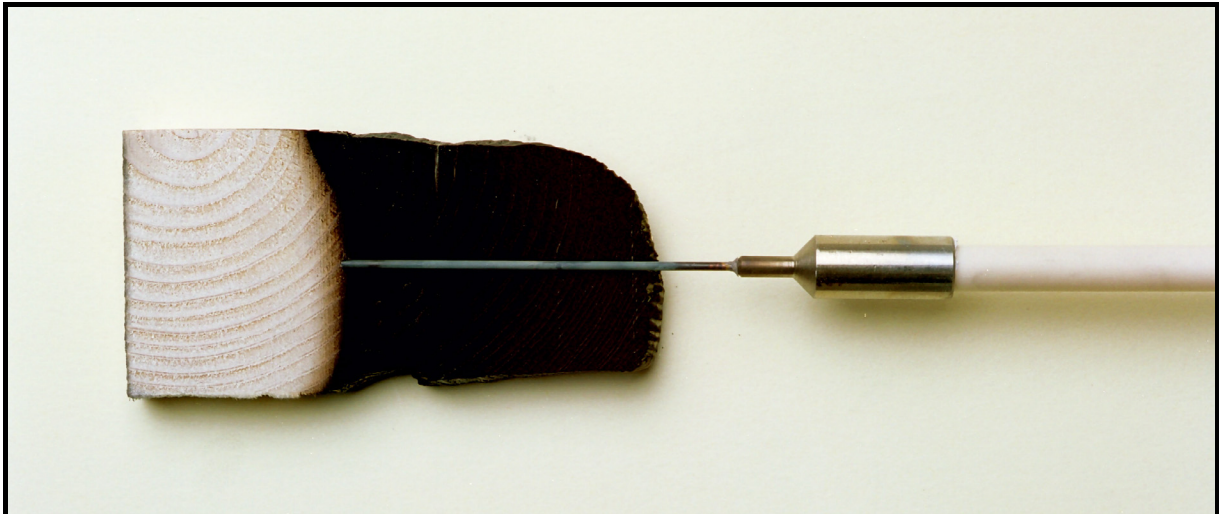


Abb. 7: Prinzip der kontinuierlichen Messung des Abbrandes.

Auf der Rückseite des Kleinprüfstandes befanden sich zwei pneumatische Druckzylinder, an denen die beiden Keramikstäbe befestigt waren. Durch eine kleine Öffnung im Prüfstand reichten die Keramikstäbe quer durch den Brandraum bis zu den gegenüberliegenden Kleinproben. Über ein direkt von der Datenverarbeitung angesprochenes Steuerventil wurde alle 15 Sekunden ein Druckimpuls von drei Sekunden erzeugt, der die Wolframnadel durch die Holzkohle drückte. Anschließend wurden die Zylinder automatisch entlüftet, wodurch die Nadelspitze fünf Sekunden ohne weiteren Druck auf der Abbrandgrenze ruhte. Ein Einbrennen der Wolframnadeln konnte durch diese vorübergehende Druckentlastung lediglich minimiert, aber nicht ausgeschlossen werden. Im Rahmen von Vorversuchen wurde ein Arbeitsdruck von 1 bar als brauchbar für alle Holzarten ermittelt. Der Vordruck an den pneumatischen Druckzylindern betrug 3,8 bar.

Die von den Messfühlern zurückgelegte Wegstrecke wurde von Wegaufnehmern (Typ W50 der Firma Hottinger Baldwin Messtechnik Darmstadt) erfasst und über Messverstärker (Typ KWS 3073 der Firma Hottinger Baldwin Messtechnik Darmstadt) an die Datenverarbeitung weitergeleitet.

Auf die Problematik bei der kontinuierlichen Abbrandmessung und eine mögliche Lösung wird im Kapitel 4.1.1. (S. 62) eingegangen.

Messung des Abbrandes nach dem Brandversuch:

Zusätzlich zur kontinuierlichen Erfassung des Abbrandes wurde die Abbrandgeschwindigkeit nach dem Brandversuch ermittelt. Dazu wurde die

Restbreite der Kleinprobe an mehreren Stellen in der Mitte der Längsachse gemessen. Der Abbrand wurde anschließend aus der Differenz zwischen der Ausgangsbreite und der mittleren Restbreite berechnet und zur Ermittlung der Abbrandgeschwindigkeit durch die Dauer der Brandbelastung dividiert.

3.2.5.1.5. Temperaturmessung im Probeninneren

In der oberen und unteren Kleinprobe eines jeden Probenblocks waren jeweils 15 Thermoelemente, verteilt auf fünf Nuten (Abb. 4, S. 43) so angeordnet, dass sich von der brandbelasteten Seite aus gesehen alle 5 mm eine Temperaturmessstelle befand. Folglich lagen diese Messstellen in der Kleinprobe 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 und 75 mm entfernt von der beflamten Probenseite. Gemessen wurde zunächst bzw. bei Vorversuchen in Anlehnung an LACHE (1992) mit Thermodrähten (Außendurchmesser 1 mm) vom Typ K (Ni-CrNi, Durchmesser: 0,2 mm). Da diese jedoch eine einwandfreie Funktionsweise nur bis zu einer Temperatur von 400 °C gewährleisten, die Temperatur in den Kleinproben während der Brandversuche an manchen Stellen jedoch deutlich über diesem Wert lag, wurden für die weiteren Versuche Thermodrähte vom Typ K (Ni-CrNi, Durchmesser 2*0,5 mm) mit einer Isolierung aus Spezialgasseide verwendet, die bis zu einer Temperatur von 600 °C eine Messabweichung von maximal 1 °C garantieren und auch bei Temperaturen bis ca. 900 °C sehr zuverlässige Werte lieferten. Die Thermodrähte wurden durch eine 25 mm tiefe Bohrung (Durchmesser: 2,5 mm) von der Probenoberseite her parallel zur brandbeanspruchten Seite in die Kleinprobe eingebracht. Dadurch befand sich die Messspitze genau in der Mitte der 50 mm hohen Probe und konnte nicht aus der Messposition verrutschen. Bei Vorversuchen wurden die Thermodrähte zunächst nur auf zwei Nuten verteilt. Dabei brannte das Holz jedoch in diesem Bereich stark ein, was zum einen auf den erhöhten Sauerstoffeintritt von außen und zum anderen auf die zu dichte Aufeinanderfolge von senkrecht im Holz verlaufenden Bohrungen bzw. das Einreißen entlang dieser so geschaffenen „Perforation“ zurückzuführen war. Eine Anzahl von drei Thermodrähten pro Nut und damit fünf Nuten pro Kleinprobe erwies sich schließlich als optimal.

3.2.5.1.6. Datenerfassung und Auswertung

Über Minibananenstecker wurden die Thermodrähte in eine Verteilertafel unterhalb des Kleinprüfstandes (Abb. 5, S. 44) gesteckt. Von dort führten Ausgleichsleitungen zum Digitalen Multimeter Typ DMM 2700 der Firma Keithley Instruments, das mit dem Datenerfassungsmodul 7708 der Keithley-Integraserie ausgestattet war, welches absolute Temperaturmesswerte ermitteln und an die Datenverarbeitung weiterleiten kann.

Darüber hinaus war das Digitale Multimeter mit dem Datenerfassungsmodul 7700 (ebenfalls aus der Keithley-Integraserie) verbunden, über das die Temperatur, der Druck und die Gaskonzentration im Brandraum sowie der Abbrand erfasst und an die Datenverarbeitung weitergeleitet wurde.

Mit einem speziell für den beschriebenen Versuchsaufbau mit der Software „Testpoint“ (Firma Capital Equipment Corporation) erstellten Programm wurden alle Messwerte kontinuierlich aufgezeichnet und konnten zudem während des Brandversuchs am Computermonitor verfolgt werden. Das Datenerfassungsprogramm wurde von Herrn KIRBIS, einem Mitarbeiter der Holzforschung München geschrieben.

Die aufgezeichneten Daten wurden mit dem Tabellenkalkulationsprogramm Excel (Firma Microsoft) ausgewertet.

3.2.5.2. Entnahme von Brandgasen

Mit den nachfolgend beschriebenen Methoden wurden die Brandgase aus dem Bereich der Abbrandgrenze entnommen. Auf die Entwicklung dieser Entnahmemethoden wird, da es sich dabei um einen wesentlichen Bestandteil dieser Arbeit handelt, in Kapitel 4.3. (S. 92) eingegangen.

1. Entnahmemethode: Absaugen der Brandgase:

In Abb. 8 ist das Prinzip dargestellt, nach dem die in der Abbrandgrenze entstehenden Brandgase abgesaugt wurden:

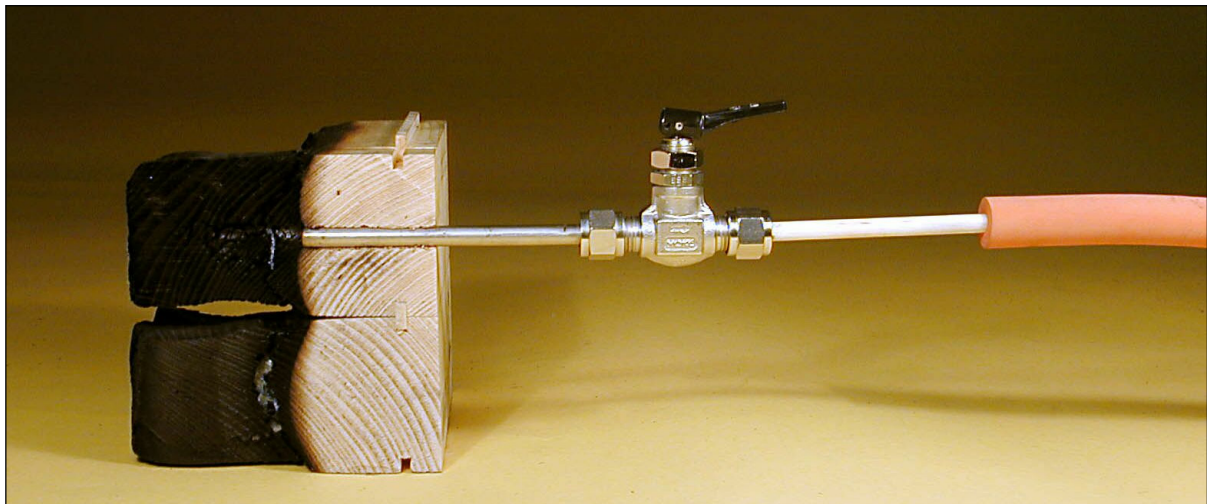


Abb. 8: Erste Entnahmemethode: Absaugen der Brandgase.

Ein Edelstahlröhrchen (Außendurchmesser $\frac{1}{4}$ Zoll, Innendurchmesser 5,3 mm) steckte im zu Anfang unverbrannten Holz und war über ein Kipphebelventil mit einem Adsorptionsröhrchen verbunden. Letzteres bestand aus einer Keramikröhre, gefüllt mit graphitierter Kohle als Adsorbens. Das Adsorptionsröhrchen war über einen Vakuumschlauch mit einer Membranpumpe verbunden. Nach dem Öffnen des Kipphebelventils wurden die entstehenden Brandgase mit Hilfe einer Membranpumpe (Modell Pari-Standard Kompressor der Firma Paul Ritzau Pari-Werk) in das Adsorptionsröhrchen gesaugt und dort gebunden.

2. Entnahmemethode: Ausspülen der Brandgase:

In Abb. 9 ist die zweite Entnahmemethode dargestellt:

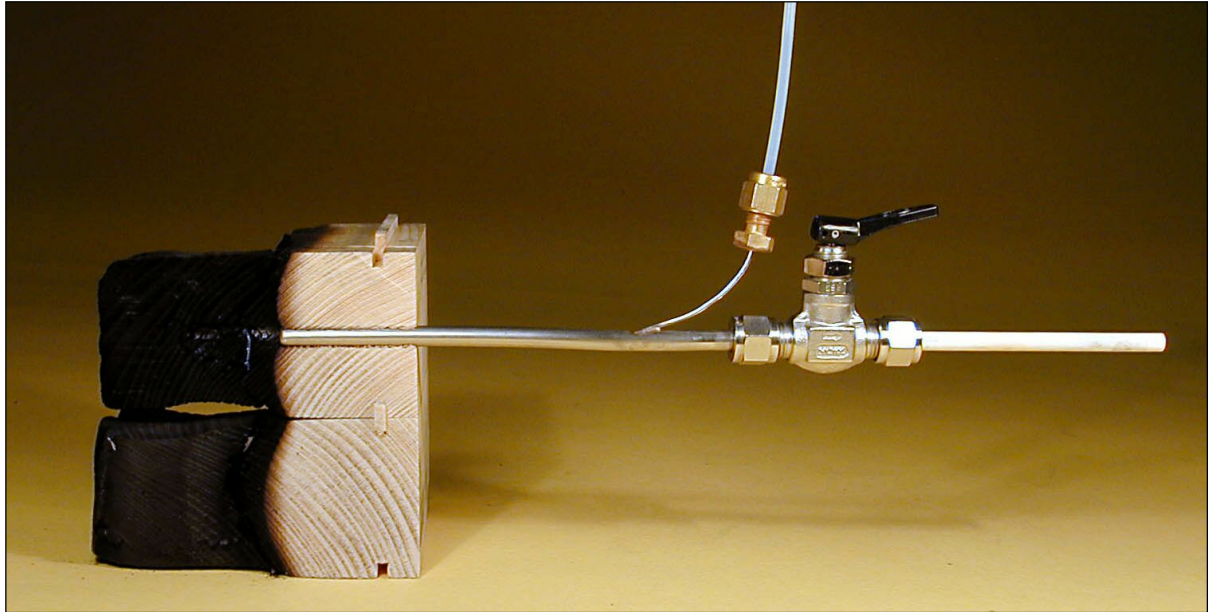


Abb. 9: Zweite Entnahmemethode: Ausspülen der Brandgase.

In das Edelstahlröhrchen (Außendurchmesser $\frac{1}{4}$ Zoll, Innendurchmesser 5,3 mm), das zunächst im unverbrannten Holz steckte, war eine Edelstahlkapillare (Außendurchmesser $\frac{1}{16}$ Zoll, Innendurchmesser 0,13 mm) eingeschweißt. Aus der Mündung der Edelstahlkapillare, die im Inneren des Edelstahlröhrchens bis ca. 0,5 mm vor dessen Öffnung verlief, strömte Stickstoff (Reinheitsgrad: 5.0), der über einen Teflonschlauch (oben im Bild) in die Kapillare geleitet wurde. Wenn die Abbrandgrenze den Mündungsbereich des Edelstahlröhrchens erreichte, wurde das Kipphebelventil geöffnet und die Brandgase gelangten mit dem Stickstoffstrom in das Adsorptionsröhrchen, wo sie im Gegensatz zum inerten Stickstoff gebunden wurden. Mit Hilfe eines elektrischen Strömungsmessers (Firma Analyt), der am Ende eines im Kipphebelventil steckenden Adsorptionsröhrchens angebracht war, wurde die Strömungsmenge gemessen und am Feinventil des Druckminderers der Stickstoffflasche auf 40 bis 60 ml/min eingestellt.

Entnahmestellen und Entnahmemodus:

Die Entnahmestellen bzw. Mündungen der Edelstahlröhrchen lagen in der oberen Kleinprobe 20 mm und in der unteren Kleinprobe 35 mm entfernt von der brandbelasteten Oberfläche. Folglich wurden die Brandgase zuerst aus der oberen und später aus der unteren Kleinprobe entnommen. Da der Abbrand kontinuierlich gemessen (vgl. Kapitel 3.2.5.1.4., S. 47) und auf dem Computermonitor gezeigt wurde, konnte abgeschätzt werden, wann die Abbrandgrenze den Mündungsbereich des Edelstahlröhrchens erreicht hatte. Sobald die gemessene Abbrandgrenze ca. 5 bis 7 mm von der Mündung des Edelstahlröhrchens entfernt war, wurde (bei beiden Entnahmemethoden) das Kipphebelventil geöffnet und nach 10 Sekunden wieder geschlossen. Danach wurde das Adsorptionsröhrchen abmontiert und in einen gasdichten Container gesteckt, um eine Adsorption von Substanzen aus der Raumluft zu verhindern. Anschließend wurde ein neues Adsorptionsröhrchen am Kipphebelventil befestigt und die beschriebene Gasentnahme im Minutenabstand wiederholt. Bei jeder Kleinprobe bzw. Entnahmemethode wurden auf diese Weise nacheinander 15 bis 26 Adsorptionsröhrchen beschickt. Ein Entnahmezyklus dauerte pro Kleinprobe folglich zwischen 15 und 26 Minuten.

3.3. Analyse der Brandgase mit Mikrowellen-Thermodesorber und GC/MS

Die adsorbierten Brandgase wurden in einer Geräteeinheit, bestehend aus einem Mikrowellen-Thermodesorber (Modell MW-1 der Firma Analyt) als Injektoreinheit und einem Gaschromatographen mit Massenspektrometer (Modell QP 5000 der Firma Shimadzu) zur Substanztrennung bzw. Detektion, analysiert.

Bei Vorversuchen (siehe Kapitel 4.3.3.2., S. 97) ergaben sich die nachstehenden, gut geeigneten und deshalb nach allen weiteren Brandversuchen verwendeten Einstellungen am Mikrowellen-Thermodesorber: Interface temperature (Temperatur des Übergangsstückes zwischen dem Mikrowellen-Thermodesorber und dem Gaschromatographen): 160 °C; Backflush delay (Zeit während der das Adsorptionsröhrchen gespült wird, um verbleibende Luft und nichtadsorbierte Gase vor der Desorption auszuspülen): 10 sec; Desorption power (Desorptionsenergie): 1; Bypass delay (Zeit, während der das heiße Adsorptionsröhrchen zum Kühlen nach der Desorption durchspült wird, bevor der Thermodesorber auf By-Pass (kein Spülfluß durch das Adsorptionsröhrchen) umschaltet): 8 sec; Desorption time (Desorptionszeit): 30 sec; Split: 20 ml/min.

Die Substanzen wurden im Gaschromatographen mit einer polaren Kapillarsäule der Firma Macherey-Nagel (PermaBond CW20M; Länge: 30 m; ID: 0,25 mm; Filmdicke: 0,25 µm) getrennt. Als Trägergas diente Helium, das vor Eintritt in den Mikrowellen-Thermodesorber durch ein Gasreinigungssystem (Firma Analyt) geleitet wurde, das Kohlenwasserstoff-, Sauerstoff- und Wasserreste herausfiltert. Folgendes Temperatur-Zeit-Programm wurde verwendet: Anfangstemperatur: 40 °C / 0,5 min; Aufheizrate: 10 °C / min; Endtemperatur: 200 °C / 12 min. Die Injektortemperatur lag bei 180 °C, die Detektortemperatur bei 220 °C.

Einzelheiten über die Analyse von Brandgasen mit Hilfe des Mikrowellen-Thermodesorbers sowie zur Identifizierung der Massenspektren sind in den Kapiteln 4.3.3. (S. 96) bzw. 4.3.4. (S. 101) zu finden.

3.4. Standardmethoden zur chemischen Charakterisierung der Kleinproben

3.4.1. Die Standardmethoden im Überblick

Die brandbelasteten Kleinproben wurden entsprechend dem in Abb. 10 als Übersicht wiedergegeben Ablaufschema untersucht.

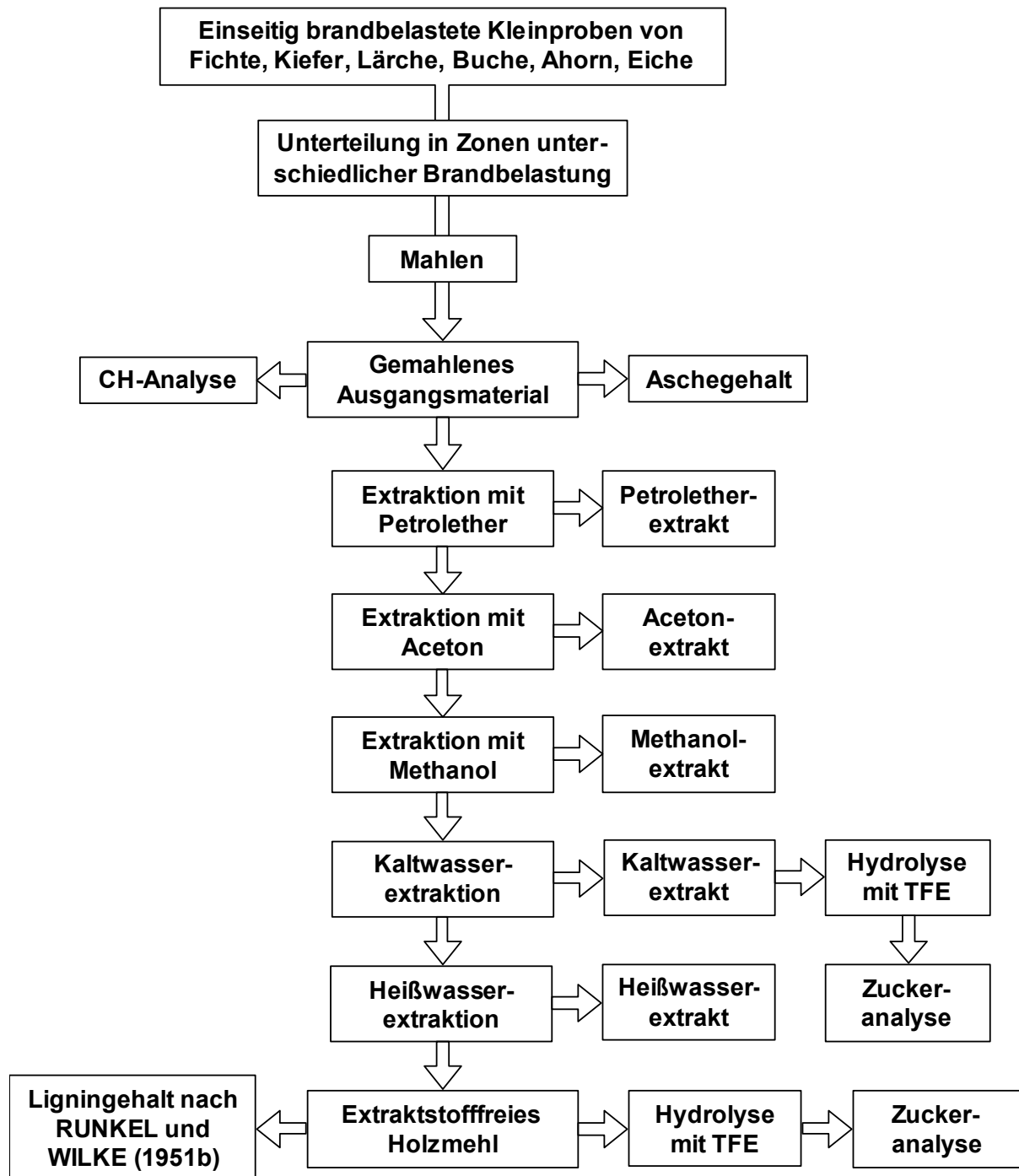


Abb. 10: Ablaufschema, nach dem die chemische Zusammensetzung der einseitig brandbelasteten Kleinproben untersucht wurde.

3.4.2. Gewinnung von Probenmaterial

Von den brandbelasteten Kleinproben aller sechs Holzarten wurde die Holzkohleschicht abgebrochen und mit einem Messer von der Abbrandgrenze geschabt. Letztere war dunkelbraun bis schwarz und etwa 1,0 bis 2,0 mm breit und wurde als Zone 2 definiert (siehe Abb. 11a, b). Von der als Zone 1 bezeichneten Holzkohle (siehe Abb. 11a, b) wurde ein etwa 2 mm breiter, unmittelbar auf der Zone 2 aufliegender Bereich isoliert. Der etwa 1,0 bis 2 mm breite, bräunliche Übergangsbereich zwischen der Abbrandzone und dem unverbrannten Holz wurde als Zone 3 benannt (siehe Abb. 11a, b). Bei der Zone 4 (siehe Abb. 11a, b) handelt es sich um unverbranntes Holz, das als Referenz diente. Dieses Referenzmaterial wurde bereits vor dem Brandversuch aus dem selben Holzabschnitt herausgesägt, aus dem auch die Kleinprobe stammte und nicht, wie man aus Abb. 11a, b schließen könnte, aus der brandbelasteten Holzprobe entnommen. Dadurch konnten thermische Einflüsse auf dieses Material ausgeschlossen werden.

Das Probenmaterial aller Zonen wurde zerspant bzw. zerkleinert und anschließend in einer Kugelmühle (Firma Retsch) ca. 5 min gemahlen. Das Material aus den Zonen 1 und 2 wurde mit geringerer Frequenz gemahlen, da es weitaus brüchiger war, als die Späne aus den Zonen 3 und 4.

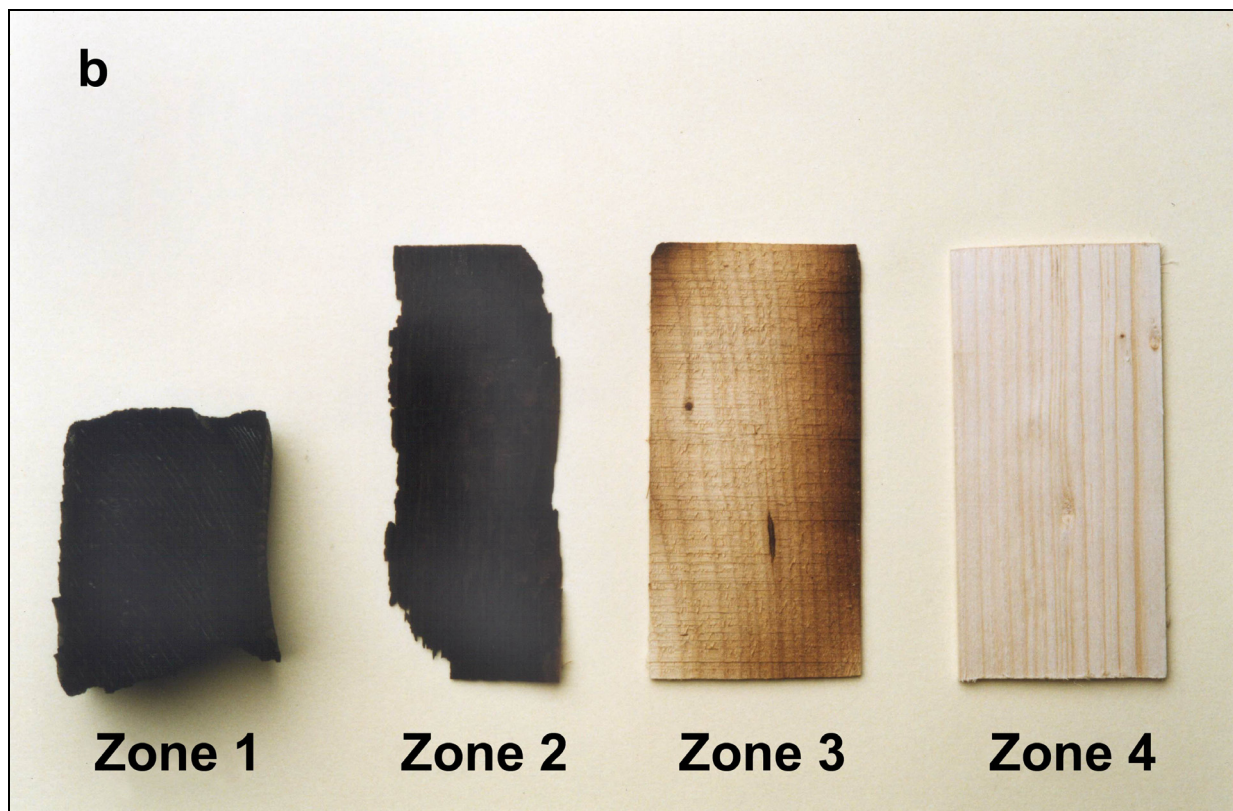
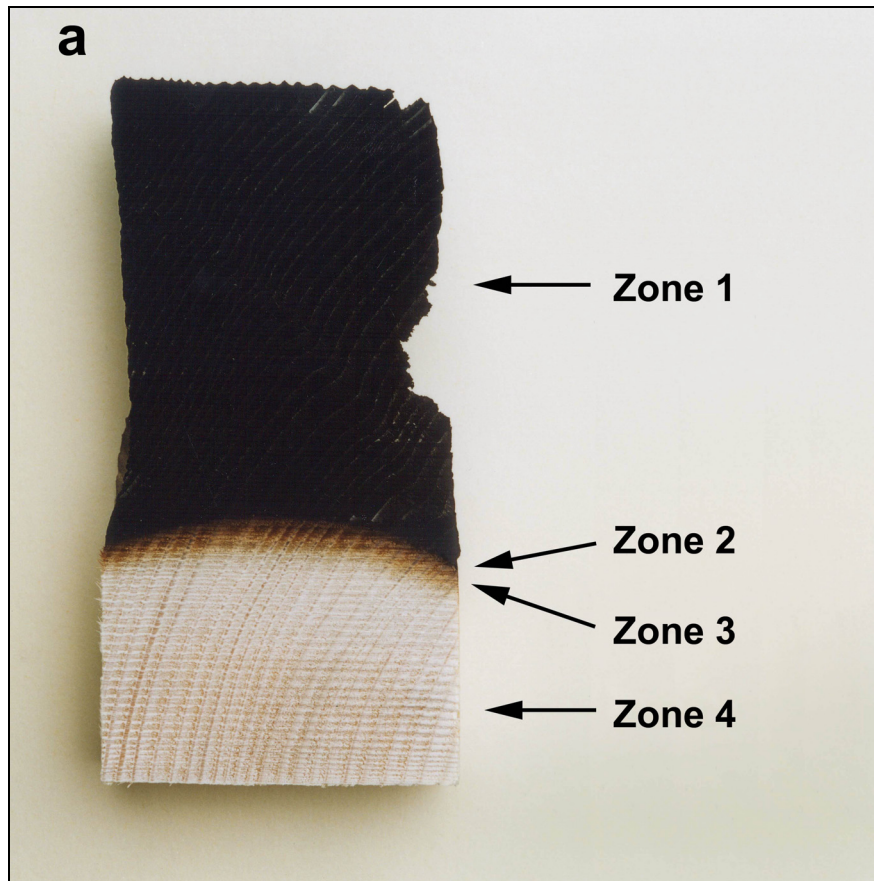


Abb. 11a, b: Einteilung der Kleinproben nach dem Grad der thermischen Belastung in Zone 1: Holzkohle, Zone 2: Abbrandbereich, Zone 3: Übergangsbereich und Zone 4: unverbranntes Holz.

3.4.3. Extraktstoffgehalt

Um den Extraktstoffgehalt zu ermitteln, wurde mit organischen Lösemitteln, Wasser bei Raumtemperatur (Kaltwasser) und Wasser unter Rückfluss (Heißwasser) extrahiert. Bei allen Extraktionen wurde der Extraktstoffgehalt auf die berechnete, absolut trockene (atro) Einwaage bezogen. Zur Bestimmung des Wassergehaltes entsprechend der Versuchsvorschrift CHE-01 (05/2002) wurde jeweils etwa 1 g des luftgetrockneten, gemahlten Probenmaterials in ein konstant gewogenes Wäageglas eingewogen und im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Das Probenmaterial stammte aus dem Abbrandbereich (Zone 2), dem Übergangsbereich (Zone 3) und dem unverbrannten Holz (Zone 4).

3.4.3.1. Sukzessive Extraktion mit organischen Lösemitteln

Mit drei organischen Lösemitteln aufsteigender Polarität wurden die Extrakte gemäß der Versuchsvorschrift CHE-02 (05/2002) in unpolare, mittelpolare und polare Substanzen getrennt.

Jeweils 4 g des gemahlten Probenmaterials wurde in Cellulosehülsen eingewogen und in einer Soxhlet-Extraktionsapparatur für jeweils sechs Stunden mit Petrolether, Aceton und Methanol extrahiert. Die nach den einzelnen Extraktionsschritten verbliebenen Lösemittel wurden am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Extrakt im Exsikkator über Kieselgel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Extrakte wurden gewogen und anschließend der Extraktgehalt (in %) bezogen auf die atro Einwaage berechnet.

3.4.3.2. Extraktion mit Wasser bei Raumtemperatur (Kaltwasserextraktion)

Jeweils 2 g des nach den Extraktionen mit organischen Lösemitteln verbliebenen Probenmaterials wurde gemäß TAPPI Standard T 207 om-88 (1988) unter Zugabe von 300 ml Wasser 48 Stunden bei Raumtemperatur extrahiert und der Extrakt über Glasfiltertiegel der Porosität 2 abfiltriert. Das Wasser wurde in konstant gewogenen Kolben (250 ml) am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Gewicht der verbliebenen Extrakte gravimetrisch bestimmt. Anschließend wurden die

Kaltwasserextrakte gefriergetrocknet und standen damit für eine künftige Hydrolyse mit nachfolgender Zuckeranalyse zur Verfügung.

3.4.3.3. Extraktion mit Wasser unter Rückfluss (Heißwasserextraktion)

Das nach der Kaltwasserextraktion verbliebene Probenmaterial wurde nach TAPPI Standard T 207 om-88 (1988) unter Rückfluss in jeweils 100 ml Wasser drei Stunden gekocht. Danach wurde der Extrakt über Glasfritten der Porosität 2 abfiltriert und das Wasser am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Masse des Extrakts wurde anschließend gravimetrisch bestimmt. Auch die Heißwasserextrakte wurden gefriergetrocknet und damit für eine Hydrolyse mit anschließender Zuckeranalyse vorbereitet.

3.4.4. Zuckerzusammensetzung

Die nach der Kaltwasserextraktion extraktstofffreien Proben wurden getrocknet und nach der Methode von FENGEL und WEGENER (1979) mit Trifluoressigsäure hydrolysiert.

Danach wurden die Gehalte an Cellobiose, Rhamnose, Mannose, Arabinose, Galactose, Xylose und Glucose in einem automatischen Zuckeranalysator (LC 2000 der Firma Biotronik) mittels Ionenaustauschchromatographie ermittelt.

Mit der gleichen Methode wurde auch die Zuckerzusammensetzung des Kaltwasserextraktes der Lärche untersucht.

3.4.5. Ligningehalt

Der Ligningehalt des extraktstofffreien Probenmaterials wurde nach der Methode von RUNKEL und WILKE (1951) bestimmt.

3.4.6. Aschegehalt

Zur Bestimmung des Anteils organischer Bestandteile wurden gemäß der Versuchsvorschrift CHE-05 (03/2002) jeweils 1 bis 2 g gemahlene, nicht extrahiertes Probenmaterial in konstant gewogene Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner verschwelt, bis sich keine Rauchgase mehr bildeten. Anschließend

wurden die Rückstände bei 850 °C für eine halbe Stunde im Muffelofen verglüht und nach Abkühlen der Aschegehalt gravimetrisch bestimmt.

3.4.7. Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt

Mit einem Elementaranalysator (CHN-O-Rapid der Firma Heraeus) wurde der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des gemahlene, nicht extrahierten Probenmaterials nach Vorgabe der Versuchsvorschrift CHE-06 (05/2002) bestimmt. Vom nicht extrahierten Probenmaterial wurden jeweils etwa 3 mg in Zinnschiffchen eingewogen und im Elementaranalysator untersucht. Um gerätebedingte Schwankungen ausgleichen zu können bzw. den prozentualen Elementgehalt so exakt wie möglich zu bestimmen, wurde die Referenzsubstanz Acetanilid mit einem durchschnittlichen Kohlenstoffgehalt von 71,09 % und einem Wasserstoffgehalt von im Mittel 6,71 % verwendet.

3.4.8. pH-Werte des nicht extrahierten Probenmaterials

Die pH-Werte des nicht extrahierten Probenmaterials wurden in Anlehnung an die Methode von SANDERMANN und ROTHKAMM (1959) zur Bestimmung des sogenannten „Moisture-pH“ (MpH) ermittelt. Dabei wurden jeweils 2 g Probenmaterial in 20 ml destilliertem Wasser aufgeschwemmt und der pH-Wert nach zwei Stunden mit einem pH-Meter (Digitalanalyser Model 601 der Firma Orion) mit Glaselektrode gemessen.

3.5. Mikroskopische Untersuchungen

3.5.1. Lichtmikroskopie

Von brandbelasteten Kleinproben wurden Würfel von etwa 1 cm³ Größe, die alle vier Zonen umfassten, herausgesägt und 10 Minuten in einem Wasser-Glycerin-Gemisch im Verhältnis 10:1 durch Kochen erweicht. Anschließend wurden die Würfel in 70 %igem Ethanol eingelegt. Einige Tage später wurden am Schlittenmikrotom Schnitte von 35 µm Dicke angefertigt. Diese relativ große Schnittdicke wurde gewählt, weil die verkohlten Holzbereiche sehr brüchig und deshalb schwierig zu schneiden waren. Die Schnitte wurden am Photomakroskop M 400 (Firma Wild) im

Auflicht photographiert. Als Filmmaterial wurde der Kunstlichtdiafilm Kodak Ektachrome 64T (EPY 135-36) verwendet.

Darüber hinaus wurden mit einer Rasierklinge von den vier Zonen Proben von etwa 2,0 x 2,0 x 5,0 mm Größe zugeschnitten, in ansteigenden Konzentrationen von Ethanol entwässert und unter Vakuum mit LR-White Acrylharz infiltriert. Anschließend wurden die Probe in Gelatinekapseln überführt und dort in frischem LR White Resin innerhalb von 24 Stunden bei 55 bis 60 °C ausgehärtet. Danach wurden die Gelatinekapseln entfernt und an einem Ultramikrotom (MT6000-XL der Firma RMC, Inc. Microtomy & Cryobiology Products) mit Diamantmesser 0,5 und 1 µm dicke Schnitte angefertigt. Diese wurden mit Toluidinblau angefärbt und am Durchlichtmikroskop (Modell Axiophot der Firma Zeiss) im Durchlicht, im Fluoreszenzlicht und mit Phasenkontrast untersucht. Mit einer angeschlossenen digitalen Kamera (Modell AxioCam der Firma Zeiss) und dem Datenverarbeitungsprogramm AxioVision 3.0 (der Firma Zeiss) wurden Aufnahmen gemacht.

3.5.2. Rasterelektronenmikroskopie

Für die Rasterelektronenmikroskopie wurden von den Brandproben Würfel mit einer Kantenlänge von etwa 5 mm herauspräpariert und die Oberflächen am Schlittenmikrotom geglättet. Anschließend wurden die Proben am Sputtergerät (Typ PS-2 Coating Unit der Firma International Scientific Instruments) mit Gold-Palladium beschichtet und mit dem Rasterelektronenmikroskop Cambridge Stereoscan 360 (Firma Cambridge Instruments) mit angeschlossener digitaler Kamera untersucht bzw. photographiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Physikalische Untersuchungen zum Abbrandgeschehen

Zunächst werden die physikalischen Untersuchungen dargestellt und diskutiert, da hierauf letztendlich alle chemischen und strukturellen Veränderungen des Holzes unter Brandbelastung basieren. Folglich dienen diese Daten vor allem als Bezugspunkt für die darauffolgenden Ergebnisse. Darüber hinaus wird aber auch untersucht, ob bzw. inwieweit die Isolation der Holzkohle für das unterschiedliche Abbrandverhalten der einzelnen Hölzer verantwortlich ist.

4.1.1. Die Abbrandgeschwindigkeit der untersuchten Hölzer unter Brandatmosphäre

Die Brandatmosphäre (Abb. 1, S. 9) wird während eines Brandversuchs durch die Temperatur, den Druck sowie den Gehalt an Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid bestimmt. Stickstoff und Edelgase beeinflussen das Abbrandgeschehen nicht, da sie inert sind.

Bei allen Brandversuchen wurde versucht, den statischen Druck, bei dem es sich um den Differenzdruck zwischen Brandraum und Außenraum handelt, bei Null zu halten. Insofern weichen die Brandversuche von den Vorgaben der DIN 4102 Teil 2 (09/1977) ab, wonach bei der Prüfung von raumabschließenden Bauteilen der statische Überdruck im Prüfstand nach den ersten 5 Minuten der Prüfung im Bereich von 10 ± 2 Pascal liegen muss. Aus vier Gründen wurde diesbezüglich nicht den Normvorgaben entsprochen:

1. Bei einem Überdruck im Brandraum wäre Rauch in die unmittelbare Umgebung der Entnahmestelle der Brandgase gedrückt worden, wodurch die Gefahr bestanden hätte, dass diese Substanzen in die äußerst empfindlichen Adsorptionsröhrchen gelangt wären und damit die Analysenergebnisse verfälscht hätten.
2. Bei einem Unterdruck hingegen wären die entstehenden Brandgase möglicherweise verstärkt Richtung Brandraum und damit zu geringeren Anteilen in die Adsorptionsröhrchen geströmt.

3. Die Gasanalysatoren wurden bei Atmosphärendruck kalibriert und ein Überdruck an der Gasentnahmesonde hätte die Messgenauigkeit möglicherweise verringert.
4. Der Druck wurde über die Abluftklappe reguliert. Bei offener Klappe konnte die ETK präziser gesteuert werden, was zu sehr gut reproduzierbaren Versuchsbedingungen führte. Auch MÜLLER und RUDOLPHI (1982) verweisen darauf, dass ein Überdruck im Brandraum zu instabilen und nichtreproduzierbaren Beflammungsverhältnissen führt (Kapitel 2.1.3.1.1., S. 10).

In Abb. 12 sind typische Verläufe vom Druckverlauf und der Gaszusammensetzung während eines Brandversuchs im Kleinprüfstand bei einer Temperaturbeanspruchung nach der ETK dargestellt. Zu Beginn eines jeden Brandversuchs herrschte ein nicht zu vermeidender Unterdruck im Brandraum vor. Dieser ist auf die anfängliche Temperaturdifferenz zwischen dem Ofeninnenraum und dem vergleichsweise kühleren Kaminbereich zurückzuführen: Die Luft strömt vom Warmen zum Kalten und erzeugt somit einen Sog, der als negativer Druck gemessen wird. Da die Brandgase jedoch frühestens nach der 20. Minute entnommen wurden, beeinflussten diese Druckdifferenzen nicht deren Strömungsrichtung.

Wie aus Abb. 12 ferner hervorgeht, spiegeln sich Druckänderungen in Schwankungen des Sauerstoff- und Kohlendioxidgehaltes wider. Bei allen Brandversuchen konnte nach etwa 10 bis 15 Minuten der Druck im Brandraum bei 0 Pascal gehalten werden und es stellte sich eine weitgehend konstant bleibende Gaszusammensetzung ein. Dabei stabilisierte sich die Sauerstoffkonzentration stets bei etwa 2 bis 4 %, während sich die Kohlendioxidkonzentration bei etwa 13 bis 14 % einpendelte und der Kohlenmonoxidgehalt in der Regel knapp über 0 % lag, was ein Zeichen für die nahezu vollständige Verbrennung im Brandraum ist. Das CO_2/CO -Verhältnis lag damit deutlich über 10, was nach PACKHAM (1990) einem voll entwickelten Brand entspricht.

Die Gaskonzentrationen haben bei Versuchen am Kleinprüfstand unter „ETK-Bedingungen“ offensichtlich keinen Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit, denn trotz starker Schwankungen der Gaszusammensetzung in den ersten 10 bis 15 Minuten eines jeden Brandversuchs verlief der Abbrand während der gesamten Versuchsdauer weitestgehend linear. Auch LACHE (1992) konnte bei Sauerstoffanteilen zwischen 0 und 4 % und dabei vorherrschenden CO_2/CO -

Verhältnissen größer 23 keinen Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit feststellen. Nach WHITE und NORDHEIM (1992) ist die Abbrandgeschwindigkeit sogar bei Ofensauerstoffgehalten zwischen 3 und 13 % gleich.

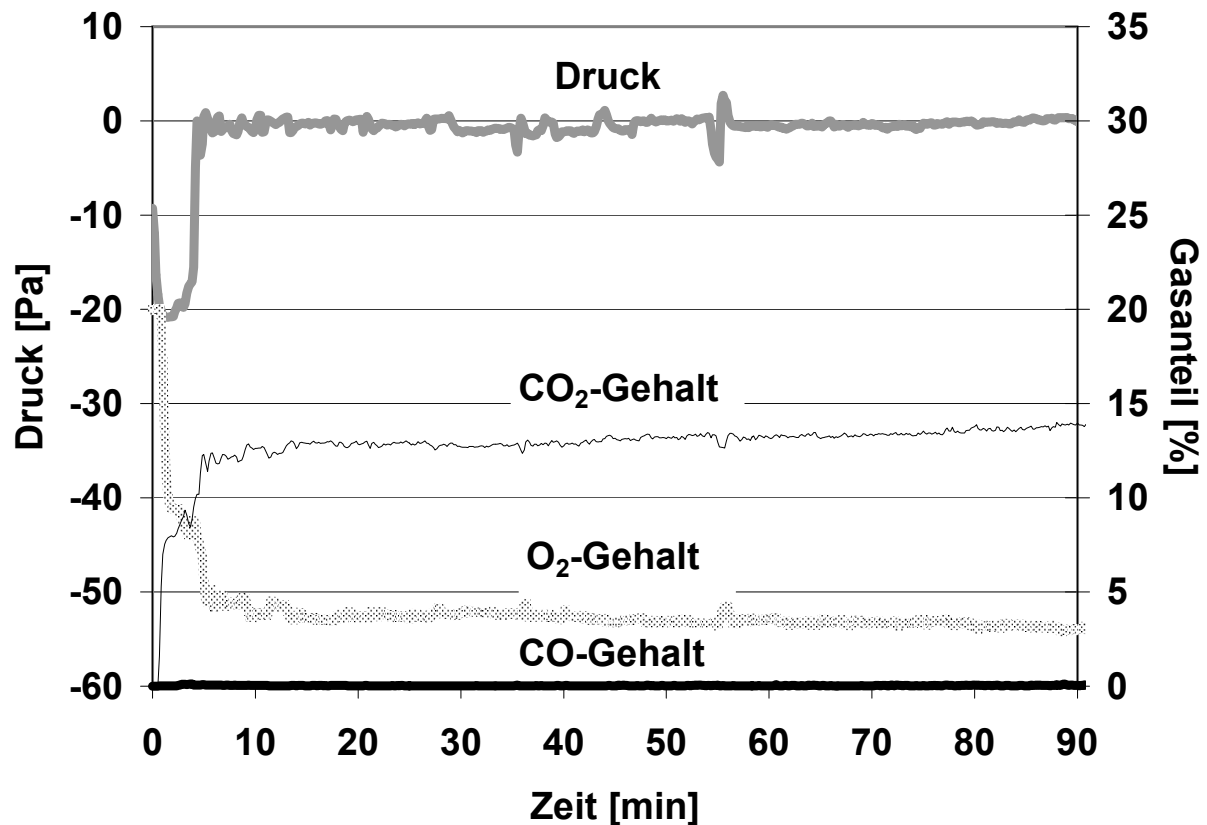


Abb. 12: Typische Verläufe von Druck (Differenzdruck zwischen Brandraum und Außenraum) und Gaszusammensetzung während eines Brandversuchs im Kleinprüfstand bei einer Temperaturbeanspruchung nach der ETK.

Merkliche Unterschiede in der Abbrandgeschwindigkeit aufgrund von Holzfeuchtedifferenzen der untersuchten Kleinproben können ausgeschlossen werden, da die Holzfeuchte aller Holzproben maximal um 1,2 % vom angestrebten Wert von 9,2 % abwich. LACHE (1992) konnte bei gleichen Versuchsbedingungen zeigen, dass die Abbrandgeschwindigkeit bei einer Holzfeuchteänderung von 8 % auf 20 % nur um etwa 10 % zurückgeht.

Des Weiteren wurde die Jahrringbreite der Kleinproben bestimmt und innerhalb der einzelnen Holzarten der jeweiligen Abbrandgeschwindigkeit gegenübergestellt. Es konnten keine Abhängigkeiten zwischen diesen beiden Größen festgestellt werden.

Bei allen Brandversuchen konnte der Temperaturverlauf der ETK sehr genau eingehalten werden. Dies ist beispielhaft in Abb. 13 dargestellt: Bei den oberen Kurven handelt es sich zum einen um die ETK bzw. den „SOLL-Wert“ der Ofentemperatur und zum anderen um die tatsächliche Temperatur im Kleinprüfstand, die über die Ölzufuhr des Brenners und die Abluftklappe gesteuert wird.

Bei jedem Brandversuch nahm der Abbrand der untersuchten Holzarten während der gesamten Versuchsdauer linear zu – folglich war die Abbrandgeschwindigkeit konstant. Dies stimmt mit den Beobachtungen zahlreicher Autoren wie z.B. SCHAFFER (1967), RÖLL (1984), LACHE (1992), HUNTIEROVÁ (1995) und FORNATHER et al. (2000a) überein. In Abb. 13 ist der lineare Abbrand unter „ETK-Bedingungen“ der Übersichtlichkeit wegen nur für ein Nadelholz (Kiefer), ein ringporiges Laubholz (Eiche) und ein zerstreutporiges Laubholz (Ahorn) dargestellt. Die beiden oberen Kurven stellen den angestrebten (ETK bzw. SOLL-Wert der Ofentemperatur) und den tatsächlichen Temperaturanstieg (IST-Wert der Ofentemperatur) über die Zeit dar.

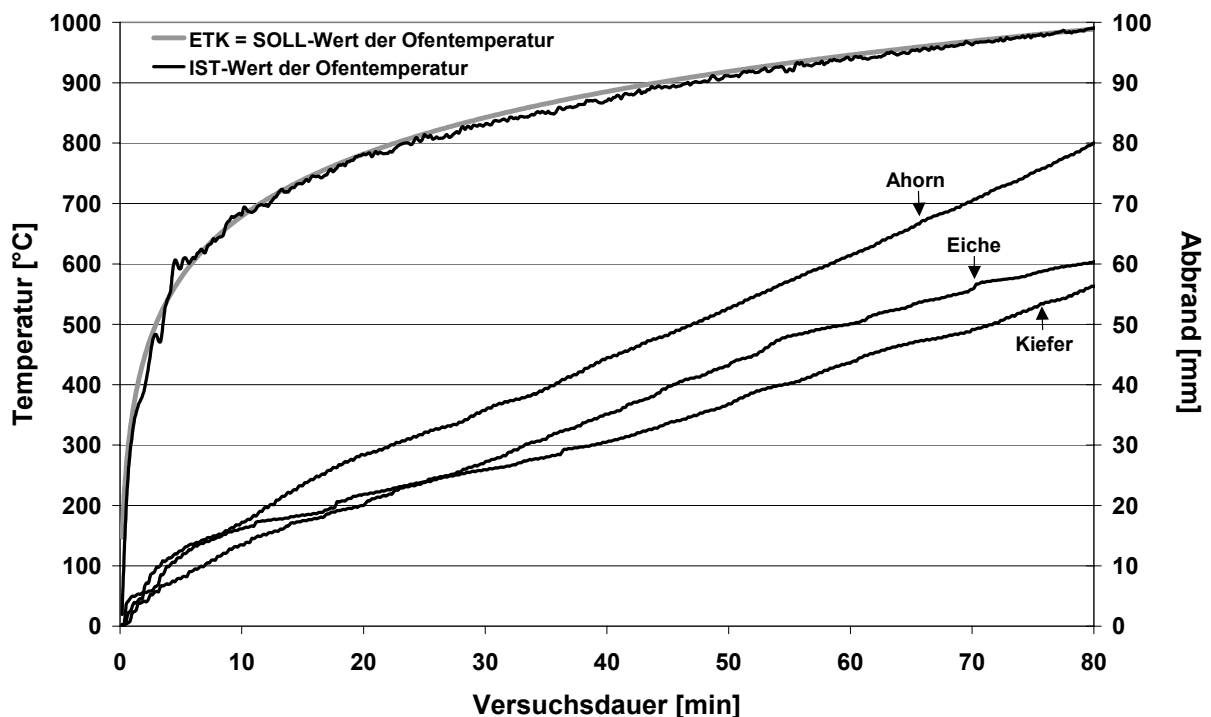


Abb. 13: Abbrand von Ahorn, Eiche und Kiefer über die Zeit sowie tatsächlicher Temperaturanstieg im Brandraum im Vergleich zur ETK.

Dabei wird das Hauptproblem der kontinuierlichen Messung des Abbrandes ersichtlich: Die Wolframnadel brennt sich in den ersten Minuten je nach Rohdichte des Holzes bis zu etwa 1,5 cm hinter die eigentliche Abbrandgrenze ein und täuscht dadurch eine hohe Abbrandgeschwindigkeit zu Beginn des Brandversuchs vor. Das Einbrennen konnte mit Hilfe eines Versuchs, bei dem eine Holzprobe nur etwa 3 Minuten nach der ETK brandbelastet und gleich darauf abgelöscht wurde, nachgewiesen werden: Die Wolframnadel hatte sich tatsächlich etwa 7 mm tief eingebrannt, während die eigentliche Abbrandgrenze nur etwa 2 mm tief lag. Darüber hinaus wurde versuchsweise die Spitze einer Wolframnadel mit einem Bunsenbrenner erhitzt und dann von Hand auf eine Holzprobe gedrückt – auch dabei brannte sich die Nadel in das Holz ein. Trotzdem erbringt die Abbrandmessung mit der Messsonde brauchbare Ergebnisse, da unterschiedlich lange dauernde Brandversuche mit ein und der selben Holzart zeigten, dass die anfängliche, rohichteabhängige Einbrenntiefe weitestgehend gleich bleibt. Ab dem Zeitpunkt zu dem der Abbrand linear verläuft, entspricht die Steigung der Abbrandgeraden weitestgehend der tatsächlichen Abbrandgeschwindigkeit. So wurde bei der Auswertung der kontinuierlichen Abbrandmessung mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogramms Excel eine Regressionsgerade mit maximal hohem Bestimmtheitsmaß durch die Abbrandwerte gelegt und die Geradensteigung als Abbrandgeschwindigkeit festgelegt. Aufgrund des zu Anfang schnellen Einbrennens der Messsonde lag der Schnittpunkt dieser Regressionsgeraden mit der y-Achse stets oberhalb des Ursprungs.

Um das Problem des Einbrennens in Zukunft zu lösen, könnte anstelle der Wolframnadel möglicherweise ein relativ poröses und damit schlecht wärmeleitendes etwa 2 bis 3 mm breites, an der Spitze abgeflachtes Keramikstäbchen als Messsonde für Abhilfe sorgen. Bei einem orientierenden Brandversuch wurde ein 8,5 mm dicker Keramikstab angespitzt und anstelle der Wolframnadel als Messfühler verwendet. Tatsächlich brannte dieser Keramikstab fast nicht in das Holz ein und wanderte mit der Abbrandgrenze mit, wurde dann jedoch aufgrund der zunehmenden Breite etwas aufgehalten. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde dieses Messverfahren jedoch nicht weiter optimiert, da hierzu zusätzliche Tests erforderlich gewesen wären und die Abbrandmessungen dann nicht mit den früheren Messwerten vergleichbar gewesen wären.

Grundsätzlich brennen die Messsonden mit zunehmender Rohdichte der Hölzer geringer ein. Aus diesem Grund variierte LACHE (1992) den Arbeitsdruck der pneumatischen Druckzylinder und damit den Druck der Wolframnadel auf die Holzoberfläche in Abhängigkeit von der Rohdichte der untersuchten Hölzer. Allerdings konnte er ein Einbrennen der Wolframnadel dadurch lediglich vermindern. Bei den vorliegenden Untersuchungen erwies sich ein für alle Holzarten gleichbleibender Arbeitsdruck von 1 bar als am zweckmäßigsten, da bei geringeren Druckeinstellungen die Gefahr bestand, dass der Messfühler nicht mit der Abbrandgrenze voranschritt. Eine holzartenspezifische Einstellung ist auch deshalb schwierig, weil die Rohdichte innerhalb einer Holzprobe (z.B. im Bereich der Jahrringgrenze) schwankt.

Neben der kontinuierlichen Messung des Abbrandes wurde die Abbrandgeschwindigkeit von allen Holzarten auch noch über deren Restbreite ermittelt (Kapitel 3.2.5.1.4., S. 47).

In der Tab. 3 ist von allen untersuchten Holzarten die Schwankungsbreite der Abbrandgeschwindigkeiten wiedergegeben, die sich aus den kontinuierlichen Messungen des Abbrandes sowie aus den Mittelwerten der einmaligen Messungen nach Versuche ergaben. Neben den Abbrandgeschwindigkeiten ist die Anzahl der Kleinproben genannt, von denen die entsprechenden Messwerte bestimmt wurden. Zusätzlich sind die Darrrohdichtebereiche der untersuchten Kleinproben gegenüber der mittleren Darrrohdichte (aus GROSSER, 1998) angegeben. Die Holzproben von Kiefer und Ahorn stammten jeweils von ein und dem selben Baum und lagen zudem innerhalb des Stammes nahe beieinander. Anzumerken ist ferner, dass die Kiefer ungewöhnlich enge Jahrringe hatte. So lag die durchschnittliche Jahrringbreite des Splintholzes bei 0,8 mm und die des Kernholzes bei 1,4 mm.

Die ermittelten Abbrandgeschwindigkeiten sind bei beiden Messverfahren vergleichbar. Insgesamt lagen von der Abbrandmessung nach Versuche mehr Werte vor als von der kontinuierlichen Messung, für die nur zwei Wegaufnehmer zur Verfügung standen, die zudem gelegentlich unbrauchbare Messungen (z.B. wegen gebrochener oder verbogener Wolframnadeln) lieferten. Die kontinuierliche Messung belegt jedoch, dass die Abbrandgeschwindigkeit der untersuchten Holzarten bei Versuchszeiträumen von bis zu ca. 90 Minuten bei einer Brandbeanspruchung nach der ETK weitestgehend konstant ist.

Tab. 3: Darrrohdichten und Abbrandgeschwindigkeiten der untersuchten Holzarten. Die Literaturwerte der mittleren Darrrohdichte stammen aus GROSSER (1998).

Holzart	Darrrohdichte		Abbrandgeschwindigkeit			
	Literaturwerte [g/cm ³]	Ermittelte Werte [g/cm ³]	Kontinuierliche Messung [mm/min]	Anzahl Kleinproben	Messung nach dem Versuch [mm/min]	Anzahl Kleinproben
Fichte	0,43	0,40-0,51	0,72-0,79	3	0,67-0,80	6
Kiefer (Kern)	0,49 ¹	0,39-0,54	0,60-0,63	2	0,68-0,73	3
Kiefer (Splint)		0,46	0,89	1	0,80-0,92	2
Lärche	0,55	0,59	0,74	1	0,70-0,76	3
Buche	0,68	0,65-0,76	0,78-0,89	4	0,76-0,91	5
Ahorn	0,59/0,62 ²	0,57-0,63	0,90-1,00	3	0,89-1,00	5
Eiche	0,65	0,65-0,72	0,66-0,77	3	0,68-0,73	5

¹ Bei der Angabe der mittleren Darrrohdichte wurde in GROSSER (1998) nicht nach Splint- und Kernholz unterschieden.

² Es stand nicht fest, ob es sich um Berg- oder Spitzahorn handelte, weshalb von beiden die mittlere Darrrohdichte angegeben wurde (erster Wert: Bergahorn, zweiter Wert: Spitzahorn).

Wie aus Abb. 14 hervorgeht, bestehen zwischen den Werten der Darrrohdichte und den Abbrandgeschwindigkeiten keine Abhängigkeiten. Auch innerhalb der einzelnen Holzarten konnten diesbezüglich keine Korrelationen festgestellt werden – auch nicht bei der Eiche, bei der LACHE (1992) eine Abhängigkeit der Abbrandgeschwindigkeit von Rohdichteunterschieden feststellte. Allerdings gab es innerhalb der Rohdichtewerte und Abbrandgeschwindigkeiten der Eiche bei der vorliegenden Untersuchung nur geringe Unterschiede, so dass eine mögliche Korrelation durch andere Faktoren überlagert worden sein könnte.

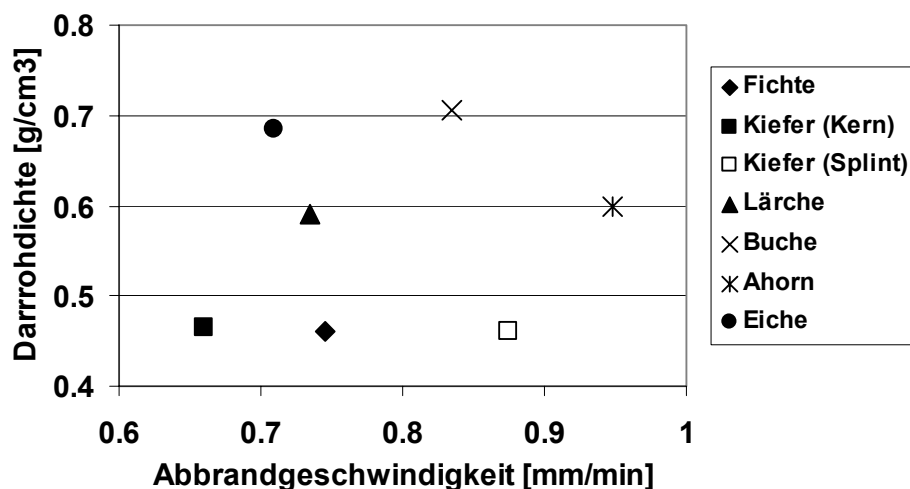


Abb. 14: Darstellung der Abbrandgeschwindigkeit [mm/min] über die Darrrohdichte [g/cm³] der untersuchten Holzarten.

Vergleicht man die Abbrandgeschwindigkeiten der Tab. 3 mit denen aus der Literatur Tab. 1 (S. 6), so fällt auf, dass im Rahmen dieser Arbeit fast immer höhere Werte gemessen wurden. Da vom Probenmaterial von BAUER, TOPF und HOCH noch eine Ahornprobe vorhanden war, wurde diese im Kleinprüfstand 30 Minuten entsprechend der ETK beflammt. Das Ahornholz brannte (je nach Messstelle) mit einer Geschwindigkeit von 0,71 bis 0,85 mm/min ab, der Abbrand wurde dabei über die Restlänge bestimmt. Demgegenüber stellten die genannten Autoren eine Abbrandgeschwindigkeit von 0,60 bis 0,61 mm/min fest. Auch wenn BAUER (1995), TOPF und HOCH (1995) sowie EHRENSPIEL und HOCH (1998) den Abbrand möglicherweise an anderen Stellen gemessen haben könnten, unterscheiden sich die festgestellten Abbrandgeschwindigkeiten deutlich. Der Grund dafür konnte nicht geklärt werden.

Aus Tab. 3 ist ersichtlich, dass unter den Nadelhölzern Kiefern Kernholz am langsamsten und Kiefern Splintholz am schnellsten brannte, obwohl das Holz vom gleichen Baum und aus der selben Baumhöhe stammte. Somit werden diese Proben im folgenden häufig direkt miteinander verglichen. Bei den Untersuchungen von LACHE (1992) lag die Abbrandgeschwindigkeit des Kiefern Splintholzes bei gleicher Rohdichte um etwa 17 % über der des Kernholzes (Tab. 1, S. 6).

Die Abbrandwerte der Lärche basieren lediglich auf zwei Brandversuchen, weshalb diese Holzart im folgenden hauptsächlich zur Bestätigung und Ergänzung der anderen Resultate herangezogen wurde.

Das Eichenholz brannte wesentlich langsamer ab als die beiden anderen Laubhölzer. Im Gegensatz dazu brannte der Ahorn überraschenderweise am schnellsten. Dies war aufgrund der Literaturangaben aus Tab. 1 (S. 6) und den Einteilungen in der DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997) (Tab. 2, S. 7) nicht zu erwarten. An diesem Beispiel zeigt sich, dass die Vorgabe der DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997), wonach bei Laubhölzern (mit Ausnahme der Buche) eine geringere Abbrandgeschwindigkeit zugrunde gelegt wird als bei Nadelhölzern, kritisch zu bewerten ist.

4.1.2. Der Temperaturverlauf im brandbeanspruchten Probenquerschnitt

In Abb. 15 ist beispielhaft der Temperaturverlauf beim Abbrand von Eichenholz dargestellt. Die 15 Kurven entsprechen den Messwerten der Temperaturmessfühler die in 5 bis 75 mm Entfernung von der beflamnten Oberfläche im Probenquerschnitt angebracht waren (vgl. Kapitel 3.2.5.1.5., S. 49).

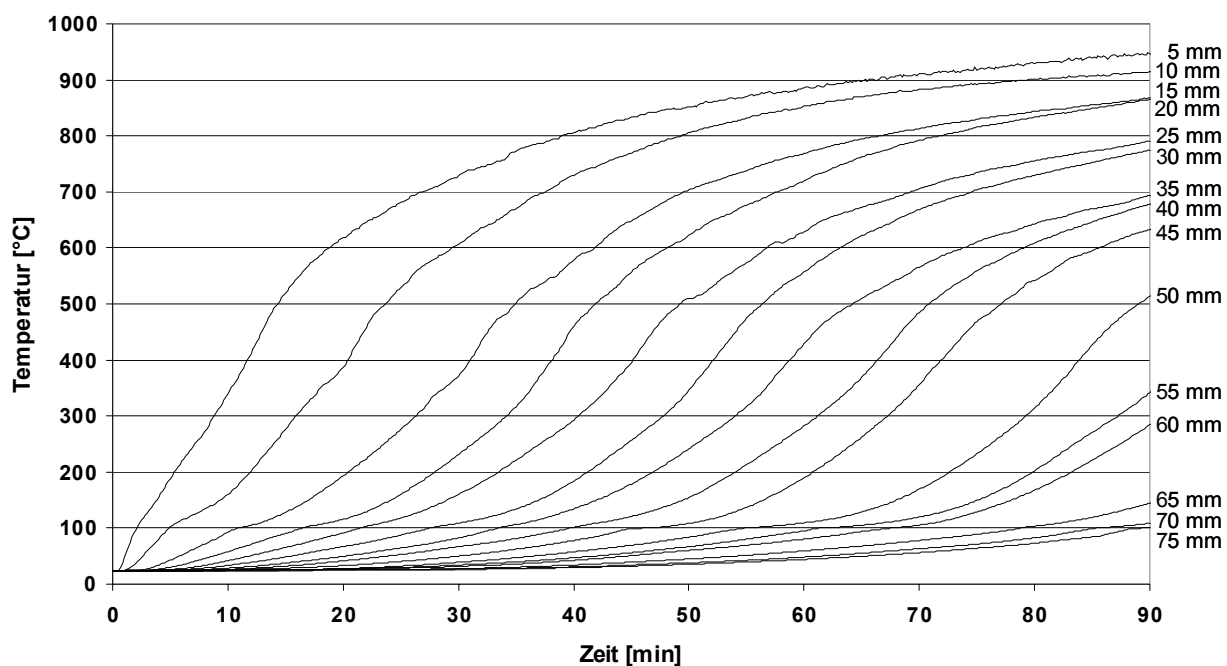


Abb. 15: Temperaturanstieg über die Zeit bei der Holzart Eiche an Messstellen in 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 und 75 mm Entfernung von der beflamnten Oberfläche während einer 90minütigen Brandbeanspruchung nach der ETK.

Die Temperaturverläufe sind letztendlich ein Spiegelbild aller physikalischen und chemischen Vorgänge, die an der Messspitze des Thermoelements ablaufen. Zwar sind die Temperaturverläufe holzartenspezifisch, doch folgen alle dem gleichen Schema:

Zunächst steigt die Temperatur auf etwa 100 °C an, wobei die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs von der Position der Messstelle im Holz abhängt.

Der Knick im Verlauf der Kurven bei ca. 102 °C entspricht der Verdampfung des adsorptiv gebundenen Wassers.

Danach steigt die Temperatur bis zu einem Wert von etwa 450 °C sehr steil an. Anschließend nimmt die Temperatur vergleichsweise langsam zu und nähert sich einem Wert von ca. 900 °C.

Bemerkenswert ist, dass die Temperatur im Bereich von knapp 200 bis oberhalb 400 °C an allen Messstellen trotz unterschiedlicher Entfernung zur beflamten Oberfläche nahezu linear zunimmt. Daraus ist zu schließen, dass in diesem Temperaturbereich exotherme, chemische Abbauprozesse der Zellwand das Abbrandgeschehen bestimmen. Dafür sprechen auch Differential-Thermoanalysen von Fichten- und Buchenholzmehl, bei denen SANDERMANN und AUGUSTIN (1963b) vier aufeinanderfolgende exotherme Vorgänge feststellten, die bei etwa 208 °C beginnen und oberhalb 400 °C enden. KOŠIK et al. (1968b) bestätigten aufgrund ihrer Differential-Thermo-Analysen des Buchenholzes die Richtigkeit dieser Ergebnisse. Auch die Tatsache, dass die Abbrandgrenze optisch als markanter Übergang von der Holzkohle zum Holz erkennbar ist und die mechanische Stabilität in diesem Bereich schlagartig nachlässt, deutet darauf hin, dass hier die heftigsten chemischen Reaktionen ablaufen.

Prinzipiell ist es möglich, aus dem Abstand zweier Thermoelemente und dem zeitlichen Voranschreiten einer bestimmten Bezugstemperatur in Richtung des unverbrannten Holzes die Abbrandgeschwindigkeit zu ermitteln. Dabei muss jedoch die Bezugstemperatur im Bereich des linearen Temperaturanstieges (also etwa zwischen 200 bis 400 °C) liegen. Auf diese Weise bestimmte beispielsweise SCHAFFER (1967) die Abbrandgeschwindigkeit.

Wie aus den Abb. 16a-d hervorgeht, ist der Grad der Temperaturzunahme holzartenabhängig. Teilweise vorkommende Überschneidungen einzelner Kurven bzw. deutliche Abweichungen vom gewöhnlichen Kurvenverlauf sind darauf zurückzuführen, dass die Thermoelemente auf mehrere Nuten verteilt waren (vgl. Kapitel 3.2.5.1.5, S. 49) und die Abbrandgrenze nicht über die ganze Kleinprobe hinweg exakt parallel verlief. Zudem wurden manche Thermoelemente aufgrund von entstandenen Rissen stärker erhitzt. In der Steilheit des linearen Temperaturanstiegs im Bereich von ca. 200 bis 400 °C kommt dabei das Ausmaß und die Geschwindigkeit der exothermen Abbauprozesse zum Ausdruck, was sich letztendlich in der Abbrandgeschwindigkeit widerspiegelt. Dementsprechend sind sowohl die Abbrandgeschwindigkeiten als auch die Verläufe der Temperaturkurven beim Kiefernkernelholz (Abb. 16a) und Eichenholz (Abb. 16c) fast identisch. Auch die Kurvenverläufe von Kiefernspiltholz (Abb. 16b) und Buchenholz (Abb. 16d) unterscheiden sich ebenso wie deren Abbrandgeschwindigkeiten nur geringfügig.

Vergleicht man die Abb. 16a und b miteinander, so wird deutlich, dass die chemischen Reaktionen im Kernholz der Kiefer langsamer bzw. verzögerter ablaufen als im Splintholz. Nach LACHE (1992) ist dies vor allem auf die Einlagerung von Kernstoffen (z.B. Terpene) zurückzuführen, die den Abbrand angeblich wesentlich verzögern. Daneben könne aber auch die geringere Permeabilität des Kernholzes für dessen niedrigere Abbrandgeschwindigkeit mitverantwortlich sein. Der Frage, in wie weit die Permeabilität und die Nadelholzextraktstoffe den Abbrand beeinflussen, wird vor allem in den Kapiteln 4.2. (S. 80) bzw. 4.4.2.5.5. (S. 135) nachgegangen.

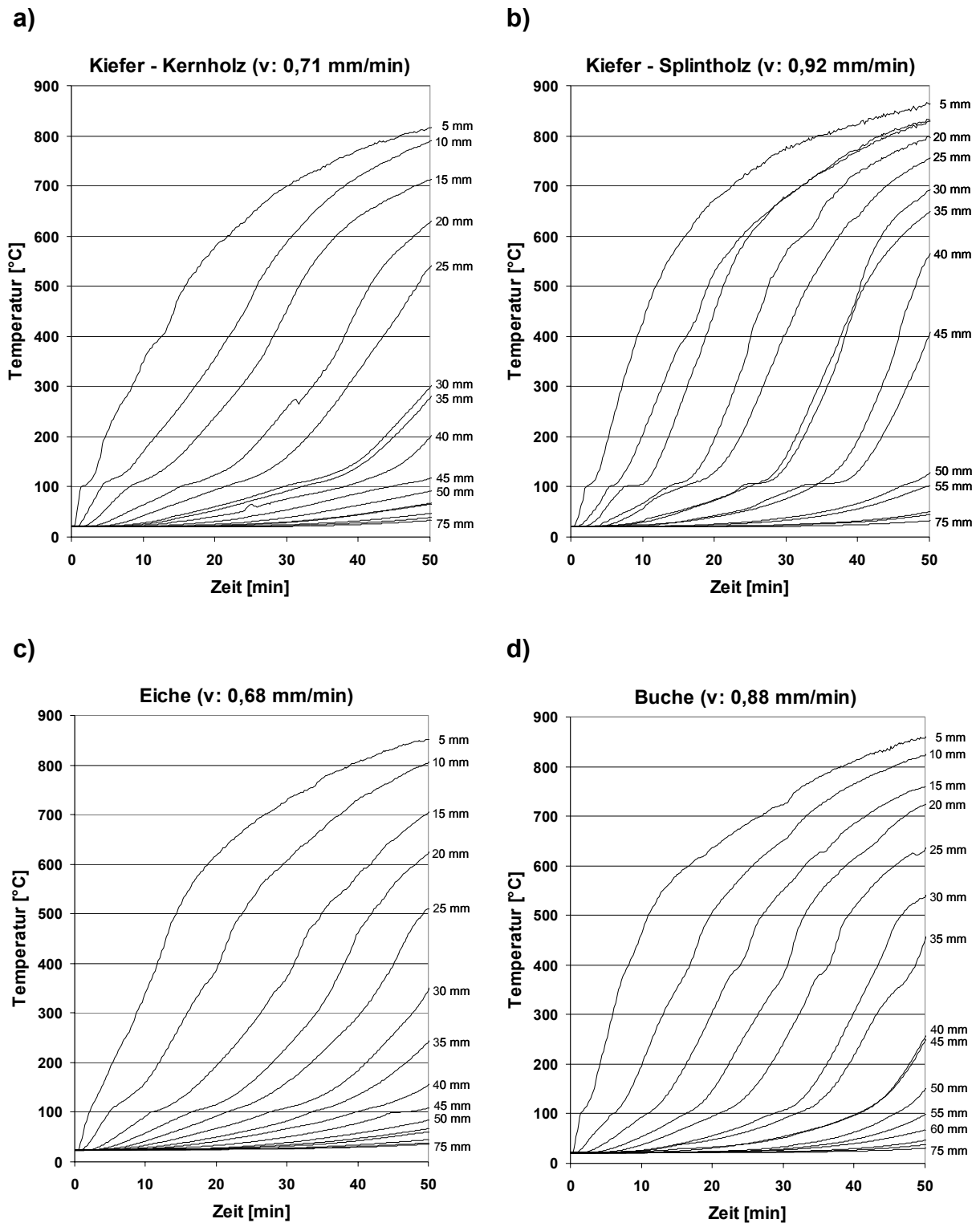


Abb. 16: Vergleich der Temperaturverläufe beim Abbrand von Kiefernkernholz, Kiefernspiltholz, Eichenholz und Buchenholz. Die Temperaturmessfühler waren in 5 mm-Abständen in 5 bis 75 mm Entfernung von der beflamten Oberfläche im Probenquerschnitt angebracht. Je steiler der nahezu lineare Temperaturanstieg im Bereich von etwa 200 bis 400 °C ist, desto größer ist auch die Abbrandgeschwindigkeit (v).

4.1.3. Die Isolation der Holzkohle

Die Holzkohle verringert aufgrund ihrer hohen Isolation den Abbrand. Mit Hilfe des Temperaturprofils in Abb. 17 sollte unter anderem geklärt werden, ob die Holzkohle der untersuchten Holzarten unterschiedlich stark isoliert und damit eine Ursache für die ungleichen Abbrandgeschwindigkeiten ist. Der Blick auf die Temperaturprofile entspricht der Seitenansicht der Kleinproben unter Brandbelastung. Der Nullpunkt kennzeichnet die Abbrandgrenze, links davon nimmt die Temperatur immer stärker zu, der Temperaturwert bei -30 stammt vom Thermoelement, das 5 mm von der brandbelasteten Oberfläche entfernt ist.

Da die Abbrandgrenze keine genau parallel zur brandbelasteten Oberfläche verlaufende Ebene ist, sondern etwas unregelmäßig verläuft und die Thermoelemente in der Kleinprobe verteilt liegen, konnte die Temperatur an der Abbrandgrenze nicht ganz exakt bestimmt werden. Hinzu kommt, dass die Abbrandgrenze ca. 2 mm breit ist und wie aus Abb. 17 hervorgeht, herrscht in diesem Bereich ein Temperaturspektrum von ca. 50 bis 100 °C vor. Auch LACHE (1992) verweist auf die große Streuung der Temperaturmesswerte im Bereich der Abbrandgrenze, für die er bei den Holzarten Fichte, Buche und Eiche Temperaturmesswerte von rund $260\text{ °C} \pm \text{ca. } 50\text{ °C}$ ermittelte. Für Splint- und Kernholz der Kiefer nennt er Temperaturwerte von $217\text{ °C} \pm 49\text{ °C}$. Als Ursache für diese starken Schwankungen vermutet er zufällige Fehler, wie sie beispielsweise bei der Positionierung der Thermoelemente im Holz entstehen können. Wie aus Abb. 17 zu entnehmen ist, würde bei einem Versatz einer Temperaturmessstelle um einen Millimeter bereits ein Temperaturmessfehler von knapp 50 °C resultieren. Allein die Tatsache, dass die Bohrlöcher der Thermoelemente bereits einen Durchmesser von 2 mm hatten und gelegentlich beim Bohren im Bereich der Jahrringgrenze geringfügig verliefen, macht verständlich, dass die Temperatur an der Abbrandgrenze, wo der steilste Temperaturgradient vorherrscht, nicht exakt angegeben werden kann.

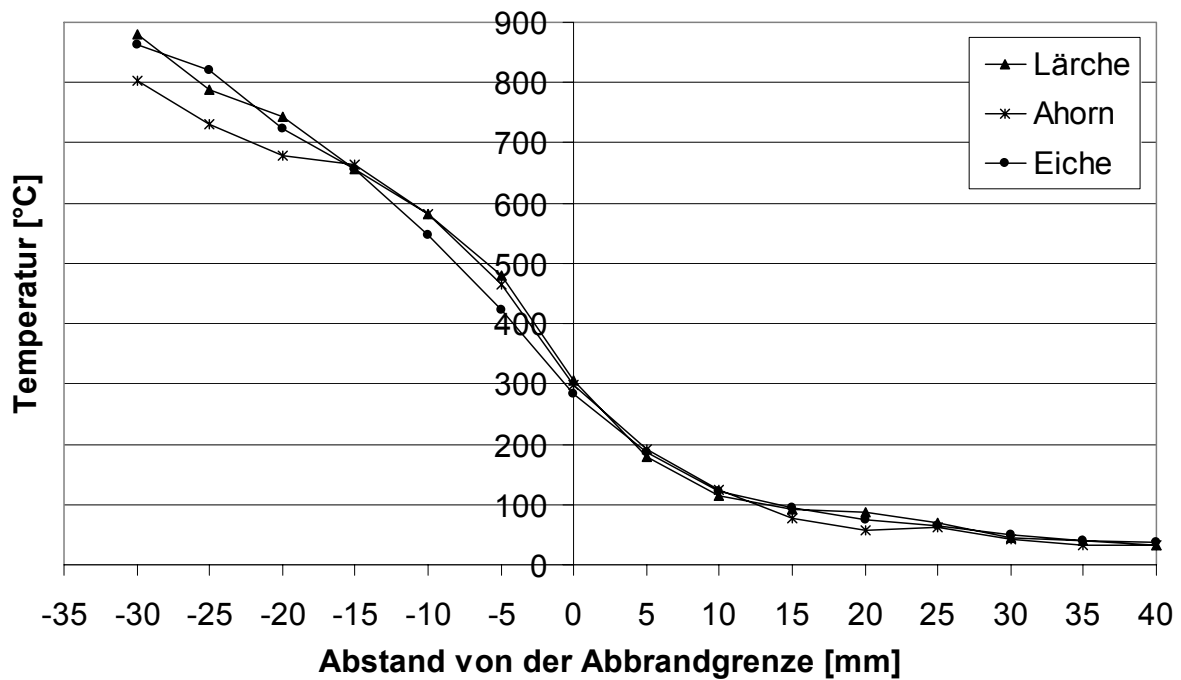


Abb. 17: Temperaturprofile in Holzkohle und Holz bei Lärche, Ahorn und Eiche.

Um die Übersichtlichkeit zu wahren, sind in Abb. 17 nur die Temperaturprofile von einem Nadelholz (Lärche), einem zerstreutporigen Laubholz (Ahorn) und einem ringporigen Laubholz (Eiche) dargestellt. Beim Brandversuch mit Lärche und Eiche lag die Brandraumtemperatur bei 921 bzw. 939 °C, beim Ahornbrandversuch bei 875 °C. Diese Unterschiede sind darauf zurückzuführen, dass die ansteigende Ofentemperatur zum dargestellten Zeitpunkt umso geringer war, je schneller die Abbrandgrenze die in Abb. 17 als Nullpunkt bezeichnete Messstelle erreichte. Die geringere Temperatur in der Ahornprobe im Bereich von –30 bis –20 mm ist möglicherweise auf ein geringfügiges Verrutschen der Thermoelemente innerhalb der brüchigen Holzkohle in Richtung Abbrandgrenze zurückzuführen. Die Temperaturprofile der Kleinproben unter Brandbelastung und damit auch die Isolation der Holzkohle sind bei allen untersuchten Holzarten ähnlich. Der Temperaturverlauf im Probenquerschnitt von Lärche und Ahorn ist im Bereich von –15 bis 40 mm nahezu deckungsgleich, während sich die Abbrandgeschwindigkeiten dieser beiden Holzarten deutlich unterscheiden. Damit ist gezeigt, dass die ungleichen Abbrandgeschwindigkeiten der untersuchten Hölzer nicht auf eine holzartenspezifische Isolationsleistung zurückzuführen sind. Um dies weiter zu verdeutlichen, sind in Abb. 18 die Temperaturprofile von allen sechs Holzarten bei

einem veränderten bzw. geringeren Abstand der Abbrandgrenze zur brandbelasteten Oberfläche abgebildet. Die Ofentemperaturen lagen zu den dargestellten Zeitpunkten zwischen 772 und 828 °C. Auch anhand dieser Abbildung wird deutlich, dass sich die Temperaturprofile bei allen untersuchten Holzarten kaum unterscheiden und folglich die Wärmeleitfähigkeit der Holzkohle, aber auch des thermisch gering belasteten Holzes nicht als Ursache für unterschiedliche Abbrandgeschwindigkeiten in Betracht kommen. Offensichtlich werden die geringen Unterschiede hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität der untersuchten Holzarten durch die extremen Temperaturen des Brandraumes überlagert. Gleichzeitig wird aber auch die beträchtliche Isolationsleistung der Holzkohle deutlich: Bei den Temperaturprofilen in Abb. 18 war die Abbrandgrenze 20 mm von der beflaminten Oberfläche entfernt. Folglich herrschte in diesem verkohlten Bereich ein Temperaturgradient von ca. 500 bis 600 °C vor.

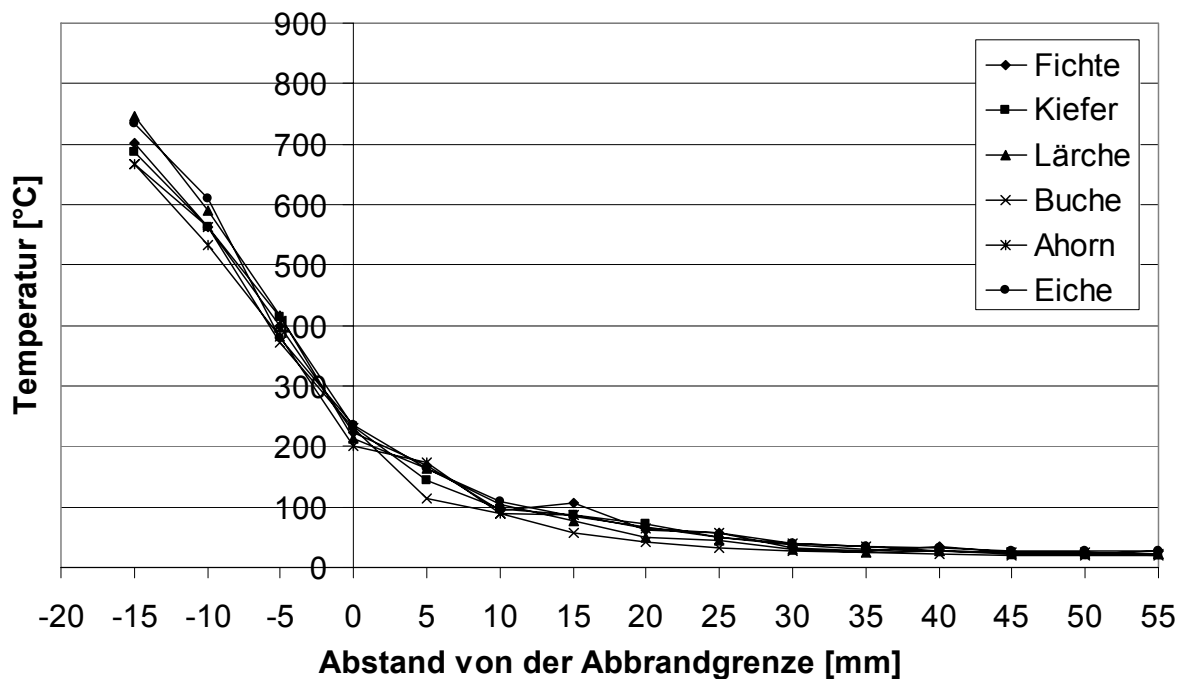


Abb. 18: Temperaturprofile in Holzkohle und Holz bei Fichte, Kiefer (Kernholz), Lärche, Buche, Ahorn und Eiche.

Bemerkenswert ist auch die Isolationsleistung des Holzes: Bereits etwa 30 mm hinter der Abbrandgrenze beträgt die Temperatur in der Kleinprobe nur noch zwischen 20 und 50 °C und das selbst nach einer 40- bis 60minütigen Brandbelastung wie in Abb. 17 dargestellt.

Vergleicht man die Abb. 17 und Abb. 18 könnte man schließen, dass die Temperatur an der Abbrandgrenze bei einer Entfernung von 35 mm zur Probenoberfläche (Abb. 17) höher ist als bei einem Abstand von 20 mm (Abb. 18). Dies ist jedoch darauf zurückzuführen, dass bei der Erstellung dieser Abbildungen das Temperaturprofil jeweils einer Holzart zugrunde gelegt wurde und anschließend von den übrigen Hölzern Temperaturverläufe mit ähnlichen Temperaturwerten an der Abbrandgrenze ausgewählt wurden.

In Abb. 19 und Abb. 20 sind die Temperaturprofile im Querschnitt einer Buchen- bzw. Eichenkleinprobe im Abstand von 10 Minuten dargestellt. Alle Temperaturprofile könnten durch Verschieben entlang der x-Achse relativ genau zur Deckung gebracht werden. Dies zeigt, dass trotz zunehmender Ofentemperatur die Temperaturentwicklung im Probenquerschnitt gleichmäßig voranschreitet. Damit ist die Richtigkeit der Annahme von KNUBLAUCH und RUDOLPHI (1971) bestätigt, dass sich die in ihren Wirkungen gegenläufigen Einflüsse auf den Abbrand, nämlich die steigende Brandraumtemperatur einerseits und die zunehmende Wärmedämmung der gebildeten Holzkohleschicht andererseits, bei einer Brandbelastung nach der ETK nahezu aufheben. Die Temperaturprofile liegen beim Buchenholz (Abb. 19) weiter auseinander als beim Eichenholz (Abb. 20), da ersteres schneller brannte und folglich die Temperaturbelastung zu einem gegebenen Zeitpunkt weiter fortgeschritten ist. Mit zunehmender Dauer der Beflammung werden die Unterschiede folglich immer größer. So unterscheiden sich die Kurvenverläufe nach 10 Minuten fast überhaupt nicht, nach 90 Minuten jedoch deutlich. Dabei handelt es sich allerdings nur um eine zeitliche Verschiebung aufgrund der unterschiedlichen Abbrandgeschwindigkeit. Der Verlauf der Kurven und damit die Isolationsleistung der Holzkohle ist hingegen bei allen untersuchten Holzarten nahezu identisch, wie bereits anhand der Abb. 17 und Abb. 18 gezeigt wurde.

Aus den Abb. 19 und Abb. 20 geht indirekt hervor, dass der Abbrand linear verlaufen ist. Dies lässt sich aus den im Bereich von etwa 200 bis 400 °C gleichen Abständen der Temperaturkurven in waagerechter Richtung ableiten.

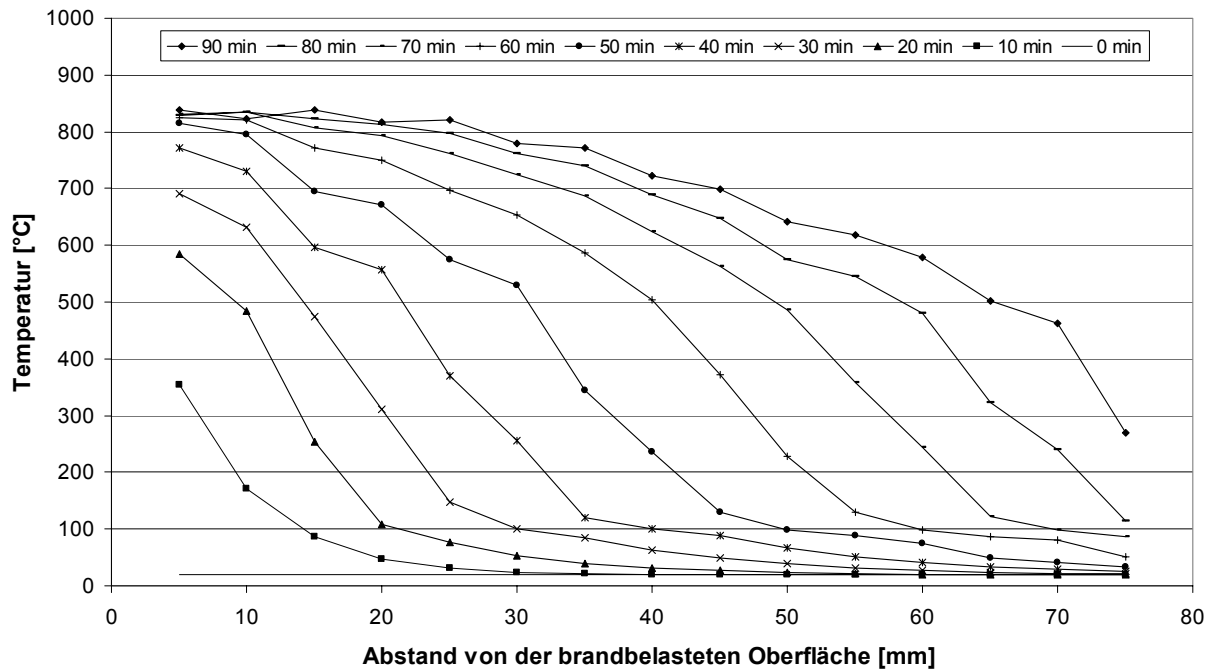


Abb. 19: Temperaturprofile im Probenquerschnitt der Holzart Buche im 10-Minuten-Abstand.

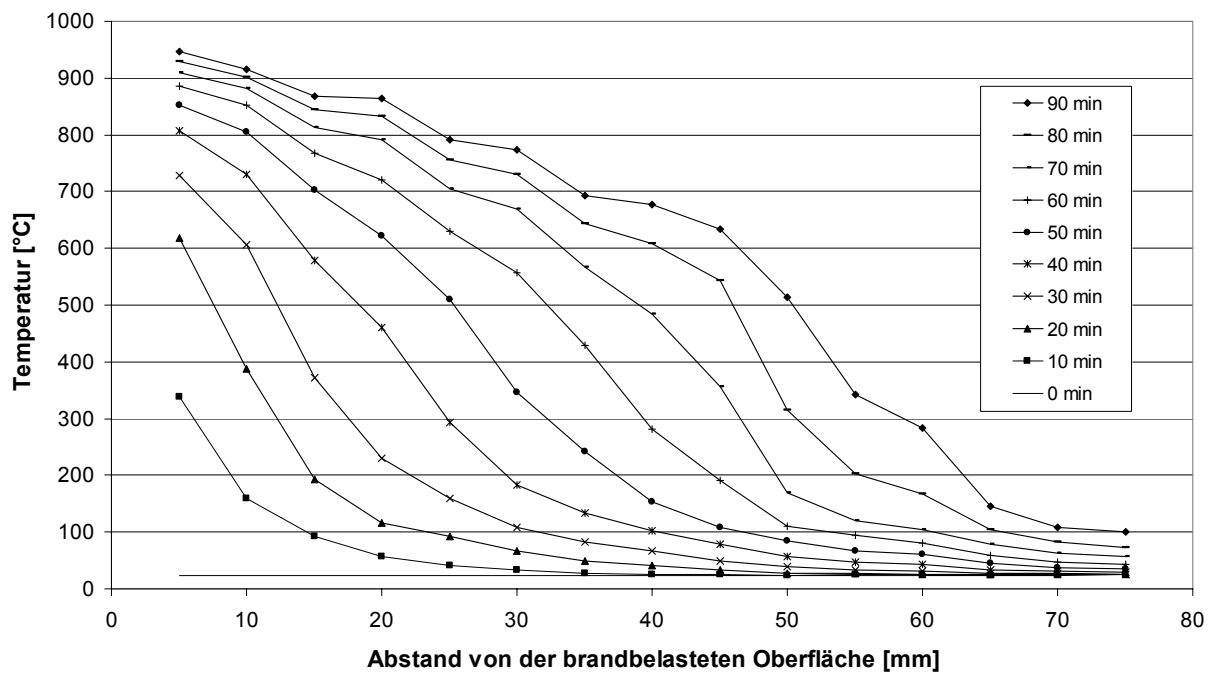


Abb. 20: Temperaturprofile im Probenquerschnitt der Holzart Eiche im 10-Minuten-Abstand.

Gelegentlich wurde festgestellt (z.B. KETTLER, 1994; BAUER, 1995), dass die Stabilität der Holzkohle bei den einzelnen Holzarten variiert. Wenn demzufolge größere Kohlestücke abplatzen, könnte dies aufgrund der verringerten Isolation die Abbrandgeschwindigkeit an den entsprechenden Stellen erhöhen. Bei allen

vorliegenden Versuchen blieb jedoch die Holzkohle während der Brandbelastung haften – folglich waren diesbezüglich keine Einflüsse auf die Abbrandgeschwindigkeit festzustellen. Nach den Brandversuchen hingegen genügte bei einigen Proben leichte Erschütterungen, um die meiste Kohle abfallen zu lassen, während bei anderen Kleinproben die Holzkohle relativ gut haftete. Um die Ursachen dafür herauszufinden, wurde von jeder Kleinprobe die Beständigkeit der Holzkohle der jeweiligen Darrrohdichte, Jahrringbreite und Jahrringorientierung gegenübergestellt. Darüber hinaus wurden die Stellen der Rissbildung in der Kohle der einzelnen Holzarten vermerkt. Ferner wurden die Brandversuche von KETTLER (1994) und BAUER (1995) insofern zusätzlich ausgewertet, als die dort notierte Beständigkeit der Holzkohle der ebenfalls vermerkten Jahrringorientierung gegenübergestellt wurde.

Bei den vorliegenden Brandversuchen konnte sich eine dicke, den verbleibenden Holzkörper vor Hitze schützende Holzkohleschicht vor allem auch deshalb ausbilden, weil der Sauerstoffgehalt im Brandraum lediglich bei ca. 2 bis 4 % lag. Laut SANDERMANN und AUGUSTIN (1963b) wird schon bei einer „beschränkten Luftzufuhr“ bzw. nur geringen Sauerstoffmengen die Kohle merklich oxidiert.

Als Fazit dieser Untersuchungen ergab sich folgendes:

- Die Holzkohle haftet bei allen untersuchten Holzarten dann am besten auf dem unverbrannten Restquerschnitt, wenn die Holzprobe in Faserrichtung bzw. von der Hirnseite her beflammt wird. Entsprechend ist der Halt der Holzkohle bei einer Beflammung im rechten Winkel zum Faserverlauf am geringsten. Daran wird deutlich, dass die Fasern und bei den Laubhölzern auch die Gefäße nicht nur im unverbrannten Holz, sondern auch in der Holzkohle und im Übergang zum unverbrannten Holz entscheidend für den Strukturzusammenhalt verantwortlich sind.
- Es konnten keine eindeutigen Korrelationen zwischen der Beständigkeit der Holzkohle und holzartenspezifischen Eigenschaften (Darrrohdichte, Jahrringbreite und Jahrringorientierung) festgestellt werden.
- Die Rissbildung in der Holzkohle unterschied sich bei den einzelnen Holzarten. Während beispielsweise die Eichenholzkohle hauptsächlich im Bereich der mehrreihigen Holzstrahlen und daneben auch an der Jahrringgrenze einriss, lagen die Risse bei der Fichtenholzkohle fast ausschließlich im Bereich der

Jahrringgrenze. Zwar konnte bei den vorliegenden Untersuchungen kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Rissbildung und der Abbrandgeschwindigkeit hergestellt werden, doch ist es sehr wahrscheinlich, dass die Tiefe und Breite von Rissen und der Zeitpunkt des Einreißens über das Ausmaß des Abbrandes an dieser Stelle entscheidet. Dafür sprechen auch die Ausführungen von FORNATHER et al. (2003) sowie die Versuchsergebnisse von KALLIONIEMI (1980), wonach Spalten von über 2 bzw. 5 mm den Abbrand beschleunigen.

4.2. Einfluss der Anatomie des Holzes auf die Abbrandgeschwindigkeit

Bei einem Vergleich der Abbrandgeschwindigkeiten in Tab. 3 (S. 68) fällt auf, dass die zerstreutporigen Hölzer (Buche und Ahorn) schneller brennen als das ringporige, verthyllte Eichenholz und die verkernten Nadelhölzer. Daraus könnte man schließen, dass Hölzer, bei denen die Brandgase ungehinderter an die Oberfläche dringen, tendenziell schneller brennen. Diese Ansicht wird von zahlreichen Autoren vertreten (Kapitel 2.1.3.3.10., S. 17).

Mit Hilfe von umfangreichen mikroskopischen Untersuchungen sollte der Einfluss der Anatomie des Holzes auf dessen Abbrandgeschwindigkeit untersucht werden.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 21a-d zeigen die Veränderung von Buchenholz unter Brandbelastung. In Abb. 21a nimmt die Temperatur im etwa 8,5 mm breiten Querschnitt von ca. 120 °C (unverbranntes Holz, links im Bild) bis knapp 300 °C (Abbrandbereich, rechts im Bild) zu. Die Radialschnitte in Abb. 21b-d stellen einen Ausschnitt aus dem jeweils darüber abgebildeten Querschnittsbereich dar. Visuell ist die thermische Belastung vor allem als farbliche Veränderung zu erkennen. Die Grundstruktur hingegen bleibt trotz der chemischen Abbauprozesse erhalten. Selbst bei der Holzkohle ist der mikroskopische Feinbau in der Regel gut zu erkennen. SELMEIER (2001) konnte sogar verkohltes Holz eines bronzezeitlichen Schlackenwalls eindeutig als Eichenholz identifizieren.

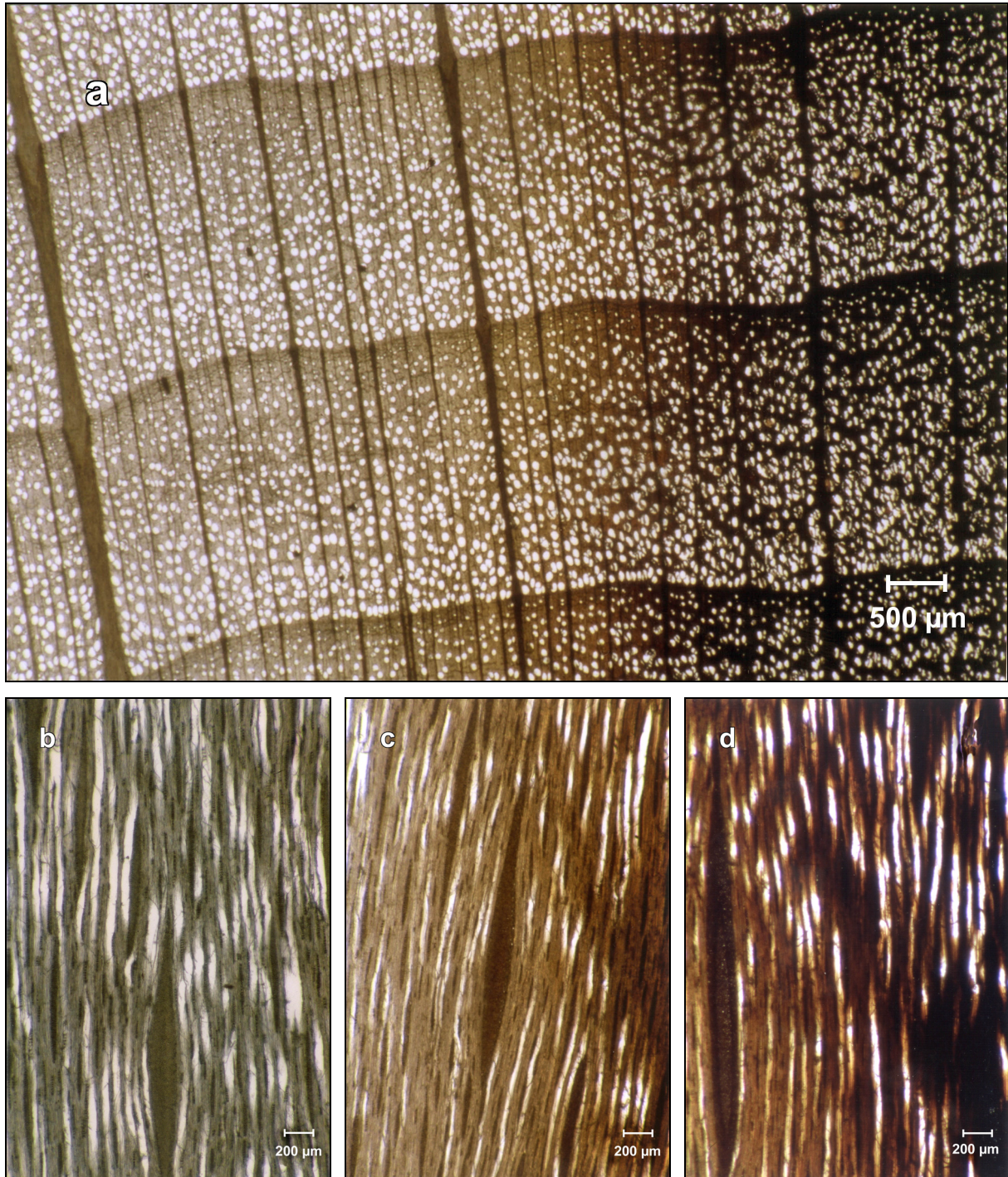


Abb. 21: Lichtmikroskopische Aufnahmen von der Veränderung von Buchenholz unter Brandbelastung (Schnittdicke: 35 µm). a: Der Querschnitt zeigt die Zunahme der thermischen Belastung vom unverbrannten Holz (links im Bild) zum Übergangsbereich (Bildmitte) hin zum Abbrandbereich (rechts im Bild). b-d: Radialschnitte aus dem unverbrannten Bereich (b), dem Übergangsbereich (c) und dem Abbrandbereich (d).

Auch beim Fichtenholz veränderte sich die Grundstruktur mit zunehmender Brandbelastung nicht wesentlich, wie in Abb. 22 zu sehen ist. Die Einrisse im Abbrandbereich sind höchstwahrscheinlich erst beim Schneiden aufgetreten. Dafür

spricht die Tatsache, dass im Gegensatz zum unverbrannten Holz das Zellgerüst des verkohlten Holzes bei Überschreiten eines kritischen Druckes spontan zusammenbricht. Deshalb ist es vielfach schwierig oder gar unmöglich festzustellen, ob strukturelle Veränderungen am verkohlten Holz während der Brandbelastung oder nachträglich (z.B. beim Herstellen der Dünnschnitte) aufgrund der Brandbelastung entstanden sind. Zwar wurden zahlreiche Proben unter Vakuum mit LR White Resin infiltriert, doch drang dieses Kunstharz vielfach nicht vollständig in die verkohlten Bereiche ein, so dass diese teilweise nur unzureichend stabilisiert werden konnten. Hoftüpfel bzw. die den Porus verschließende Membran stellen die schwächste Stelle der Zellwand dar. Bei Temperaturen von ca. 300 °C wäre zu erwarten, dass nicht nur wegen der Hitze, sondern auch aufgrund der heißen strömenden Luft und Feuchtigkeit und den damit einhergehenden Druckverhältnissen die Tüpfelmembranen zerstört werden. Allerdings war dies nicht der Fall, wie in Abb. 23 beispielhaft an einer Tüpfelmembran im Abbrandbereich von Fichtenholz gezeigt ist. Auch LACHE (1992) konnte bei allen von ihm untersuchten Holzarten im Bereich der Abbrandgrenze noch Tüpfel nachweisen. Laut KOLLMANN und SACHS (1967) zeigen Fichtenhoftüpfel nach einer Behandlung bei etwa 280 °C ein Fließen der amorphen Torussubstanz entlang der Margofibrillen. KOLLMANN et al. (1969) stellten fest, dass unter dem Einfluss von Temperatur und Druck der inkrustierte mittlere Teil der Tüpfelmembran (Torus) verformbar ist und die Fibrillentextur der Membran eine starke Dehnung ermöglicht. Abb. 24 zeigt neben geschlossenen Hoftüpfeln zwischen Tracheiden im Fichtenholz, dass bereits bei der hier vorherrschenden Temperatur von etwa 150 °C Volumenschwindungen bzw. Ablösungserscheinungen der Sekundärwand im Spätholz aufgrund von thermisch bedingtem Substanzverlust auftreten. Die Schwindung verläuft wegen der unterschiedlichen Orientierung und chemischen Zusammensetzung der Zellwandkomponenten in den einzelnen Wandschichten ungleichförmig. So schwindet die Sekundärwand stärker als die Mittelschicht. Auch FENGEL (1966c) beobachtete an thermisch belastetem Fichtenholz regelmäßig im Spätholz auftretende seitliche Verschiebungen in der Sekundärwand 1, die bis in die Sekundärwand 2 hineinreichen können und auf Schwindung der gesamten Zellwand zurückzuführen sind. KOLLMANN et al. (1969) konnten bei hohen Vergrößerungen von thermisch bedingten Schwindungen im Fichtenspätholz feststellen, dass sich

nicht die beiden Sekundärwandschichten von der Mittelschicht lösen, sondern nur die Sekundärwand 2, während die Sekundärwand 1 mit der Mittelschicht verbunden bleibt.

Abb. 25 zeigt, dass beim Buchenholz bei einer vergleichbaren Temperaturbelastung die gleichen Schwindungserscheinungen zu erkennen sind wie im Fichtenholz.



Abb. 22: Lichtmikroskopische Aufnahme der Veränderung von Fichtenholz unter Brandbelastung (Schnittdicke: 35 µm). Der etwa 8 mm breite Querschnitt entspricht einem Temperaturintervall von etwa 150 (links) bis 300 °C (rechts).

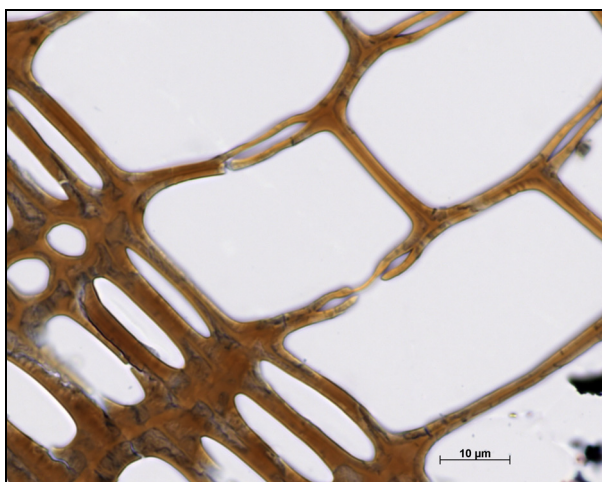


Abb. 23: Tüpfelmembran im Fichtenholz; Temperaturbelastung von etwa 300 °C (Lichtmikroskopaufnahme; Schnittdicke 1 µm; Einbettung in LR White Resin, angefärbt mit Toluidin blau).

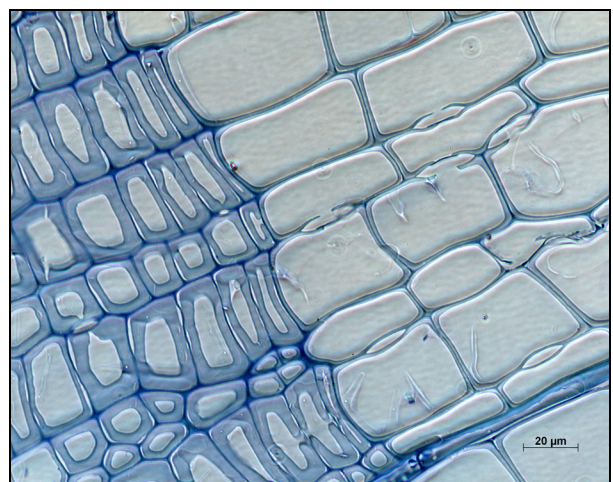


Abb. 24: Früh- und Spätholz von Fichte; Temperaturbelastung von etwa 150 °C (Phasenkontrastbild; Schnittdicke 0,5 µm; Einbettung in LR White Resin, angefärbt mit Toluidin blau).

Bei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Eichenholz wurden im Abbrandbereich wulstartige Ausstülpungen im Bereich der Mittellamelle beobachtet (siehe Abb. 26). Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um Kondensationsreaktionen des Lignins. Nach ROWELL (1999) wird das Ligninpolymer in der Mittellamelle und der Sekundärwand 2 bei Erwärmung weich und beginnt bei einer Temperatur von ungefähr 170 °C thermoplastisch zu fließen und kann die dabei angenommene Form bei einer anschließenden Abkühlung beibehalten. Auch anhand von Fluoreszenzaufnahmen konnte gezeigt werden, dass sich das Lignin in der Mittellamelle mit zunehmender Brandbeanspruchung verändert. Nach einer Temperaturbelastung von ca. 100 °C fluoreszieren die stark lignifizierten Bereiche und damit die Mittellamelle hellgelb (Abb. 27a). Bei einer Brandbelastung von ca. 150 bis 200 °C hat sich die Fluoreszenz der Mittellamelle kaum verändert, die übrigen Zellwandbereiche zeigen jedoch eine deutlich andere Fluoreszenz (Abb. 27b). Dies deutet darauf hin, dass das aromatische Grundgerüst des Lignins allenfalls geringfügig abgebaut wurde und trotz der relativ früh einsetzenden Abbauprozesse letztendlich die temperaturbeständigste Zellwandkomponente ist. Erst bei Temperaturen von etwa 250 bis 300 °C hat auch die Fluoreszenz der Mittellamellen nachgelassen, was auf chemische Veränderungen des Lignins hindeutet (Abb. 27c). In diesem Temperaturbereich sind keine Extraktstoffeinlagerungen mehr vorhanden, die in den Abb. 27a und Abb. 27b an der Rotfärbung in den Holzstrahlen zu erkennen sind.

Alle dargestellten Beispielaufnahmen zeigen, dass die Holzstruktur auch im Abbrandbereich, abgesehen von einer Volumenschwindung infolge der austretenden Abbauprodukte, weitestgehend erhalten bleibt. Dies deckt sich mit den Aussagen von SANDERMANN und AUGUSTIN (1964), wonach Differential-Thermo-Analysen von Cellulose zeigen, dass diese bei 278 °C noch zu 89 % vorhanden ist und die Abbaugeschwindigkeit erst oberhalb dieser Temperatur rasch zunimmt. Auch RUNKEL und WILKE (1951) stellten fest, dass die Cellulose des Buchenholzes im Holzverband bei Temperaturen bis 194 °C kaum angegriffen wird. Die Struktur des Lignins dagegen kann sich laut SANDERMANN und AUGUSTIN (1963b) zwar bereits ab ca. 130 °C verändern, doch in inerter Atmosphäre wird es erst oberhalb von 300 °C abgebaut. Da der Sauerstoffgehalt im Brandraum bei ca. 2 bis 4 % und

im Bereich der Abbrandgrenze sicher darunter lag, spricht dies für eine relativ lang anhaltende thermische Stabilität des Lignins.

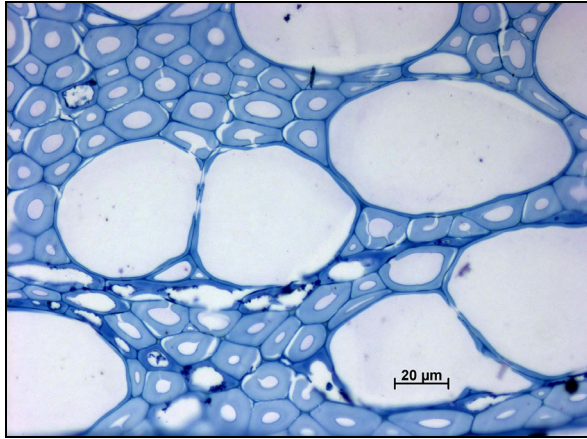


Abb. 25: Buchenholz; Temperaturbelastung von etwa 150 °C (Lichtmikroskopaufnahme; Schnittdicke 1 µm; Einbettung in LR White Resin, angefärbt mit Toluidin blau).

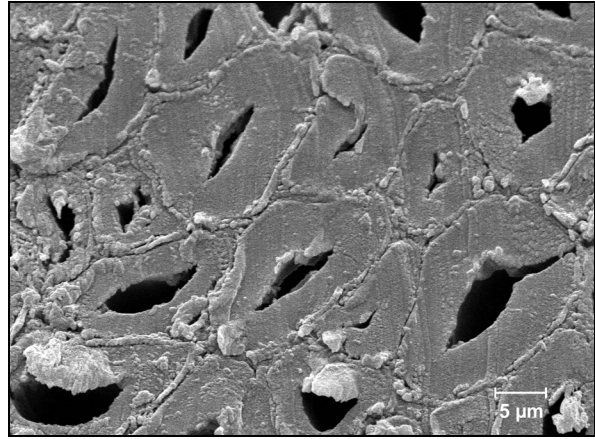


Abb. 26: Eichenspähholz; Temperaturbelastung von etwa 250-300 °C (Aufnahme am Rasterelektronenmikroskop).

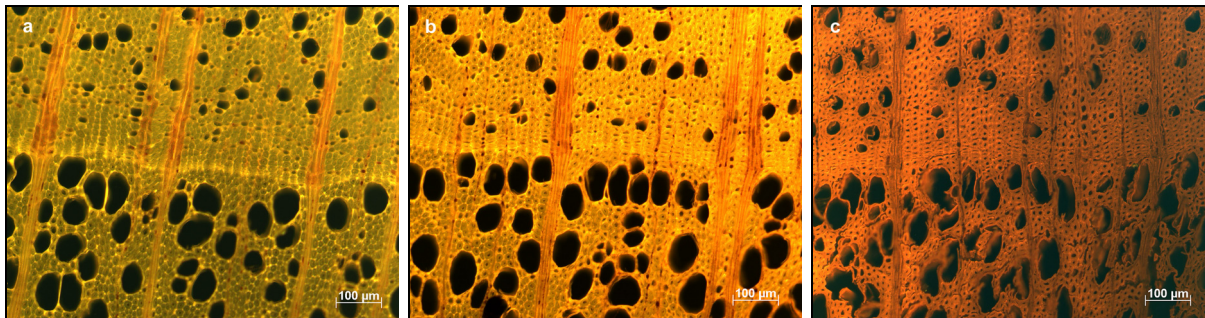


Abb. 27: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen aus dem Bereich der Jahringgrenze von Buchenholz (Schnittdicke: 35 µm). a: Temperaturbelastung von etwa 100 °C. b: Temperaturbelastung von etwa 150-200 °C. c: Temperaturbelastung von etwa 250-300 °C.

Letztlich ließen sich mit den umfangreichen, hier nur beispielhaft dargestellten mikroskopischen Untersuchungen, keine Unterschiede zwischen den einzelnen Holzarten feststellen, die Hinweise auf die Ursachen des ungleichen Abbrandverhaltens gegeben hätten. Auch Permeabilitätsunterschiede zwischen den Zellwänden der einzelnen Holzarten konnten nicht festgestellt werden. So waren beispielsweise die Hoftüpfel sowohl im Fichtenholz als auch im schneller brennenden Buchenholz im Abbrandbereich vorhanden. Mit Volumenschwindungen einhergehende mechanische Veränderungen wie z.B. die Ablösungserscheinungen der Sekundärwand 2 sind bei so unterschiedlich brennenden Holzarten wie Fichte und Buche vergleichbar. Darüber hinaus sind auch die thermisch bedingten Farbveränderungen bei allen untersuchten Holzarten ähnlich.

Doch selbst wenn man Permeabilitätsunterschiede zwischen den Holzarten feststellen sollte, wäre damit nicht geklärt, in welchem Maße sich diese auf die Abbrandgeschwindigkeit auswirken würden.

LACHE (1992), HUNTIEROVÁ (1995) und KAČÍK et al. (2001) untersuchten thermisch bedingte Veränderungen von brandbelastetem Holz mit den verschiedensten mikroskopischen Methoden, doch geben diese weitreichenden Untersuchungen ebenso wenig Erklärungen für die Ursache der unterschiedlichen Abbrandgeschwindigkeiten der verschiedenen Holzarten wie die mikroskopischen Forschungen der anderen in Kapitel 2.1.3.3.10. (S. 17) genannten Autoren.

Folglich musste der Einfluss der Permeabilität oder allgemein der Holzstruktur auf die Abbrandgeschwindigkeit zusätzlich mit anderen Methoden untersucht werden. Dies geschah, indem Holzproben nicht nur wie bisher von der Längsseite bzw. überwiegend schräg tangential, sondern von der Hirnseite her beflammt wurden. Bekanntlich ist die Durchlässigkeit für Brandgase in Faserrichtung um ein Vielfaches höher als quer zur Faser (WHITE und NORDHEIM, 1992). Auch ein noch so großer Permeabilitätsunterschied zwischen den untersuchten Holzarten entspricht nicht diesem Ausmaß bezüglich der Durchlässigkeit. Entscheidend war aber vor allem, dass Holz von ein und dem selben Baum verwendet werden konnte, wodurch die chemische Zusammensetzung des Holzes als abbrandbeeinflussende Größe gleich blieb.

Von Fichte, Kiefer (Kernholz), Buche, Ahorn und Eiche wurden jeweils „Langholz-“ und „Hirnholzkleinproben“ in einen Probenblock eingesetzt und 60 bis 90 Minuten

beflammt. Lärchenholz wurde diesbezüglich nicht untersucht, weil große strukturelle Unterschiede zum Kernholz der Kiefer nicht zu erwarten waren. Hirnseitig ausgerichtete Kleinproben von Kiefernspiltholz konnten nicht gefertigt werden, da dafür der Splintbereich zu klein bzw. der Stammdurchmesser der untersuchten Kiefer zu gering war.

Bei diesen Brandversuchen zeigte sich zunächst, dass die Oberfläche aller Langholzproben bereits nach ca. zwei Minuten schwarz war, während bei den hirnseitig ausgerichteten Kleinproben die oberflächliche Verkohlung erst nach etwa drei bis vier Minuten einsetzte. Offensichtlich sorgt aus den Tracheen und/oder Tracheiden austretendes Wasser bei den „Hirnholzkleinproben“ in den ersten Minuten der Brandbelastung für einen kühlenden und damit die Oberfläche schützenden Effekt. Allerdings wirkte sich dies nicht feststellbar auf den Abbrand aus.

Im Verlauf des Brandes erschienen bei den hirnseitig ausgerichteten Kleinproben flüssige und mit diesen sicher auch gasförmige Abbauprodukte auf der Probenrückseite. Die größte Substanzmenge war auf der brandabgewandten Oberfläche der Ahornkleinprobe zu sehen (Abb. 28). Nach dem Brandversuch war diese Probe auf der Rückseite nass und heiß und roch stechend nach Essigsäure. Ähnliches war bei der hirnseitig brandbelasteten Buchenkleinprobe zu beobachten, wenngleich die austretenden Abbauprodukte auf der Probenrückseite aufgrund der dunklen Holzfärbung im Vergleich zum hellfarbigen Ahorn nicht so gut zu erkennen waren. In einem anderen Probenblock wurde von Fichte und Eiche jeweils eine „Langholz-“ und eine „Hirnholzkleinprobe“ verbrannt. Nach etwa 30 Minuten war das hirnseitig beflamnte Holz der Fichte auf der Probenrückseite deutlich wärmer und nasser als das der Eiche. Die Langholzproben hingegen blieben wie bei allen anderen Holzarten auch auf der Rückseite absolut trocken und waren auch nach 90 Minuten nicht wärmer als zu Versuchsbeginn.



Abb. 28: Hirnseitig beflamnte Ahornkleinprobe nach 60minütiger Brandbelastung. Durch die Hitze wurden Abbauprodukte in Faserrichtung durch das Holz getrieben und auf der Probenrückseite abgelagert.

An diesen Versuchen zeigt sich, dass während eines Brandes die Struktur des Holzes und die Ausrichtung der Probe zur Beflammung einen ganz entscheidenden Einfluss auf den thermisch bedingten Flüssigkeits- und Gastransport hat. Bei den hirnseitig ausgerichteten Kleinproben verlief der Stofftransport in den zerstreutporigen Laubholzarten Buche und Ahorn am ungehindertsten, gefolgt von den Nadelhölzern Fichte und Kiefer (Kernholz), bei denen aber schon deutlich weniger Abbauprodukte auf der Probenrückseite austraten. Bei der Eiche erschienen die Abbauprodukte langsamer und in noch geringeren Mengen als bei allen anderen Holzarten. Allerdings bestand auch hier ein drastischer Unterschied zur Langholzprobe, bei der überhaupt kein Stoffaustritt auf der brandabgewandten Seite festzustellen war und erst recht keine Abbauprodukte zum Vorschein kamen.

Der Grad des thermisch bedingten Stofftransports in Faserrichtung entspricht in seiner Größenordnung weitgehend den Angaben zur Tränkbarkeit bzw. Imprägnierbarkeit nach DIN EN 350-2 (10/1994). Denn letztlich entsprechen diese Werte der kapillaren Durchlässigkeit für Flüssigkeiten quer und parallel zur Faser und können als solche auch einen Hinweis auf die Wegsamkeit für Brandgase bei anderen Holzarten geben. Nach DIN EN 350-2 (10/1994) ist Buchenholz (ohne

Rotkern), Ahornholz sowie Kiefernspiltholz gut tränkbar, das Holz von Fichte und Kiefer (Kernholz) schwer bis sehr schwer tränkbar und Eichenkernholz sehr schwer tränkbar.

Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass sich unterschiedliche Durchlässigkeiten nicht auf die Abbrandgeschwindigkeit auswirken. Denn unabhängig davon, ob die Kleinproben rechtwinklig zum Faserverlauf oder in Faserrichtung beflammt wurden, war die Abbrandgeschwindigkeit innerhalb einer Holzart immer gleich. Dies belegen die Aufnahmen der Kleinprobenstreifen von Fichte, Kiefer (Kernholz), Ahorn und Eiche auf den Abb. 29a-d. Fichte, Kiefernkernholz und Eichenkernholz wurden 90 Minuten beflammt, die schneller brennenden Holzarten Ahorn und Buche 60 Minuten. Auf der jeweils linken Bildhälfte sind die senkrecht zum Faserverlauf beflamnten und auf der rechten Bildseite die in Faserrichtung bzw. hirnseitig brandbelasteten Proben abgebildet. Die Abbrandgrenze hebt sich bei letzteren nicht so scharf ab, was auf die beschriebene Verschleppung von Abbauprodukten in das unverbrannte Restholz zurückzuführen ist. Die (nicht abgebildete) Hirnholzprobe der Buche war etwas weiter abgebrannt als die Langholzprobe. Dies war jedoch darauf zurückzuführen, dass zwischen der hirnseitig beflamnten Buchenprobe und den benachbarten Kleinproben ein relativ breiter Spalt war, in den das Feuer eindringen und damit die Probe auch von der Seite beflammen konnte. Aufgrund der thermisch bedingten Volumenschwindung werden die Kleinproben im Laufe des Brandversuchs nicht nur von vorne, sondern auch von der Seite brandbelastet. Dies ist am bogenförmigen Verlauf der Abbrandgrenze der Kleinprobenstreifen auf den Abb. 29a-d zu sehen und äußert sich auch im Erscheinen der Abbauprodukte auf der Probenrückseite des hirnseitig brandbelasteten Ahorns in Abb. 28: An den Längsseiten sind sichtbar größere Mengen an Ablagerungen zu sehen als in der Mitte der Probe, wo die Entfernung zur Abbrandgrenze größer ist. Der noch geringere Abbrand an der rechten und linken Kleinprobenseite ist auf die dort verminderte thermische Belastung aufgrund des zur brandabgewandten Seite hin breiter werdenden Probenrahmens zurückzuführen. Das längsseitige Einbrennen der Kleinproben hängt folglich vom Ausmaß der Schwindung bzw. der Schwindungsrichtung ab. Grundsätzlich ist die Schwindung in Längsrichtung (also in Richtung des Faserverlaufs) wesentlich geringer als in tangentialer und radialer Richtung. Je nachdem wie die Proben eingeschnitten sind,

entstehen zwischen den benachbarten Kleinproben unterschiedlich breite Spalten, die in der Regel entlang der hinseitig brandbelasteten Kleinproben größer sind und mit zunehmender Brandbeanspruchung breiter werden. Möglicherweise ist dies auch die Ursache für die Feststellung von TOPF und RÖLL (1984), dass Fichten- und Eichenkernholz bei hinseitiger Beflammung etwas schneller brennt als bei einer radialen oder tangentialen Brandbelastung. So stellte KALLIONIEMI (1980) fest, dass Spalten in Holzbalken den Abbrand beschleunigen. Auch nach FORNATHER et al. (2003) müssen für über 2 mm breite Schlitzte zwischen Holzbauteilen in der Regel höhere Abbrandgeschwindigkeiten zugrunde gelegt werden. Die Aussage von WHITE und DIETENBERGER (1999), dass Holz in Faserrichtung doppelt so schnell brennt wie quer zur Faser, erscheint unter „ETK-Bedingungen“ nur denkbar, wenn durch Schwindungserscheinungen über 20 mm breite Spalten entstehen. Ab dieser Dimension brennt die Oberfläche im Riss genauso schnell ab wie außerhalb des Risses (FORNATHER et al., 2003).

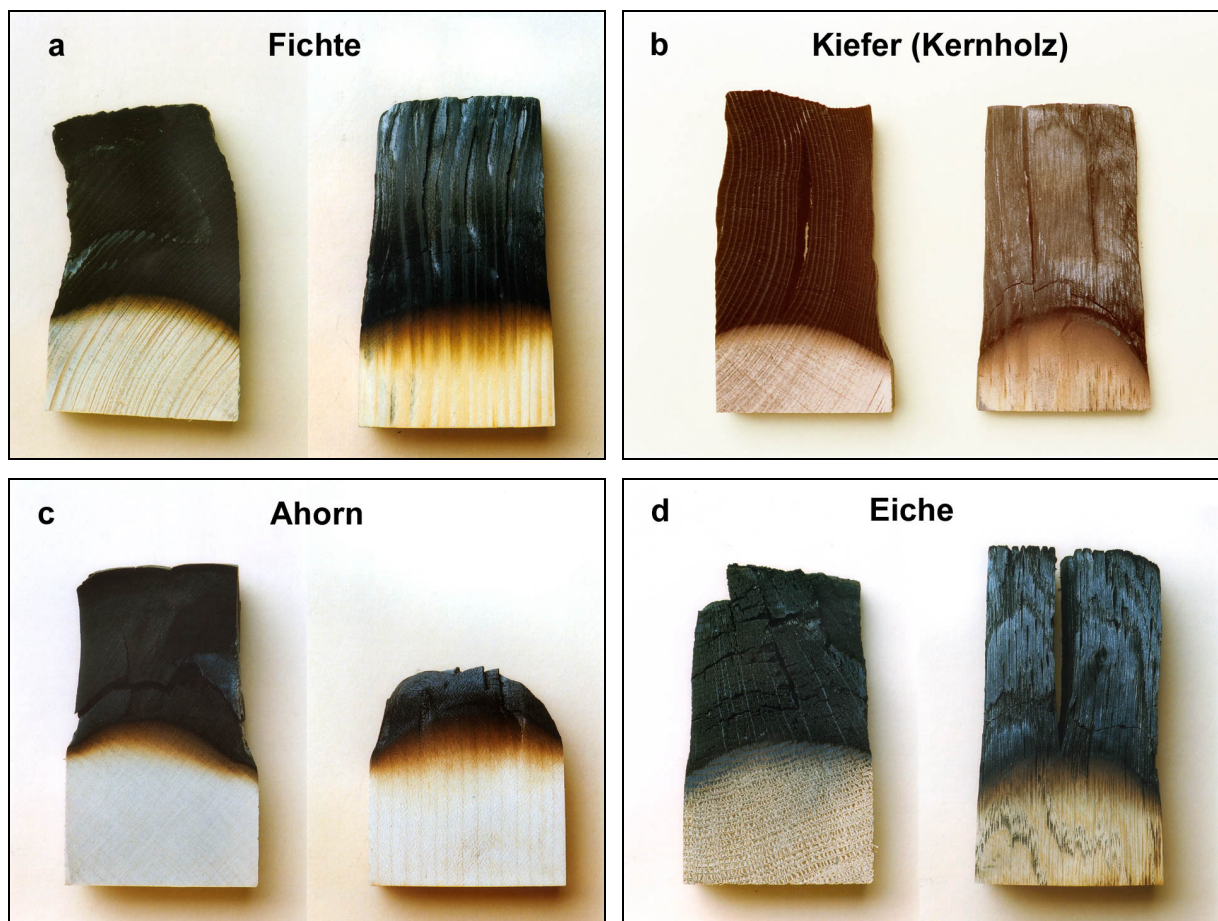


Abb. 29a-d: Senkrecht zur Faserrichtung (jeweils linke Bildhälfte) und in Faserrichtung (jeweils rechte Bildhälfte) beflamte Kleinproben in der Seitenansicht.

Aus der Tatsache, dass der Abbrand der einzelnen Holzarten unabhängig von der Ausrichtung der Probe zur Beflammung und damit unabhängig vom Grad der Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten immer gleich war, kann geschlossen werden, dass die unterschiedliche Abbrandgeschwindigkeit zwischen den untersuchten Holzarten unter „ETK-Bedingungen“ nicht auf die jeweilige Struktur zurückzuführen ist.

Daran wird erneut deutlich, dass das Abbrandgeschehen maßgeblich von der holartenspezifischen chemischen Zusammensetzung abhängen muss. Der Auslöser für den Abbau der Holzstruktur bzw. den Abbrand ist wahrscheinlich zunächst ausschließlich die thermische Belastung. Bei Erreichen einer kritischen Temperatur beginnt der Abbau der Holzsubstanz, weitgehend unabhängig davon wie hoch beispielsweise der Sauerstoffgehalt ist oder ob die entstehenden Brandgase schnell oder langsam entweichen können. Auch PATZAK (1972) stellte bei seinen Untersuchungen fest, dass die Art und der Zustand der Umgebungsatmosphäre erst einen entscheidenden Einfluss auf die Zersetzung des Holzes gewannen, als die intensive Gasentwicklung im Holz nachgelassen hatte.

Zwar wurde die Wärme in den hinseitig beflamten Proben weitaus besser übertragen als in den Langholzproben, doch wurden dabei offensichtlich die kritischen Zersetzungstemperaturen nicht früher erreicht. Dafür sorgte mit Sicherheit auch die mit steigender Brandraumtemperatur zunehmende, stark isolierende Kohleschicht. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, dass dort, wo die Kohle fehlte, also in den Spalten zwischen den Längsseiten der benachbarten Kleinproben, diese stärker einbrannten, wodurch sich die schon beschriebene bogenförmige Abbrandgrenze (Abb. 29a-d) ausbildete.

Die dargestellten Ergebnisse verdeutlichen ferner, dass die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeitswerte der untersuchten Hölzer wie angenommen keinen feststellbaren Einfluss auf deren Abbrandgeschwindigkeit haben.

4.3. Entwicklung eines Konzepts zur Entnahme und Analyse von Brandgasen

4.3.1. Planung, Bau und Erprobung von Vorrichtungen zur Brandgasentnahme

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit bestand darin, eine Methode zu entwickeln, mit deren Hilfe es möglich ist, Brandgase aus dem Bereich der Abbrandgrenze von brennendem Holz zu entnehmen und zu analysieren. Bisher existierende Untersuchungen von Brandgaskomponenten basieren überwiegend auf Pyrolyseversuchen, bei denen kleinste Probenmengen von Holz oder Holzbestandteilen auf eine festgelegte Temperatur erhitzt wurden (Kapitel 2.3., S. 34). Solche Versuche entsprechen jedoch nicht einem Brandgeschehen, bei dem größere Dimensionen mit einem breiten, kontinuierlich zunehmenden Temperaturspektrum vorliegen, bei dem möglicherweise andere Verbrennungsprodukte in Folge von chemischen Wechselwirkungen entstehen. Außerdem kann bei der Pyrolyse-Gaschromatographie ein Brandgeschehen außerhalb des Gerätes und damit ein realer Brand nicht untersucht werden.

Bei allen Holzarten entstehen bei der Verbrennung stets die gleichen gasförmigen Endprodukte, nämlich Wasserdampf, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Folglich musste die zu entwickelnde Entnahmemethode gewährleisten, dass die Brandgase vor dem vollständigen Abbau erfasst wurden, um holzartenspezifische Unterschiede erkennen zu können.

Bei der Entnahme sollten die Brandgase in Adsorptionsröhrchen gesammelt werden, die mit graphitierter Kohle als Adsorbens gepackt waren.

Zu Beginn der Arbeit war geplant, eine Brandgasentnahmevorrichtung nach dem in Abb. 30 dargestellten Schema zu bauen (WEGENER und WINDEISEN, 1999). Vom Prinzip her ähnelt der Aufbau dieser Apparatur der Vorrichtung zur kontinuierlichen Abbrandmessung (Abb. 7, S. 48). Letztendlich wurde diese Entnahmemethode aus folgenden Gründen jedoch nicht realisiert:

- Mit den vorhandenen pneumatischen Druckzylindern wäre es nicht möglich gewesen, einen Anpressdruck zu erzeugen, der hoch genug ist, um das Mantelrohr (Abb. 30) samt Ummantelung so weit durch die Holzkohle zu treiben, dass sich die Gasabsaugstelle auf der Abbrandgrenze befindet. Bei einem

Einbau von geeigneten Druckzylindern hätte der Kleinprüfstand ohne größere Umbaumaßnahmen den entstehenden Belastungen nicht standgehalten.

- Es dürfte nahezu unmöglich sein, den Anpressdruck so exakt einzustellen, dass die Absaugstelle genau auf der Abbrandgrenze aufliegt und mit dieser mitwandert, ohne sich ins Holz einzubrennen oder von der gebildeten Holzkohleschicht aufgehalten zu werden.
- Es wäre kaum zu verhindern, dass die Öffnung der Absaugstelle mit Holzkohle verstopft, die darüber hinaus wahrscheinlich auch Brandgase adsorbieren würde.

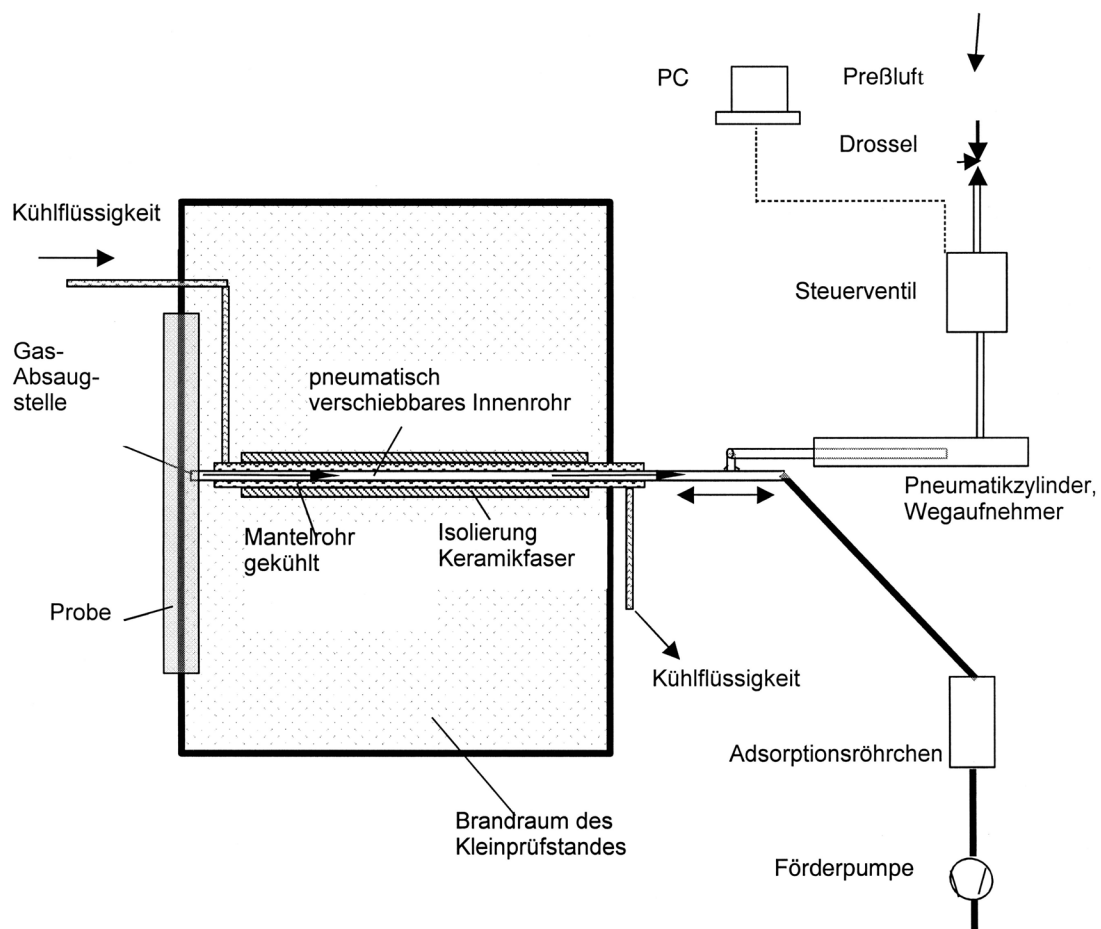


Abb. 30: Schematische Darstellung der ursprünglich geplanten Gasentnahmeverrichtung am Kleinprüfstand (aus WEGENER und WINDEISEN, 1999).

Deshalb wurde versucht, die Brandgase von der brandabgewandten Seite her abzusaugen. Dazu wurde die in Abb. 8 (S. 51) gezeigte Entnahmeverrichtung gebaut und im Rahmen von Vorversuchen getestet. Dabei wurde bewusst eine Membranpumpe mit einem möglichst schwachen Sog ausgewählt, um zu verhindern, dass die

Brandgase durch das Adsorptionsröhrchen in die Pumpe wandern oder gar das Adsorbens herausgesogen wird. Trotz der geringen Saugkraft zeigten die Analysenergebnisse, dass nur vergleichsweise wenige Substanzen in den Adsorptionsröhrchen festgehalten wurden. Nachdem der zum Adsorptionsröhrchen führende Vakuumschlauch probeweise perforiert wurde, um den Sog auf diese Weise weiter zu reduzieren, stellten sich bessere Wiederfindungsraten ein. Daraufhin wurden mehrere Pumpen getestet. Schließlich erwies sich eine Membranpumpe (Modell Pari-Standard Kompressor der Firma Paul Ritzau Pari-Werk) von der jedoch keine Leistungsdaten bekannt sind, aufgrund ihrer stark herunterregelbaren Saugleistung als am besten geeignet.

Da der Sog aller anfänglich getesteten Pumpen offensichtlich zu stark und das Hauptproblem bei der Entnahmemethode „Saugen“ war, wurde nach einer anderen Möglichkeit gesucht, die Brandgase in die Adsorptionsröhrchen zu transportieren. Aus diesen Überlegungen resultierte schließlich die in Abb. 9 (S. 52) dargestellte zweite Entnahmemethode, bei der die Brandgase durch einen Stickstoffstrom in die Adsorptionsröhrchen gespült werden. Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, dass der Spülfluss beliebig klein eingestellt werden kann. Außerdem kann der Stickstoffstrom mit Hilfe eines Strömungsmessers exakt ermittelt werden. Bei Vorversuchen erwies sich ein „Spülfluss“ von 40 bis 60 ml/min als optimal.

Ein kleiner Nachteil der Spülmethode ist, dass in dem Augenblick, da die Abbrandgrenze die Röhrchenmündung überschritten hat, der Stickstoffstrom auch in Richtung des Brandraumes wandern kann bzw. der Einstrom in das Adsorptionsröhrchen geringfügig nachlässt. Allerdings blockiert die unmittelbar auf der Abbrandgrenze aufsitzende Holzkohleschicht wesentlich das Strömen der Brandgase in den Brandraum. Abgesehen davon stand bei den vorliegenden Versuchen die Abbrandgeschwindigkeit im Mittelpunkt des Interesses. Diese ist über das Voranschreiten des Abbrandes definiert. Folglich werden nach dem Überschreiten des Abbrandbereichs ohnehin nur die chemischen Abbauprozesse erfasst, die in der Holzkohle ablaufen und im Rahmen dieser Untersuchungen von untergeordneter Bedeutung sind.

Bei insgesamt sieben Brandversuchen wurden beide Entnahmemethoden parallel getestet und anschließend die Ergebnisse verglichen. Zwar lieferte die Entnahmemethode „Saugen“ mit der zuletzt verwendeten Pumpe brauchbare

Ergebnisse, doch erwies sich die Methode „Spülen“ als geeigneter, da damit deutlich mehr Verbindungen erfasst werden konnten. Offensichtlich strömen die Brandgase bei der Methode „Saugen“ selbst bei schwächster Pumpenleistung relativ schnell durch das Adsorptionsröhrchen und werden deshalb nur teilweise adsorbiert. Deshalb wurde schließlich nur noch mit der Methode „Spülen“ gearbeitet.

Es muss davon ausgegangen werden, dass bei steigender Temperatur Brandgaskomponenten zum Teil im Kipphebelventil kondensierten und dann teilweise in die nachfolgenden Adsorptionsröhrchen verschleppt wurden. So wurden beispielsweise beim Brandversuch mit Kiefern Kernholz bei einer Temperatur an der Entnahmestelle von ca. 350 °C Monoterpene nachgewiesen. Dieser methodisch bedingte Nachteil wurde bei der Auswertung berücksichtigt, indem davon ausgegangen wurde, dass jede Verbindung bis zum Erreichen eines Maximums größtenteils direkt (also ohne zu kondensieren) aus dem Abbrandbereich in das Adsorptionsröhrchen geströmt ist. Nach dem Abfallen dieses Maximums wurde es jedoch als möglich erachtet, dass die entsprechenden Substanzen (auch) aus dem Kondensat in der Entnahmeverrichtung gestammt haben können. Trotz dieses Nachteils ließ sich die Entwicklung der Brandgaszusammensetzung insbesondere mit der Methode „Spülen“ sehr gut erfassen. Dies belegen die Chromatogramme in den Kapiteln 4.4.2.5. (S. 125) und 4.4.2.6. (S. 139), auf denen die Veränderung der Brandgaszusammensetzung mit zunehmender thermischer Belastung dargestellt ist. Aber auch anhand der Tab. 7 (S. 199), in der insgesamt ca. 294 mit den Methoden „Saugen“ und/oder „Spülen“ entnommene Brandgaskomponenten aufgeführt sind, wird deutlich, dass sich beide Methoden gut zur Erfassung von Brandgasen eignen.

4.3.2. Entnahmemodus und Entnahmebereich

Vorversuche ergaben, dass eine 10 Sekunden dauernde Entnahmezeit bei beiden Entnahmemethoden ein sinnvoller Kompromiss ist: Bei längeren Zeiten werden zwar bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, bei denen relativ wenige Substanzen erscheinen, größere und leichter identifizierbare Mengen erfasst, doch sobald die Temperatur und damit die Zahl der Verbindungen zunimmt, werden die Adsorptionsröhrchen überladen. Auf eine Variation der Entnahmezeit in Abhängigkeit von der Temperatur wurde verzichtet, da die Substanzmengen der einzelnen Adsorptionsröhrchen verglichen werden sollten.

Um die Veränderung der Brandgaszusammensetzung mit zunehmender thermischer Belastung untersuchen zu können, sollten die Brandgase nicht nur aus der Abbrandgrenze, sondern möglichst auch davor und dahinter entnommen werden. Vor allem sollte der Bereich des linearen Temperaturanstieges von etwa 200 bis 400 °C, in dem exotherme chemische Abbauprozesse der Zellwand das Abbrandgeschehen bestimmen (vgl. Kapitel 4.1.2., S. 70), möglichst vollständig erfasst werden. So wurden bei den ersten Brandversuchen je Kleinprobe 15 Adsorptionsröhrchen gefüllt, was einem Entnahmezeitraum von 15 Minuten entsprach. Während dieser Zeit schreitet der holzartenspezifische Abbrand bei einer Abbrandgeschwindigkeit von beispielsweise 0,7 mm/min 10,5 mm voran. Aufgrund der Differenzen zwischen der gemessenen Abbrandgrenze (nach der der Entnahmebeginn ausgerichtet wurde) und der tatsächlichen Abbrandgrenze an der Mündung des Edelstahlröhrchens ist dieser scheinbar weite „Entnahmebereich“ jedoch immer noch knapp bemessen. So konnte beim Brandversuch mit der Holzart Lärche lediglich ein Temperaturbereich von etwa 370 bis 670 °C mit der Methode „Spülen“ erfasst werden. Um bei den weiteren Brandversuchen auf jeden Fall den Temperaturbereich von 200 bis 400 °C abzudecken, wurde die Zahl der Adsorptionsröhrchen bzw. die Entnahmezeit in Minuten auf bis zu 26 ausgedehnt.

4.3.3. Analyse der Brandgase unter Verwendung eines Mikrowellen-Thermodesorbers

4.3.3.1. Vorzüge des Mikrowellen-Thermodesorbers

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten mal Brandgase aus dem Abbrandbereich von Holz unter Brandbelastung in Adsorptionsröhrchen mit graphitierter Kohle geleitet und anschließend in einem Mikrowellen-Thermodesorber desorbiert. Mit Hilfe der Mikrowellen-Thermodesorption können geringste gasförmige Substanzmengen erfasst werden, weshalb sich diese Technik hervorragend zur Spurenanalytik eignet. Trotzdem wird diese relativ neue Desorptionsmethode nur vergleichsweise selten angewandt, da das Untersuchungsverfahren nicht automatisiert und damit relativ teuer ist.

Für die vorliegende Arbeit bot die Mikrowellen-Thermodesorption vor allem folgende wesentliche Vorteile:

1. Graphitierte Kohle ist eines der universellsten Adsorbentien und bestens geeignet zur Adsorption von Brandgasen, da Verbindungen mit unterschiedlichster Polarität und Flüchtigkeit erfasst werden können. Selbst kleinste Mengen können angereichert und bestimmt werden. Dabei ist die Wiederfindungsrate hoch und die Reproduzierbarkeit gut. Aktivkohle hat zwar eine noch höhere Adsorptionsfähigkeit als graphitierte Kohle, wäre aber als Adsorbens weniger geeignet gewesen, da sich Brandgaskomponenten von diesem Adsorbens nicht so gut desorbieren lassen.
2. Im Gegensatz zu konventionellen Thermodesorbern, bei denen die thermische Energie auch auf das Adsorptionsröhrchen gelangt, wird beim Mikrowellen-Thermodesorber die Energie ausschließlich auf das Packungsmaterial im Adsorptionsröhrchen übertragen. Dadurch bildet sich kein Temperaturgradient, weshalb keine Refokussierung (Kryofokussierung) erforderlich ist und direkt in die Kapillarsäule desorbiert werden kann, was wiederum zu einer guten Trennung der Substanzen führt.
3. Die Desorption ist äußerst schonend, weshalb auch thermisch labile Komponenten sehr gut untersucht werden können. Darüber hinaus können Desorptionszeit und Desorptionsenergie variiert bzw. entsprechend den zu untersuchenden Substanzen optimiert werden.

4.3.3.2. Optimierung der Einstellungen am Mikrowellen-Thermodesorber

Für die Analyse von Brandgasen lagen keinerlei Erfahrungen und Informationen über geeignete Einstellungen am Mikrowellen-Thermodesorber vor. Mit zahlreichen Vorversuchen wurden diese optimiert, wobei die Ermittlung einer bestmöglichen Kombination aus Desorptionszeit, Desorptionsenergie und Backflush delay (Zeit während der das Adsorptionsröhrchen gespült wird, um verbleibende Luft und nichtadsorbierte Gase vor der Desorption auszuspülen) im Mittelpunkt stand.

Zunächst wurden die nachfolgend aufgeführten Substanzgemische im Rahmen einer Headspace-Analyse (= Analyse des über der Flüssigkeit stehenden Luftraumes) mit Hilfe einer gasdichten 5 µl-Spritze entnommen und in Adsorptionsröhrchen überführt:

-
- Mix B1 (Firma SGE): 2-Octanon ($C_8H_{16}O$), Tetradecan ($C_{14}H_{30}$), 1-Octanol ($C_8H_{18}O$), Hexadecan ($C_{16}H_{34}$), Naphthalin ($C_{10}H_8$), 2,4-Dimethylanilin ($C_8H_{11}N$) und 2,6-Dimethylphenol ($C_8H_{10}O$);
 - Pol 5 Test (Firma Macherey-Nagel): Pentan (C_5H_{12}), 1-Octen (C_8H_{16}), n-Butylether ($C_8H_{18}O$), Benzol (C_6H_6), Butansäuremethylester ($C_5H_{10}O_2$), Toluol (C_7H_8), 1-Butanol ($C_4H_{10}O$) und Cyclopentanon (C_5H_8O);
 - Decangemisch aus Decan ($C_{10}H_{22}$), Undecan ($C_{11}H_{24}$), Tridecan ($C_{13}H_{28}$) und Tetradecan ($C_{14}H_{30}$);
 - Monoterpen($C_{10}H_{16}$)-gemisch aus α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren und (+)-Limonen.

Bei einer Desorptionsenergie von 5 und einer Desorptionszeit von 15 sec wurde der Backflush delay zwischen 10 und 90 sec (Einstellbereich von 0 bis 90) variiert. Mit zunehmendem Backflush delay wurden die Peaks kleiner, was darauf zurückzuführen ist, dass insbesondere leicht flüchtige Verbindungen vor der Desorption ausgespült werden. Um die Brandgaszusammensetzung bei den zukünftigen Brandversuchen möglichst vollständig zu erfassen, wurde deshalb ein geringer Backflush delay (10 sec) gewählt. Bei einer Variation der Desorptionszeit und -energie brachte eine Kombination aus sehr geringer Desorptionsenergie (1; Einstellbereich von 0 bis 9) und relativ langer Desorptionszeit (30 Sekunden; Einstellbereich von 1 bis 39 Sekunden) die besten Desorptionen bzw. die höchsten Wiederfindungsraten. Mit den folgenden Versuchen, die den künftigen Brandversuchen hinsichtlich der Zusammensetzung der flüchtigen Verbindungen besser entsprachen, wurde diese Feststellung überprüft:

- Je 1 g Fichten- bzw. Buchenspäne wurden in Spezialkolben eingewogen und diese im Ölbad kontinuierlich auf ca. 150 °C erhitzt. Die dabei entstehenden gasförmigen Substanzen sollten den bei Brandversuchen am Kleinprüfstand vergleichsweise früh erscheinenden Abbauprodukten entsprechen. Die entstehenden Gase wurden mittels einer Wasserstrahlpumpe in mehrere Adsorptionsröhrchen gesogen und diese bei unterschiedlichen Desorptionszeiten und Desorptionsenergien am Mikrowellen-Thermodesorber desorbiert.
- In zuvor ausgeglühten Porzellantiegeln wurde jeweils ein 1 cm³ großer Buchen- und Fichtenholzwürfel über einer Bunsenbrennerflamme bis zur vollständigen Verbrennung erhitzt und während dieser Zeit die entstehenden gasförmigen Abbauprodukte mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe in mehrere

Adsorptionsröhrchen gesaugt. Die adsorbierten Verbindungen sollten vor allem den bei Brandversuchen am Kleinprüfstand bei relativ hohen Temperaturen erscheinenden Brandgasen entsprechen.

Erneut wurde mit verschiedenen Kombinationen aus Desorptionsenergie und Desorptionszeit desorbiert und auch hier ergab eine niedrige Desorptionsenergie (1) zusammen mit einer vergleichsweise langen Desorptionszeit (30 sec) die größten Peaks im Gaschromatogramm.

Folglich wurden diese Einstellungen am Mikrowellen-Thermodesorber nach jedem Brandversuch verwendet.

Gleichzeitig wurde bei diesen Vorversuchen auch das Temperatur-Zeit-Programm (Kapitel 3.3., S. 54) am GC optimiert.

4.3.3.3. Erstellung von Kalibriergeraden

Um überprüfen zu können, welchen absoluten Mengen die Peakflächen in den Gaschromatogrammen entsprechen, wurden von fünf häufig unter den Brandgasen vorkommenden Substanzen Kalibriergeraden erstellt. Dazu wurden (+)-Limonen als Vertreter der Monoterpene bzw. Extraktstoffe, Essigsäure und Furfural als Hauptabbauprodukte der Kohlenhydrate (insbesondere der Pentosen) und m-Kresol sowie Vanillin als Ligninderivate ausgewählt. Von jeder dieser Verbindungen wurden drei bis vier Lösungen unterschiedlicher Konzentration hergestellt, die kleinen, mittleren und großen Peakflächen von Brandgasanalysen entsprachen. Jedes Gemisch wurde je drei bis sechs mal analysiert. Die entsprechenden Kalibriergeraden sind in Abb. 31a-e dargestellt. Die Mittelwerte der einzelnen Konzentrationen sind als „X“ abgebildet. Durch diese Punkte verläuft eine Regressionsgerade als Kalibriergerade. Mit Hilfe der jeweiligen Geradengleichungen können beliebige Peakflächen in absolute Substanzmengen umgerechnet werden. Die vergleichsweise großen Mengen an Essigsäure und Furfural in den Brandgasen der Laubhölzer wurden durch die entsprechend ausgedehnten Konzentrationsbereiche berücksichtigt. Auf allen Einzelabbildungen ist zu erkennen, dass die Übereinstimmung der Einzelwerte mit zunehmender Konzentration tendenziell abnimmt. Dies dürfte vor allem darauf zurückzuführen sein, dass das Adsorbens überladen wird und sehr flüchtige Komponenten dann teilweise durchbrechen (ANALYT, o. J.).

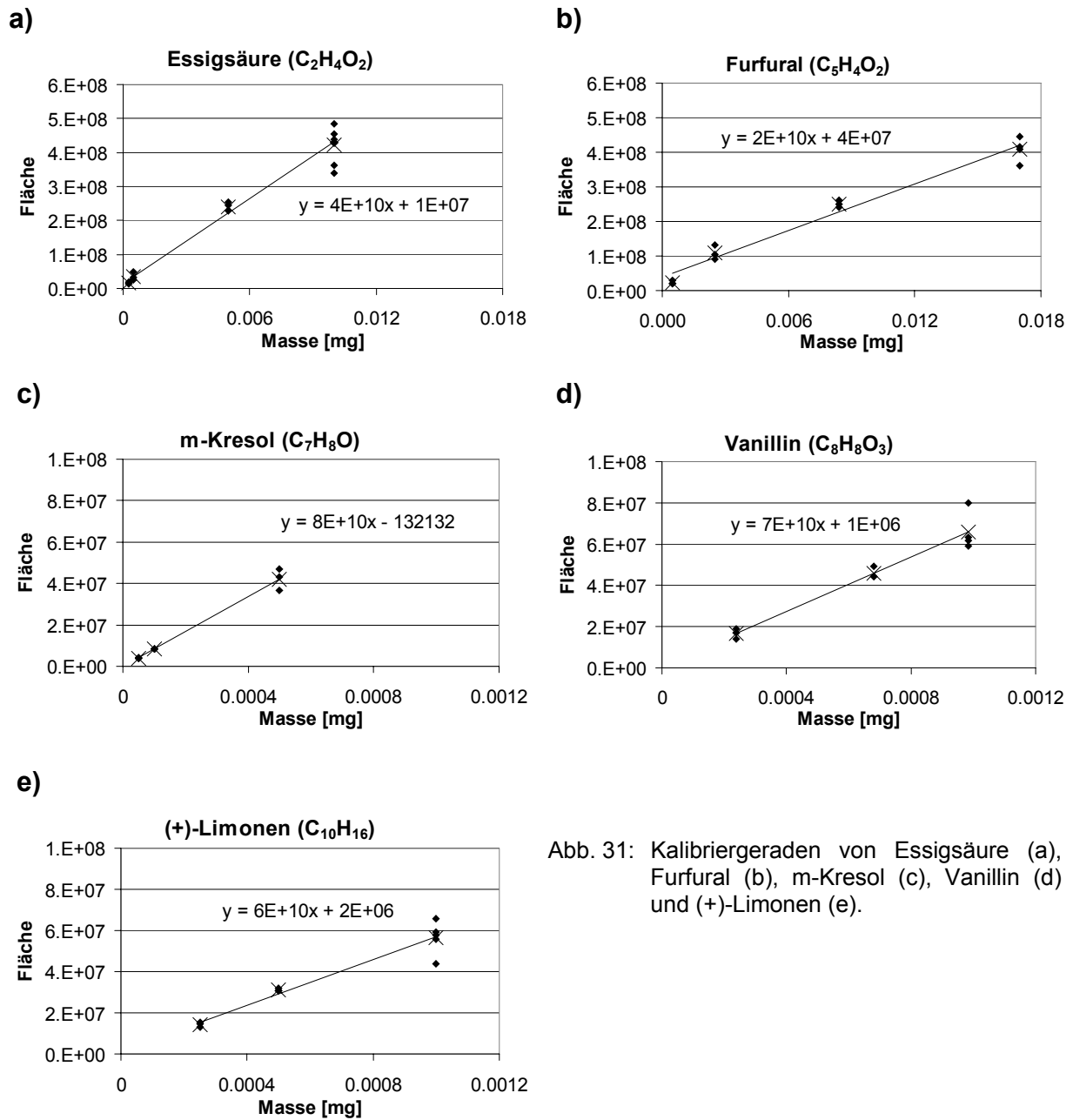


Abb. 31: Kalibriergeraden von Essigsäure (a), Furfural (b), m-Kresol (c), Vanillin (d) und (+)-Limonen (e).

Von jeder Kalibriersubstanz wurde die Wiederfindungsrate überprüft. Dazu wurden die Adsorptionsröhrchen nach der ersten Desorption und Analyse erneut desorbiert und analysiert. Bei allen Kalibriersubstanzen mit Ausnahme des Vanillins zeigte sich anhand der Chromatogramme, dass bereits mit der ersten Desorption ca. 99 bis 100 % der eingespritzten Menge aus dem Adsorptionsröhrchen gelöst wurden. Bei zwei Versuchen, bei denen jeweils 0,000985 mg Vanillin in verschiedene Adsorptionsröhrchen gespritzt wurde, lagen die Wiederfindungsraten bei 96 und 100 %. Tendenziell nahmen die Wiederfindungsraten der Substanzen mit

zunehmendem Siedepunkt und mit zunehmender Polarität geringfügig ab. Dies zeigte sich nach jedem Brandversuch, wenn im Anschluss an die Brandgasanalyse jedes Adsorptionsröhrchen im Mikrowellenfeld gereinigt und danach der „Reinigungszustand“ mittels einer weiteren Analyse überprüft wurde.

Auch die Reproduzierbarkeit der Analysen wurde getestet, indem etwa zwei Monate nach der Erstellung der Kalibriergeraden Essigsäure und Furfural erneut in Adsorptionsröhrchen gespritzt und desorbiert wurden. Die ermittelten durchschnittlichen Substanzmengen einer Konzentration unterschieden sich bei Essigsäure um 6,3 % und bei Furfural um 8,5 %. Diese Unterschiede dürften vor allem auf der regelmäßigen Optimierung der Einstellungen am Massenspektrometer und den damit einhergehenden Änderungen beruhen.

4.3.4. Identifizierung der Brandgaskomponenten

Um die Identifizierung der Brandgaskomponenten zu erleichtern, wurde eine Massenspektrensammlung aus veröffentlichten Massenspektren von Pyrolyseprodukten erstellt. Die Basis dieser Sammlung bildeten die von FAIX et al. (1990a, 1991a) und BREMER (1991) publizierte Massenspektren. GUILLÉN und IBARGOITIA (1999) nennen eine Vielzahl von Verbindungen, die bei der Pyrolyse von Buchenholz identifiziert wurden. Die Massenspektren dieser und anderer in der Literatur genannter Pyrolyseprodukte wurden zwar nicht veröffentlicht, doch konnten sie größtenteils in der allgemein zugänglichen NIST-Massenspektrendatenbank (<http://webbook.nist.gov/chemistry>) im Internet gefunden und zur eigenen Massenspektrensammlung hinzugefügt werden. Manche Substanzen, deren Massenspektren in der NIST-Datenbank nicht aufgeführt waren, konnten über eine Internetseite bzw. Suchmaske des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdbs/owa/sdbs_sea.cre_frame_sea ermittelt werden. Von etwa 30 bei der Holzverbrennung freiwerdenden Verbindungen wurden Referenzspektren erstellt und zur Sammlung hinzugefügt. Letztlich umfasste die so erstellte Massenspektrensammlung 445 nach Molekülmasse geordnete Spektren von Holzabbauprodukten sowie Holzextraktstoffen und erleichterte wesentlich die Identifizierung der Brandgasbestandteile.

Außerdem verfügte das GC/MS über eine NIST-Datenbank mit 62235 Spektren, das die Identifizierung der Brandgaskomponenten ebenfalls unterstützte. Nach wie vor

unbekannte Massenspektren konnten zum Teil mit Hilfe der Angaben von HESSE et al. (1984) sowie McLAFFERTY und TUREČEK (1995) interpretiert werden.

4.4. Chemische Untersuchungen zum Abbrandgeschehen

4.4.1. Chemischer Aufbau der Holzarten vor der Brandbelastung und daraus abgeleitete Hypothesen zum Abbrandverhalten

Der in Abb. 2 (S. 19) schematisch dargestellte makromolekulare und niedermolekulare Holzaufbau unterscheidet sich bei den verschiedensten Holzarten deutlich. Dies wird auch anhand der Arbeit von GASTEL (2003) deutlich, der publizierte Daten zur chemischen Zusammensetzung verschiedenster Laub- und Nadelhölzer im Rahmen einer Literaturrecherche zusammengestellt hat.

Da diese Unterschiede letztendlich eine wesentliche Ursache für das unterschiedliche Abbrandgeschehen sein müssen, wird im folgenden zunächst der chemische Aufbau der unverbrannten Holzproben dargestellt. Darüber hinaus dienen die Analyseergebnisse des unverbrannten Holzes als Referenz zu den Untersuchungsergebnissen des brandbelasteten Probenmaterials.

4.4.1.1. Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt

Die verschiedensten Holzarten setzen sich im Mittel aus 50 % Kohlenstoff, 43 % Sauerstoff und 6 % Wasserstoff zusammen (FENGEL und WEGENER, 1984). Bei den hier untersuchten sechs Holzarten lag der Wasserstoffgehalt zwischen 5,8 bis 6,8 % (Abb. 35, S. 116). Der Kohlenstoffgehalt variierte bei den Nadelhölzern zwischen 48,1 und 50,5 % und bei den Laubhölzern zwischen 45,6 und 47,2 %. Der höhere Kohlenstoffgehalt bei den Nadelhölzern dürfte zum einen auf die im Vergleich zu den Laubhölzern geringere Anzahl an Methoxylgruppen ($-\text{OCH}_3$) im Lignin und zum anderen auf den höheren Kondensationsgrad und dem damit einhergehenden größeren Anteil an „C–C-Bindungen“ zurückzuführen sein. Laut ALÉN (2000) liegt das ungefähre Massenverhältnis der Elemente C:H:O im Nadel- und Laubholzlignin bei 64:6:30 bzw. 59:6:35.

Da sich die hier festgestellten Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile des unverbrannten Holzes nur geringfügig unterscheiden, lassen sich keine Rückschlüsse auf das Abbrandverhalten ziehen. Zwar kann über den Kohlenstoffgehalt auf den

Energieinhalt des betreffenden Materials geschlossen werden (POLLER und KNAPPE, 1988), doch korreliert der Energiegehalt nicht zwangsläufig mit der Abbrandgeschwindigkeit.

4.4.1.2. Extraktstoffgehalt und -zusammensetzung

Eine eindeutige, allgemeingültige Definition für den Begriff „Extraktstoffe“ gibt es nicht. Nach FENGEL und WEGENER (1984) sind mit Extraktstoffen im engeren Sinne alle Verbindungen gemeint, die sich in organischen Lösungsmitteln lösen. Daneben verweisen die Autoren jedoch darauf, dass auch wasserlösliche und anorganische Komponenten zu den extrahierbaren Substanzen gehören. In diesem Kapitel werden die mit organischen Lösungsmitteln und Wasser löslichen Verbindungen des unverbrannten Holzes als Extraktstoffe oder Extrakte bezeichnet. Trotz des vergleichsweise geringen Anteils an der gesamten Holzsubstanz sind die Extraktstoffe für viele charakteristische Holzeigenschaften wie z.B. Geruch, Farbe, natürliche Dauerhaftigkeit bzw. Resistenz gegen biotische Schadorganismen verantwortlich. In welchem Ausmaß die verschiedenen Extraktstoffe die Abbrandgeschwindigkeit beeinflussen, ist bisher nicht eindeutig geklärt – die zitierten Literaturangaben widersprechen sich zum Teil (Kapitel 2.1.3.3.11., S. 19). Vor allem den Terpenen der Nadelhölzer wird ein wesentlicher Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit zugeschrieben. Teilweise werden sie als brandverzögernde, überwiegend aber als brandbeschleunigende Inhaltsstoffe angesehen, da bei ihrer Verbrennung wegen des vergleichsweise hohen Heizwertes relativ viel Wärmeenergie freigesetzt wird. Grundsätzlich entscheidet höchstwahrscheinlich nicht allein die Quantität, sondern auch die Art der Extraktstoffe über deren Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit. So wurden die Extrakte entsprechend ihrer Löslichkeit in Petrolether, Aceton, Methanol sowie kaltem und heißem Wasser in Gruppen zunehmender Polarität bzw. unterschiedlicher chemischer Eigenschaften unterteilt (siehe Abb. 32).

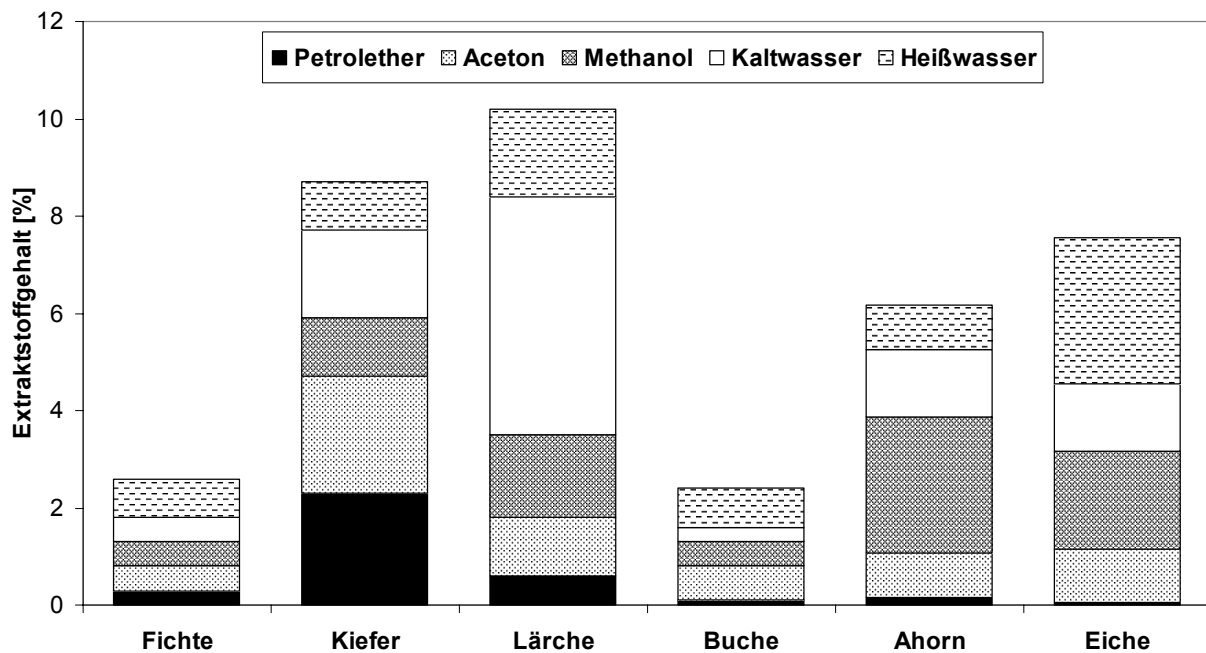


Abb. 32: Extraktstoffgehalte [%] bezogen auf atro Probenmaterial der unverbrannten Hölzer nach sukzessiver Extraktion mit organischen Lösungsmitteln aufsteigender Polarität, gefolgt von einer Kalt- und Heißwasserextraktion.

Anmerkung: Die Werte der Kiefer und Eiche stammen aus FRÖSCHL (2003) und die Daten von Fichte, Buche und Ahorn aus WINDEISEN et al. (2003a).

Extraktstoffgehalte und -zusammensetzung bei den Nadelhölzern:

Bei der Fichte ist der Gehalt jedes einzelnen Extraktes geringer als bei den anderen Nadelhölzern (Abb. 32). KUBEL et al. (1988) fanden bei einer sukzessiven Extraktion von Fichtenholzspänen mit Lösungsmitteln steigender Polarität im Petroletherextrakt freie Fett- und Harzsäuren, Glyceride, Sterine und Sterinester sowie Di- und Triterpene. Im Diethyletherextrakt entdeckten sie partiell oxidierte Fette und Fettbegleiter und im Aceton/Wasser(9:1)-Extrakt freie Zucker, Inosite und Lignane. Im Ethanol/Wasser(8:2)-Extrakt konnten sie niedermolekulare Polysaccharide und Polylygnane nachweisen, während im Wasserextrakt ein Zuckeranteil von über 50 % vorlag. Wegen des geringen Gesamtextraktstoffgehaltes wird bei der Fichte von einer vergleichsweise unbedeutenden Auswirkung der Extrakte auf die Abbrandgeschwindigkeit ausgegangen.

Wie aus Abb. 32 hervorgeht, ist der Anteil an lipophilen und damit relativ energiereichen Extrakten im Kernholz der Kiefer besonders hoch. FRÖSCHL (2003) wies im silylierten Petrolether- und Acetonextrakt dieser Kiefer vor allem Fettsäuren, Pentosen, Dehydroabietinsäure, Abietinsäure, Pinosylvinmonomethylether und Pinosylvin nach. Aufgrund des gewählten Temperatur-Zeit-Programms wurden

Monoterpene nicht identifiziert, doch dominierten diese Substanzen in den Brandgasen (Kapitel 4.4.2.5.2., S. 128). Auch andere Autoren (HAFIZOĞLU, 1983; WEIßMANN und LANGE, 1986; LANGE und WEIßMANN, 1987; LANGE und WEIßMANN, 1988; LANGE et al., 1989) haben die Extraktstoffzusammensetzung der Kiefer (*Pinus sylvestris*) intensiv untersucht und dabei ebenfalls die von FRÖSCHL (2003) identifizierten Substanzen gefunden.

Zwar wurde der Extraktstoffgehalt des Kiefernspiltholzes nicht untersucht, doch unterscheiden sich nach LANGE et al. (1989) sowohl die Menge als auch die Zusammensetzung der Splint- und Kernholzextraktstoffe von *Pinus sylvestris* beträchtlich. So überwiegen im Splint neutrale Lipide, während im Kern freie Harz- und Fettsäuren die Hauptbestandteile sind. Der Frage, ob diese Unterschiede eine Ursache für die unterschiedlichen Abbrandgeschwindigkeiten von Kiefernspiltholz und Kiefernkerneholz sein können, wird in Kapitel 4.4.2.5.5. (S. 135) nachgegangen.

Mit einem Anteil von 10,2 % war der Extraktstoffgehalt im Holz der Lärche am höchsten (Abb. 32). Dabei machte der Kaltwasserextrakt knapp die Hälfte aus und wurde deshalb hinsichtlich seiner Zusammensetzung untersucht. Eine Zuckeranalyse ergab einen Anhydrozuckeranteil von über 85 %, wobei Galactose und Arabinose überwogen (Tab. 4). Diese beiden Zucker stammen vom Arabinogalactan, das im Lärchenholz einen Anteil von 10 bis 25 % einnimmt (vgl. die in FENGEL und WEGENER, 1984 zitierten Literaturquellen).

Der Anteil an lipophilen, energiereichen Extrakten, war bei der Lärche geringer als bei der Kiefer und höher als bei der Fichte.

Tab. 4: Zuckergehalte in % (Angabe als Anhydrozucker) bezogen auf den trockenen Extraktstoffgehalt des Kaltwasserextraktes der Lärche. „--“ liegt unter der Nachweisgrenze von 0,05 %.

Zucker	Rhamnose	Mannose	Arabinose	Galactose	Xylose	Glucose	Summe
Anteil [%]	0,3	2,1	8,9	73,2	--	1,1	85,5

WINDEISEN et al. (2002) stellten im Rahmen einer Untersuchung zur Korrelation zwischen dem Extraktstoffgehalt und der natürlichen Dauerhaftigkeit von 20 kultivierten Lärchen fest, dass der Extraktstoffanteil (Extraktion mit Cyclohexan/Ethanol (2:1)) des äußeren Kernholzes zwischen den einzelnen Lärchen

von 2,6 % bis 7,4 % variierte. Außerdem nimmt der wasserlösliche Extraktgehalt von Lärchenkernholz laut DIX und ROFFAEL (1994) mit zunehmendem Alter zu. Um solche individuellen Unterschiede bei den vorliegenden Untersuchungen nicht berücksichtigen zu müssen, wurde das Holz von ein und dem selben Baum und darüber hinaus aus dem selben Stammabschnitt verwendet.

Inwieweit der hohe Gesamtextraktstoffgehalt der Lärche den Abbrand beeinflusst, lässt sich an dieser Stelle nicht sagen.

Extraktstoffgehalte und -zusammensetzung bei den Laubhölzern:

Mit einem Anteil von unter 2,5 % ist der Extraktstoffgehalt bei der Buche am geringsten (Abb. 32). Zwar wurde die Zusammensetzung des Petrolether- und Acetonextraktes nicht untersucht, doch kann davon ausgegangen werden, dass darin weitestgehend die gleichen Verbindungen vorhanden sein dürften, die auch KUBEL et al. (1988) fanden. Diese konnten im Petroletherextrakt freie Fettsäuren, Glyceride, Sterine und Sterinester nachweisen, wobei Palmitin- und Linolsäure den Hauptanteil einnahmen. Im Diethylether fanden sie partiell oxidierte Fette sowie Fettbegleiter und in Aceton/Wasser (9:1) lösten sich freie Zucker sowie monomere und oligomere Tanninvorstufen. Im Ethanol/Wasser(8:2)-Extrakt hingegen traten niedermolekulare Polysaccharide und Tannine auf.

Der Gesamtextraktstoffgehalt ist beim Ahorn mit knapp 7 % vergleichsweise hoch (Abb. 32). Der Methanolextrakt nimmt den größten Anteil ein, doch wurde dieser wie auch die anderen Extrakte bisher nicht untersucht. Sowohl im Methanol- als auch im Kalt- und Heißwasserextrakt dürften vor allem Zucker zu finden sein.

Unter den Laubhölzern weist die Eiche den höchsten Extraktstoffgehalt auf (Abb. 32). FRÖSCHL (2003) untersuchte im GC/MS den Aceton- und Methanolextrakt. Der Anteil an Zuckern und Zuckerbestandteilen lag bei ersterem bei ca. 48 % und bei letzterem bei etwa 67 %. Unter den Einzelverbindungen nahm im Acetonextrakt das Cyclit Quercit den höchsten Anteil ein. Darüber hinaus wurde die zu den Gerbstoffen zählende Ellagsäure und das Lignan Lyoniresinol, das ein Zwischenprodukt der Ligninbiosynthese ist, identifiziert. Im Methanolextrakt wurde ein geringer Anteil an Syringaaldehyd, das sich vom Lignin ableitet, gefunden. Auch wenn die Kalt- und Heißwasserextrakte der Eiche nicht untersucht wurden, ist zu erwarten, dass hydrolysierbare Gerbstoffe, vergleichbar den Untersuchungsergebnissen von

WEIßMANN et al. (1989), die Hauptbestandteile sind. Möglicherweise verzögern die Gerbstoffe den Abbrand, da ihr Siedepunkt relativ hoch ist und deshalb vergleichsweise viel Energie erforderlich ist, um sie aus der Zellwandstruktur zu lösen.

4.4.1.3. Zusammensetzung der makromolekularen Holzbestandteile

Die chemische Zusammensetzung der Laub- und Nadelhölzer unterscheidet sich quantitativ wesentlich hinsichtlich des Ligningehaltes und der Zusammensetzung der Polysaccharide (Abb. 33). Deshalb ist es wahrscheinlich, dass die unterschiedlichen Abbrandgeschwindigkeiten maßgeblich auf diese Ungleichheiten zurückzuführen sind.

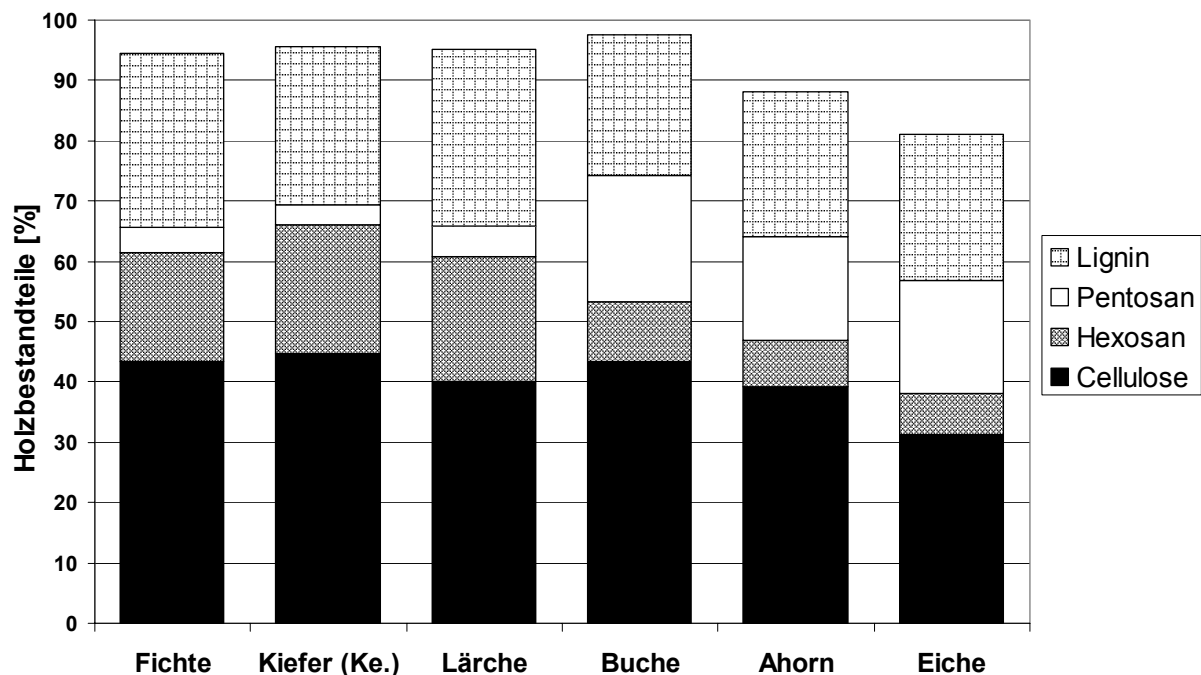


Abb. 33: Anteile [%] der makromolekularen Holzbestandteile bezogen auf atro extraktstoffreies Holzmehl.

Anmerkung: Die Pentosan-, Hexosan- und Cellulosegehalte der Kiefer und Eiche wurden aus den Daten von FRÖSCHL (2003) und die von Fichte, Buche und Ahorn aus den Werten von WINDEISEN et al. (2003a) errechnet. Die Ligningehalte dieser fünf Hölzer wurden direkt aus den beiden Arbeiten übernommen.

4.4.1.3.1. Lignin

Zwar erweicht Lignin bereits ab einer Temperatur von ca. 130 °C, doch ist es unter Ausschluss von Sauerstoff letztlich die thermisch stabilste Hauptkomponente des Holzes (SANDERMANN und AUGUSTIN, 1963b). Im Bereich der Abbrandgrenze lag der Sauerstoffgehalt wahrscheinlich nahe bei Null, da er im Brandraum bei den vorliegenden Versuchen nur ca. 2 bis 4 % betrug und die Kohleschicht sowie ausströmende Brandgase ein Vordringen des Sauerstoffs in den Abbrandbereich weitestgehend blockiert haben dürften. Abgesehen davon verbrauchen die Flammen an der Probenoberfläche weitestgehend den verfügbaren Sauerstoff, bevor dieser zur Probe vordringen kann (SPEARPOINT und QUINTIERE, 2000). Diese Argumente sprechen für eine relativ hohe thermische Stabilität des Lignins bei den vorliegenden Brandversuchen. Aus Abb. 33 gehen die nach der Methode von RUNKEL und WILKE (1951) bestimmten Ligningehalte bzw. nicht hydrolysierbaren Rückstände hervor.

Zwischen den Ligningehalten in Abb. 33 und den in Tab. 3 aufgeführten Abbrandgeschwindigkeiten der untersuchten Hölzer sind keine eindeutigen Zusammenhänge zu erkennen. So brannte beispielsweise das Eichenholz trotz eines ähnlichen Ligninanteils deutlich langsamer als das Holz der Buche und des Ahorns. Auch die Menge an gebildeter Kohle, die überwiegend aus dem Lignin resultiert und die Isolation erhöht, unterschied sich zwischen den Holzarten nicht merklich.

Trotzdem ist aufgrund der insgesamt hohen thermischen Stabilität des Lignins davon auszugehen, dass diese Holzkomponente die Abbrandgeschwindigkeit im Vergleich zu den Polysacchariden verlangsamt. Nach Untersuchungen von STAMM (1956) wird unter thermischer Belastung Lignin halb so schnell abgebaut wie Holz (am Beispiel der Douglasie).

4.4.1.3.2. Polysaccharide

Nach einer Hydrolyse und anschließenden Zuckeranalyse des extraktstofffreien Holzmehls (Kapitel 3.4.4., S. 59) liegt der Gehalt an den Hexosen Glucose, Mannose, Galactose und Rhamnose sowie der Anteil an den Pentosen Arabinose und Xylose vor. Die Glucose stammt dabei sowohl aus der Cellulose als auch aus dem O-Acetyl-galactoglucomannan bei den Nadelhölzern bzw. dem Galactogluco-

mannan bei den Laubhölzern. Um den Cellulosegehalt zu berechnen, wurde davon ausgegangen, dass bei den Nadelhölzern das Verhältnis von Mannose zu Glucose entsprechend den Angaben in FENGEL und WEGENER (1984) bei 3:1 liegt. Im Glucomannan der meisten untersuchten Laubhölzer hingegen verhält sich der Anteil der Mannose- und Glucoseeinheiten laut FENGEL und WEGENER (1984) wie 1,5-2:1. Bei der Berechnung des Cellulosegehaltes der in Abb. 33 (S. 107) aufgeführten Laubhölzer wurde ein Mannoseanteil von 1,75 (Mittelwert aus 1,5 und 2) zugrunde gelegt. Beim Hexosan in Abb. 33 (S. 107) handelt es sich um die Summe der Anhydrozucker von Glucose (die nicht aus der Cellulose stammte), Mannose, Galactose und Rhamnose. Letztere kam bei allen Hölzern wenn überhaupt, dann nur mit Anteilen von unter 1 % vor. Die Galactosegehalte lagen in der Regel unter 2,2 % und erreichten nur bei der Lärche einen bemerkenswerten Anteil von 4,2 %. Dies ist auf den bei dieser Holzart naturgemäß hohen Anteil an Arabinogalactan zurückzuführen, das darüber hinaus bereits im Lärchenkaltwasserextrakt nachgewiesen wurde (Tab. 4, S. 105). Das Pentosan aller Hölzer in Abb. 33 (S. 107) setzte sich hauptsächlich aus Xylose und zu einem geringen Anteil (maximal 1,5 %) aus Arabinose zusammen. An Polyosen gebundene Acetyl- und Methoxylgruppen sowie Uronsäuren, sind bei den Hexosan- und Pentosangehalten in Abb. 33 (S. 107) nicht eingerechnet.

Cellulose:

Wie bereits im Kenntnisstand geschildert (Kapitel 2.1.3.3.11., S. 19), ist die Cellulose thermisch verhältnismäßig stabil und unter Brandbelastung beständiger als die Polyosen.

Bei der Eiche lag der Cellulosegehalt nur bei ca. 31 % (Abb. 33, S. 107), was sicher nicht dem tatsächlichen Celluloseanteil entspricht. Mit Hilfe einer Dünnschichtchromatographie des Eichenhydrolysats konnte FRÖSCHL (2003) jedoch belegen, dass die Cellulose nicht vollständig hydrolysiert wurde. Auch nach veränderten Hydrolysebedingungen nahm die Ausbeute an Glucose weder entscheidend zu, noch wurde die Ursache für die unvollständige Hydrolyse geklärt, weshalb nur gut 80 % des analysierten Eichenholzmehls den entsprechenden Polysaccharid- und Ligninanteilen zugeordnet werden konnten (Abb. 33, S. 107). Möglicherweise sind die hohe Säurebeständigkeit der Cellulose im Eichenholz und die vergleichsweise

geringe Abbrandgeschwindigkeit der Eiche auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Über die Gründe für diese Zusammenhänge kann nur spekuliert werden: Bei Untersuchungen von RUNKEL und WILKE (1951) sowie KOLLMANN und FENGEL (1965) schien die Cellulose der untersuchten Nadelhölzer thermisch nicht so stabil zu sein wie die der Laubhölzer. KOLLMANN und FENGEL (1965) machen dafür aber nicht die Cellulose an sich verantwortlich. Vielmehr vermuten sie, dass die Vergesellschaftung der Polyosen mit der Cellulose im Kiefernholz die thermische Stabilität der Kiefern-cellulose im Gegensatz zur Eichencellulose herabsetzt. Allerdings lässt sich damit nicht erklären, weshalb die Cellulose im Buchenholz gut, im Ahornholz jedoch offensichtlich ebenso nicht vollständig hydrolysiert werden konnte (Abb. 33, S. 107).

Prinzipiell kann davon ausgegangen werden, dass bei allen untersuchten Holzarten der Cellulosegehalt ähnlich ist. Auch der Anteil an amorpher und kristalliner Cellulose, wobei letztere thermisch stabiler ist, dürfte bei diesen Hölzern ebenso weitgehend vergleichbar sein wie der durchschnittliche Polymerisationsgrad. Folglich ist das unterschiedliche Abbrandverhalten der untersuchten Holzarten höchstwahrscheinlich nicht auf erheblich variierende Gehalte oder strukturelle Unterschiede der Cellulose zurückzuführen. Möglicherweise beeinflussen bestimmte Holzbestandteile das Ausmaß des thermisch- und/oder säurebedingten Celluloseabbaus. So deuten die Glucoseanteile in Abb. 33 (S. 107) darauf hin, dass die Cellulose vor allem im Eichenholz vor einem Säureangriff besser geschützt ist als beispielsweise im Buchenholz. Dafür könnten möglicherweise (auch) die Gerbstoffe der Eiche verantwortlich sein.

Polyosen:

Der geringere Hexosan- und höhere Pentosangehalt der Laubhölzer spricht für einen im Vergleich zu den Nadelhölzern schnelleren Abbrand (Abb. 33, S. 107). Allerdings brannte das Eichenholz deutlich langsamer als das Holz von Buche und Ahorn, obwohl die Pentosananteile vergleichbar waren. Dies könnte unter anderem auf den im Vergleich zu den beiden anderen Laubhölzern geringeren Acetylgehalt des Eichenxylans zurückzuführen sein (Abb. 34). Bei den aufgeführten Nadelhölzern war der Acetylanteil bei der Fichte, die am schnellsten brannte, am höchsten.

Diese Zusammenhänge deuten darauf hin, dass sich die Acetylgruppen wesentlich auf den Abbrand auswirken. Allerdings dürften daneben noch andere Faktoren bzw. Holzbestandteile die Abbrandgeschwindigkeit merklich beeinflussen. Dafür spricht beispielsweise die Abbrandgeschwindigkeit des Ahorns, die trotz eines geringeren Acetylanteils höher war als die der Buche. Außerdem unterschieden sich die Acetylgehalte der Nadelhölzer und der Eiche deutlich, die entsprechenden Abbrandgeschwindigkeiten (Tab. 3, S. 68) waren hingegen ähnlich.

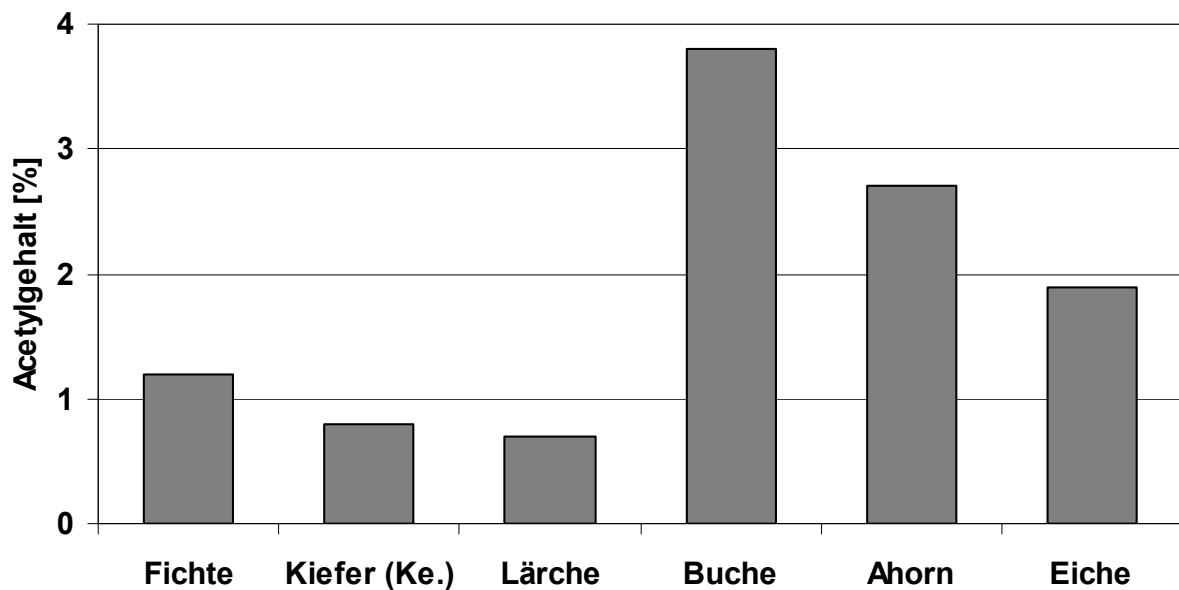


Abb. 34: Acetylgehalte [%] der untersuchten Holzarten bezogen auf nicht extrahiertes atro Probenmaterial (Werte aus WINDEISEN et al., 2003b).

4.4.1.4. Aschegehalte

Laut FENGEL und WEGENER (1984) liegen die Aschegehalte der Holzarten der gemäßigten Zone zwischen 0,2 und 0,5 % und variieren sowohl innerhalb des Baumes als auch in Abhängigkeit vom Standort (Lage und Klima). Im wesentlichen setzt sich Holzasche jedoch aus Calcium (bis zu 50 % und mehr am Gesamtelementanteil der Holzasche), Kalium und Magnesium zusammen (YOUNG und GUINN, 1966; ALÉN, 2000), gefolgt von deutlich geringeren Mengen an Mangan, Natrium, Phosphor und Chlor (in FENGEL und WEGENER, 1984 zitierte Literatur).

Laut ALÉN (2000) hängen sowohl der Gehalt und die Zusammensetzung der Asche als auch deren Verteilung innerhalb des Baumes signifikant vom Wuchsort (z.B. Boden und Klima) ab.

Die in Tab. 5 aufgeführten Aschegehalte von Kiefer (Kernholz), Lärche, Buche und Ahorn entsprechen weitestgehend den Angaben von FENGEL und WEGENER (1984) sowie WAGENFÜHR (2000). Lediglich für Fichte und Eiche geben die genannten Autoren etwa doppelt so hohe Werte an, was auf die oben genannten, natürlichen Variationen zurückzuführen sein dürfte.

Tab. 5: Aschegehalte des unverbrannten Holzes in % bezogen auf absolut trockenes, nicht extrahiertes Ausgangsmaterial.

Anmerkung: Die Werte von Kiefer und Eiche stammen aus FRÖSCHL (2003), die übrigen aus WINDEISEN et al. (2003a).

Fichte	Kiefer	Lärche	Buche	Ahorn	Eiche
0,15	0,25	0,34	0,25	0,40	0,17

Selbst wenn die Aschebestandteile bei den vorliegenden Brandversuchen einen katalytischen bzw. abbrandfördernden Einfluss gehabt haben sollten (Kapitel 2.1.3.3.11., S. 19), so dürften diese vergleichbar gewesen sein, da sich die Aschegehalte in Tab. 5 nur geringfügig unterscheiden.

4.4.2. Untersuchung der Brandgaszusammensetzung und begleitende chemische Analysen des brandbelasteten Holzes

4.4.2.1. Temperaturbereiche im thermisch belasteten Probenmaterial

Im Mittelpunkt der weiteren Ausführungen steht die Zusammensetzung der Brandgase, die sich mit zunehmender thermischer Belastung verändert. Doch wurden die Brandgasanalysen ergänzt und überprüft, indem die Brandproben in Zonen unterschiedlicher thermischer Belastung eingeteilt (Kapitel 3.4.2., S. 56) und mit chemischen Standardmethoden untersucht (siehe Abb. 10, S. 55) wurden. Die Abbrandgrenze bzw. Zone 2 unterschied sich von der Holzkohleschicht in erster Linie durch ihre mechanische Festigkeit (die Holzkohle wurde abgekratzt). Die Breite der Zonen 2 und 3 bzw. die Abgrenzung dieser beiden Bereiche wurde optisch nach dem Grad der Verfärbung bemessen und geht aus Tab. 6 hervor. Allerdings spiegelt die Farbe nicht zwangsläufig die Temperaturbelastung und das Ausmaß der thermischen Zersetzung wider. Nach KOLLMANN et al. (1951) verfärben sich Laubhölzer bei der künstlichen Trocknung intensiver als Nadelhölzer. Als Ursache vermuten die Autoren den höheren Pentosengehalt der Laubhölzer und die damit verbundene stärkere Säureentwicklung. Daneben werden chemische Änderungen des Lignins als Ursache für Verfärbungen angenommen. SUNDQVIST und MORÉN (2002) wiederum vermuten, dass Extraktstoffe zur hydrothermisch bedingten Farbgebung beitragen.

Tab. 6: Ungefähre Breite und Temperaturbereiche der Zonen 3 und 2 der untersuchten Hölzer.

	Zone 3		Zone 2	
	Breite	Temperaturbereich	Breite	Temperaturbereich
Fichte:	1,5 mm	184-310 °C	1,5 mm	204-350 °C
Kiefer (Kern):	1,0-1,5 mm	190-299 °C	1,0-1,5 mm	198-327 °C
Lärche:	1,5-2,0 mm	150-290 °C	1,5-2,0 mm	182-355 °C
Buche:	1,5-2,0 mm	134-210 °C	1,5-2,0 mm	157-261 °C
Ahorn:	1,5-2,0 mm	159-283 °C	1,5-2,0 mm	180-338 °C
Eiche:	1,5 mm	202-283 °C	1,5 mm	219-315 °C

Diese angeführten Beispiele verdeutlichen, dass bei einer Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung der gleichen Zonen verschiedener Holzarten der jeweils vorherrschende Temperaturbereich berücksichtigt werden sollte, zumal die

Zonen 2 und 3 bei den einzelnen Holzarten unterschiedlich breit waren. In der Tab. 6 sind neben der Breite der Zonen die Temperaturbereiche angegeben, die bei den jeweiligen Holzarten während der Beflammung gemessen wurden. Die aufgeführten weitgefassten Temperaturbereiche resultieren aus dem steilen Temperaturgradienten im Abbrandbereich (Abb. 17, S. 75 und Abb. 18, S. 76) und der beschriebenen Schwierigkeit, die entsprechenden Temperaturen exakt der Abbrandgrenze zuzuordnen (Kapitel 4.1.3., S. 74).

Die Temperaturbereiche der Zone 3 liegen bei den Nadelhölzern vor allem in Anbetracht der versuchsbedingten Streuungen sehr nahe beieinander. Gleiches gilt für die Zone 2. Bemerkenswert ist, dass die Zone 3 bei der Lärche bei einer geringeren Temperatur beginnt als bei Fichte und Kiefer. Dies stimmt mit den Aussagen von KOLLMANN et al. (1951) überein, wonach Lärchenholz im Gegensatz zum Holz der Fichte und Kiefer schon bei Temperaturen unter 90 °C einen tiefen Farbton bekommt.

Innerhalb der Laubholzgruppe unterscheiden sich die Temperaturbereiche der Zonen 3 bzw. 2 deutlicher als in der Nadelholzgruppe: Bei der Eiche sind die beiden Zonen schmaler und die Temperaturen im Durchschnitt höher als bei den anderen Laubhölzern. Buche und Ahorn hingegen lassen schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen Verfärbungen erkennen – möglicherweise auch deshalb, weil diese Hölzer heller sind als das Eichenholz. Der Temperaturbereich der Buche in Zone 2 entspricht dem des Ahorns in Zone 3. Die Temperaturwerte der Buche in Zone 3 wiederum liegen unter denen der anderen Hölzer, was bei einem Vergleich der chemischen Zusammensetzungen berücksichtigt werden muss.

Der chemische Aufbau der Hölzer in der Zone 2 kann jedoch direkt verglichen werden, denn der Abbrandbereich wird in erster Linie über die Abbrandgrenze bzw. die Festigkeit (Abkratzen der Holzkohle) definiert und nicht über die vorherrschende Temperatur. Lediglich die naturgemäß unscharfe Trennung zur Zone 3 bzw. die fließenden Übergänge schränken die Vergleichbarkeit geringfügig ein. Die Zone 3 hingegen wurde vergleichsweise subjektiv nach dem Grad der Verfärbung bestimmt, der nicht unbedingt das Ausmaß des thermisch bedingten Abbaus darstellt. Deshalb werden bei einem Vergleich der chemischen Zusammensetzung dieser Zone die Temperaturbereiche angegeben.

Die Zone 1 wurde im Gegensatz zu den drei anderen Zonen nur orientierend untersucht. Dies hatte folgenden Grund: Wie aus Abb. 17 (S. 75) hervorgeht, herrscht innerhalb der Holzkohleschicht ein Temperaturspektrum von ca. 350 bis 900 °C vor. Folglich nimmt der Grad der thermischen Zersetzung von der beflamten Oberfläche hin zur Zone 2 mit Sicherheit ab. Aussagen bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Holzkohle sollten dieser Tatsache gerecht werden, weshalb die Zone 1 in weitere, getrennt zu untersuchende Bereiche, unterteilt werden müsste. Dies hätte den Rahmen dieser Arbeit gesprengt. Außerdem dürfte die chemische Zusammensetzung der Holzkohle bei den untersuchten Holzarten ähnlich sein und damit nicht wesentlich zur Klärung des unterschiedlichen Abbrandverhaltens beitragen. So wurde von der Zone 1 lediglich der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmt sowie im Rahmen von orientierenden Untersuchungen die Zuckerzusammensetzung der Fichten- und Buchenholzkohle. Dabei wurde jeweils nur die unmittelbar auf der Zone 2 aufliegende, etwa 2 bis 3 mm dicke Schicht, in der ein Temperaturgradient von ca. 300 bis 450 °C vorherrschte, analysiert.

4.4.2.2. Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte

Wie zu erwarten, nimmt der Kohlenstoffgehalt mit zunehmender thermischer Belastung zu, während der Wasserstoffgehalt abnimmt. Die gleichen Zusammenhänge zeigt auch eine Abbildung in KOLLMANN (1951), in der die Abhängigkeit der Zusammensetzung des nicht flüchtigen Rückstandes (wiedergegeben als Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt) von der Verkohlungstemperatur dargestellt ist.

Von Zone 4 zu Zone 2 hat der Kohlenstoffgehalt bei den Nadelhölzern um ca. 7 % und bei den Laubhölzern um über 8 % zugenommen, während der Wasserstoffgehalt gleichzeitig abnahm, was vor allem auf die thermisch bedingte Abspaltung funktioneller Gruppen wie z.B. Methoxyl- ($-\text{OCH}_3$), Acetyl- ($-\text{CO}-\text{CH}_3$), Carboxyl- ($-\text{COOH}$) und Hydroxylgruppen ($-\text{OH}$) zurückzuführen sein dürfte. Allerdings können hieraus wie überhaupt aus der Veränderung der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte keine Rückschlüsse auf die Ursachen des unterschiedlichen Abbrandverhaltens gezogen werden. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte der Zone 1 unterscheiden sich bei den einzelnen Holzarten deutlich voneinander, weil die entnommene

Holzkohleschicht nicht so genau abgegrenzt werden konnte wie die übrigen Zonen. Folglich resultieren die Werte nicht aus einheitlichen Temperaturbereichen.

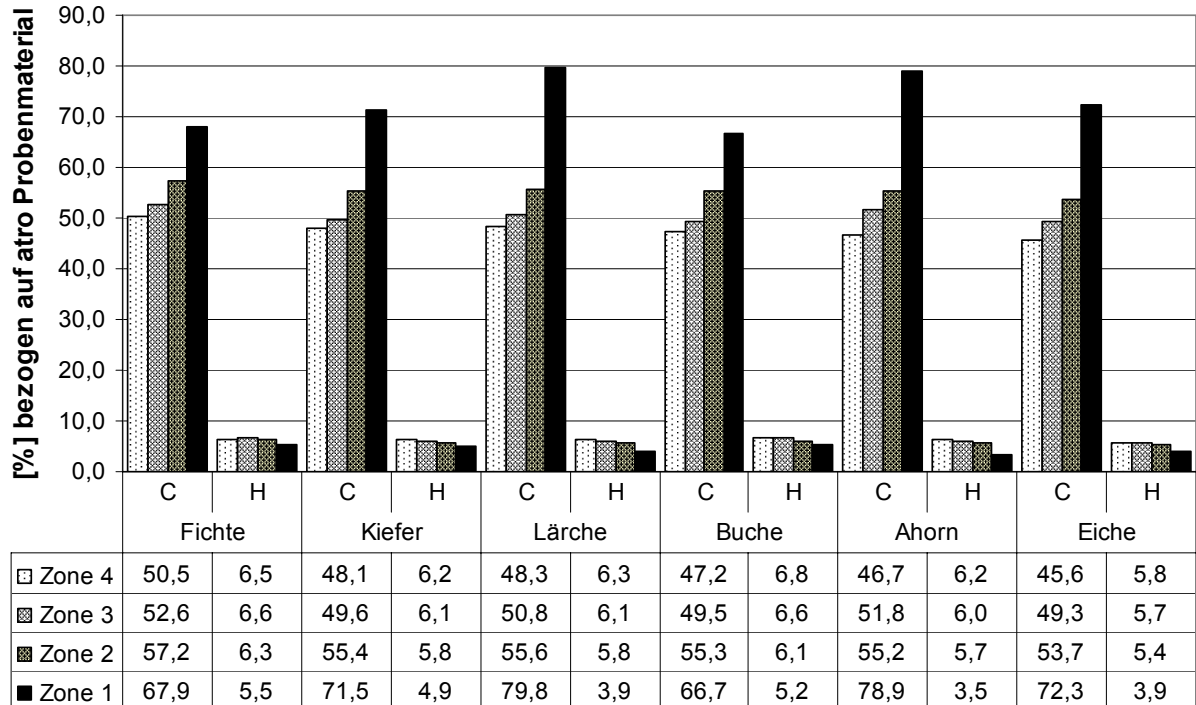


Abb. 35: Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte in den Zonen 1 bis 4 in [%] bezogen auf nicht extrahiertes atro Probenmaterial.

Anmerkung: Die Daten von Kiefer und Eiche stammen aus FRÖSCHL (2003) und die Werte von Fichte und Buche aus WINDEISEN et al. (2003a).

4.4.2.3. Dokumentation der Brandgaskomponenten

In Tab. 7 (S. 199) sind die mit der Methode „Saugen“ und/oder „Spülen“ entnommenen Brandgaskomponenten aufgeführt. Die Abfolge der Substanzen entspricht deren zunehmender Retentionszeit. Neben der Bezeichnung der Verbindung werden die Summenformel, die Molekülmasse und das Vorkommen in den einzelnen Holzarten angegeben. Insgesamt umfasst die Tabelle 294 verschiedene Brandgaskomponenten, davon kamen 175 beim Fichtenholz, 119 beim Kernholz der Kiefer, 148 beim Splintholz der Kiefer, 146 beim Lärchenholz, 141 beim Buchenholz, 139 beim Ahornholz und 134 beim Eichenholz vor. Neben den aufgeführten Substanzen erschienen in den Gaschromatogrammen noch einige weitere Brandgaskomponenten, die in der Tab. 7 (S. 199) nicht berücksichtigt wurden, da ihr Anteil in der Regel bei maximal 0,1 % der gesamten Peakfläche des

entsprechenden Chromatogrammes lag und meist vom sogenannten „Untergrundrauschen“ überlagert wurde, so dass eine Interpretation der jeweiligen Massenspektren in der Regel nicht möglich war.

Das Hauptproblem der Massenspektroskopie ist laut DAVIES et al. (2001) die Tatsache, dass die Massenspektren vieler Pyrolyseprodukte unspezifisch sind und selbst mit der besten Massenspektrendatenbank nicht eindeutig zugeordnet werden können. Auch bei den vorliegenden Untersuchungen konnten manche Verbindungen nicht genau identifiziert werden. In diesen Fällen wurde soweit möglich die Stoffgruppe und/oder die Summenformel und/oder die Molekülmasse angegeben. In wenigen Fällen konnte lediglich die Peakabfolge genannt werden. Unsicherheiten bei der Benennung von Verbindungen, Summenformeln oder Molekülmassen sind durch ein „?“ gekennzeichnet.

Der Retentionszeitenbereich bzw. die Dauer einer GC/MS-Analyse belief sich auf 31 Minuten. Gelegentlich wurde die Analysenzeit um einige Minuten verlängert, um zu überprüfen, ob weitere Verbindungen erschienen, was jedoch nie der Fall war.

Die Brandgaskomponenten lassen sich einteilen in:

- Substanzen, die die Holzsubstanz verlassen bzw. sich verflüchtigen ohne chemisch verändert zu werden. In dieser Gruppierung kommen ausschließlich Extraktstoffe wie z.B. Monoterpene vor.
- Verbindungen, die durch Abspaltung und Folgereaktionen zustande kommen, wie beispielsweise Methanol (entsteht bei der Abspaltung von Methoxylgruppen ($-\text{OCH}_3$)) und Essigsäure (geht aus der Abspaltung von Acetylgruppen ($-\text{CO}-\text{CH}_3$) hervor).
- Zersetzungs- bzw. Oxidationsprodukte wie z.B. Furfural und Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd).
- Rekombinationsprodukte, die sich bei einer chemischen Reaktion von Zersetzungsprodukten gebildet haben. Ein Beispiel ist Essigsäuremethylester.

Abgesehen von dieser Einteilung können die Brandgaskomponenten entsprechend den folgenden Ausführungen auch nach ihrer Herkunft klassifiziert werden. (Die Zahl in Klammern hinter den Verbindungsnamen entspricht der Nummerierung in Tab. 7 (S. 199)).

Brandgaskomponenten, die aus den Extraktstoffen resultierten:

In den Brandgasen lagen die meisten Extraktstoffe chemisch unverändert vor. Unter den Extraktstoffen dominierten in den Nadelholzbrandgasen, abgesehen vom Kiefernspiltholz, die in den ersten neun Minuten erscheinenden Monoterpene (z.B. α -Pinen (28), Camphen (36), β -Pinen (43), 3-Caren (52) und Limonen (64)). Bei der Fichte und besonders beim Kiefernspiltholz traten weniger Monoterpene auf als bei der Lärche und beim Kernholz der Kiefer. Beim Kiefernkernholz kamen die meisten Monoterpene und daneben auch einige Monoterpenalkohole (z.B. α -Terpineol (175)) vor. In den Lärchenbrandgasen hingegen waren relativ viele Sesquiterpene zu finden, die beim Kiefernkernholz sowie Fichtenholz nur vereinzelt vorkamen und beim Kiefernspiltholz gar nicht auftraten. Dafür erschienen dort die meisten Fettsäuren (z.B. Hexansäure (202), Heptansäure (214), Octansäure (229) und Pelargonsäure (241)).

Bei allen Laubhölzern traten vor allem Fettsäuren, 3-Methylbutanal (17) und wenige unbekannte aliphatische Kohlenwasserstoffreste (195, 244, 251) auf. Insgesamt kamen in den Laubholzbrandgasen weit weniger Extraktstoffe vor als bei den Nadelhölzern.

Brandgaskomponenten, die aus den Kohlenhydraten resultierten:

Bei der Verbrennung der Kohlenhydrate entstanden zahlreiche gesättigte und ungesättigte, aliphatische und cyclische Verbindungen, die sich über einen weiten Retentionszeitenbereich erstreckten. Die Hauptabbauprodukte waren bei den Laubhölzern Essigsäure (122) und Furfural (126). Diese beiden Verbindungen, deren Massenspektren in Abb. 36 und Abb. 37 wiedergegeben sind, stammten überwiegend vom Pentosan.

Die meisten Kohlenhydratabbauprodukte ließen nicht darauf schließen, ob sie ihren Ursprung in Hexosen oder Pentosen hatten. Gleiches musste auch BREMER (1991) bei Pyrolyseversuchen mit Lignocellulosen feststellen. Abbauprodukte, die eindeutig von den Hexosen abstammten waren Hydroxypropanon (93), Hydroxyacetaldehyd (96), 2-Hydroxy-1-methyl-1-cyclopenten-3-on (200), 4-Oxopentansäure (256), 1,4:3,6-Dianhydroglucopyranose (267) und 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd (278). 4-Hydroxy-5,6-(2H)-pyran-2-on (206) war das einzige Kohlenhydratabbauprodukt, das ausschließlich von den Pentosen stammen konnte.

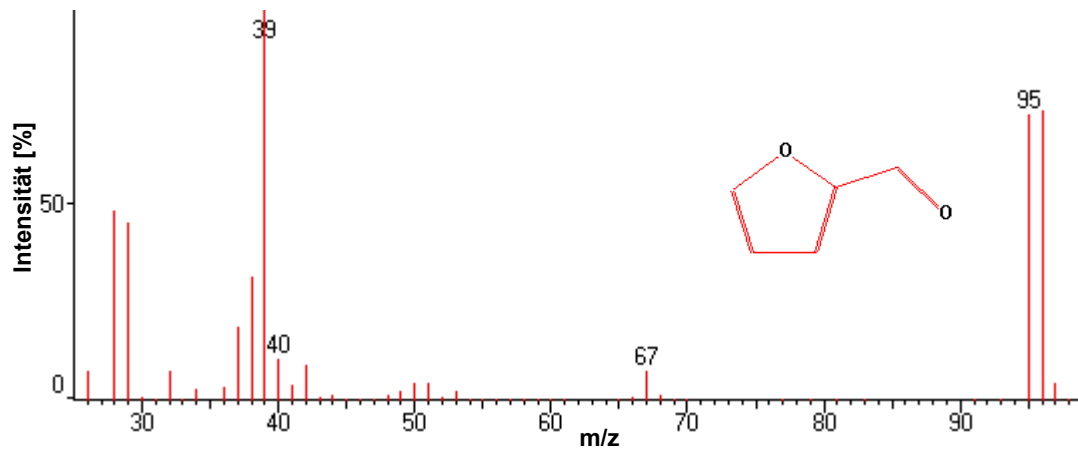


Abb. 36: Massenspektrum des Furfurals.

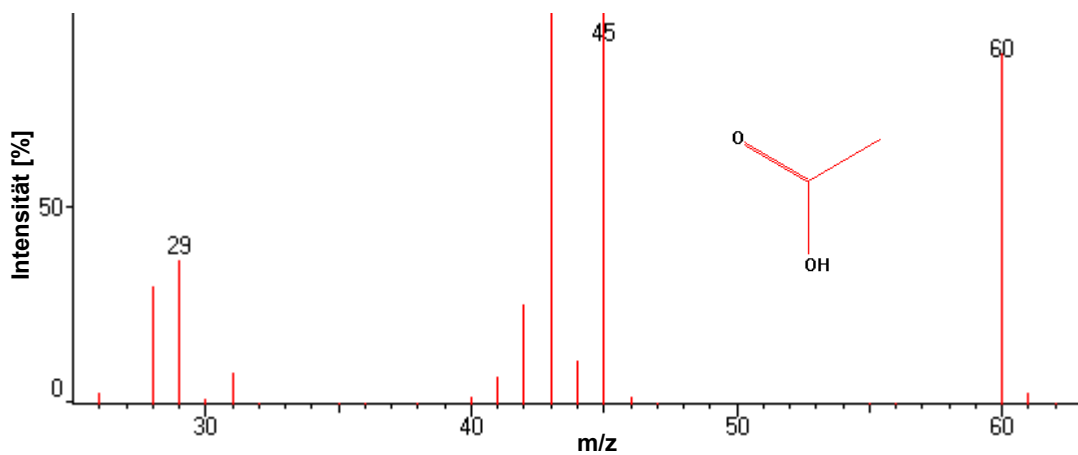


Abb. 37: Massenspektrum der Essigsäure.

Brandgaskomponenten, die aus dem Lignin resultierten:

Die Ligninabbauprodukte erstreckten sich nahezu über den gesamten Retentions(zeiten)bereich. Toluol (Methylbenzol) (33) erschien bereits nach 3,45 min während Catechol (Benzol-1,2-diol) (293) erst nach 30,35 min auftrat. Die meisten Ligninabbauprodukte eluierten jedoch erst nach etwa 15 Minuten. Einige Verbindungen stammten eindeutig vom Guajacoltyp des Lignins ab und kamen folglich sowohl in den Brandgasen der Nadel- als auch der Laubhölzer vor. Dabei handelte es sich beispielsweise um 3-Ethylguajacol (3-Ethyl-2-methoxyphenol) (218) und Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd) (282). Syringolderivate hingegen wie z.B. Syringol (2,6-Dimethoxyphenol) (253) und 4-Ethylsyringol (4-Ethyl-2,6-dimethoxyphenol) (268) traten nur bei den Laubhölzern auf, was jedoch nicht ungewöhnlich ist, da Syringyleinheiten im Nadelholzlignin allenfalls in sehr geringen

Mengen vorkommen. Neben den Guajacol- und Syringolderivaten waren auch Phenolderivate des Lignins unter den Brandgasen zu finden, wie z.B. 4-Vinylphenol (265) und 4-Hydroxybenzaldehyd (170).

Sonstige Brandgaskomponenten:

Einige Brandgaskomponenten bzw. Abbauprodukte können sowohl von den Extraktstoffen als auch von den Kohlenhydraten als auch vom Lignin abstammen. Als Beispiele seien Acetaldehyd (4), Methanol (15) und Ameisensäure (129) genannt.

Am Anfang vieler Chromatogramme erschien ein großer, breiter Peak, bei dem es sich überwiegend um Kohlendioxid (1) und Stickstoff, aber auch um andere nicht zuzuordnende Substanzen handelte, deren Massenspektren dem üblichen Untergrundrauschen entsprachen. Grundsätzlich wurde ein gewisser, je nach Adsorptionsröhrchen variierender Anteil des Kohlendioxids aus der Raumluft aufgenommen. Der Stickstoff stammte ebenfalls aus der Raumluft – und sofern mit der Entnahmemethode „Spülen“ gearbeitet wurde – sicher auch aus dem Stickstoffstrom, der als Transportmedium für die Brandgase diente.

Bei den GC/MS-Analysen wurde in der Regel im Molekülmassenbereich zwischen 26 und 400 gemessen. Dadurch konnte vor allem verhindert werden, dass der hohe Wasseranteil (MW: 18) in den Brandgasen Substanzen mit relativ geringen Mengenanteilen in den Chromatogrammen und Massenspektren überlagerte. Allerdings war es dabei nicht möglich, Methan (MW: 16), das ein wesentliches Produkt bei der Holzvergasung ist, zu messen. Um dennoch zu überprüfen, ob Methan in den Brandgasen vorkam, wurde bei einzelnen Analysen, die ansonsten nicht in die weitere Auswertung eingingen, ab dem Molekülmassenbereich 12 gemessen (die Zerfälle von Methan sind 16, 15, 14, 13 und 12 bei abnehmender Intensität). Dabei konnte Methan in vergleichsweise sehr geringen Mengen nachgewiesen werden. Auch Wasserstoff, der mit Hilfe der Massenspektroskopie nicht identifiziert werden kann, dürfte bei den vorherrschenden Temperaturen nur in relativ geringen Mengen gebildet worden sein. Dafür sprechen die Erkenntnisse aus der Literatur (Kapitel 2.2.2., S. 24). Auch wenn die tatsächlich entstandene Menge an Wasserstoff und Methan über den Brandverlauf nicht bestimmt wurde, schränkt dies die Aussagekraft der Ergebnisse nicht entscheidend ein. Denn bei diesen

Verbindungen handelt es sich um unspezifische Endprodukte der Vergasung, die bei allen Holzarten ähnlich zusammengesetzt sind. Die gasförmigen Zwischenprodukte, die mit den angewandten Methoden erfasst werden konnten, lassen wesentliche holzartenspezifische Unterschiede erkennen.

4.4.2.4. Vergleich der Brandgaszusammensetzung mit Ergebnissen von Pyrolyse- und anderen Brandversuchen

4.4.2.4.1. Vergleich mit Pyrolyseversuchen

Zahlreiche Publikationen befassen sich mit der Pyrolyse von Holz- und Holzbestandteilen. Bereits GOOS (1952) nannte 213 Verbindungen, die im Destillat von harzhaltigem Holz, Rinde, Cellulose, Lignin und Pentosanen zu finden waren und größtenteils auch bei den vorliegenden Versuchen identifiziert wurden. Allerdings wurden der Versuchsaufbau und -ablauf nicht beschrieben, weshalb die Ergebnisse nicht weiter mit den eigenen Untersuchungen verglichen werden. In den Arbeiten von FAIX et al. (1990a, 1991b), BREMER (1991) sowie GUILLÉN und IBARGOITIA (1999) hingegen wurden alle Substanzen mittels GC/MS identifiziert und tabellarisch aufgeführt, was einen Vergleich mit Tab. 7 (S. 199) ermöglicht.

Fast alle von FAIX et al. (1991b) durch Massenspektroskopie mit Elektronenstoßionisation identifizierten Polysaccharidabbauprodukte wurden auch bei den vorliegenden Brandversuchen gefunden. 23 der insgesamt 104 Abbauprodukte wurden von FAIX et al. (1991b) jedoch mit Hilfe der chemischen Ionisation detektiert und dann zur Hälfte eindeutig (Angabe des Substanznamens) identifiziert. Dabei handelte es sich fast ausschließlich um Anhydrozucker. Diese 23 Verbindungen konnten bei den vorliegenden Analysen nicht gefunden werden.

FAIX et al. (1990a) erfassten 82 Ligninabbauprodukte bei der Pyrolyse von über 70 verschiedenen Proben von „Milled Wood Lignin“ und Holz. Demgegenüber konnten im Rahmen der vorliegenden Brandgasanalysen über 50 Ligninabbauprodukte nachgewiesen werden, obwohl lediglich sechs verschiedene Holzarten untersucht wurden.

BREMER (1991) pyrolysierte Cellulose, Xylan, Galactomannan und Lignin sowie die Monosaccharide Glucose, Mannose, Galactose, Xylose und Arabinose und konnte dabei sieben unspezifische Produkte, 40 Ligninabbauprodukte und 67 Abbau-

produkte von Kohlenhydraten identifizieren. Abgesehen von Anhydrozuckern wurden die meisten dieser Pyrolyseprodukte auch in den Brandgasen gefunden.

Die Mehrzahl der 146 von GUILLÉN und IBARGOITIA (1999) bei der Pyrolyse von Buchenholzsägemehl gefundenen Abbauprodukte wurde bei den vorliegenden Versuchen identifiziert.

Auch alle 14 von ZIER et al. (2003) aufgeführten typischen monomeren Pyrolyseprodukte von Organosolv- und Milled Wood Lignin kamen in den Brandgasen vor.

Größtenteils wurden bei den Pyrolyseversuchen die gleichen Substanzen identifiziert die auch in den Brandgasen der eigenen Versuche erschienen. Insgesamt wurden bei den vorliegenden Brandversuchen mehr Abbauprodukte gefunden als in den einzelnen Veröffentlichungen. Dies ist in erster Linie auf die zahlreichen Extraktstoffe insbesondere der Nadelhölzer zurückzuführen, die bei den Pyrolyseuntersuchungen nicht nachgewiesen wurden. Daneben konnten aber auch einige Kohlenhydratabbauprodukte wie z.B. 2-Acetyl-5-methylfuran (156) und 2-(2-Furanylmethyl)-5-methylfuran identifiziert werden, die in den einzelnen Publikationen nicht genannt sind. Die Ursache für die festgestellten qualitativen Übereinstimmungen ist höchstwahrscheinlich der ähnliche Sauerstoffgehalt bei Brand- und Pyrolyseversuchen. So war im Bereich der Abbrandgrenze aus den in Kapitel 4.4.1.3.1 (S. 108) genannten Gründen wahrscheinlich fast kein Sauerstoff vorhanden, weshalb annähernd „pyrolytische Verhältnisse“ geherrscht haben dürften. Allerdings gab es auch bedeutende Unterschiede zwischen den Pyrolyse- und Brandversuchen: So konnten in den Brandgasen mit Ausnahme von 1,4:1,3-Dianhydroglucopyranose keine Anhydrozucker gefunden werden. Selbst Levoglucosan, das ein Hauptabbauprodukt bei der Pyrolyse von Cellulose ist (BREMER, 1991; SANDERS et al., 2003), wurde nicht identifiziert. Abgesehen davon unterscheiden sich die Mengenverhältnisse der Abbauprodukte bei Brand- und Pyrolyseversuchen deutlich voneinander. Doch auch zwischen verschiedenen Pyrolyseversuchen variiert die Zusammensetzung der Produkte in Abhängigkeit von verschiedensten Einflussgrößen. So konnten beispielsweise MURWANASHYAKA et al. (2001) zeigen, dass bei der Vakuumpyrolyse von Birkenbiomasse (ca. 46 % Birkenrinde und ca. 54 % Birkensplintholz) zwar die Gesamtausbeuten an Pyrolyseöl, Holzkohle und Gas bei einer mehrstufigen (25-275 °C, 275-350 °C, 350-

450 °C und 450-550 °C) und einer einstufigen Pyrolyse (25-550 °C) ähnlich sind, die Phenol ausbeute sich dabei jedoch deutlich unterscheidet. Da bei den meisten Pyrolyseuntersuchungen bei einer festgelegten Temperatur analysiert wird, kann lediglich die Zusammensetzung der Verbindungen, nicht jedoch die Substanzmenge mit den vorliegenden Untersuchungen verglichen werden. Eine Veränderung der Mengenverhältnisse der Pyrolyseprodukte von Holz in Abhängigkeit von der Temperatur wurde, soweit bekannt, bisher nur von BREMER (1991) erfasst. Dieser pyrolysierte Buchenholz bei sechs verschiedenen Temperaturen im Bereich von 300 bis 700 °C. Die Ergebnisse dieser Pyrolyseversuche werden mit den eigenen Brandversuchen in Kapitel 4.4.2.6.1. (S. 140) verglichen.

Ein wesentlicher Vorteil von Pyrolyseversuchen besteht darin, dass die Produkte exakt der Menge des Ausgangsmaterials und einem genauen Temperaturwert zugeordnet werden können. Dies ist bei Brandversuchen nicht möglich, da ein breites Temperaturspektrum vorherrscht und die Brandgase aus verschiedenen Temperaturbereichen des Holzes zur Entnahmestelle diffundieren. Daraus entspringt jedoch der entscheidende Vorteil der Brandgasanalysen: Die Zusammensetzung bzw. die Mengenverhältnisse der Brandgasbestandteile resultieren aus einer realen Brandsituation, die gerade nicht durch eine gleichbleibende Temperatur und einen genau definierbaren Entstehungsbereich der Brandgaskomponenten gekennzeichnet ist. Darüber hinaus konnte die Veränderung der Brandgaszusammensetzung mit zunehmender thermischer Belastung kontinuierlich festgehalten werden. Außerdem wurden Nadelholzextraktstoffe erfasst, denen in der Literatur vielfach ein entscheidender Einfluss auf das Abbrandverhalten beigemessen wird.

4.4.2.4.2. Vergleich mit anderen Brandversuchen

Auch im Rahmen von anderen Brandversuchen wurden flüchtige Verbindungen, die aus der Holzverbrennung resultieren, analysiert. Zwar unterscheiden sich diese Untersuchungen vor allem hinsichtlich der Probennahme grundlegend von den eigenen Versuchen, trotzdem werden die Ergebnisse in Kürze den eigenen Brandversuchen gegenübergestellt.

KJÄLLSTRAND et al. (1998) analysierten 18 Guajacylverbindungen aus Fichtenrauch im GC/MS. 12 davon wurden als charakteristisch für Holzrauch aus unkontrollierten Verbrennungen eingestuft und waren allesamt auch in den Fichtenbrandgasen bzw.

Tab. 7 (S. 199) zu finden. Die übrigen sechs Verbindungen waren schwer flüchtig und erschienen bei den einzelnen Versuchen mit stark schwankenden Anteilen. Diese Substanzen wurden bei den vorliegenden Brandversuchen nicht identifiziert.

HAWTHORNE et al. (1989) untersuchten die Emissionen aus 28 verschiedenen Holzöfen und Feuerstellen im GC/MS. Dabei wurden 27 verschiedene organische Verbindungen, darunter hauptsächlich Syringol- und Guajacolderivate quantifiziert, die überwiegend auch bei den vorliegenden Brandversuchen auftraten.

McKENZIE et al. (1995) analysierten die Lufttoxine von Biomasseschmelbränden der Gelbkiefer (*Pinus ponderosa*) im GC/MS. Das Holz wurde schwelend und flammend verbrannt, wobei im ersten Fall 25 und im zweiten 18 Verbindungen im Kondensat der Emissionen identifiziert wurden. Insgesamt waren die Kondensatmengen bei der schwelenden Verbrennung um ein Vielfaches höher und so traten alle 18 Verbindungen, die bei der flammenden Verbrennung identifiziert wurden auch beim Schmelbrand auf. Unter den kondensierbaren Substanzen dominierte die Essigsäure, gefolgt von Methanol. Auffällig war der wesentlich höhere Furfuralgehalt bei der schwelenden Verbrennung. In diesem Zusammenhang wurde eine stark negative lineare Korrelation ($r = -0,86$, $n = 29$) zwischen der Emission von Furfural und der Effektivität der Verbrennung festgestellt. Daraus schlossen die Autoren, dass Furfural eher ein Pyrolyse- als ein Verbrennungsprodukt ist. Bei den eigenen Untersuchungen wurden 19 der insgesamt 25 von McKENZIE et al. (1995) genannten Substanzen gefunden. In Anbetracht der vergleichsweise hohen Furfuralgehalte, herrschten bei den vorliegenden Versuchen pyrolytische Verhältnisse vor. Die Zusammensetzung der Brandgase ließ hingegen keine eindeutigen Rückschlüsse darauf zu, ob es sich bei den Brandversuchen eher um das Szenario eines Schmelbrandes oder um eine Verbrennung unter Flammen handelte, da fast alle Verbindungen bei beiden Brandszenarien auftraten.

4.4.2.5. Thermisch bedingter Abbau der Nadelhölzer

Alle im folgenden sowohl bei den Nadel- als auch bei den Laubhölzern dargestellten Chromatogramme der Brandgase basieren auf der Entnahmemethode „Spülen“. Aus jedem Brandversuch resultierten zwischen 15 und 26 Chromatogrammen, von denen einige exemplarisch aufgeführt werden. Die Adsorptionsröhrchen waren durchnummeriert und wurden im Minutenrhythmus gewechselt. In jedem Chromatogramm steht rechts oben die Intensität (bzw. Höhe) des größten Peaks. Daraus kann die Intensität der übrigen Peaks abgeschätzt und mit der anderer Chromatogramme verglichen werden.

4.4.2.5.1. Fichte

In den Abb. 38a-d sind vier Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Fichtenholz bei Temperaturen von ungefähr 100 °C, 150 °C, 250 °C und 350 °C wiedergegeben.

Im ersten Chromatogramm bzw. zu Beginn der Brandgasentnahme (Abb. 38a) erscheinen von den Extraktstoffen nur Limonen (Peak Nr. 17) und Terpeneol (Peak Nr. 26). Überwiegend treten unspezifische Substanzen (z.B. Peak Nr. 6: Aceton, Peak Nr. 9: Doppelpeak aus Methanol und Butanal, Peak Nr. 11: Essigsäureethylester) sowie Abbauprodukte der Polysaccharide (z.B. Peak Nr. 5: Furan, Peak Nr. 8: 2-Methylfuran) auf. Bei der gemessenen Temperatur von 100 °C wird lediglich Wasser verdampft; die Makromoleküle des Holzes werden dabei noch nicht abgebaut. Folglich wurden diese Substanzen höchstwahrscheinlich mit dem Wasserdampf aus dem beginnenden Abbrandbereich Richtung unverbranntes Holz bzw. an die Entnahmestelle transportiert. Der mit einem Flächenanteil von knapp 18 % größte Peak (Nr. 21) stammt vom Furfural. Dieses resultiert wie auch 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd (Peak Nr. 24) aus dem beginnenden Polyosenabbau. Ligninabbauprodukte traten noch nicht auf.

Sieben Minuten später bzw. bei einer Temperatur von ca. 150 °C (Abb. 38b) hat sich die Zahl der Verbindungen mehr als vervierfacht. Zugleich hat auch die Menge aller zuvor vorhanden Substanzen mit Ausnahme der Extraktstoffe deutlich zugenommen.

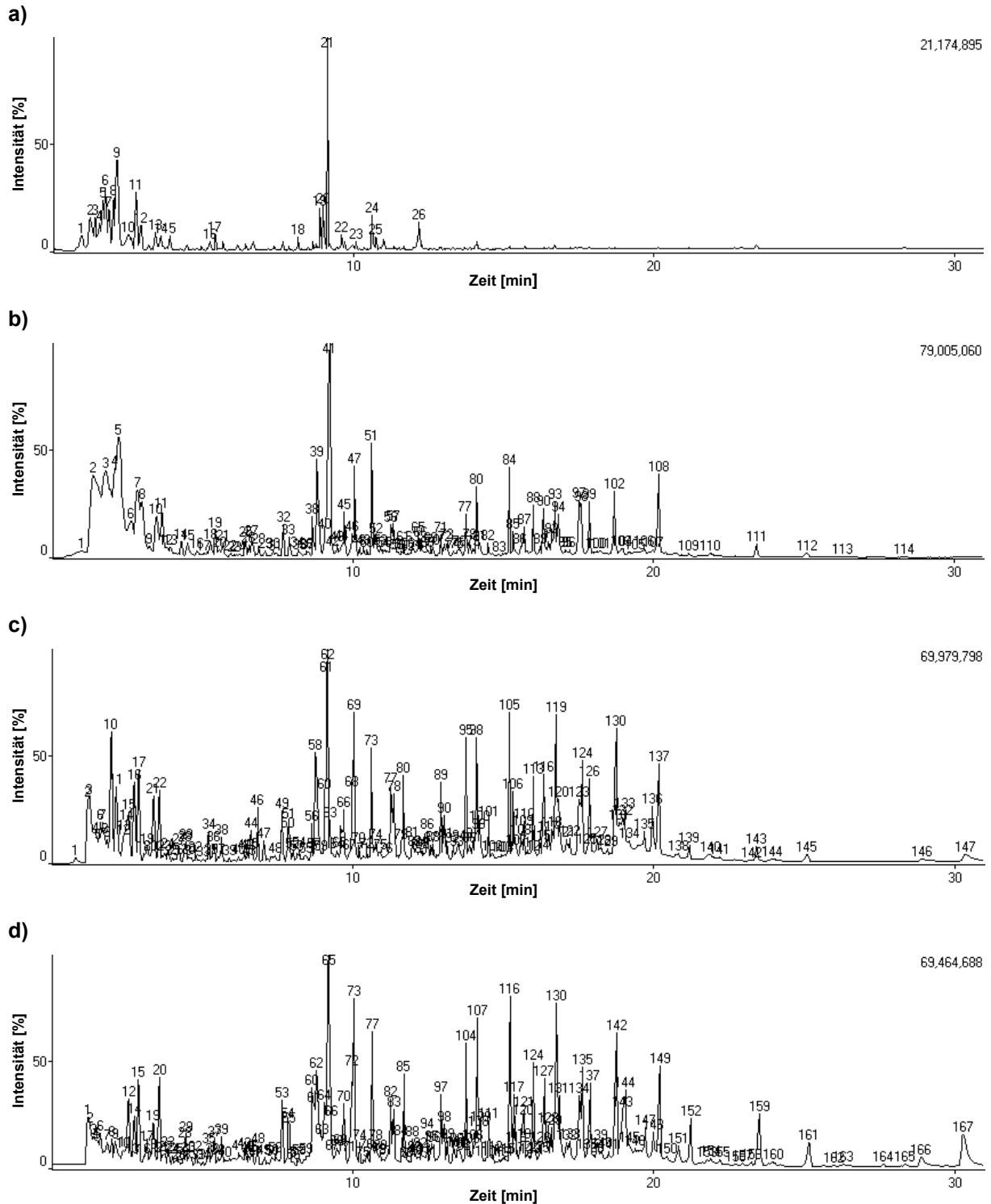


Abb. 38a-d: Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Fichtenholz bei Temperaturen von ungefähr 100 °C (a), 150 °C (b), 250 °C (c) und 350 °C (d).

Am Anfang erscheinen drei Peaks mit relativ großen Flächenanteilen. Dabei handelt es sich um den im vorigen Kapitel beschriebenen Peak aus Kohlendioxid und Stickstoff (Peak Nr. 2), um einen Doppelpeak aus Furan und Aceton (Peak Nr. 3)

sowie um 2-Methylfuran (Peak Nr. 4) und Methanol (Peak Nr. 5). Als Extraktstoffe konnten lediglich geringe Mengen an Limonen (Peak Nr. 19) und Terpeneol (Peak Nr. 65) nachgewiesen werden. Ansonsten kommen überwiegend Polysaccharidabbauprodukte und Verbindungen unbekanntes Ursprungs wie z.B. Propansäure (Peak Nr. 47) vor. Den größten Anteil nimmt erneut das Furfural (Peak Nr. 41) ein, woran der intensive Pentosenabbau sichtbar wird. Daneben werden aber auch die Hexosen thermisch zersetzt, was beispielsweise mit dem Auftreten von 2-Hydroxy-1-methyl-1-cyclopenten-3-on (Peak Nr. 77) und 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd (Peak Nr. 111) bewiesen ist. Ein weiterer Hinweis auf den Abbau der Hexosen bzw. des O-Acetyl-galactoglucomannans ist die Essigsäure (Peak Nr. 39), die aus der Abspaltung der Acetylgruppen des Glucomannans hervorgeht. Außerdem treten in diesem Temperaturbereich bereits einige Ligninderivate (z.B. 4-Propyl-2-methoxyphenol (Peak Nr. 94), cis- sowie trans-Isoeugenol (Peak Nr. 102 bzw. 108) und Vanillin (Peak Nr. 112)) auf.

Zehn Minuten darauf lag die gemessene Temperatur bei 250 °C (Abb. 38c). Die Chromatogramme der Abb. 38b und c wurden bei der Auswertung übereinandergelegt. Dabei zeigte sich, dass fast alle Substanzen bei beiden Chromatogrammen gleichermaßen vorkamen, nur erschienen einige Verbindungen in Abb. 38b in so geringen Mengen, dass sie nicht als Peak registriert wurden. Wie aus einem Vergleich der Intensitäten (rechts oben in den Abbildungen) abgeleitet werden kann, ist die gesamte Substanzmenge im Chromatogramm der Abb. 38c allenfalls geringfügig höher als in Abb. 38b.

Fünf Minuten später bzw. bei einer Temperatur von 350 °C (Abb. 38d) hat die Anzahl der Verbindungen mit 167 das Maximum erreicht. Im Vergleich zur Brandgaszusammensetzung bei 250 °C ist der Polyosenabbau weiter fortgeschritten was an den größeren Anteilen der Hexosenabbauprodukte 1,4:3,6-Dianhydroglucopyranose (Peak Nr. 152) und 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd (Peak Nr. 159) deutlich wird. Bei den Peaks Nr. 130 und 135 handelt es sich um unbekannte Verbindungen (Nr. 235 und 244 in Tab. 7 (S. 199)). Außerdem sind einzelne Ligninabbauprodukte hinzugekommen, die insgesamt einen etwas höheren Anteil einnehmen. MARTIN et al. (1979) nennen als Hauptpyrolyseprodukte von Fichtenholzlignin Methylguajacol, Vinylguajacol, trans-Isoeugenol und Vanillin. Diese Substanzen erscheinen hier mit den Peaknummern 116, 137, 149 und 161. Darüber hinaus erreichen aber auch

andere Ligninabbauprodukte wie z.B. p-Guajacol (Peak Nr. 107), cis-Isoeugenol (Peak Nr. 142 (Doppelpeak mit einem unbekanntem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest)) und Catechol (Peak Nr. 167) wesentliche Anteile, woran erneut deutlich wird, dass zwar die Verbindungen, die bei Pyrolyse- und Brandversuchen entstehen weitestgehend übereinstimmen, nicht jedoch die Mengenverhältnisse. Ansonsten hat sich die Substanzmenge nicht wesentlich verändert, was sich auch an den fast identischen Peakintensitäten zeigt.

4.4.2.5.2. Kern- und Splintholz der Kiefer

Das in dieser Arbeit untersuchte Kern- und Splintholz der Kiefer stammt aus dem gleichen Stammabschnitt eines Baumes. Um die Brandgaszusammensetzung beider Proben vergleichen zu können, werden jeweils Chromatogramme gezeigt, die den gleichen Temperaturbereichen entsprechen. Da das Kiefern Kernholz langsamer brannte als das Splintholz (vgl. Tab. 3, S. 68), wurden vergleichbare Temperaturen bei letzterem schneller erreicht.

Kernholz der Kiefer:

Die vier Chromatogramme in den Abb. 39a bis d zeigen die Brandgaszusammensetzung vom Kernholz der Kiefer bei Temperaturen von ungefähr 200 °C, 250 °C, 300 °C und 350 °C.

Im ersten Chromatogramm bzw. in Abb. 39a erscheinen nahezu ausschließlich Extraktstoffe, unter denen Monoterpene überwiegen. Beispiele sind α -Pinen (Peak Nr. 6), Camphen (Peak Nr. 7), 3-Caren (Peak Nr. 10) und Limonen (Peak Nr. 12). Bei den Peaks Nr. 21 und 22 handelt es sich um Monoterpenalkohole. Geringe Mengen an Furfural (Peak Nr. 19) und Benzaldehyd (Peak Nr. 20) weisen auf den beginnenden Polysaccharid- und Ligninabbau hin. Ein hier nicht abgebildetes Chromatogramm, das die Brandgaszusammensetzung bei einer Temperatur von ca. 160 °C widerspiegelt, zeigte nahezu die gleiche Brandgaszusammensetzung – allerdings fehlten Furfural und Benzaldehyd.

Die Brandgaszusammensetzung bei einer gemessenen Temperatur von ca. 250 °C bzw. in Abb. 39b unterscheidet sich von der in Abb. 39a hauptsächlich durch die höhere Intensität der einzelnen Substanzen. Auch die Mengenverhältnisse haben sich nicht entscheidend verändert.

Nur zwei Minuten später bzw. bei einer Temperatur von etwa 300 °C (Abb. 39c) hat sich die Anzahl der Verbindungen jedoch fast verdoppelt. Neben Extraktstoffen, darunter vor allem Monoterpenen (Peak Nr. 28, 33, 34), hat insbesondere die Anzahl und Menge an Kohlenhydratabbauprodukten (z.B. 2-Cyclopenten-1-on (Peak Nr. 32) und 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd (Peak Nr. 51)) sowie Ligninderivaten (z.B. Styrol (Peak Nr. 26), Cymol (Peak Nr. 27) und trans-Isoeugenol (Peak Nr. 50)) zugenommen. Beim Peak Nr. 45 handelt es sich um den Monoterpenalkohol Terpeneol, der im Vergleich zu den vorigen Chromatogrammen kontinuierlich zugenommen hat. Bei einer Temperatur von etwa 350°C (Abb. 39d) ist die Anzahl der Verbindungen doppelt so hoch wie bei 300 °C und erreicht mit 106 Peaks das Maximum an Substanzen. Dabei hat vor allem die Anzahl an Verbindungen mit Retentionszeiten von über 13 Minuten zugenommen. Darunter waren zahlreiche Ligninderivate (z.B. Peak Nr. 72, 74, 76, 83, 92, 100, 103 und 104) zu finden. Der im Vergleich zu Abb. 39c wesentlich höhere Anteil an 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd (Peak Nr. 99) deutet auf einen verstärkten Hexosenabbau hin. Mengenmäßig dominierten auch in diesem Chromatogramm die Extraktstoffe und darunter die Monoterpene. Allerdings dürften diese in Anbetracht der Temperatur von etwa 350 °C zu einem gewissen Anteil aus der Entnahmeverrichtung verschleppt worden sein.

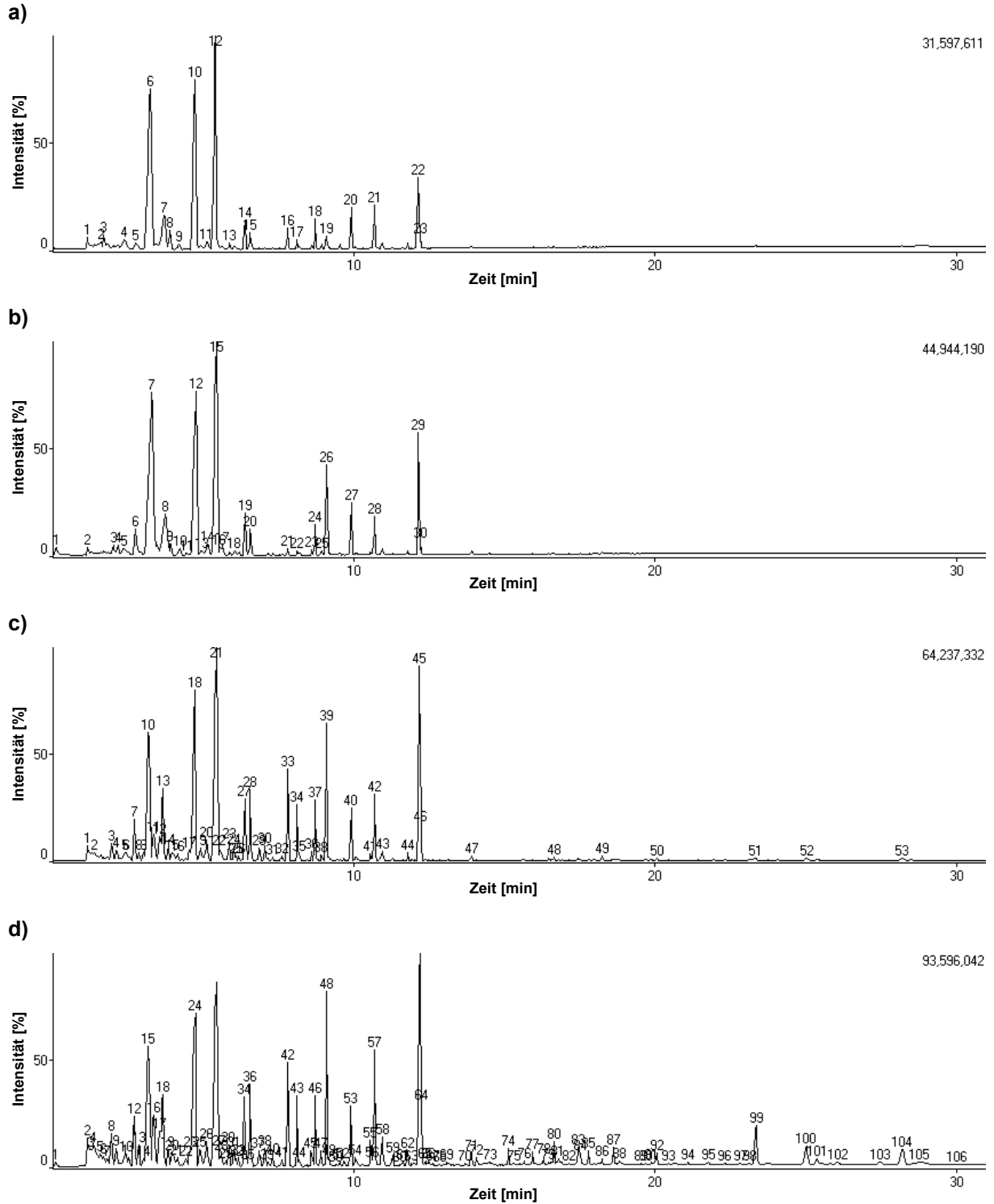


Abb. 39a-d: Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Kiefernknernholz bei Temperaturen von ungefähr 200 °C (a), 250 °C (b), 300 °C (c) und 350 °C (d).

Splintholz der Kiefer:

Die hier nicht abgebildete Brandgaszusammensetzung vom Kiefern Splintholz bei einer Temperatur von etwa 150 °C entsprach der bei 200 °C, die in Abb. 40a wiedergegeben ist. Unter den Brandgasen erscheinen zahlreiche Extraktstoffe und deren Derivate. Dabei handelt es sich um Monoterpene (z.B. α -Pinen (Peak Nr. 9)), Fettsäuren (z.B. Hexansäure (Peak Nr. 40) und Octansäure (Peak Nr. 41)) und Zersetzungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren (z.B. Hexanal (Peak Nr. 13) und Heptanal (Peak Nr. 18)). Im Gegensatz zum Kernholz sind im Splintholz wesentlich weniger Monoterpene zu finden. Das Auftreten von äußerst geringen Mengen an Verbindungen wie Pentylfuran (Peak Nr. 20), Essigsäure (Peak Nr. 30) und Furfural (Peak Nr. 32) ist ein Hinweis auf den gerade beginnenden Polysaccharidabbau. Ligninabbauprodukte treten noch nicht auf.

Zwei Minuten später bzw. bei einer Temperatur von etwa 250 °C (siehe Abb. 40b) hat sich die Zahl der Verbindungen fast verdoppelt. Bei den neu hinzugekommenen Substanzen, die überwiegend bei Retentionszeiten von über zehn Minuten erschienen, handelte es sich um weitere Extraktstoffe (z.B. 2-Pinen-4-on (Peak Nr. 54), Pentansäure (Peak Nr. 55) und Heptansäure (Peak Nr. 65)) sowie um Polysaccharidabbauprodukte (z.B. 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd (Peak Nr. 79)). Der zunehmende Polyosenabbau wird insbesondere am gestiegenen Furfuralanteil (Peak Nr. 36) deutlich. Der beginnende Ligninabbau äußert sich durch das Erscheinen geringer Mengen zahlreicher Ligninderivate (z.B. Eugenol (Peak Nr. 74), trans-Isoeugenol (Peak Nr. 78) und Vanillin (Peak Nr. 80)). Der größte Peak im Chromatogramm stammt von der Hexansäure (Peak Nr. 61). Im Vergleich zu allen anderen Holzarten sind im Kiefern Splintholz die meisten Fettsäuren zu finden. Sieht man von der Essigsäure ab bzw. betrachtet man lediglich die Extrakte, so ist auch die Menge an Fettsäuren in den Brandgasen des Kiefern Splintholzes am höchsten. Fette und Öle sind bevorzugt in den Parenchymzellen des Splintholzes als Reservestoffe gespeichert. Unter den einheimischen Baumarten ist der Anteil dieser Verbindungen bei der Kiefer mit 1-3 % besonders hoch, wobei der Fettgehalt in Abhängigkeit von der Jahreszeit schwankt und bei Weißkiefern im Winter bis auf 6 % ansteigen kann (HOLZ-LEXIKON, 2003).

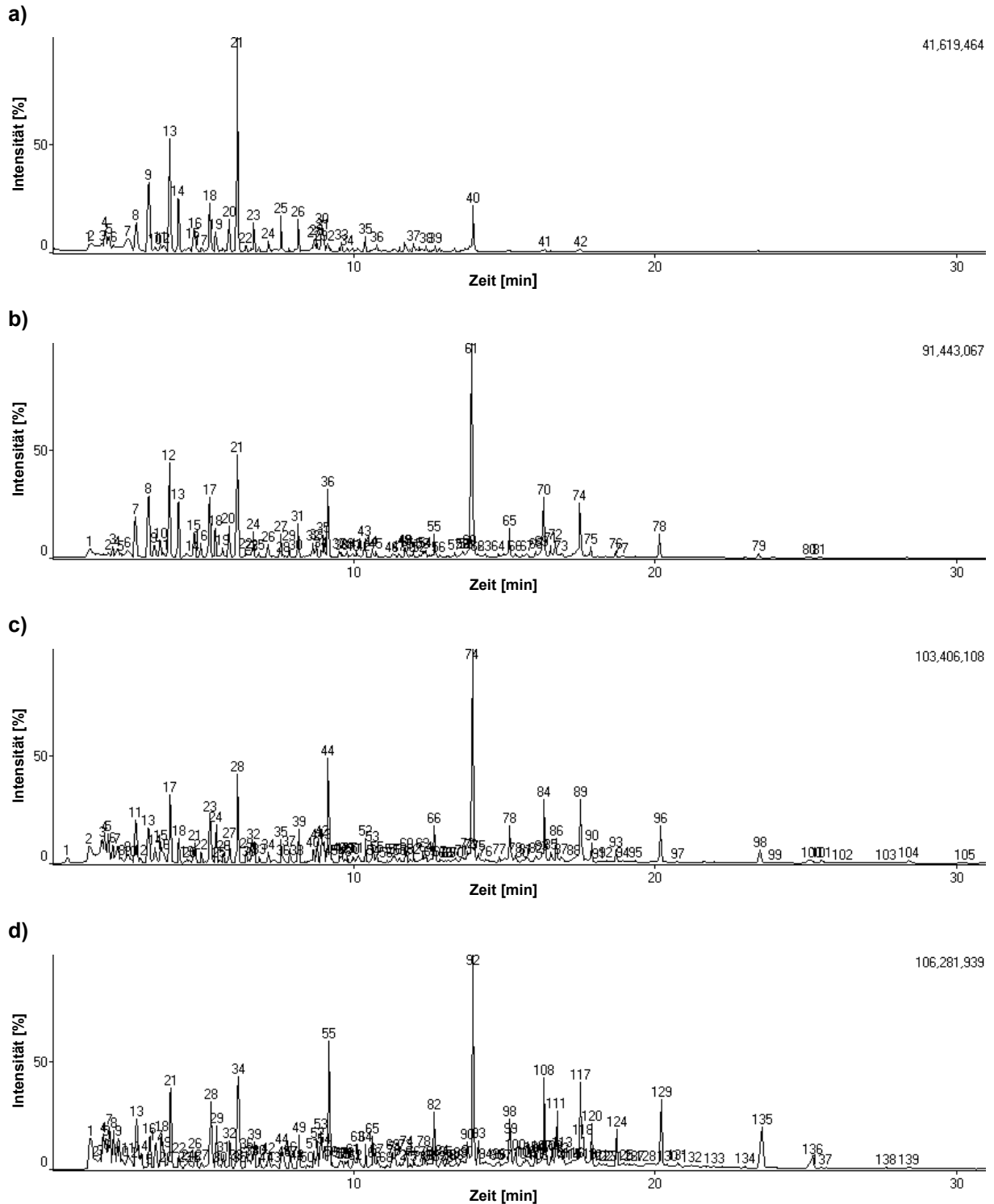


Abb. 40a-d: Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Kiefernspiltholz bei Temperaturen von ungefähr 200 °C (a), 250 °C (b), 300 °C (c) und 350 °C (d).

In der darauffolgenden Minute ist die Temperatur auf rund 300 °C angestiegen. Die Anzahl der Substanzen sowie die Mengenverhältnisse haben sich nicht entscheidend verändert (siehe Abb. 40c). Der Temperaturanstieg spiegelt sich in der höheren

Intensität der einzelnen Verbindungen und dem Erscheinen weiterer Ligninabbauprodukte (z.B. Acetoguacon (Peak Nr. 103) und Guajacylacetone (Peak Nr. 104) wider.

Gleiches gilt für die Brandgaszusammensetzung bei ca. 350 °C (Abb. 40d) bzw. für das folgende Adsorptionsröhrchen, das nur eine Minute später befüllt wurde. Die Anzahl der Substanzen erreicht in diesem Chromatogramm das Maximum.

4.4.2.5.3. Lärche

Von der Holzart Lärche wurden lediglich bei einem Versuch Brandgase entnommen. Dabei wurde nur ein Temperaturbereich von etwa 370 bis 670 °C erfasst, weshalb das besonders interessierende Temperaturintervall von ca. 200 bis 400 °C nur am Rande aufgezeichnet ist.

In Abb. 41 ist beispielhaft ein Chromatogramm wiedergegeben, das die Temperatur von etwa 370 °C repräsentiert. Etwa 60 % der gesamten Peakfläche wird von Extraktstoffen eingenommen, bei denen es sich überwiegend um Monoterpene wie beispielsweise α -Pinen (Peak Nr. 10), β -Pinen (Peak Nr. 16), Limonen (Peak Nr. 21) und α -Terpinen (Peak Nr. 33) handelt. Darüber hinaus erscheinen einige Sesquiterpene (z.B. Peaks Nr. 45, 50, 51, 52 und 56) und der Monoterpenalkohol α -Terpinol (Peak Nr. 48). Der Polysaccharidabbau kommt im relativ großen Furfuralpeak (Nr. 37) sowie in zahlreichen anderen Verbindungen wie z.B. 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd (Peak Nr. 42) und 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd (Peak Nr. 67) zum Ausdruck. Darüber hinaus hat der Ligninabbau bereits eingesetzt, wie beispielsweise am Vorkommen von geringen Mengen an Methylguajacol (Peak Nr. 59), 4-Ethylguajacol (Peak Nr. 60), trans-Isoeugenol (Peak Nr. 65), Vanillin (Peak Nr. 68) und Guajacylacetone (Peak Nr. 69) zu erkennen ist. In den darauffolgenden, nicht wiedergegebenen Chromatogrammen nimmt der Gehalt an Monoterpenen kontinuierlich ab, während vor allem der Furfuralanteil beständig ansteigt und ab einer Temperatur von ca. 490 °C die Hauptverbindung in allen Chromatogrammen ist. Auch die Anzahl und Menge der Ligninabbauprodukte nimmt erwartungsgemäß zu.

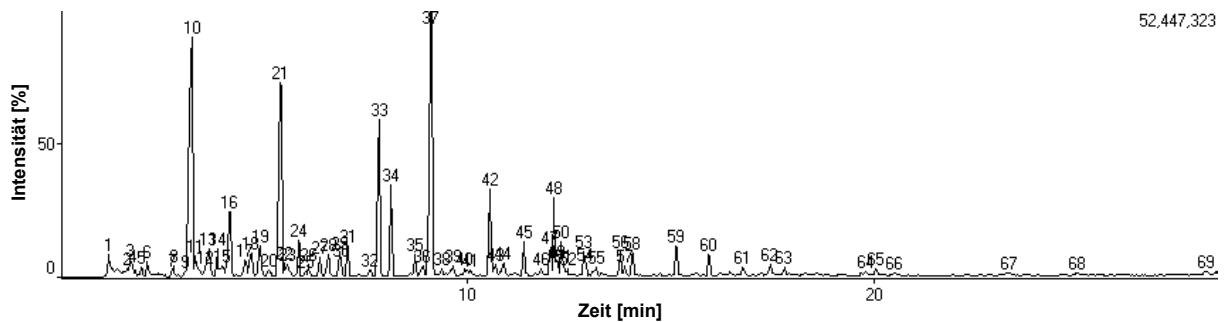


Abb. 41: Chromatogramm der Brandgaszusammensetzung von Lärchenholz bei einer Temperatur von ungefähr 370°C.

4.4.2.5.4. Vergleich der Brandgaszusammensetzung der Nadelhölzer

Die Veränderung der Brandgaszusammensetzung mit zunehmender Temperatur ist bei allen untersuchten Nadelhölzern ähnlich: Bei Temperaturen von ca. 150 bis 200 °C erscheinen Extraktstoffe unter denen abgesehen vom Kiefernspiltholz die Monoterpene den größten Anteil einnehmen. Dies stimmt mit den Untersuchungen von BANERJEE (2001) sowie McDONALD et al. (2002) überein, die feststellten, dass beim Trocknen von Nadelholzspänen und -sägemehl bzw. Kiefernholz bereits im frühen Trocknungsstadium große Mengen an Monoterpenen freigesetzt werden. Neben den flüchtigen Extrakten erscheinen Polysaccharidabbauprodukte unter denen das Furfural überwiegt.

Mit zunehmendem Temperaturanstieg steigt insbesondere der Anteil an Polysaccharid- und Ligninabbauprodukten an. Bei ungefähr 350 °C ist die maximale Anzahl an Brandgasbestandteilen zu finden. Diese Temperatur entspricht weitgehend dem Temperaturendwert der Zone 2 (vgl. Tab. 6, S. 113). Oberhalb von etwa 350 °C nimmt die Anzahl und Intensität der Brandgaskomponenten in den Chromatogrammen ab. Die von da an identifizierten Substanzen dürften überwiegend aus der Entnahmevorrichtung stammen, wo sie zuvor kondensiert waren.

Im Detail unterscheidet sich die Brandgaszusammensetzung der untersuchten Nadelhölzer jedoch:

Bei der Fichte ist der Anteil an Extraktstoffen im Vergleich zu den anderen Nadelhölzern gering. Dafür nimmt Furfural in allen Chromatogrammen stets den größten Anteil ein. Auch der Essigsäureanteil ist bei der Fichte überdurchschnittlich hoch. Beides deutet auf einen intensiven Polyosenabbau hin. Darüber hinaus erscheinen bereits relativ früh Ligninderivate.

Beim Kernholz der Kiefer hingegen sind Monoterpene und Monoterpenalkohole die Hauptbestandteile der Brandgase; Furfural und Essigsäure kommen im Vergleich zur Fichte nur in geringen Anteilen vor.

Der Monoterpengehalt in den Brandgasen des Kiefernspiltholzes ist wesentlich geringer als beim Kiefernkernholz, dafür steigt vor allem oberhalb einer Temperatur von ca. 200 °C der Fettsäureanteil in den Splintholzbrandgasen deutlich an. Die Mengen an Furfural sind beim Kern- und Splintholz ähnlich. Ansonsten erscheinen Polysaccharid- und Ligninabbauprodukte in den Splintholzbrandgasen bei vergleichbaren Temperaturen mit größeren Anteilen. Der absolute Essigsäuregehalt ist bei Temperaturen von etwa 300 und 350 °C in den Brandgasen des Splintholzes etwa 17 bzw. 4,5 mal höher als in den Kernholzbrandgasen.

Die Brandgaszusammensetzung beim Lärchenholz kann nur eingeschränkt mit der der anderen Nadelhölzer verglichen werden, da diese erst ab einer Temperatur von ungefähr 370 °C erfasst wurde. Bei dieser Temperatur nehmen Monoterpene und Sesquiterpene einen Anteil von ungefähr 60 % ein. Wie bei den anderen Holzarten waren ansonsten Polysaccharid- und Ligninabbauprodukte zu finden, wobei die Menge an Furfural ähnlich wie bei den beiden Kiefernproben war.

Auffällig ist, dass bei Temperaturen von 250, 300 und 350 °C beim schneller brennenden Fichtenholz und Kiefernspiltholz wesentlich mehr Verbindungen und größere Substanzmengen erschienen, als beim langsamer brennenden Kernholz der Kiefer und Lärche. Da vor allem bei den Brandversuchen mit Fichtenholz und Kiefernkernholz fast identische Spülflüsse vorlagen und die Brandgasanalysen deshalb gut vergleichbar sind, kann auf schnellere Abbauprozesse beim Holz der Fichte geschlossen werden.

4.4.2.5.5. Einflüsse der Holzbestandteile auf die Abbrandgeschwindigkeit

Auch wenn die Abbrandgeschwindigkeiten über die verschiedenen Versuche hinweg variierten, so bestand doch eine eindeutige Rangfolge (vgl. Tab. 3, S. 68): Das Kernholz der Kiefer brannte am langsamsten, gefolgt vom Holz der Lärche und Fichte. Am schnellsten brannte das Splintholz der Kiefer.

Der Bezugspunkt zum Errechnen der Abbrandgeschwindigkeit ist das Voranschreiten der Abbrandgrenze. Die Temperaturbereiche in der Zone 2 sind bei den drei Nadelhölzern weitgehend vergleichbar (Abb. 42). Wie aus Abb. 42 ferner hervorgeht,

ist auch die chemische Zusammensetzung der Zone 2 von Fichte, Kiefer (Kernholz) und Lärche sehr ähnlich. Der NHR ist der „Nicht hydrolysierbare Rückstand“ bei der Ligningehaltsbestimmung nach RUNKEL und WILKE (1951). Die Bezeichnung „NHR“ wurde gewählt, weil das Lignin in der Zone 2 thermisch verändert ist und auch andere Verbindungen, die nicht hydrolysierbar sind, unter diese Gruppierung fallen. Die chemische Zusammensetzung des Kiefernspiltholzes wurde nicht untersucht.

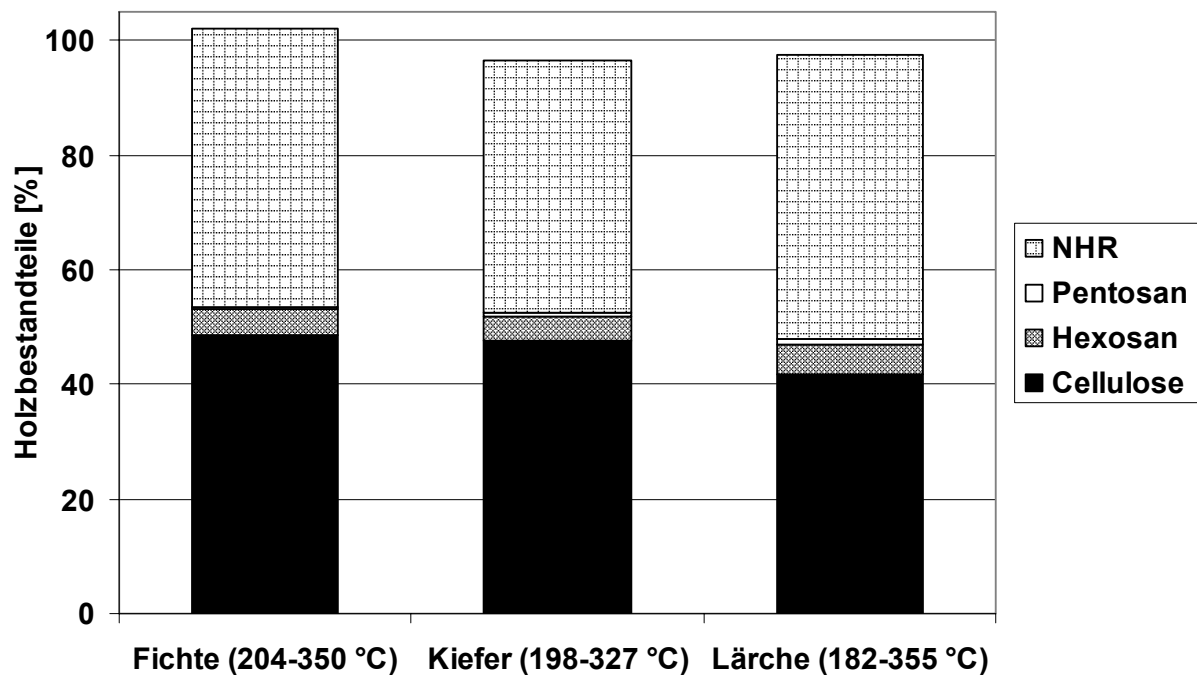


Abb. 42: Gehalte [%] an Anhydrozucker und NHR (Bestimmung nach RUNKEL und WILKE, 1951) bezogen auf extraktstoffreies atro Probenmaterial der Zone 2.
Anmerkung: Die Pentosan-, Hexosan- und Cellulosegehalte der Fichte wurden aus den Daten von WINDEISEN et al. (2003a) und die der Kiefer aus den Werten von FRÖSCHL (2003) errechnet. Die NHR-Anteile dieser beiden Hölzer wurden direkt übernommen.

Die Zone 2 setzt sich bei allen in Abb. 42 dargestellten Nadelhölzern überwiegend aus Cellulose sowie dem NHR zusammen und unterscheidet sich von der Zone 4 (vgl. Abb. 33, S. 107) in erster Linie durch den wesentlich geringeren Polyosengehalt. Anzumerken ist, dass die Lignin- bzw. NHR- sowie die Cellulosegehalte von Zone 4 nach Zone 2 nur relativ gesehen zugenommen haben. Absolut betrachtet nehmen diese Holzkomponenten im Zuge der Verbrennung ab. Die hohe thermische Stabilität der Cellulose zeigte sich auch bei einer Zuckeranalyse der Zone 1 der Fichtenkleinprobe. Trotz einer Temperaturbelastung von ca. 300 bis 450 °C lag der Celluloseanteil über 22 %. Abgesehen von einem Anhydromannosegehalt von ca.

0,2 % waren keine Polyosen mehr vorhanden. Folglich ist der Abbrand bzw. das Vorschreiten der Abbrandgrenze vor allem durch den Polyosenabbau charakterisiert. Dieser müsste demnach bei den schneller brennenden Holzarten rascher ablaufen. Der Frage, inwieweit hierfür die unterschiedlichen Extraktstoffe bzw. Extraktstoffanteile sowie die verschiedenen Acetylgehalte als Ursache in Betracht gezogen werden können, wird nun nachgegangen.

1. Einfluss der Nadelholzextraktstoffe auf die Abbrandgeschwindigkeit:

Die Brandgase des Kern- und Splintholzes der Kiefer unterscheiden sich vor allem hinsichtlich des Extraktstoffanteils und der Extraktstoffzusammensetzung.

Die Brandgase des Kiefernkernelholzes setzen sich überwiegend aus Monoterpenen und daneben aus Monoterpenalkoholen zusammen. Letztere fehlen in den Brandgasen des Splintholzes. Dagegen überwiegen dort die Fettsäuren, die wiederum beim Kernholz nicht vorhanden waren (Essigsäure ist hier nicht berücksichtigt, da sie nicht aus den Extrakten stammt). Der Anteil an Monoterpenen ist in den Brandgasen des Splintholzes deutlich geringer als in denen des Kernholzes. Auch der Gesamtextraktstoffanteil ist in den Brandgasen des Splintholzes geringer als beim Kernholz.

Die Extraktstoffe des Kern- und Splintholzes der Kiefer haben einen im Vergleich zur übrigen Holzsubstanz überdurchschnittlich hohen Heizwert und sind brennbar. Sollte von den Extrakten ein brandfördernder Einfluss ausgehen (Kapitel 2.1.3.3.11., S. 19), so würde das für eine höhere Abbrandgeschwindigkeit des Kiefernkernelholzes sprechen. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Bezieht man darüber hinaus die Abbrandgeschwindigkeiten und Extraktstoffgehalte in den Brandgasen der Fichte und Lärche mit ein, so fällt auf, dass das extraktstoffreichere Kernholz der Kiefer und Lärche langsamer brennt als das extraktstoffärmere Fichtenholz und Kiefern Splintholz. Am Rande sei bemerkt, dass der Extraktstoffgehalt der Lärche auch dann höher ist als bei der Fichte, wenn die Kalt- und Heißwasserextrakte nicht berücksichtigt bzw. nur die lipophilen, energiereichen Lösungsmittel extrakte zugrunde gelegt werden (vgl. Abb. 32, S. 104). Offensichtlich beschleunigt der Anteil an brennbaren Extraktstoffen mit einem relativ hohen Heizwert nicht die Abbrandgeschwindigkeit bei Brandversuchen im Kleinprüfstand. Dies hat wahrscheinlich folgenden Grund:

Die Tatsache, dass die Extraktstoffe identifiziert wurden, beweist, dass sie den Abbrandbereich verlassen haben, ohne abgebaut zu werden. Lediglich einige Fettsäuren des Kiefernspiltholzes wurden geringfügig abgebaut, wie sich beispielsweise an den Verbindungen Hexanal, Heptanal, 1-Pentanol und 1-Hexanol zeigt. Die meisten Monoterpene dürften erst außerhalb der Holzprobe bzw. im Brandraum verbrennen oder aufgrund der hohen Temperatur zersetzt werden. Die dabei freiwerdende Verbrennungswärme erhöht jedoch nicht die Temperatur im Abbrandbereich der Holzprobe, da die Ofentemperatur über den Ölbrenner gesteuert und stets auf den durch die ETK vorgegebenen Wert reguliert wird. Folglich ist der Grad der thermischen Belastung bei Versuchen am Kleinprüfstand durch die externe Beflammungseinrichtung vorgegeben und wird zumindest nicht entscheidend durch die Verbrennungswärme des Holzes beeinflusst.

Die geringere Abbrandgeschwindigkeit des Lärchen- und Kiefernkernelholzes lässt darauf schließen, dass bestimmte Nadelholzextraktstoffe die Abbrandgeschwindigkeit reduzieren. Dabei dürfte es sich aber kaum um die in den Brandgasen identifizierten leicht flüchtigen Monoterpene gehandelt haben, zu deren Verdampfung nur ein vergleichsweise geringer Wärmeenergieverbrauch erforderlich ist. Bereits KOLLMANN (1955) zitierte eine Literaturquelle, wonach mit zunehmendem Harzgehalt die Abbrandgeschwindigkeit sinkt, während die Brenndauer steigt. LACHE (1992) kam aufgrund von Brandversuchen mit Kiefer ebenfalls zu dem Schluss, dass die Einlagerung von Kernstoffen „in hohem Maße einen verzögernden Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit hat“.

2. Abbau der Kohlenhydrate unter Bildung von Essigsäure und Furfural:

Das Voranschreiten des Kohlenhydratabbaus mit zunehmender Brandbelastung lässt sich gut am Auftreten von Furfural verfolgen, da diese Verbindung bei allen Nadelhölzern das mengenmäßig bedeutendste Polyosenabbauprodukt war. Furfural resultiert überwiegend aus dem Abbau der thermisch labileren Pentosen. In den Brandgasen des Fichtenholzes war Furfural in allen Chromatogrammen die Hauptverbindung (siehe Abb. 38a-d, S. 126). Daneben war der Anteil an Essigsäure wesentlich höher als beim Kernholz der Kiefer und Lärche. Essigsäure resultiert aus Acetylgruppen, die im Nadelholz an das Galactoglucomannan gebunden sind und bei thermischer Belastung leicht abgespalten werden. Mit einem solchen Bindungsbruch

geht der Zerfall des verbleibenden Moleküls einher. So berichten KOLLMANN und FENGEL (1965), dass die Hydrolyse der Polyosen durch die Abspaltung von Essigsäure katalysiert wird. Aufgrund der hohen Essigsäurekonzentration in den Fichtenbrandgasen kann davon ausgegangen werden, dass im Fichtenholz wesentlich mehr Acetylgruppen vorlagen als im Kernholz der Kiefer und Lärche (Abb. 34, S. 111). Der hohe Acetyl- bzw. Essigsäuregehalt bei der Fichte könnte der Hauptgrund für die vergleichsweise hohe Abbrandgeschwindigkeit sein. Möglicherweise wird der thermische Abbau und damit der Abbrand zusätzlich beschleunigt, indem die gebildete Essigsäure die übrigen Polysaccharide teilweise hydrolysiert. Insbesondere die säurelabileren Pentosen könnten dadurch schneller abgebaut werden. Laut RUNKEL (1951) begünstigt die unter thermischer Belastung von Holz gebildete Essigsäure die Hydrolyse von Pentosanen, die teilweise über Xylose in Furfural umwandelt werden. Dies könnte zugleich der Grund für den hohen Furfuralanteil in den Fichtenbrandgasen sein.

Auch im Splintholz der Kiefer, das am schnellsten brannte, war der Essigsäureanteil deutlich höher als im Kiefernkernholz und Lärchenholz. Allerdings waren die Zuckerzusammensetzung sowie der Acetyl- und Ligningehalt des Splintholzes nicht bekannt. Zudem brannte das Fichtenholz trotz eines höheren Essigsäuregehaltes in den Brandgasen langsamer als das Kiefern Splintholz. Um die Ursache für das unterschiedliche Abbrandverhalten des Splintholzes der Kiefer herauszufinden, wären nasschemische Untersuchungen des Holzes hilfreich und weitere Brandversuche zur Absicherung der Ergebnisse angebracht. Beides war im Rahmen der vorliegenden Arbeit zeitlich nicht möglich.

4.4.2.6. Thermisch bedingter Abbau der Laubhölzer

Auch die im folgenden dargestellten Chromatogramme der Brandgase basieren auf der Entnahmemethode „Spülen“. Aus jedem aufgeführten Brandversuch resultierten zwischen 19 und 22 Chromatogramme. Davon werden jeweils die vier abgebildet, die eine gemessene Temperatur an der Entnahmestelle von ca. 300, 350, 400 und 450 °C repräsentieren. Im Gegensatz zu den Untersuchungen der Nadelhölzer wird die Brandgaszusammensetzung bei Temperaturen von unter 300 °C nicht gezeigt, da dabei fast keine Verbindungen erschienen. Selbst bei 300 °C traten bei den Laubhölzern im Unterschied zu den Nadelhölzern nur wenige Brandgaskomponenten

auf. Dies lag unter anderem daran, dass in den Nadelhölzern ein höherer Anteil an niedrigsiedenden Extraktstoffen enthalten war. Allerdings erschienen bei den Nadelhölzern auch Polysaccharid- und Ligninabbauprodukte weit unterhalb von 300 °C. Demgegenüber zeigten die nasschemischen Untersuchungen der Zonen 3 und 2 der Laubhölzer, dass die Cellulose teilweise und die Polyosen fast vollständig abgebaut wurden. Dies deutet darauf hin, dass zwischen der gemessenen und der tatsächlich an der Abbrandgrenze vorherrschenden Temperatur ein Unterschied bestand, der beispielsweise auf den unregelmäßigen Verlauf der Abbrandgrenze zurückzuführen sein könnte. Da Temperatur und Abbrand nicht direkt an der Entnahmestelle gemessen wurden, sondern ca. 1,5 bzw. 3,0 cm davon entfernt, können die Abweichungen um schätzungsweise durchschnittlich $\pm 1,0$ mm schwanken. Wie aus Abb. 18 (S. 76) abgeschätzt werden kann, kommt dies einem Temperaturunterschied von ungefähr 50 bis 100 °C im Bereich der Abbrandgrenze gleich. Trotzdem werden im folgenden zu allen Chromatogrammen die ermittelten Temperaturen als Anhaltspunkt angegeben.

Wie schon bei den Nadelholzbrandversuchen wurden die nummerierten Adsorptionsröhrchen im Minutenrhythmus gewechselt. Auch bei den nachfolgend abgebildeten Chromatogrammen steht rechts oben die Intensität (bzw. Höhe) des größten Peaks. So kann die Intensität der übrigen Peaks abgeschätzt und mit der anderer Chromatogramme verglichen werden.

Die Chromatogramme von Buche, Ahorn und Eiche stammen von jeweils einem Brandversuch. Dabei betrug die Abbrandgeschwindigkeit der Buche ca. 0,9 mm/min, des Ahorns 1,0 mm/min und der Eiche etwa 0,75 mm/min.

4.4.2.6.1. Buche

Die Chromatogramme in den Abb. 43a-d zeigen die Brandgaszusammensetzung von Buchenholz bei Temperaturen von 300, 350, 400 und 450 °C.

Im ersten Chromatogramm (Abb. 43a) erscheinen hauptsächlich Essigsäure (Peak Nr. 6) und Furfural (Peak Nr. 7). Die Essigsäure resultiert aus Acetylgruppen der Laubholzxylane, die bei thermischer Belastung leicht abgespalten werden. Dadurch sind die Pentosane der Laubhölzer thermisch instabiler als die der Nadelhölzer. Das Furfural dürfte fast ausschließlich aus dem Pentosanabbau hervorgegangen sein, da die Pentosane thermisch labiler sind als die Hexosane.

Außerdem traten in diesem Chromatogramm keine Abbauprodukte auf, die ausschließlich von Hexosanen abstammen können. Die Peaks Nr. 1, 2 und 5 sind keine Brandgasbestandteile, sondern waren bereits vor dem Versuch auf dem Adsorptionsröhrchen. Diese Verbindungen, bei denen es sich um ein Gemisch aus Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff und Verunreinigungen handelte, stammen aus der Raumluft und waren in jedem Adsorptionsröhrchen zu gewissen Anteilen enthalten. Beim Peak Nr. 9 handelt es sich um eine unbekannte Verunreinigung, die aufgrund ihrer ungeraden Molekülmasse höchstwahrscheinlich ebenfalls nicht aus den Brandgasen resultierte. Das Methanol (Peak Nr. 4) kann aus Methoxylgruppen des O-Acetyl-4-O-methylglucuronoxylans und/oder des Lignins hervorgegangen sein. Beim Peak Nr. 8 handelt es sich um eine unbekannte Verbindung (Substanz Nr. 235 in Tab. 7, S. 199), die bei allen untersuchten Holzarten auftrat und von einem Extraktstoff stammen dürfte.

Bei einer Temperatur von 350 °C hat die Anzahl der Brandgaskomponenten und die Intensität etwa um das Zehnfache zugenommen (vgl. Abb. 43b). Am auffälligsten ist der Essigsäurepeak (Nr. 32), der 37 % der gesamten Peakfläche des Chromatogramms ausmacht. Furfural (Peak Nr. 34) ist mit einem Anteil von über 5 % vertreten. Offensichtlich dominiert in diesem Temperaturbereich der Pentosenabbau. Aber auch die Hexosen werden abgebaut, wie beispielsweise am Auftreten von Hydroxypropanon (Peak Nr. 26) und 2-Hydroxy-1-methyl-1-cyclopenten-3-on (Peak Nr. 57) zu erkennen ist. Darüber hinaus sind zahlreiche Ligninabbauprodukte des Syringyltyps (z.B. Syringol (2,6-Dimethoxyphenol) (Peak Nr. 76), 4-Allylsyringol (Peak Nr. 86)) und des Guajacyltyps (z.B. 4-Vinylguajacol (Peak Nr. 74), cis-Isoeugenol (Peak Nr. 75), trans-Isoeugenol (Peak Nr. 79)) zu finden. Außerdem treten etliche Verbindungen auf, die sowohl aus dem Polysaccharid- als auch aus dem Ligninabbau resultieren können (beispielsweise Formaldehyd (Peak Nr. 2), Methanol (Peak Nr. 10) und Propansäure (Peak Nr. 40)). Beim Peak Nr. 69 handelt es sich um die unbekannte Substanz, die bereits im vorigen aber auch allen folgenden Chromatogrammen erschien.

Zwei Minuten später bzw. bei einer Temperatur von knapp 400 °C (gemessen wurden 384 °C) ist mit einer Anzahl von 139 Brandgaskomponenten das Maximum erreicht (Abb. 43c). Die meisten Verbindungen waren bereits im zuvor abgebildeten Chromatogramm zu sehen – allerdings mit geringerer Intensität. So hat die Menge

an Kohlenhydrat- (z.B. Peak Nr. 33, 37, 39, 47, 61, 68, 70, 81, 82) und Ligninabbauprodukten (z.B. Peak Nr. 91, 95, 96, 100, 115, 120, 121, 127, 130) in Abb. 43c deutlich zugenommen.

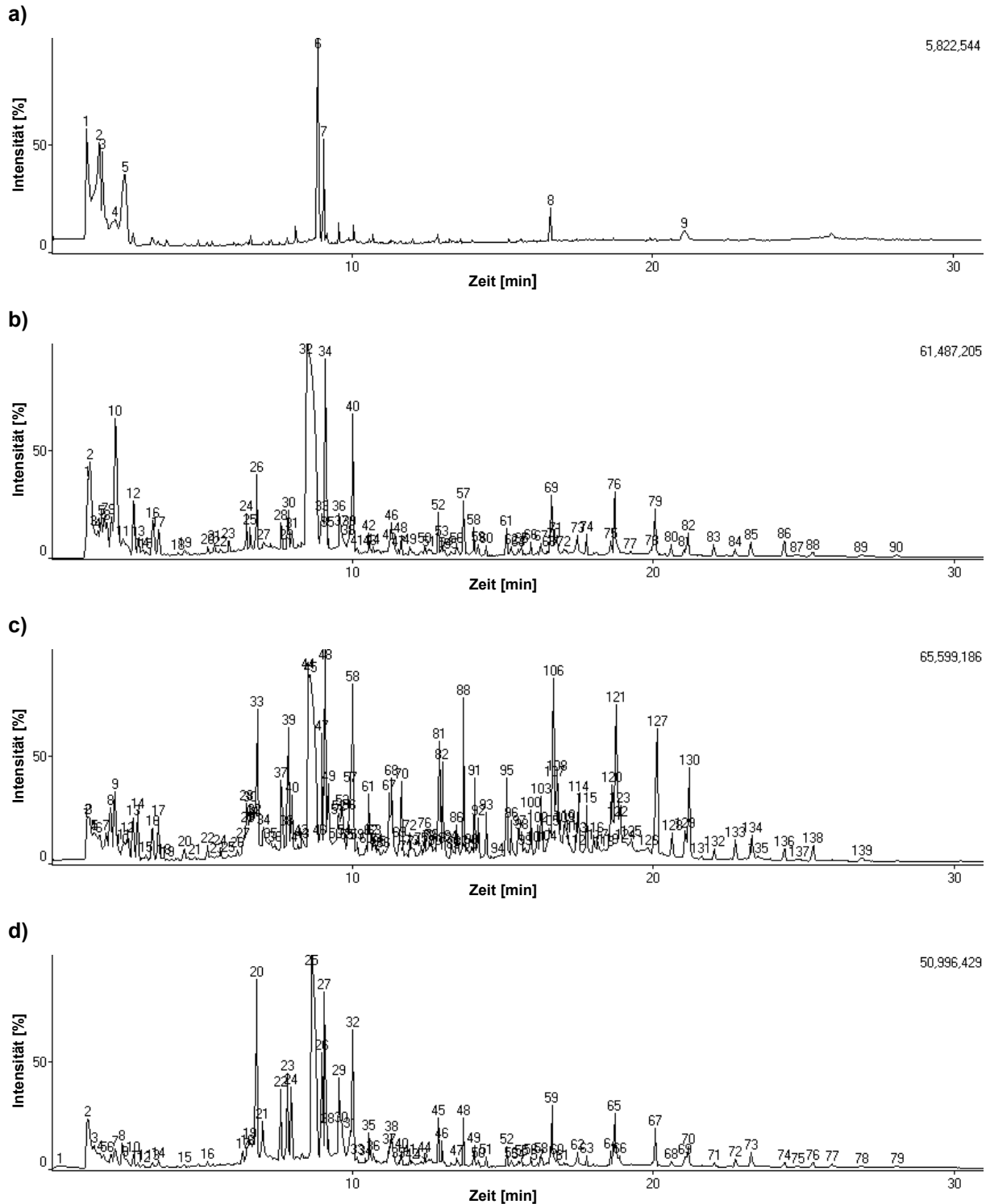


Abb. 43a-d: Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Buchenholz bei Temperaturen von ungefähr 300 °C (a), 350 °C (b), 400 °C (c) und 450 °C (d).

In den folgenden Chromatogrammen lässt die Anzahl und Intensität der Verbindungen nach, während die Mengenverhältnisse weitgehend gleich bleiben. Ein Beispiel ist Abb. 43d, in der die Brandgaszusammensetzung bei einer Temperatur von 450 °C zu sehen ist. Es ist anzunehmen, dass die hier identifizierten Substanzen zumindest teilweise aus der Entnahmeverrichtung verschleppt wurden.

Beim Vergleich der Brandgaszusammensetzung der Chromatogramme in Abb. 43a-d kann nur auf wenige Verbindungen beispielhaft eingegangen werden. Dabei lässt sich nicht objektiv erfassen, aus welchen makromolekularen Holzbestandteilen die Brandgaskomponenten mengenmäßig stammen. Mit Hilfe der Abb. 44 soll deshalb das Ausmaß und die Abfolge insbesondere des Polysaccharid- und Ligninabbaus mit zunehmender thermischer Belastung des Buchenholzes dargestellt werden. Um diese Abbildung zu erstellen, wurden von jedem Totalionenchromatogramm der Buche alle Peaks nach Flächengröße sortiert. Anschließend wurden die 15 größten Peaks ausgewählt und wenn deren Fläche zusammengenommen nicht über 60 % der gesamten Peakfläche des Chromatogramms entsprach, wurden weitere Peaks der Größe nach hinzugenommen, bis insgesamt ein Peakflächenanteil von mindestens 60 % erreicht war. Danach wurden die Brandgasbestandteile identifiziert und daraufhin in die Gruppen „Kohlenhydratabbauprodukte“, „Essigsäure“, „Furfural“, „Ligninabbauprodukte“, „Kohlendioxid und Stickstoff“ sowie „Sonstige Abbauprodukte“ eingeteilt. Zwar gehören Essigsäure und Furfural ebenfalls zu den Kohlenhydratabbauprodukten, doch nahmen diese beiden Verbindungen einen relativ hohen Anteil ein, weshalb sie eigens aufgeführt wurden. Bei den sonstigen Abbauprodukten handelte es sich um Substanzen, die den ursprünglichen makromolekularen und niedermolekularen Holzbestandteilen nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Dazu gehörten beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure, Ameisensäuremethylester, Aceton und Methanol. Kohlendioxid und Stickstoff traten zusammen in einem Peak auf und wurden zu einer eigenen Gruppe zusammengefasst, da ein nicht feststellbarer Kohlendioxidanteil sicher nicht von den Brandgasen, sondern aus der Raumluft stammte. Die schon erwähnte unbekannte Substanz wurde den sonstigen Abbauprodukten zugeordnet. Der Anteil der ausgewählten Verbindungen an der gesamten Peakfläche des jeweiligen Chromatogramms geht ebenfalls aus der Abb. 44 hervor. Mit Hilfe dieses Auswahlverfahrens war es möglich, die Vielzahl an Chromatogrammen und

Massenspektren zu bewältigen. Als x-Achse wurde bewusst eine Zeit- und keine Temperaturskala gewählt, denn erstens ist die Abbrandgeschwindigkeit bzw. das Vorschreiten der Abbauprozesse über die Zeit und nicht über die Temperatur definiert, und zweitens kann die jeweilige Brandgaszusammensetzung genauer den Brandgasentnahmezeiten als den entsprechenden Temperaturwerten zugeordnet werden.

In Abb. 44 ist ein Zeitfenster von 14 Minuten dargestellt. Zwar wurde die Brandgaszusammensetzung schon zuvor erfasst, doch traten die Abbauprodukte erst bei dem hier gewählten Nullpunkt sprunghaft in Erscheinung. Gleich zu Beginn nimmt die Essigsäure den Hauptanteil ein und erreicht bereits nach zwei Minuten das Maximum. Daran zeigt sich, dass die Acetylgruppen vergleichsweise schnell und leicht abgespalten werden. Auch Furfural erscheint von Anfang an, während andere Kohlenhydratabbauprodukte und Ligninderivate erst nach zwei Minuten bemerkenswerte Anteile erreichen. Am früheren Auftreten von Furfural, das überwiegend aus der Xylose hervorgegangen ist, wird die geringere Stabilität der Pentosen im Vergleich zu den Hexosen und dem Lignin deutlich. Von der zweiten bis zur vierten Minute verändert sich die Menge an Kohlenhydratabbauprodukten, Essigsäure und Furfural kaum. Danach nimmt der Essigsäureanteil jedoch deutlich ab, während die Kohlenhydratabbauprodukte erheblich zunehmen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Polysaccharide unter Verbrauch von Essigsäure hydrolysiert werden. Offensichtlich werden vor allem Hexosen abgebaut, denn zum einen ist der Furfuralanteil, der überwiegend aus dem Pentosenabbau resultiert, in etwa gleich geblieben und zum anderen waren in der Gruppierung „Kohlenhydratabbauprodukte“ einige spezifische Hexosenabbauprodukte enthalten. Dabei handelte es sich um Hydroxypropanon, Hydroxyacetaldehyd, 2-Hydroxy-1-methyl-1-cyclopenten-3-on und 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd. Der Kohlenhydrat- und Ligninabbau erreicht nach fünf Minuten das Maximum. Danach nimmt der Anteil der Ligninderivate, der Kohlenhydrate, des Furfurals und der sonstigen Abbauprodukte kontinuierlich ab. Dieser deutliche Rückgang der Brandgasbestandteile zeigt, dass die heftigen exothermen Reaktionen, die im Abbrandbereich ablaufen, weitgehend abgeschlossen sind. Dabei deutet der Abfall der Kurven auch darauf hin, dass die Abbrandgrenze den Mündungsbereich der Entnahmestelle überschritten hat und der Spülfluss teilweise in Richtung Holzkohle strömt.

Höchstwahrscheinlich wurde ein wesentlicher Anteil der nach der fünften Minute erscheinenden Substanzen aus dem Kipphebelventil verschleppt. Aus dem Verlauf des Kohlendioxid- und Stickstoffgehaltes können keine eindeutigen Schlüsse bezüglich des Abbrandverhaltens gezogen werden, zumal nicht feststeht, wie hoch der Kohlendioxidanteil aus der Raumluft ist.

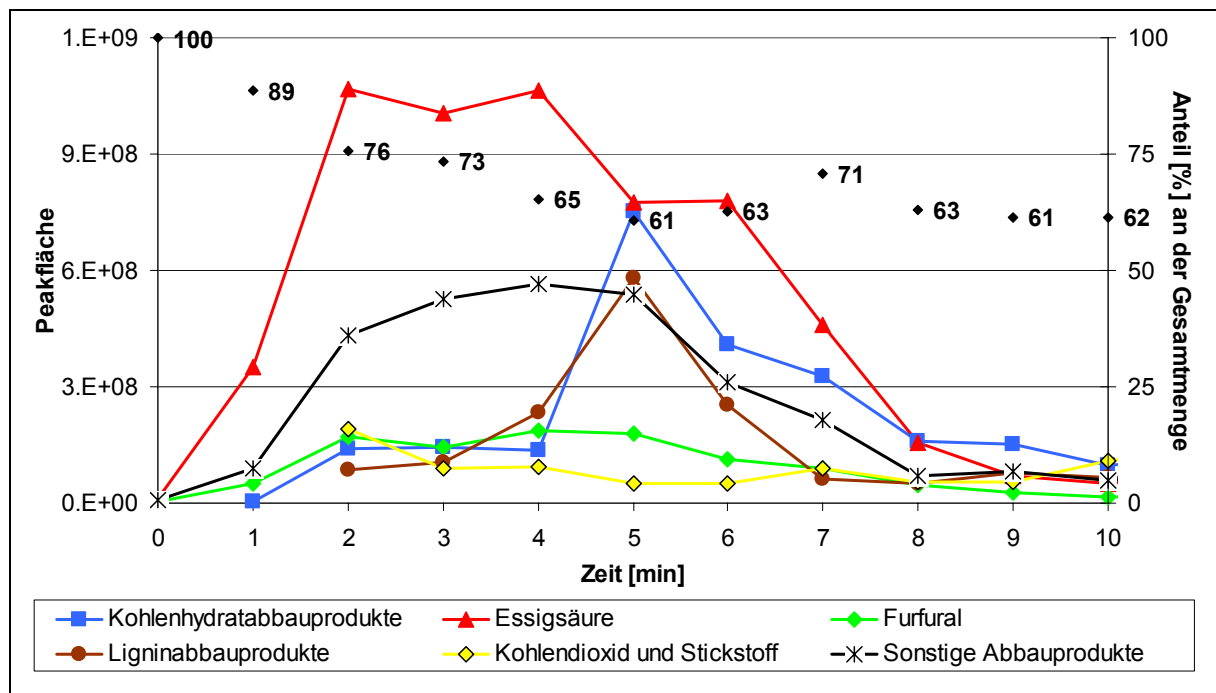


Abb. 44: Veränderung der Brandgaszusammensetzung von Buchenholz mit zunehmender thermischer Belastung. Aus den Prozentangaben (rechte y-Achse) geht der Anteil der aufgeführten Verbindungen an der gesamten Substanzmenge hervor.

Vergleich der Abbauprodukte von Brand- und Pyrolyseversuchen

GUILLÉN und IBARGOITIA (1999) pyrolysierten Buchenholzmehl mit unterschiedlichem Feuchtegehalt und bei Maximumtemperaturen von 460 bis 593 °C. Dabei entstanden überwiegend die gleichen Substanzen wie bei den vorliegenden Brandversuchen. Die Mengen der Pyrolyseprodukte und deren Verhältnisse variierten jedoch stark in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt des Probenmaterials, der Pyrolysetemperatur und der Dauer des Pyrolyseprozesses. BEAUMONT und SCHWOB (1984) untersuchten den Einfluss von physikalischen und chemischen Parametern auf die Pyrolyse von Buchenholz. Dabei konnten sie bestätigen, dass das Pyrolyseergebnis in erster Linie von der Temperatur und der Aufheizrate beeinflusst wird. Die Partikelgröße des Ausgangsmaterials beeinflusst

zwar nicht die qualitative Zusammensetzung des Öls, wohl aber die produzierte Menge an Kohle, Öl und Gas. Aus diesen Gründen ist es schwierig, die Menge an Abbauprodukten von Pyrolyseversuchen mit den vorliegenden Brandgasanalysen zu vergleichen. So waren zwar auch bei allen Pyrolyseversuchen von GUILLÉN und IBARGOITIA (1999) Essigsäure und Furfural die Hauptverbindungen, doch unterschieden sich die Mengen dieser Substanzen nach der Pyrolyse nicht so deutlich voneinander wie bei den vorliegenden Brandversuchen. Dies dürfte vor allem auf die vergleichsweise hohen Maximumtemperaturen zurückzuführen sein, die nicht dem Abbrandbereich der eigenen Brandversuche entsprachen. Eine Gegenüberstellung der Brandgaszusammensetzung mit den Pyrolyseprodukten im vergleichbaren Temperaturbereich von etwa 450 °C bis 600 °C wäre jedoch nicht sinnvoll, da die Verbindungen der eigenen Brandversuche bei diesen Temperaturen überwiegend aus der Entnahmevorrichtung stammen dürften. Zudem kann bei diesem wie auch den meisten anderen Pyrolyseversuchen nicht nachvollzogen werden, welche Holzkomponenten in welcher Abfolge abgebaut wurden bzw. bei welchen Temperaturen welche Abbauprodukte erscheinen.

Eine Ausnahme ist ein Pyrolyseversuch von BREMER (1991), der Buchenholz bei 300, 380, 450, 540, 620, und 700 °C pyrolysierte und die Abbauprodukte quantitativ mittels GC/FID untersuchte. Dabei nahm die Anzahl der Pyrolyseprodukte mit steigender Temperatur zu. Ab einer Temperatur von 620 °C änderten sich die Pyrogramme deutlich, es entstanden überwiegend unspezifische niedermolekulare Verbindungen. Auch bei den vorliegenden Brandversuchen nahm die Zahl der Substanzen mit steigender Temperatur zu, allerdings nur bis zu einer Temperatur von ungefähr 380 °C. Danach verringerte sich die Anzahl und Substanzmenge der Brandgaskomponenten kontinuierlich, was jedoch in erster Linie darauf zurückzuführen sein dürfte, dass die Abbrandgrenze die Mündung der Entnahmestelle überschritten hatte und deshalb der Spülfluss in Richtung Adsorptionsröhrchen nachließ. Deshalb werden die eigenen Chromatogramme mit denen von BREMER (1991) nur bis zu einer Temperatur von ca. 380 °C verglichen.

Bei einer Temperatur von 300 °C entstanden bei der Untersuchung von BREMER (1991) nur wenige Verbindungen. Diese resultierten überwiegend aus dem Abbau der Polyosen und des Lignins. Die Hauptabbauprodukte der Polyosen waren Essigsäure, 4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-on und eine dazu isomere

unbekannte Verbindung. Bei den eigenen Untersuchungen nahm die Essigsäure ebenfalls den größten Anteil ein, die zweithäufigste Verbindung war jedoch in diesem wie auch allen folgenden Chromatogrammen Furfural, das bei BREMER (1991) nur in geringen Mengen erschien. 4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-on hingegen trat bei den vorliegenden Untersuchungen erst bei einer Temperatur von ca. 340 °C auf. Dies könnte allerdings auch auf Abweichungen der gemessenen von der tatsächlichen Temperatur an der Abbrandgrenze beruhen. Auf die gleiche Annahme könnte auch das Fehlen von aromatischen Ligninabbauprodukten bis zu dieser Temperatur zurückzuführen sein. Die von BREMER (1991) bei 300 °C in geringen Mengen identifizierten Celluloseabbauprodukte 2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-on und Levoglucosan (1,6-Anhydro- β -D-xylofuranose) wurden bei den eigenen Brandversuchen in keinem einzigen Chromatogramm identifiziert. Methanol, das aus dem Polysaccharid- und/oder dem Ligninabbau resultieren kann, entstand sowohl beim vorliegenden Brand- als auch beim Pyrolyseversuch.

Bei 380 °C hatte die Anzahl an Verbindungen bei beiden Versuchen deutlich zugenommen, wobei überwiegend Lignin- und Polyosenabbauprodukte erschienen. Beim Buchenbrandversuch lag bei dieser Temperatur das Maximum an Brandgasbestandteilen vor. Die meisten von BREMER (1991) identifizierten Verbindungen wurden auch bei den vorliegenden Untersuchungen gefunden und umgekehrt. Jedoch zeigt ein Vergleich der acht größten Peakflächen, dass sich die Anteile und Mengenverhältnisse der einzelnen Verbindungen zwischen Brand- und Pyrolyseversuchen deutlich unterscheiden. So sind die mengenmäßig bedeutendsten acht Peaks in Abb. 43c:

1. Essigsäure (Peak Nr. 44 und 45)
2. Furfural (Peak Nr. 48)
3. ein Doppelpeak aus 4-Methylsyringol und trans-Isoeugenol (Peak Nr. 127)
4. Syringol (= 2,6-Dimethoxyphenol) (Peak Nr. 121)
5. eine unbekannte Substanz (Peak Nr. 106)
6. Propansäure (Peak Nr. 58)
7. 4-Ethylsyringol (= 4-Ethyl-2,6-dimethoxyphenol) (Peak Nr. 130) und
8. Hydroxypropanon (Peak Nr. 33).

Im Vergleich dazu waren bei BREMER (1991) die acht Peaks mit der größten Fläche:

1. Essigsäure
2. Hydroxyacetaldehyd
3. 4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2on
4. ein Dreifachpeak aus Sinapinaldehyd, trans-Sinapinalkohol sowie einem Rekombinationsprodukt
5. Propanal-2-on
6. ein Doppelpeak aus Methanol sowie Acetaldehyd
7. eine unbekannte zu 4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2on isomere Verbindung und
8. ein Doppelpeak aus trans-Coniferylalkohol sowie einem Rekombinationsprodukt.

Lediglich die Essigsäure war bei beiden Untersuchungen unter den mengenmäßig bedeutendsten Verbindungen zu finden bzw. das Hauptabbauprodukt und darüber hinaus zu fast gleichen Anteilen (15,95 % beim Brandversuch gegenüber 13,8 % bei der Pyrolyse) vertreten. Allerdings nahm der Essigsäureanteil beim Brandversuch im Temperaturbereich von etwa 320 bis 360 °C von ca. 63 auf 30 % ab. Ob vergleichbare Essigsäuregehalte auch bei der Pyrolyse vorgekommen wären ist fraglich und nicht nachprüfbar, da keine Pyrogramme von diesem Temperaturbereich existieren.

Nach BREMER (1991) lassen sich die Ligninabbauprodukte in zwei Gruppen einordnen. Zur ersten Gruppe gehören Verbindungen die bei Temperaturen von ca. 300 °C in großen Mengen (z.B. trans-Isoeugenol, Vanillin und trans-4-Propenylsyringol) entstehen und mit steigender Pyrolysetemperatur abnehmen bzw. zu Sekundärabbauprodukten zersetzt werden. Letztere bilden die zweite Gruppe und erreichen zwischen 450 bis 540 °C ein Maximum. Als Beispiele werden unter anderem 4-Ethylguajacol, Syringol und 4-Methylsyringol genannt. Bei den eigenen Untersuchungen nahmen jedoch alle Ligninabbauprodukte bis zu einer Temperatur von etwa 380 °C zu. Anschließend verringerte sich die Menge an Ligninabbauprodukten höchstwahrscheinlich vor allem deswegen, weil die Abbrandgrenze die Mündung der Entnahmestelle überschritten hatte und damit der Spülfluss in Richtung des Adsorptionsröhrchens nachließ. Offensichtlich wird das Lignin bei den Brandversuchen nicht so stark abgebaut wie bei den Pyrolyseversuchen, bei denen außerdem der Anteil an Ligninabbauprodukten höher

ist. Wahrscheinlich werden die Ligninmakromoleküle bei Pyrolyseversuchen mit gemahlenem Buchenholzmehl thermisch viel unmittelbarer und intensiver belastet als bei Brandversuchen, bei denen ein mechanisch unzerstörter Holzkörper beflammt wird.

Schlussfolgerungen:

Der Vergleich des Buchenbrandversuchs mit den Buchenholzpyrolyseversuchen von GUILLÉN und IBARGOITIA (1999) sowie BREMER (1991) zeigt, dass überwiegend die gleichen Verbindungen entstehen. Wie bereits in Kapitel 4.4.2.4.1. (S. 121) ausgeführt, konnten bei den eigenen Brandversuchen mit einer Ausnahme jedoch keine Anhydrozucker identifiziert werden. Abgesehen davon unterscheiden sich die Anteile der Abbauprodukte im verglichenen Temperaturbereich von 300 bis 380 °C deutlich zwischen den Brandversuchen und den Untersuchungen von BREMER (1991). Dies dürfte unter anderem in der unterschiedlichen Probenform begründet sein. So wirkt auf Buchenholzmehl die Hitze viel unmittelbarer ein als auf eine massive Kleinprobe, in der zudem ein breiter Temperaturgradient vorherrscht, der die Zusammensetzung bzw. Mengenverhältnisse der Brandgasbestandteile sicher wesentlich beeinflusst. Abgesehen davon variieren die Anteile der Abbauprodukte bei Pyrolyseversuchen in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt, der Partikelgröße, der Aufheizrate und der Pyrolysedauer (GUILLÉN und IBARGOITIA, 1999). Darüber hinaus können laut KOŠIK et al. (1968a) kleine Mengen von verschiedenen Begleitstoffen, die sich entweder im Holz oder in der Umgebung befinden, die Abbauprozesse bei der Pyrolyse bedeutend beeinflussen. Dies alles erschwert die Vergleichbarkeit von Pyrolyseversuchen mit Brandversuchen und dürfte die Ursache für die festgestellten Unterschiede sein. Abgesehen davon können die Abweichungen zwischen der Zusammensetzung von Brandgasen und Pyrolyseprodukten teilweise auch auf Differenzen zwischen der gemessenen und der tatsächlich an der Abbrandgrenze vorherrschenden Temperatur zurückzuführen sein.

4.4.2.6.2. Ahorn

Die vier Chromatogramme in den Abb. 45a-d zeigen die Brandgaszusammensetzung bei der Beflammung von Ahornholz bei Temperaturen von etwa 300, 350, 400 und 450 °C.

Bei ca. 300 °C werden vor allem die Acetylgruppen der Pentosen abgespalten (Abb. 45a). Dies wird am hohen Anteil der Essigsäure (Peak Nr. 15) von über 40 % an der gesamten Substanzmenge deutlich. Auch Furfural (Peak Nr. 16) und 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd (Peak Nr. 20) resultieren aus dem Abbau der thermisch labileren Pentosen. Verbindungen, die ausschließlich auf den Hexosenabbau zurückzuführen sind, treten noch nicht auf. Ligninabbauprodukte waren bei 300 °C ebenso wenig zu finden. Unter den sonstigen Brandgaskomponenten nehmen vor allem Kohlendioxid (Peak Nr. 1), Essigsäuremethylester (Peak Nr. 3), Methanol (Peak Nr. 4), Essigsäureethylester (Peak Nr. 5) und Propansäure (Peak Nr. 19) vergleichsweise große Anteile ein.

Bei rund 350 °C bzw. zwei Minuten später hat sich die Zahl der Verbindungen verdoppelt (siehe Abb. 45b). Essigsäure (Peak Nr. 30) nimmt einen Anteil von über 50 % der gesamten Peakfläche des Chromatogramms ein, der Gehalt an Furfural (Peak Nr. 31) liegt bei gut 7 %. Offensichtlich schreitet die Abspaltung der Acetylgruppen und der Abbau des Pentosans voran. Verbindungen, die ausschließlich aus dem Hexosenabbau resultieren können, sind auch hier noch nicht zu finden, dafür erscheinen jedoch mit p-Guajacol (= 4-Methoxyphenol) (Peak Nr. 39) und trans-Isoeugenol (Peak Nr. 40) erste Ligninabbauprodukte. Ansonsten handelt es sich bei den neu hinzugekommenen Verbindungen ausschließlich um Polysaccharidabbauprodukte (z.B. Furan (Peak Nr. 6), 2-Oxo-propansäuremethylester (Peak Nr. 23)) und Substanzen, die sowohl aus dem Polysaccharid- als auch aus Ligninabbau hervorgegangen sein können (z.B. Formaldehyd (Peak Nr. 3), Acetaldehyd (Peak Nr. 4), Hydroxyessigsäureethylester (Peak Nr. 21)). Der relativ große Methanolpeak (Nr. 11) am Anfang des Chromatogramms weist darauf hin, dass zahlreiche Methoxylgruppen abgespalten wurden, die an den Polyosen und/oder am Lignin gebunden waren.

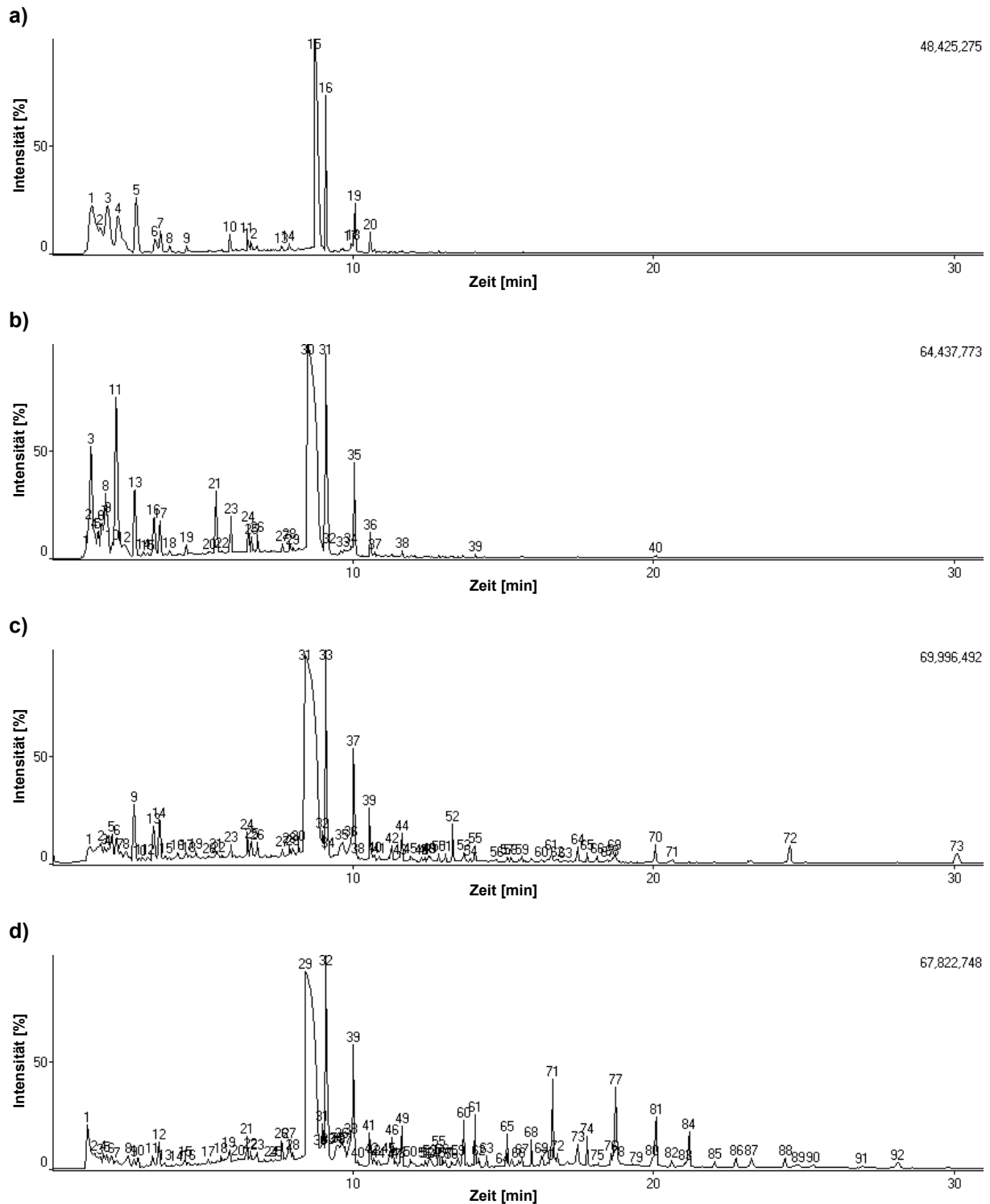


Abb. 45a-d: Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Ahornholz bei Temperaturen von ungefähr 300 °C (a), 350 °C (b), 400 °C (c) und 450 °C (d).

Nach weiteren zwei Minuten bzw. bei 400 °C liegt der Essigsäureanteil bei rund 57 % (Abb. 45c). Während die Anzahl an Verbindungen bis zu einer Retentionszeit von etwa 10 Minuten fast gleich geblieben ist, haben die Brandgaskomponenten im

Retentionszeitenbereich zwischen 10 und 20 Minuten deutlich zugenommen. Dabei handelt es sich vor allem um Ligninabbauprodukte wie beispielsweise Eugenol (Peak Nr. 64), 4-Vinylguajacol (Peak Nr. 65), cis-Isoeugenol (Peak Nr. 68) und Syringol (Peak Nr. 69). Dass auch Hexosen abgebaut werden, beweist beispielsweise das Vorkommen von 2-Hydroxy-1-methyl-1-cyclopenten-3-on (Peak Nr. 53). Die Peaks Nr. 72 und 73 waren keine Brandgasbestandteile sondern Phthalate (Weichmacher).

Das Maximum von 92 Verbindungen wurde bei einer Temperatur von etwa 450 °C erreicht (Abb. 45d). Im Vergleich zu Abb. 45c ist die Menge an Essigsäure zurückgegangen. Erneut sind überwiegend Verbindungen mit Retentionszeiten von über 10 Minuten hinzugekommen und wieder handelt es sich dabei vor allem um Ligninabbauprodukte. Beispiele sind 4-Ethylsyringol (Peak Nr. 84), 4-Propenylsyringol (Peak Nr. 86), 4-Vinylsyringol (Peak Nr. 90) und Guajacylaceton (Peak Nr. 92). Außerdem hat die Intensität der schon zuvor vorhandenen Ligninabbauprodukte (beispielsweise p-Guajacol (Peak Nr. 61), cis-Eugenol (Peak Nr. 77) und trans-Isoeugenol (Peak Nr. 81)) deutlich zugenommen. Folglich ist diese Temperaturstufe vor allem durch den Ligninabbau charakterisiert. Daneben hat auch der Abbau der Hexosen zugenommen wie an den hinzugekommenen Verbindungen Hydroxypropanon (Peak Nr. 23) und 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd (Peak Nr. 87) sowie am höheren Anteil von 2-Hydroxy-1-methyl-1-cyclopenten-3-on (Peak Nr. 53) zu erkennen ist. Beim Peak Nr. 71 handelt es sich um eine unbekanntes Verbindung.

Um auch vom Abbrand des Ahorns das Ausmaß und die Abfolge des thermisch bedingten Abbaus der makromolekularen Holzbestandteile darzustellen, wurde die Abb. 46 analog der Abb. 44 (S. 145) erstellt. Allerdings wurde in Abb. 46 pro Chromatogramm ein Flächenanteil von mindestens 70 % (an Stelle von mehr als 60 % in Abb. 44) einbezogen, da der Essigsäuregehalt teilweise einen Anteil von über 50 % (rund 57 % in Abb. 45c) erreichte und damit die übrigen Abbauprodukte nur sehr unzureichend repräsentiert worden wären. Auch hier wurde viel früher als dargestellt mit der Gasentnahme begonnen, doch wurde der Nullpunkt erneut auf das Erscheinen beachtenswerter Brandgasmengen gelegt.

In der zweiten Minute nimmt die Essigsäure, die bereits zuvor in geringen Mengen erschien, rapide zu und erreicht sechs Minuten später das Maximum. Mit der

Abspaltung der Acetylgruppen bzw. der Essigsäurebildung geht der Polysaccharidabbau einher, was aus der Zunahme von Furfural und Kohlenhydratabbauprodukten gefolgert werden kann. In der sechsten Minute kulminiert der Polyosenabbau.

In der darauffolgenden Minute tritt der Ligninabbau in den Vordergrund und steigt in den nächsten drei Minuten kontinuierlich an.

Nach acht Minuten fallen die meisten Kurven ab. Offensichtlich ist der Polysaccharidabbau weitestgehend abgeschlossen, so dass die von da ab erscheinenden Substanzen wahrscheinlich vor allem aus dem Kipphebelventil stammen. Lediglich Ligninabbauprodukte scheinen noch vom beginnenden Kohlebereich in die Adsorptionsröhrchen zu wandern.

Die Zunahme der „Sonstigen Abbauprodukte“ von der vierten zur fünften Minute war vor allem auf einen starken Anstieg des Methanol- und Formaldehydgehaltes zurückzuführen. Bereits in der sechsten Minute war die absolute Menge an Methanol auf ein Drittel zurückgegangen und Formaldehyd erschien überhaupt nicht mehr. Dafür hatte der Gehalt an Furfural und Kohlenhydratabbauprodukten zugenommen. Kohlendioxid und Stickstoff traten bei diesem Brandversuch nur in sehr geringen Mengen auf und erschienen in Abb. 46 nur in der dritten Minute.

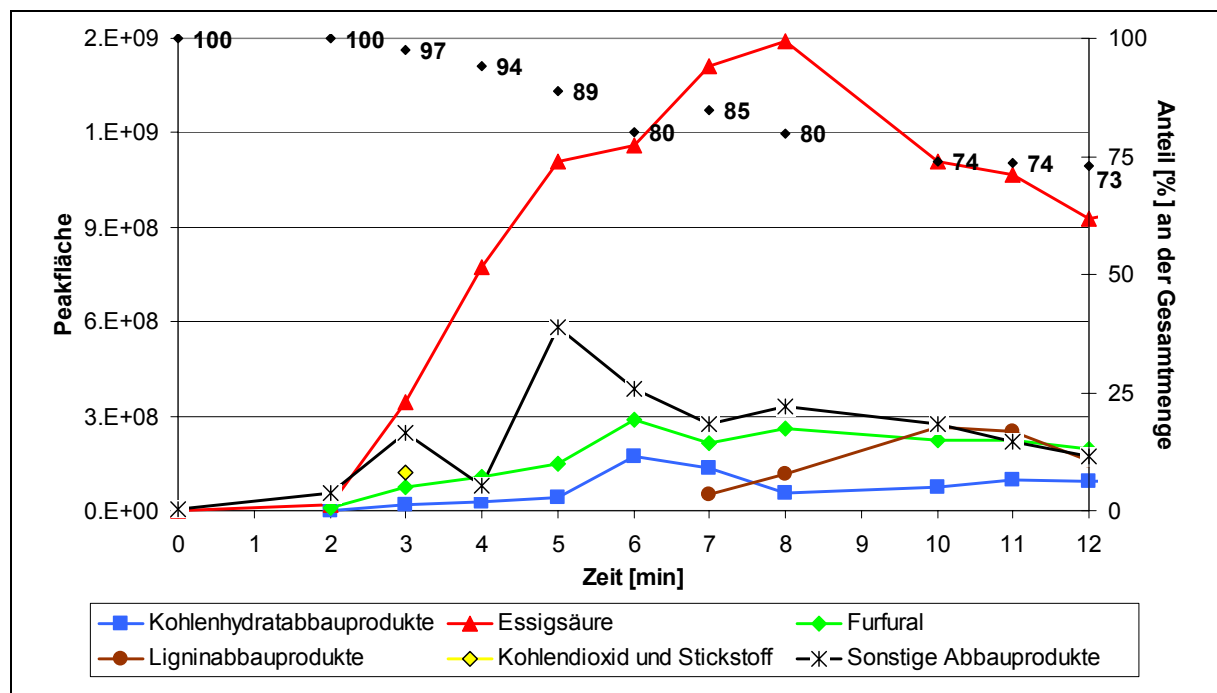


Abb. 46: Veränderung der Brandgaszusammensetzung von Ahornholz mit zunehmender thermischer Belastung. Aus den Prozentangaben (rechte y-Achse) geht der Anteil der aufgeführten Verbindungen an der gesamten Substanzmenge hervor.

4.4.2.6.3. Eiche

In Abb. 47a-d ist die Zusammensetzung der Brandgase von Eiche bei Temperaturen von etwa 300, 350, 400 und 450 °C dargestellt.

Bei ca. 300 °C (Abb. 47a) erscheinen überwiegend Kohlenhydratabbauprodukte. Der hohe Furfuralanteil von fast 48 % (Peak Nr. 24) deutet dabei auf den vorwiegenden Abbau von Pentosen hin. Als weitere Polyosenabbauprodukte erscheinen beispielsweise Furan (Peak Nr. 4) und 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd (Peak Nr. 27). Der Essigsäureanteil (Peak Nr. 23) ist mit unter 2 % im Vergleich zum Buchen- und Ahornbrandversuch sehr gering. Unter den sonstigen Abbauprodukten nehmen Essigsäuremethylester (Peak Nr. 6), 2-Methylfuran (Peak Nr. 8), Essigsäureethylester (Peak Nr. 13) und 3-Methyl-4-hydroxyoctansäure- γ -lacton (Peak Nr. 29) vergleichsweise große Anteile ein.

Zwei Minuten später bzw. bei etwa 350 °C sind nur wenige Verbindungen hinzugekommen (siehe Abb. 47b), darunter 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd (Peak Nr. 41) als Hexosenabbauprodukt und erste Ligninderivate (z.B. Peak Nr. 38-43). Der Peakflächenanteil von Furfural hat auf gut 55 % zugenommen, der Essigsäureanteil liegt bei etwa 3 %.

Bei ca. 400 °C (Abb. 47c) bzw. nach weiteren zwei Minuten ist der prozentuale Furfuralgehalt zwar gleich geblieben, der absolute Anteil hat jedoch erneut deutlich zugenommen. Der vergleichsweise kleine Essigsäurepeak verschmilzt mit der Basis des Furfuralpeaks (Peak Nr. 33). Die Gesamtzahl der Brandgaskomponenten hat sich mehr als verdoppelt und die Menge der meisten bereits zuvor vorhandenen Verbindungen erhöht. Bei den neu hinzugekommenen Substanzen handelt es sich überwiegend um Ligninabbauprodukte (z.B. Guajacol (Peak Nr. 59) und 4-Allylsyringol (Peak Nr. 82)). Abgesehen von Furfural nehmen 2,5-Dimethylfuran (Peak Nr. 7), 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyd (Peak Nr. 43), 3-Methyl-4-hydroxyoctansäure- γ -lacton (Peak Nr. 60) und das Hexosenabbauprodukt 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyd (Peak Nr. 81) die größten Anteile ein. Unter den sonstigen Verbindungen dominieren Essigsäureethylester (Peak Nr. 9), 3-Methyl-3-buten-2-on (Peak Nr. 10) und 2,3-Pentandion (Peak Nr. 14).

Bei 450 °C (Abb. 47d) erreicht die Anzahl an Verbindungen mit 127 ein vorläufiges Maximum (bei ca. 520 °C erschienen 129 Verbindungen). Außerdem sind die absoluten Mengen der schon vorher vorhandenen Brandgasbestandteile in der Regel

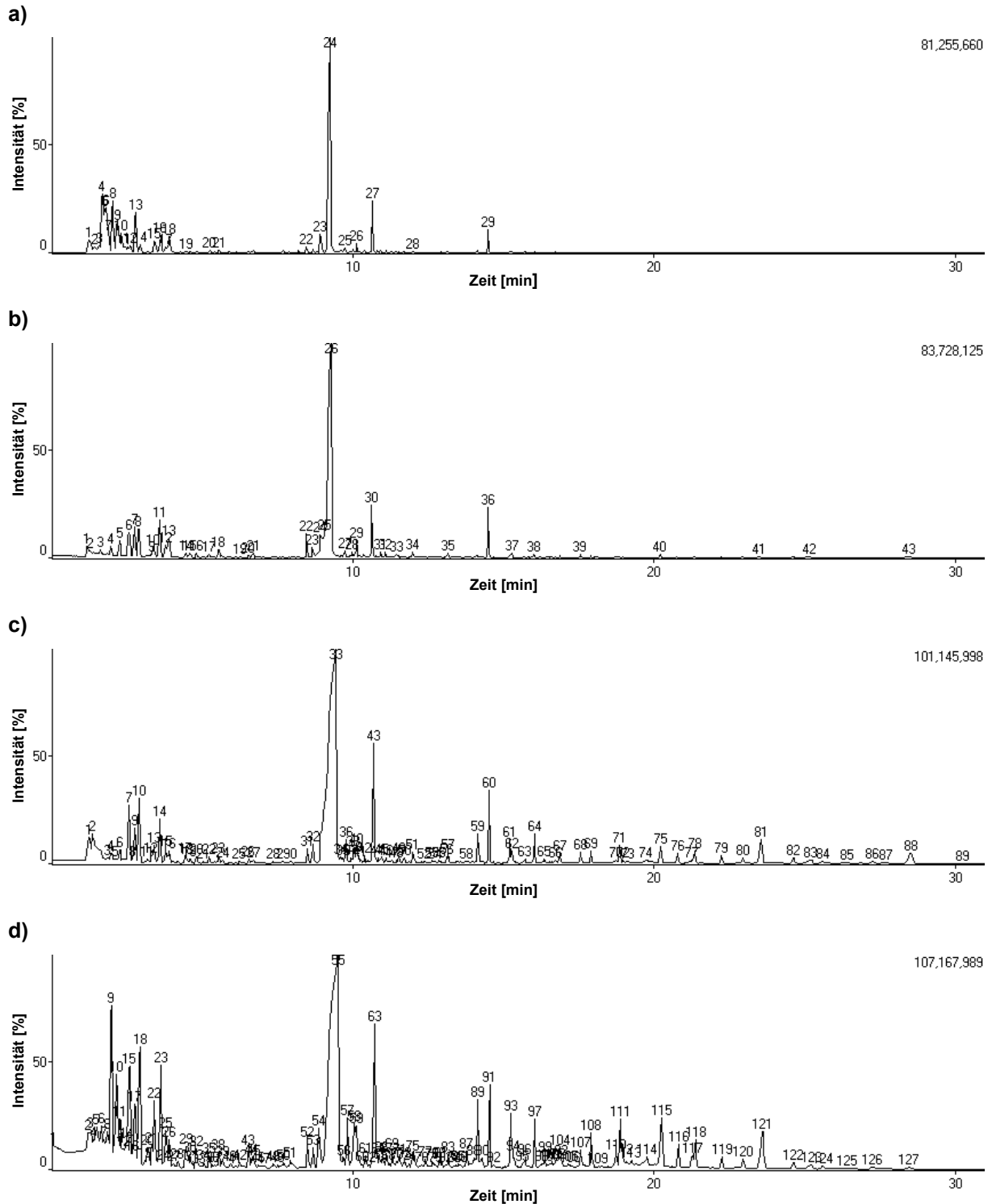


Abb. 47a-d: Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Eichenholz bei Temperaturen von ungefähr 300 °C (a), 350 °C (b), 400 °C (c) und 450 °C (d).

gestiegen. Besonders der Anteil an Abbauprodukten mit kurzen Retentionszeiten (2-Methylfuran (Peak Nr. 9), Butanal (Peak Nr. 10), 2,5-Dimethylfuran (Peak Nr. 15), 3-Methyl-3-buten-2-on (Peak Nr. 18) und 2,3-Pentandion (Peak Nr. 23)) sowie an

Ligninabbauprodukten (z.B. Syringol (Peak Nr. 111), 4-Methylsyringol und trans-Isoeugenol (Doppelpeak Nr. 115)) hat deutlich zugenommen.

Anhand der Abb. 47a-d kann nur schwer abgeschätzt werden, in welchem Ausmaß die Hauptholzbestandteile mit zunehmender thermischer Belastung abgebaut werden – vor allem weil mit steigender Temperatur eine Vielzahl an Verbindungen mit geringen Mengenanteilen erscheinen. Deshalb wurde die Abb. 48 analog Abb. 44 (S. 145) erstellt.

Bereits im ersten Adsorptionsröhrchen war ein bemerkenswerter Furfuralanteil zu finden, so dass die Brandgasentwicklung nicht von Anfang an dargestellt werden konnte. In allen Chromatogrammen erreicht Furfural die mit Abstand größten Mengen. Insbesondere von der vierten bis zur sechsten Minute nimmt diese Verbindung stark zu. Daraus kann gefolgert werden, dass in diesem Bereich vor allem Pentosen, aus denen das meiste Furfural resultiert, abgebaut werden. Im Vergleich zum Buchen- und Ahornbrandversuch erscheint nur wenig Essigsäure. Neben dem geringeren Acetylgehalt (vgl. Abb. 34, S. 111) dürfte dies auch auf eine verminderte Abspaltung von Acetylgruppen zurückzuführen sein. Vermutlich wird das O-Acetyl-4-O-methylglucuronoxylan der Eiche aus diesem Grund erst bei höheren Temperaturen und letztlich langsamer abgebaut als im Holz von Buche und Ahorn. Von der vierten bis etwa zur zwölften Minute schreitet der Abbrand unter der Bildung von kontinuierlich zunehmenden Mengen an Kohlenhydratabbauprodukten, Ligninderivaten sowie „Sonstigen Abbauprodukten“ voran. Danach nehmen diese Verbindungen zusammen mit Furfural drastisch ab, was wahrscheinlich vor allem darauf zurückzuführen ist, dass spätestens zu diesem Zeitpunkt die Abbrandgrenze den Mündungsbereich des Adsorptionsröhrchens überschritten hat und der Spülfluss überwiegend in Richtung Holzkohle strömt.

Kohlendioxid und Stickstoff erscheinen nur in geringen Mengen und waren nur in sechs Fällen unter den nach Flächengröße ausgewählten Peaks zu finden. Der scheinbar kontinuierliche Anstieg von der siebten zur vierzehnten Minute ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Bereich interpoliert wurde.

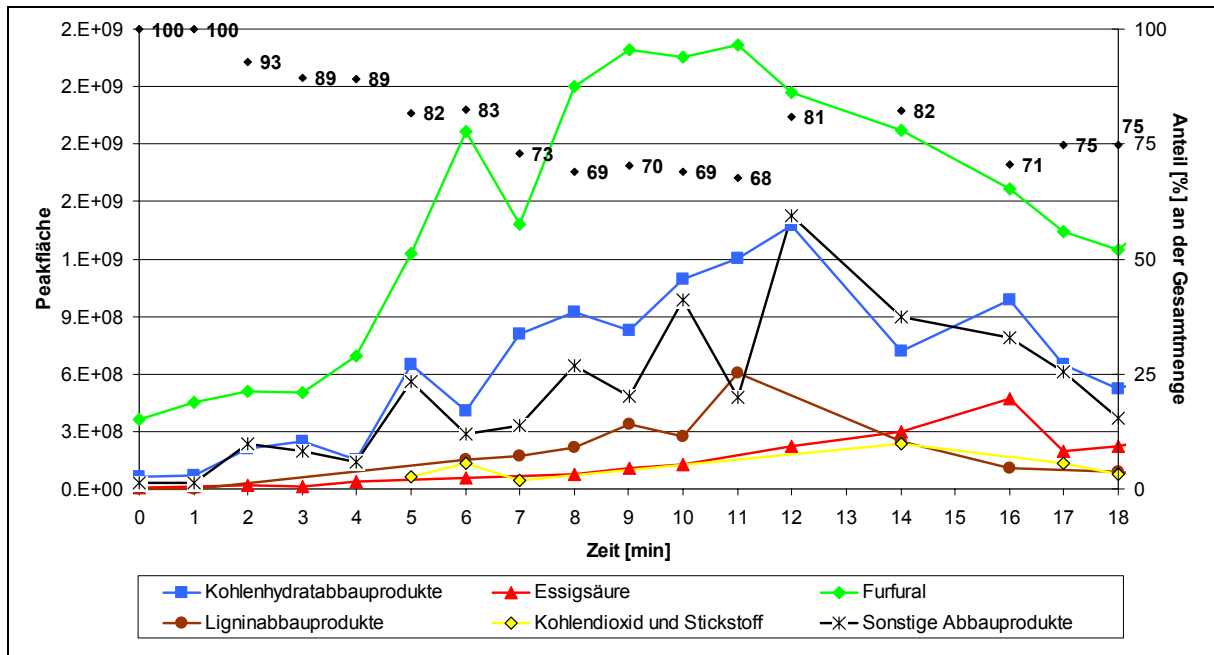


Abb. 48: Veränderung der Brandgaszusammensetzung von Eichenholz mit zunehmender thermischer Belastung. Aus den Prozentangaben (rechte y-Achse) geht der Anteil der aufgeführten Verbindungen an der gesamten Substanzmenge hervor.

4.4.2.6.4. Vergleich der Brandgaszusammensetzung der Laubhölzer

Bei gemessenen Temperaturen von ungefähr 300 °C erscheinen sowohl beim Buchen- als auch beim Ahornholz überwiegend Essigsäure gefolgt von einem deutlich geringeren Anteil an Furfural. Im Gegensatz dazu ist in den Eichenbrandgasen kaum Essigsäure, dafür aber ein großer Furfuralanteil zu finden, der knapp 50 % der Peakgesamtfläche einnimmt.

Bei 350 °C ist zwar die Anzahl der Brandgaskomponenten bei der Buche doppelt so hoch wie beim Ahorn, doch die Hauptabbauprozesse scheinen gleich zu sein. So sind bei beiden Holzarten die fünf Hauptverbindungen in gleicher Reihenfolge Essigsäure, Methanol, Furfural, Formaldehyd und Propansäure. Bei der Eiche hingegen kam von diesen Substanzen nur Furfural unter den fünf größten Peaks vor. Bei der Verbrennung von Buchen- und Ahornholz werden offensichtlich zunächst die thermisch relativ labilen Acetylgruppen unter Bildung von Essigsäure abgespalten. In den Brandgasen von Buche und Ahorn nahm der Essigsäurepeak mit etwa 37 bzw. ca. 52 % den mit Abstand größten Flächenanteil ein. Bei der Eiche hingegen ist der Essigsäureanteil in diesem Temperaturbereich mit ca. 3 % sehr gering. Ein Blick in die Abb. 34 (S. 111) zeigt, dass die Acetylgehalte im Eichenholz deutlich geringer waren als im Holz von Buche und Ahorn. Allerdings war der absolute

Essigsäureanteil in den Chromatogrammen des Ahorns höher als bei der Buche, obwohl die Acetylgehalte in Abb. 34 (S. 111) geringer waren. Ferner war der Acetylgehalt der Eiche etwa halb so groß wie der des Ahorns, die absolute Menge an Essigsäure jedoch bei letzterem ungleich höher. Da nicht sicher feststand, ob bei den nasschemischen Untersuchungen und den Brandversuchen das Buchen- bzw. Eichenholz von jeweils dem gleichen Baum stammte, könnten unterschiedliche Acetylanteile innerhalb der einzelnen Holzarten ein Grund für die festgestellten Ungleichheiten sein. Allerdings erklärt dies die Gegensätze nur bis zu einem gewissen Grad, denn es erscheint unwahrscheinlich, dass die Acetylgehalte einer Holzart großen Schwankungen unterliegen. Nach drei in KOŠIK et al. (1968a) zitierten Literaturquellen kann Essigsäure auch bei der thermischen Zersetzung von Sacchariden ohne Acetylgruppen entstehen. Welche Reaktionen hierbei ablaufen und unter welchen Bedingungen sich die Essigsäure dabei bildet, wurde hingegen nicht erläutert. Augenscheinlich werden die Acetylgruppen jedoch beim Ahorn und bei der Buche schneller und leichter abgespalten als bei der Eiche.

Nach der Essigsäure nimmt bei gemessenen 350 °C das Methanol in den Brandgasen von Buche und Ahorn den größten Anteil ein. Diese Verbindung dürfte vor allem aus dem Lignin und weniger aus dem O-Acetyl-4-O-methylglucuronoxylan resultieren. Dafür spricht die Tatsache, dass Methanol in den Brandgasen der Nadelhölzer in wesentlich geringeren Anteilen bzw. beim Kernholz von Kiefer und Lärche überhaupt nicht gefunden wurde. So enthält das Laubholzlignin aufgrund der Syringyleinheiten einen höheren Methoxylgehalt als das Nadelholzlignin, weshalb aus letzterem ein geringerer Methanolgehalt hervorgeht. Am vergleichsweise hohen Essigsäure- und Methanolgehalt in den Brandgasen von Buche und Ahorn wird deutlich, dass der Abbau des Glucuronoxylans bzw. des Lignins schneller voranschreitet als bei den langsamer brennenden Hölzern. Bei der Eiche hingegen erschienen bis zu einer Temperatur von 350 °C nur Spuren von Methanol. Offensichtlich wurden bei dieser Holzart weniger Methoxylgruppen vom Lignin abgespalten als bei Buche und Ahorn, was mit einem langsameren Abbrand einhergeht.

Bei allen drei Laubhölzern waren bei 350 °C neben zahlreichen Polysaccharidabbauprodukten und unspezifischen Substanzen auch eine geringe Menge an Ligninderivaten zu finden.

Bei ca. 400 °C hat die Menge der meisten bereits zuvor vorhandenen Substanzen bei Buche, Ahorn und Eiche zugenommen. Bei den neu hinzugekommenen Brandgasbestandteilen handelt es sich vor allem um Abbauprodukte des Lignins. Bei der Buche wird in diesem Temperaturbereich die maximale Anzahl an Verbindungen erreicht. Bei weiter steigender Temperatur lässt bei dieser Holzart die Zahl und Intensität der Brandgaskomponenten nach.

Beim Ahorn und der Eiche hingegen wird das Maximum an Verbindungen bei ca. 450 °C erreicht, wobei erneut vor allem Ligninabbauprodukte hinzugekommen sind. Obwohl bei der Buche die Anzahl und Intensität der Brandgasbestandteile bei einer Temperatur von 300 °C wesentlich geringer ist als bei den beiden anderen Laubhölzern, wird das Maximum an Verbindungen früher bzw. bei geringeren Temperaturen erreicht. Diese Feststellung wird durch die Temperaturwerte in Tab. 6 (S. 113) bestätigt: Der Temperaturbereich der Zonen 3 und 2 liegt bei der Buche niedriger als beim Ahorn und der Eiche. So entspricht die Zone 3 des Ahorns bezüglich des Temperaturgradienten in etwa der Zone 2 der Buche. Worauf dies zurückzuführen ist konnte nicht geklärt werden.

Bei den zuvor diskutierten Brandversuchen lag die maximale Anzahl an Verbindungen bei Buche und Eiche bei 139 bzw. 127 und beim Ahorn bei 92. Bei einem anderen Ahornbrandversuch hingegen erschienen in einem Chromatogramm 160 verschiedene Brandgaskomponenten. Daran zeigt sich, dass diese Unterschiede nicht holzartenspezifisch sind, sondern in versuchsbedingten Abweichungen z.B. des Spülflusses begründet liegen. Außerdem ist vorstellbar, dass auch der Faserverlauf des Holzes einen Einfluss auf die Entnahmemengen hat. Je mehr Gefäß- und Faseröffnungen auf den Mündungsbereich des Edelstahlröhrchens treffen, desto größer dürfte die einströmende Gasmenge sein. Auch ein Blick auf die Abb. 43c (S. 142) und Abb. 47d (S. 155) veranschaulicht, dass unter den vielen Brandgasbestandteilen, zahlreiche Verbindungen mit äußerst geringen Anteilen auftreten, von denen bei einem etwas anderen Spülfluss oder minimal veränderter Entnahmezeit ein wesentlicher Anteil wahrscheinlich nicht mehr als Peak registriert worden wäre. An der Zusammensetzung und den Mengenverhältnissen der wichtigsten Brandgasbestandteile ändert dies bei vergleichbaren Temperaturwerten nur wenig. Dies belegten Vergleiche von Chromatogrammen verschiedener Brandversuche mit gleichen Holzarten. Ein Beispiel ist in Abb. 49 wiedergegeben. Die beiden

Chromatogramme resultieren aus Brandversuchen mit unterschiedlichen Eichenholzproben und entstanden bei einer gemessenen Temperatur von ungefähr 450 °C. (Das Chromatogramm in Abb. 49b ist das gleiche wie in Abb. 47d (S. 155)).

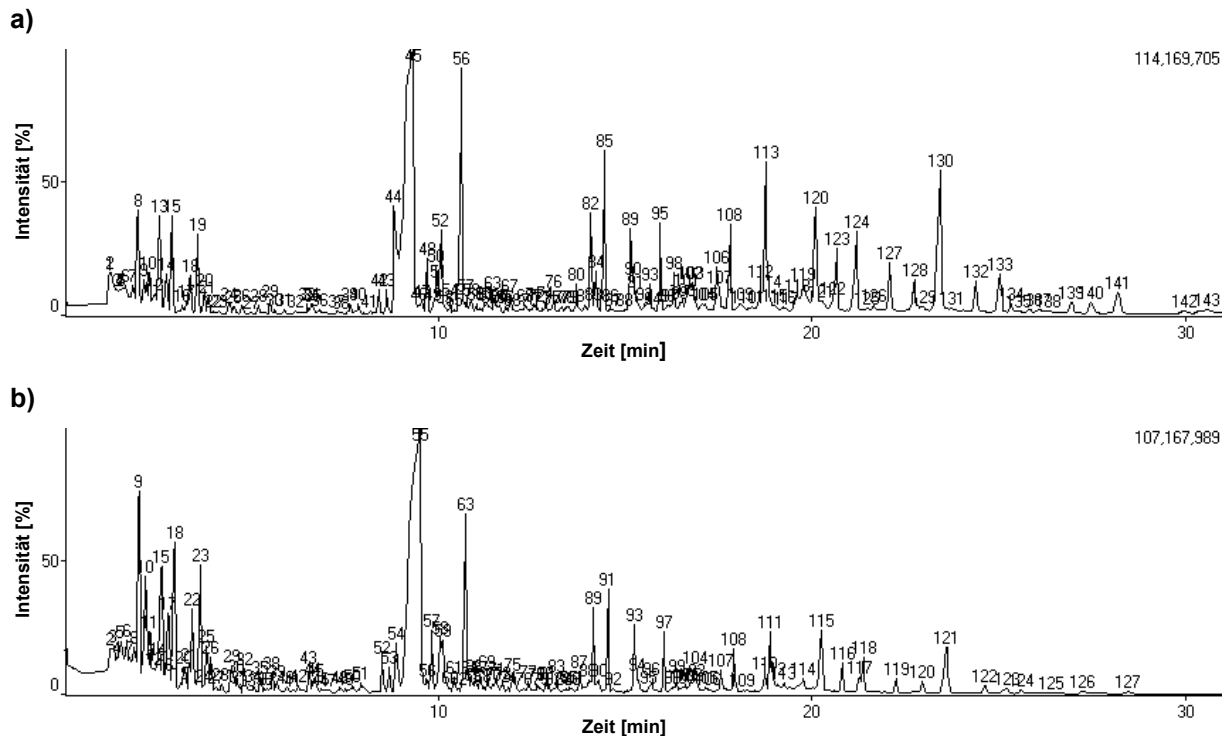


Abb. 49a, b: Chromatogramme von zwei verschiedenen Brandversuchen mit Eichenholz bei einer Temperatur an der Entnahmestelle von jeweils ungefähr 450 °C.

Im Gegensatz zu den Nadelhölzern kamen bei den Laubhölzern keine bemerkenswerten Mengen an Extraktstoffen vor.

4.4.2.6.5. Erklärungsansätze für die verschiedenen Abbrandgeschwindigkeiten der Laubhölzer

Die Abbrandgeschwindigkeit als Spiegelbild des Abbrandverhaltens unterschied sich bei den drei untersuchten Laubhölzern deutlich. Während die Kleinproben von Buche und Ahorn mit einer Geschwindigkeit von 0,9 bzw. 1,0 mm/min abbrannten, lag der Abbrand der Eichenkleinprobe lediglich bei 0,75 mm/min. Der Trend, dass das Eichenholz wesentlich langsamer brennt als das Holz von Buche und Ahorn, bestätigte sich ebenso bei den übrigen Brandversuchen (vgl. Tab. 3, S. 68).

Ein Vergleich der Zuckeranalysen von Zone 4 mit Zone 2 von Buche und Eiche zeigt, dass der Abbrandprozess wie schon bei den Nadelhölzern, hauptsächlich durch den

Abbau der Polyosen charakterisiert ist (vgl. Abb. 33, S. 107 mit Abb. 51, S. 163). Die Cellulose hingegen erwies sich als thermisch verhältnismäßig stabil. (Anmerkung: Bei den Angaben in den beiden Abbildungen handelt es sich um relative Werte bezogen auf extraktstofffreies atro Probenmaterial. So steigen die Lignin- bzw. NHR- und Cellulosegehalte von Zone 4 nach Zone 2 nur relativ gesehen an – absolut betrachtet nehmen diese Holzbestandteile im Zuge der Verbrennung ab.) Auch KOŠIK et al. (1968d) vermuten, dass die Bildung flüchtiger Abbauprodukte in der ersten Phase der Holzpyrolyse auf die thermische Zersetzung der Polyosen zurückzuführen ist. Zu dieser Annahme kamen sie, da bei der Pyrolyse von 4-O-Methylglucuronoxylan, das den Hauptbestandteil der Buchenpolyosen repräsentiert, bei einer Temperatur von 180 °C sämtliche Verbindungen (abgesehen von 2-Butenal) entstanden wie bei der Pyrolyse von Buchenholz.

Der überwiegende Polyosenabbau spiegelt sich, wie in den vorigen Kapiteln beschrieben, auch in der Brandgaszusammensetzung wider. Hohe Abbrandgeschwindigkeiten müssten folglich vor allem in einem schnellen Polyosenabbau zum Ausdruck kommen. Vergleicht man die Abb. 44 (S. 145), Abb. 46 (S. 153) und Abb. 48 (S. 157) miteinander, so bestätigt sich diese Vermutung: Essigsäure, Furfural, Kohlenhydratabbauprodukte und „Sonstige Abbauprodukte“ nehmen bei der Eiche über einen wesentlich längeren Zeitraum zu als bei Buche und Ahorn. Bei letzteren werden im Vergleich zur Eiche die Acetylgruppen sehr schnell abgespalten, wie am steilen Anstieg der Essigsäurekurve zu sehen ist. Auch der Anstieg aller anderen Abbauprodukte verläuft innerhalb von nur zwei bis vier Minuten. Bei der Eiche hingegen nehmen alle Abbauprodukte (abgesehen vom Kohlendioxid und Stickstoff) jeweils über einen Zeitraum von mindestens elf Minuten zu. Bis zu einem gewissen Grad könnte dies auch auf die Struktur der Eiche zurückzuführen sein. So ist es denkbar, dass vor allem durch die ringporigen Gefäße trotz Verthyllung gasförmige Abbauprodukte strömen. Bei schrägem Einfallswinkel des Faserverlaufs zur Mündung der Entnahmevorrichtung könnten so Brandgase aus thermisch stärker belasteten Bereichen zugeleitet werden. Doch dürfte ein solcher Gastransport nicht wesentlich schneller verlaufen als bei den nicht verthyllten, engeren Gefäßen der beiden zerstreutporigen Laubhölzer.

Als Hauptursache für die vergleichsweise schnellen Polyosenabbauprozesse und die damit verbundene relativ hohe Abbrandgeschwindigkeit von Buche und Ahorn wird

der hohe Essigsäure- bzw. Acetylgehalt zusammen mit der im Vergleich zur Eiche schnellen Abspaltung der Acetylgruppen erachtet. So scheinen beim Ahorn, wo der Essigsäuregehalt in den Brandgasen am höchsten war, die Acetylgruppen am leichtesten zu hydrolysieren. Darauf deuten auch die „Moisture-pH-Werte“ (vgl. Kapitel 3.4.8., S. 60) in Abb. 50 hin: Die saure Reaktion der meisten Hölzer wird von freien Säuren und Säuregruppen ausgelöst, die leicht abgespalten werden, wobei es sich beispielsweise um Essigsäure bzw. Acetylgruppen handelt (FENGEL und WEGENER, 1984 sowie JUNG und ROFFAEL, 2002). Aber auch andere saure Gruppen z.B. der Extrakte tragen zum niedrigen pH-Wert bei. Obwohl der Acetylgehalt beim Ahorn geringer war als bei der Buche (Abb. 34, S. 111), nimmt der MpH-Wert von Zone 4 zu Zone 2 stärker zu. Daraus kann geschlossen werden, dass die Acetylgruppen beim Ahorn möglicherweise wegen der höheren Temperatur (siehe Tab. 6, S. 113) stärker abgespalten und in Form von Essigsäure frei werden als bei der Buche. Die beim Ahorn in der Zone 2 fehlenden Acetylgruppen sind folglich der Hauptgrund für die deutliche Zunahme des MpH-Wertes. Bei der Eiche hingegen steigt der MpH-Wert wahrscheinlich vor allem wegen der thermisch bedingten Veränderung von Gerbsäuren an. Dafür spricht der im Vergleich zu Buche und Ahorn niedrige Essigsäuregehalt in den Brandgasen. Der relativ niedrige MpH-Wert des unverbrannten Eichenholzes ist in erster Linie auf den hohen Gerbsäureanteil zurückzuführen.

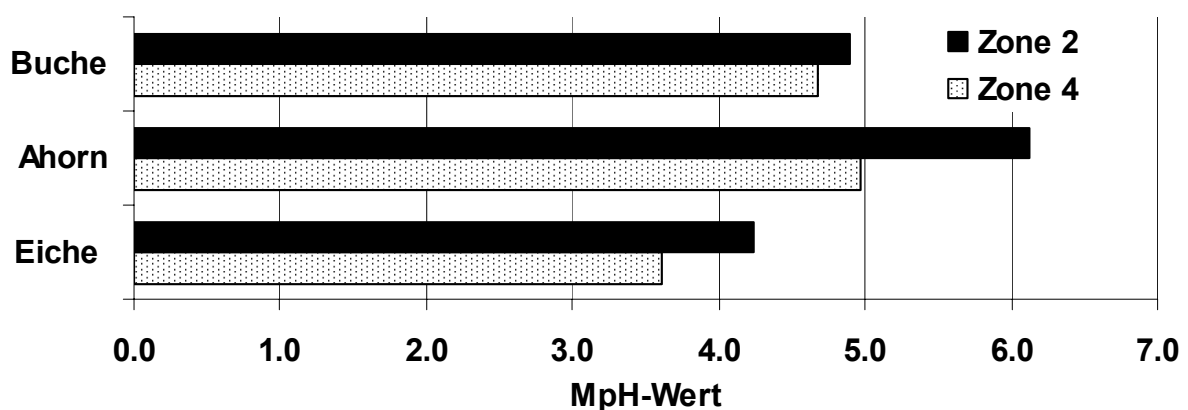


Abb. 50: Veränderung der MpH-Werte von Zone 4 nach Zone 2.
Anmerkung: Die MpH-Werte stammen aus WINDEISEN et al. (2003a).

Mit der raschen Acetyl- und Methoxylgruppenabspaltung bei Buche und Ahorn geht der vergleichsweise schnelle Abbau der verbleibenden Molekülstrukturen einher.

Darüber hinaus ist es denkbar, dass die gebildete Essigsäure die verbliebenen Polysaccharide teilweise hydrolysiert und dadurch die Abbau- bzw. Abbrandgeschwindigkeit zusätzlich erhöht. Da beim Ahorn mehr Essigsäure gebildet wurde als bei der Buche, könnte dies ein Grund für die etwas höhere Abbrandgeschwindigkeit des Ahornholzes sein. Demgegenüber war der Essigsäuregehalt bei der Eiche sehr gering und dürfte allenfalls geringfügig zu hydrolytischen Abbauprozessen beigetragen haben. Dennoch belegt der hohe Furfuralanteil in den Brandgasen, sowie der von FRÖSCHL (2003) ermittelte Anhydroxylosegehalt von 2,3 % in der Zone 2 der Eichenkleinprobe (Abb. 51), dass das Pentosan weitestgehend abgebaut wurde. Allerdings dauerte dieser Abbau wesentlich länger als bei Buche und Ahorn. Zudem kulminierte die Zunahme aller Abbauprodukte bei der Verbrennung der Eiche bei höheren Temperaturen. Auch ein Blick in die Tab. 6 (S. 113) zeigt, dass die Durchschnittstemperatur in den Zonen 3 und 2 bei der Eiche höher lag als bei Buche und Ahorn. Wie in Abb. 51 zu sehen ist, sind die Polyosengehalte von Buche und Eiche in der Zone 2 sehr ähnlich, obwohl die thermische Belastung bei der Eiche höher war.

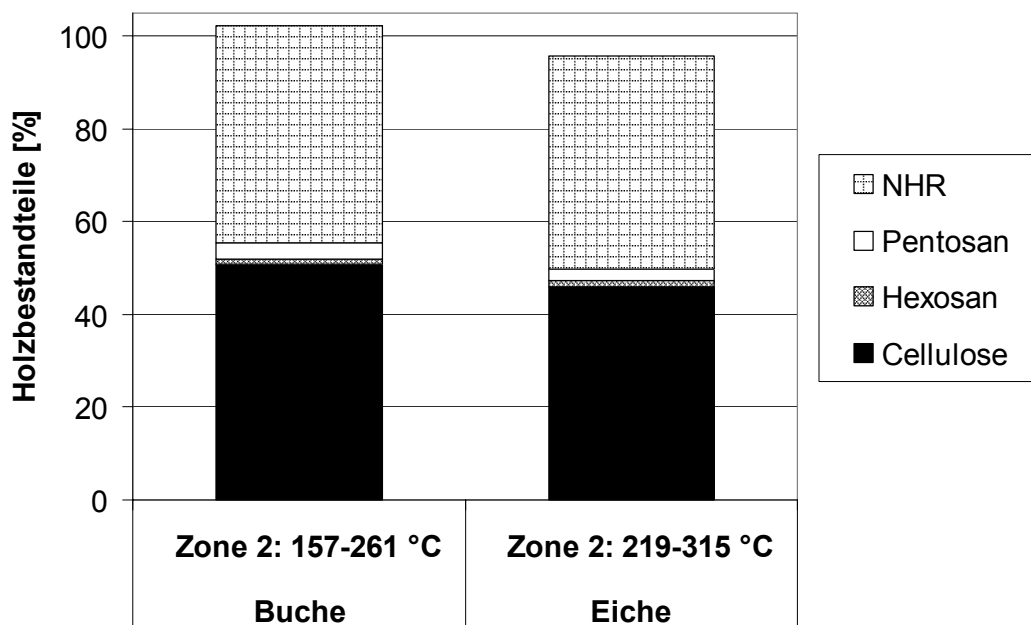


Abb. 51: Gehalte [%] an Anhydrozucker und NHR (Bestimmung nach RUNKEL und WILKE, 1951) bezogen auf extraktstoffreies Probenmaterial der Zone 2.

Anmerkung: Die Pentosan-, Hexosan- und Cellulosegehalte von Buche und Eiche wurden aus den Werten von WINDEISEN et al. (2003a) bzw. FRÖSCHL (2003) errechnet. Die NHR-Werte wurden direkt aus diesen Arbeiten übernommen.

Der Furfuralgehalt, der überwiegend aus dem Abbau des Pentosans resultiert, war in den Brandgasen der Eiche wesentlich höher als bei Buche und Ahorn. Dies steht scheinbar im Widerspruch zur geringeren Abbrandgeschwindigkeit. Doch erscheint Furfural bei der Verbrennung der Eiche über einen viel längeren Zeitraum als bei den beiden anderen Laubhölzern. Darüber hinaus stellten McKENZIE et al. (1995) eine stark negative lineare Korrelation zwischen der Emission von Furfural und der Effektivität der Verbrennung fest (Kapitel 4.4.2.4.2., S. 123). So war der Furfuralgehalt bei Schwelbränden wesentlich höher als bei der Verbrennung unter Flammen. Demnach spricht der höhere Furfuralgehalt in den Eichenbrandgasen für eine langsamere und unvollständigere Verbrennung.

Über die Ursachen für die vergleichsweise geringen Essigsäureanteile in den Eichenbrandgasen kann hingegen nur spekuliert werden. Möglicherweise schützen die Gerbsäuren, die in den Zellwänden eingelagert sind, das Eichenholz in irgend einer Weise vor einem schnelleren Abbau bzw. Abbrand. So könnte beispielsweise der hohe Schmelzpunkt der Ellagsäure (>360 °C) zusammen mit der geringen Wasserlöslichkeit bewirken, dass diese Verbindung die Holzbestandteile relativ lange schützend umgibt und erst nach verhältnismäßig hoher Energiezufuhr verändert wird. Mit vergleichenden Brandversuchen mit Eichensplintholz und Eichenkernholz könnte der Einfluss der Gerbsäuren auf die Abbrandgeschwindigkeit überprüft werden, da im Splintholz der Gerbstoffgehalt geringer ist als im Kernholz.

5. Schlussfolgerungen

Schlussfolgerungen aus den physikalischen Untersuchungen:

Bei den vorliegenden Untersuchungen konnte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren zwischen den einzelnen Holzarten keine Abhängigkeit der Abbrandgeschwindigkeit von der Rohdichte festgestellt werden (vgl. Abb. 14, S. 68). In der DIN 4102 Teil 4 (03/1994) und DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997) werden hingegen bei der Festlegung der Abbrandgeschwindigkeiten Rohdichtebereiche zugrunde gelegt. Insofern sind die Normenangaben wissenschaftlich nicht im einzelnen belegt. So brannte z.B. Ahornholz bei den eigenen Brandversuchen etwa doppelt so schnell wie gemäß DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997) zu erwarten gewesen wäre.

Bei allen Versuchen nahm die Temperatur in den Kleinproben im Bereich von etwa 200 bis 400 °C an jeder Messstelle trotz unterschiedlicher Entfernung zur beflamten Oberfläche nahezu linear zu. Daraus ist zu schließen, dass in diesem Temperaturbereich exotherme, chemische Abbauprozesse das Abbrandgeschehen bestimmen. In der Steilheit des linearen Temperaturanstiegs im Bereich von ca. 200 bis 400 °C kommt dabei das Ausmaß und die Geschwindigkeit der Abbauprozesse zum Ausdruck, was sich letztendlich in der Abbrandgeschwindigkeit widerspiegelt.

Die hohe Isolationsleistung der Holzkohle ist bei allen untersuchten Holzarten vergleichbar und kommt somit nicht als Ursache für das unterschiedliche Abbrandverhalten in Frage. Auch die Stabilität der Holzkohle ist weniger holzartenspezifisch als vielmehr von der Ausrichtung der Probe zur Beflammung abhängig.

Schlussfolgerungen aus den anatomischen und chemischen Untersuchungen:

Der spezifische anatomische Aufbau der untersuchten Hölzer und die damit einhergehende unterschiedliche Durchlässigkeit für Brandgase wirkt sich bei einer Brandbelastung nach der ETK nicht auf die Abbrandgeschwindigkeit aus.

Die chemische Zusammensetzung des Holzes hingegen beeinflusst wesentlich dessen Abbrandverhalten. Die beim Abbrand des Holzes sich bildenden Brandgase sind ein Spiegelbild der Abbauprozesse und wurden deshalb untersucht.

Viele der erfassten Brandgaskomponenten wurden auch im Rahmen von Pyrolyseversuchen identifiziert. Allerdings wurden bei den vorliegenden Untersuchungen mit einer Ausnahme (1,4:3,6-Dianhydroglucopyranose) keine Anhydrozucker gefunden. Selbst Levoglucosan, das ein Hauptabbauprodukt bei der Pyrolyse von Cellulose ist, wurde nicht identifiziert. Abgesehen davon unterscheiden sich die Mengenverhältnisse der Abbauprodukte bei Brand- und Pyrolyseversuchen deutlich voneinander. Dies ist wahrscheinlich vor allem auf zwei Gründe zurückzuführen:

1. Im Gegensatz zu Pyrolyseversuchen, wo eine bestimmte Temperatur vorgegeben ist, lag bei den Brandversuchen ein relativ breites Temperaturspektrum vor, weshalb auch die Abbauprodukte verschiedene Stadien der thermisch bedingten Zersetzung repräsentierten.
2. Bei den meisten Pyrolyseversuchen wurden Proben im Milligrammbereich erhitzt. Dadurch konnte die thermische Belastung viel unmittelbarer auf die gesamte Substanzmenge einwirken als bei einer massiven Kleinprobe.

An der Vielzahl der erfassten Brandgaskomponenten und der Veränderung ihrer Zusammensetzung mit zunehmender Temperatur wurde deutlich, dass das Abbrandgeschehen äußerst komplex ist. Die Vorgänge und Wechselwirkungen, die zur Entstehung vieler Brandgasbestandteile geführt haben sowie insbesondere deren Bezug zur Abbrandgeschwindigkeit, lassen sich nur zum Teil ableiten. Darüber hinaus ist nicht auszuschließen, dass einige Verbindungen, die mit relativ geringen Anteilen oder gar nicht in den Brandgasen zu finden sind, einen entscheidenden Einfluss auf das Abbrandgeschehen haben.

Einige nachfolgend genannte Zusammenhänge zwischen dem Abbrandverhalten der untersuchten Hölzer und den Brandgaskomponenten zeichnen sich jedoch ab:

Abbrand von Fichtenholz:

Die im Vergleich zum Kernholz der Kiefer und Lärche hohe Abbrandgeschwindigkeit der Fichte spiegelt sich in den bereits bei geringeren Temperaturen in größeren Mengen erscheinenden Kohlenhydrat- und Ligninabbauprodukten in den Brandgasen wider. Extraktstoffe nehmen dabei einen im Vergleich zu den anderen Nadelhölzern geringen Anteil ein. Dafür ist der Furfural- und Essigsäuregehalt relativ hoch, woran der intensive Polyosenabbau deutlich wird. Darüber hinaus erscheinen Ligninderivate

früher und mit größeren Anteilen als bei den übrigen Nadelhölzern. Der höhere Acetyl- bzw. Essigsäuregehalt bei der Fichte dürfte ein wesentlicher Grund für den bei relativ niedrigen Temperaturen einsetzenden Abbau und die damit einhergehende hohe Abbrandgeschwindigkeit sein.

Abbrand von Kiefernkernelholz:

Das Kernholz der Kiefer brannte langsamer ab als alle anderen Nadelholzproben. Der hohe Anteil an Monoterpenen und Monoterpenalkoholen in den Brandgasen beschleunigt offensichtlich nicht den Abbrand. Es deutet sich an, dass bestimmte Extraktstoffe im Kiefern- und Lärchenkernelholz die Abbrandgeschwindigkeit verringern. Wie und durch welche Verbindungen dieser Effekt zustande kommt, müsste im Rahmen von weiteren Untersuchungen überprüft werden. Polysaccharid- und Ligninabbauprodukte erscheinen im Vergleich zur Fichte vor allem bis zu Temperaturen von ungefähr 300 °C mit deutlich geringeren Anteilen. Der niedrigere Essigsäureanteil in den Brandgasen sowie der relativ geringe Acetylgehalt im unverbrannten Holz lassen darauf schließen, dass der Abbau der Polyosen nicht in dem Maße durch die Abspaltung von Acetylgruppen beschleunigt wird wie bei den Proben von Fichte und Kiefernspiltholz.

Abbrand von Kiefernspiltholz:

Die Abbauprozesse erstrecken sich beim Abbrand des Spiltholzes über einen kürzeren Zeitraum als beim langsamer brennenden Kernholz. Der im Vergleich zum Kernholz höhere Essigsäureanteil in den Spiltholzbrandgasen deutet auf einen schnelleren Polyosenabbau hin. Da sich das Spiltholz vom Kernholz insbesondere hinsichtlich der Extraktstoffgehalte und Extraktstoffzusammensetzung unterscheidet, ist dies offensichtlich eine Ursache für das unterschiedliche Abbrandverhalten.

Abbrand von Lärchenholz:

Das Abbrandverhalten und die Abbrandgeschwindigkeit der Lärche ähneln dem Abbrand des Kiefernkernelholzes. So erscheinen in den Brandgasen vor allem Monoterpene, die Furfuralgehalte sind bei vergleichbaren Temperaturen fast identisch und der Essigsäuregehalt sowie die Menge an Ligninabbauprodukten ist relativ gering.

Abbrand von Buchenholz:

Der im Vergleich zur Eiche rasche Abbrand der Buche resultiert insbesondere aus dem schnellen Pentosanabbau, der durch die Abspaltung der Acetylgruppen eingeleitet und gefördert wird. Dies kommt vor allem im hohen Essigsäureanteil und Furfuralgehalt in den Brandgasen zum Ausdruck. Darüber hinaus kann aus den Brandgasanalysen geschlossen werden, dass die Essigsäure die Abbrandgeschwindigkeit durch Hydrolyse der übrigen Polysaccharide zusätzlich erhöht. Der im Vergleich zum Eichenholz deutlich höhere Methanolgehalt in den Brandgasen der Buche resultiert aus der stärkeren Abspaltung der Methoxylgruppen am Lignin, was sich ebenfalls im rascheren Abbau bzw. Abbrand äußert.

Abbrand von Ahornholz:

Die Brandgasanalysen des Ahornholzes zeigen ebenfalls, dass die hohe Abbrandgeschwindigkeit mit einer raschen Abspaltung der Acetylgruppen korreliert. Vermutlich fördert auch hier die gebildete Essigsäure den Abbau der Polyosen. Ähnlich wie bei der Buche und im Gegensatz zur Eiche kommt der schnelle Abbrand in der bereits nach wenigen Minuten kulminierenden Zunahme der Polysaccharidabbauprodukte zum Ausdruck. In den Brandgasen des Ahorns war gleichfalls ein sehr hoher Methanolgehalt zu finden, was auf eine intensive Abspaltung von Methoxylgruppen zurückgeht und den damit einhergehenden beschleunigten Ligninabbau dokumentiert.

Abbrand des Eichenholzes:

Der im Vergleich zu Buche und Ahorn langsame Abbrand des Eichenholzes äußert sich in der über einen wesentlich längeren Zeitraum anhaltenden Zunahme von Brandgaskomponenten, unter denen das hauptsächlich aus dem Abbau der Xylanketten resultierende Furfural überwog. Zudem kulminierte der Anstieg der Abbauprodukte bei höheren Temperaturen. Dies dürfte im geringeren Acetylgehalt des Eichenholzes und einer verminderten Abspaltung von Acetylgruppen begründet sein, was sich auch im relativ geringen Essigsäuregehalt in den Brandgasen widerspiegelt. Folglich hat die Essigsäure allenfalls vergleichsweise geringfügig zu hydrolytischen Abbauprozessen beigetragen. Darüber hinaus zeigen die Brandgasanalysen, dass bei der Verbrennung der Eiche weniger Methoxylgruppen

vom Lignin abgespalten wurden als bei Buche und Ahorn, was offensichtlich ein weiterer Grund für den langsameren Abbrand ist.

Fazit:

Der chemische Aufbau des Holzes ist wesentlich für das unterschiedliche holzartenspezifische Abbrandverhalten verantwortlich. An der Vielzahl der Brandgaskomponenten und der Veränderung ihrer Zusammensetzung mit zunehmender Temperatur sowie den Unterschieden zwischen den Holzarten wird dabei deutlich, dass die Chemie des Abbrandes ein multikausales System darstellt. Der Zusammenhang zwischen den erscheinenden Verbindungen und dem jeweiligen Abbrandverhalten kann deshalb nur zum Teil hergestellt werden.

6. Zusammenfassung

Einleitung und Problemstellung:

Das Abbrandgeschehen und damit die Abbrandgeschwindigkeit spielen eine wichtige Rolle bei der Ermittlung der Feuerwiderstandsdauer von Holzkonstruktionen bzw. deren Dimensionierung. Gleichwohl sind die Ursachen für das unterschiedliche holzartenspezifische Abbrandverhalten nicht vollständig geklärt. Die Aussage, dass die Abbrandgeschwindigkeit im wesentlichen von der Rohdichte abhängt, ist wissenschaftlich nicht belegt, liegt jedoch auch Normen zugrunde. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zur Klärung der Ursachen des unterschiedlichen holzartenspezifischen Abbrandgeschehens beizutragen.

Material, Methoden und Methodenentwicklung:

Fehlerfreie Kleinproben von Fichte, Kiefer, Lärche, Buche, Ahorn und Eiche wurden auf eine Holzfeuchte von ca. 9,2 % klimatisiert und im sogenannten Kleinprüfstand unter normierten Bedingungen einseitig beflammt. Der Temperaturverlauf im Inneren der Kleinproben sowie der Abbrand wurden kontinuierlich erfasst.

Es wurden zwei Methoden entwickelt, mit denen die vor und im Bereich der Abbrandgrenze entstehenden Brandgase während des Brandes in Adsorptionsröhrchen überführt und anschließend mittels Mikrowellen-Thermodesorber und GC/MS analysiert werden können.

Zur Ergänzung und Überprüfung der Brandgasanalysen wurde mit chemischen Methoden untersucht, wie sich die Zusammensetzung des Holzes aufgrund der thermischen Belastung verändert hatte.

Mit mikroskopischen Untersuchungen wurde überprüft, inwieweit die Struktur des Holzes die Abbrandgeschwindigkeit beeinflusst.

Physikalische Untersuchungen zum Abbrandgeschehen:

Zwischen den Rohdichten der Hölzer und deren Abbrandgeschwindigkeiten konnte kein Zusammenhang festgestellt werden.

Aus Temperaturdiagrammen ging hervor, dass im Bereich von etwa 200 bis 400 °C exotherme, chemische Abbauprozesse der Zellwand das Abbrandgeschehen bestimmen.

Mit Hilfe von Temperaturprofilen wurde gezeigt, dass die Isolation der Holzkohle bei allen untersuchten Holzarten vergleichbar ist und somit nicht als Ursache für das unterschiedliche Abbrandverhalten in Frage kommt. Die Stabilität der Holzkohle war in Faserrichtung höher als quer zur Faser.

Untersuchungen zum Einfluss der Holzanatomie auf die Abbrandgeschwindigkeit:

Die mikroskopischen Untersuchungen zeigten, dass die Holzstruktur unter Brandbelastung abgesehen von einer Volumenschwindung weitgehend erhalten bleibt. Das Ausmaß der thermisch bedingten Veränderungen ist bei den einzelnen Holzarten vergleichbar.

Es konnte gezeigt werden, dass der holzartenspezifische anatomische Aufbau und die damit einhergehende unterschiedliche Durchlässigkeit für Brandgase sich bei einer Brandbelastung nach der ETK (Einheits-Temperaturzeitkurve) nicht auf die Abbrandgeschwindigkeit auswirkten.

Chemische Untersuchungen zum Abbrandgeschehen:

Die erfassten Brandgaskomponenten wurden, nach Holzarten unterteilt, dokumentiert und den Ergebnissen von Pyrolyse- und anderen Brandversuchen gegenübergestellt.

Die Veränderung der Brandgaszusammensetzung bei den einzelnen Holzarten unter zunehmender thermischer Belastung wurde aufgezeigt und schließlich getrennt nach Nadel- und Laubhölzern verglichen. Aus den Untersuchungsergebnissen wurden Erklärungen für das jeweilige Abbrandverhalten abgeleitet. Dabei wurden die Analyseergebnisse zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung des brandbelasteten Holzes berücksichtigt.

Es zeigte sich, dass der chemische Aufbau des Holzes wesentlich dessen Abbrandgeschwindigkeit beeinflusst. Der im Vergleich zur Eiche hohe Essigsäureanteil in den Brandgasen von Buche und Ahorn war mit einer umfangreicheren Abspaltung der an den Polyosen gebundenen Acetylgruppen verbunden und ging mit einem schnelleren Abbrand einher. Die gleichen Zusammenhänge ließen sich aus den Brandgasanalysen der Nadelhölzer ableiten. Darüber hinaus konnte geschlossen werden, dass der bei der Verbrennung von Buche und Ahorn entstehende hohe Essigsäuregehalt die Abbrandgeschwindigkeit

durch Hydrolyse der übrigen Polysaccharide zusätzlich erhöht. Der im Gegensatz zur Eiche wesentlich höhere Methanolgehalt in den Brandgasen von Buche und Ahorn resultierte aus einer intensiveren Abspaltung von Methoxylgruppen, was ebenfalls mit einem rascheren Abbrand verbunden war. Die Nadelholzextraktstoffe beschleunigten den Abbrand nicht. Stattdessen ging mit einem zunehmendem Anteil an unpolaren Nadelholzextrakten eine abnehmende Abbrandgeschwindigkeit einher.

7. Summary

Introduction and problem definition:

The burning process and thus the burning rate, play an important role when determining the fire resistance duration of timber constructions respectively when designing their dimensions. Nevertheless, the causes for the different wood-specific combustion behaviour are not completely clarified. The widely held view that the burning rate is related to density is scientifically not proved, however it is also the basis of norms. The aim of this work is to contribute to the clarification of the reasons for the different wood-specific burning process.

Material, methods and method development:

Small clear samples of spruce, pine, larch, beech, maple and oak were conditioned to a moisture content of about 9,2 % and exposed to unilateral fire load in accordance with standardised conditions in a so called small scale test stand. The temperature progress inside the small clear samples as well as the burning rate, was continuously measured.

Two methods were developed that make it possible to convert the fire gases formed before and in the combustion boundary during the fire into adsorption tubes. The adsorbed fire gases were analysed by means of a microwave-thermodesorber and a GC/MS.

In order to add and verify the gas analyses it was investigated with chemical methods how the composition of the wood had changed due to the thermal load.

Furthermore it was tried to find out by microscopical methods to what extent the structure of wood affects the burning rate.

Physical investigations of the burning process:

No relationship was found between the mass burning rate and the density of the wood species under study.

Temperature diagrams showed that within the range of approximately 200 to 400 °C, exothermic chemical decomposition processes of the cell wall determine the burning process.

With temperature profiles, it was demonstrated that the isolation of the charcoal is comparable for all examined wood species and is therefore no reason for the different combustion behaviour. The stability of the charcoal was higher in grain direction than transverse to it.

Investigations of the influence of wood anatomy on the burning rate:

The microscopic investigations allowed verifying that although the wood is destroyed under fire load, its structure remains almost undamaged except for the volume shrinking. The extent of the thermally caused changes is comparable between the individual wood species.

It could be revealed that the unequal anatomical structure of the examined wood species and therefore the different permeability for fire gases, did not influence the burning rate during a fire load according to the ETK (standardised temperature-time curve).

Chemical investigations of the burning process:

The captured fire gas components were documented separately according to wood species and compared with the results of pyrolysis tests and other burning experiments.

The change of the fire gas composition under increasing thermal load was pointed out for the different wood species and finally compared separately for softwood and hardwood. From the results of the investigations explanations for the respective combustion behaviour were derived. Thereby, the analyses referring to the variation of the chemical composition of the fire-loaded wood were taken into consideration.

It was observed that the chemical structure of the wood affects substantially its burning rate. The content of acetic acid in the fire gases of beech and maple was high in comparison to oak and connected with a more extensive splitting off of the acetyl groups bound at the polyoses and accompanied by a higher burning rate. The same connections could be derived from the fire gas analysis of the softwood species.

Beyond that, it could be concluded that the high acetic acid content originated during the combustion process of beech and maple increased additionally the burning rate by hydrolysis of the remaining polysaccharides.

The methanol content in the combustible gases of beech and maple was substantially higher in contrast to oak and resulted from a more intensive splitting off of methoxyl groups, which was as well connected with a higher burning rate.

The softwood extractives did not accelerate the burning rate. Instead, an increasing portion of nonpolar softwood extractives was accompanied by a lower burning rate.

8. Literatur- und Quellenverzeichnis

- AGGARWAL, P. und DOLLIMORE, D. (1996): The Combustion of starch, cellulose and cationically modified products of these compounds investigated using thermal analysis. *Thermochim. Acta* 291: S. 65-72
- ALÉN, R. (2000): Structure and chemical composition of wood. In: Fapet Oy (Hrsg.): *Forest Products Chemistry*. Jyväskylä: Gummerus Printing. 350 S.
- ALÉN, R., KOTILAINEN, R. und ZAMAN, A. (2002): Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 185-225 °C. *Wood Sci. Technol.* 36: 163-171
- ANALYT (o. J.): MW 1 Mikrowellen-Desorber. Bedienungsanleitung. 21 S.
- ANTAL, M. J. und VARHEGYI, G. (1995): Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34: 703-717
- ARCH, M., SIEBER, H. G. und HAMMA, P. (1994): Informationsdienst Holz: Öffentliche Bauten aus Holz. Arbeitsgemeinschaft Holz e. V. (Hrsg.), Düsseldorf. 20 S.
- BACON, R. und TANG, M. M. (1964): Carbonization of Cellulose Fibers – II: Physical Property Study. In: *Carbon*, Vol. 2. Pergamon Press Ltd.: 221-225
- BANERJEE, S. (2001): Mechanisms of Terpene Release During Sawdust and Flake Drying. *Holzforschung* 55: 413-416
- BARGEL, H.-J. und SCHULZE, G. (Hrsg.) (2000): *Werkstoffkunde*. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag: 408 S.
- BAUER, G. (1995): Vergleichsversuche: Abbrandverhalten von verschiedenen Holzarten, die als Anleimer für Türblätter verwendet werden. Bericht Nr. 954054, Institut für Holzforschung der Universität München.
- BEALL, F. C. (1969): Thermogravimetric Analysis of Wood Lignin and Hemicelluloses. *Wood Fiber*: 215-226
- BEALL, F. C. (1971): Differential Calometric Analysis of Wood and Wood Components. *Wood Sci. Technol.* 5: 159-175
- BEALL, F. C., BLANKENHORN, P. R. und MOORE, G. R. (1974): Carbonized Wood – Physical Properties and Use as an SEM Preparation. *Wood Science* 6 (3): 212-219
- BEAUMONT, O. und SCHWOB, Y. (1984): Influence of Physical and Chemical Parameters on Wood Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23: 637-641
- BERGMAN, Ö. (1974): Thermal degradation and spontaneous ignition in outdoor chip storage. Department of Forest Products, Royal College of Forestry Research Notes Nr. R 91. 18 S., Anh. 18 S.

-
- BHUIYAN, M. T. R., HIRAI, N. und SOBUE, N. (2000): Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. *J. Wood Sci.* 46: 431-436
- BÖHNER, G. (1977): Zur Wasserdampf- und Luftdurchlässigkeit verschiedener unbehandelter und thermisch behandelter Hölzer. Teil 2: Luftdurchlässigkeit. *Holz Roh. Werkst.* 35: 29-39
- BOSSHARD, H. H. (1974): *Holzkunde. Band 2: Zur Biologie, Physik und Chemie des Holzes.* 312 S.
- BOURGOIS, B. und GUYONNET, R. (1988): Characterization and analysis of torrefied wood. *Wood Sci. Technol.* 22: 143-155
- BOURGOIS, B., BARTHOLIN, M. C. und GUYONNET, R. (1989): Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product. *Wood Sci. Technol.* 23: 303-310
- BREMER, J. (1991): Quantifizierung der Gerüstsubstanzen von Lignocellulosen durch analytische Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie. Dissertation am Ordinariat für Holztechnologie der Universität Hamburg. 186 S., Anh. 63 S.
- BUES, C.-T. und TRIEBEL, J. (1998a): Mondphasenabhängiger Holzeinschlag – doch was dran? Teil 1: Literatur aus 3000 Jahren macht widersprüchliche Aussagen zum Thema. *Holz Zentralbl.* 148: 2242
- BUES, C.-T. und TRIEBEL, J. (1998b): Mondphasenabhängiger Holzeinschlag – doch was dran? Teil 2: Keine praxisrelevanten Unterschiede bei Holzuntersuchungen festgestellt. *Holz Zentralbl.* 153/154: 2322-2323
- CUTTER, B. E., CUMBIE, B. G. und MCGINNES, E. A. Jr. (1980): SEM and Shrinkage Analyses of Southern Pine Wood Following Pyrolysis. *Wood Sci. Technol.* 14: 115-130
- DAVIES, A. N., KUCKUK, R., HILL, W., NOLTE, J. und BURBA, P. (2001): A comparison of various pyrolysis experiments for the analysis of reference humic substances. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 60: 145-157.
- DI BLASI, C., BRANCA, C., SANTORO, A. und HERNANDEZ, E. G. (2001): Pyrolytic Behavior and Products of Some Wood Varieties. *Combust. Flame* 124: 165-177
- DINWOODIE, J. M. (2000): *Timber: Its nature and behaviour.* London und New York: E & FN Spon. 257 S.
- DIX, B. und ROFFAEL, E. (1994): Extraktstoffgehalt von Lärchensplint- und -kernholz. *Holz Roh. Werkst.* 52: 336
- DOLLIMORE, D. und HOATH, J. M. (1981): The application of thermal analysis to the combustion of cellulose. *Thermochimica Acta* 45 (1): 87-102.

-
- DOMANSKÝ, R. und RENDOŠ, F. (1962): Zum Studium der Pyrolyse des Holzes und seiner Komponenten. Sonderdruck aus Holz Roh. Werkst. 20: 473-476
- EDYE, L. A. und RICHARDS, G. N. (1991): Analysis of Condensates from Wood Smoke: Components Derived from Polysaccharides and Lignins. Environ. Sci. Technol. 25: 1133-1137
- EGNER, K. (1951): Zur Trocknung von Hölzern bei Temperaturen über 100 °C. Holz Roh. Werkst. 9 (3): 84-97
- EHRENSPIEL, R. und HOCH, A. (1998): Abbrandverhalten verschiedener Holzarten und Holzwerkstoffe. Bericht Nr. 984118: Vergleich der Abbrandgeschwindigkeit bei der Prüfung am Kleinprüfstand nach DIN 4102, Teil 8, Ausgabe Mai 1986. Institut für Holzforschung der Universität München.
- EHRENSPIEL, R., SEEMANN, G. und WEGENER, G. (2000): Forschungsvorhaben: Vergleichende Betrachtung europäischer Bauprodukten-Normen mit nationalen Bestimmungen: Teilprojekt E – 92/70c: Temperaturbeanspruchung von Bauholz. Abschlußbericht (Studie) zum Vorhaben. Institut für Holzforschung der Technischen Universität München. 34 S.
- FAIX, O., JAKAB, E., TILL, F. und SZÉKELY, T. (1988): Study on low mass thermal degradation products of milled wood lignins by thermogravimetry-mass-spectrometry. Wood Sci. Technol. 22: 323-334
- FAIX, O., MEIER, D. und FORTMANN, I. (1990a): Thermal degradation products of wood: Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. Holz Roh. Werkst. 48: 281-285
- FAIX, O., MEIER, D. und FORTMANN, I. (1990b): Thermal degradation products of wood: A collection of electron-impact (EI) mass spectra of monomeric lignin derived products. Holz Roh. Werkst. 48: 351-354
- FAIX, O., FORTMANN, I., BREMER, J. und MEIER, D. (1991a): Thermal degradation products of wood: Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of polysaccharide derived products. Holz Roh. Werkst. 49: 213-219
- FAIX, O., FORTMANN, I., BREMER, J. und MEIER, D. (1991b): Thermal degradation products of wood: A collection of electron-impact (EI) mass spectra of polysaccharide derived products. Holz Roh. Werkst. 49: 299-304
- FENGEL, D. (1966a): Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Erste Mitteilung: Heiß- und Kaltwasserextrakte von thermisch behandeltem Fichtenholz. Holz Roh. Werkst. 24 (1): 9-14
- FENGEL, D. (1966b): Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Zweite Mitteilung: Die Hemicellulosen in unbehandeltem und in thermisch behandeltem Fichtenholz. Holz Roh. Werkst. 24 (3): 98-109

-
- FENGEL, D. (1966c): Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Dritte Mitteilung: Thermisch und mechanisch bedingte Strukturänderungen bei Fichtenholz. Holz Roh. Werkst. 24 (11): 529-536
- FENGEL, D. (1967): Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Vierte Mitteilung: Das Verhalten der Cellulose im Fichtenholz bei thermischer Behandlung. Holz Roh. Werkst. 25 (3): 102-111
- FENGEL, D. und PRZYKLENK, M. (1970): Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Fünfte Mitteilung: Einfluß einer Wärmebehandlung auf das Lignin in Fichtenholz. Holz Roh. Werkst. 28 (7): 254-263
- FENGEL, D. und WEGENER, G. (1979): Hydrolysis of Polysaccharides with Trifluoroacetic Acid and its Application to Rapid Wood and Pulp. Adv. Chem. Ser. 181: 145-158
- FENGEL, D. und WEGENER, G. (1984): Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin; New York: Walter de Gruyter. 613 S.
- FENGEL, D., WEGENER, G. und FECKL, J. (1981): Beitrag zur Charakterisierung analytischer und technischer Lignine. Teil 2: Physikalisch-chemische und elektronenmikroskopische Untersuchungen. Holzforschung 35 (3): 111-118
- FORNATHER, J., BERGMEISTER, K. und WEGENER, G. (2000a): Investigations on the Combustion Behaviour of glued laminated Wood and solid Wood with Consideration of different Fire Scenarios In: OSVALD, A. (Hrsg.): The proceedings of Wood & Fire Safety 2000 (part one). Nikara Krupina: 57-72
- FORNATHER, J., BERGMEISTER, K., LUGGIN, W. und GIERTLOVÁ, Z. (2000b): Forschungsprojekt „Brandschutz im Holzbau“. Versuchsbericht: Kleinbrandversuchsreihe 1: Teil 1 (KBV 1/1). 38 S., Anh. 256 S.
- FORNATHER, J., HOCHREINER, G. und LUGGIN, W. F. (2003): Brennbarkeit und Brandverhalten von Holz, Holzwerkstoffen und Holzkonstruktionen: Zusammenfassung und Erkenntnisse für die Bemessungspraxis. proHolz Austria (Hrsg.). 35 S.
- FRÖSCHL, T. (2003): Chemische Untersuchungen an thermisch belastetem Kiefern- und Eichenholz. Diplomarbeit an der Studienfakultät Forstwissenschaft und Ressourcenmanagement der Technischen Universität München. 69 S.
- FRÜHWALD, A., POHLMANN, C. M. und WEGENER, G. (2001): Informationsdienst Holz: Holz: Rohstoff der Zukunft nachhaltig verfügbar und umweltgerecht. Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e. V. und Holzabsatzfonds (Hrsg.). 31 S.
- FUNAOKA, M., KAKO, T. und ABE, I. (1990): Condensation of lignin during heating of wood. Wood Sci. Technol. 24: 277-288

-
- GASTEL, D. (2003): Chemische Zusammensetzung von Laub- und Nadelholzarten hinsichtlich ihrer Verwendungsmöglichkeiten. Diplomarbeit an der Studienfakultät Forstwissenschaft und Ressourcenmanagement der Technischen Universität München. 84 S.
- GIERTLOVÁ, Z., AMBROZY, H. G. und BERGMEISTER, K. (2001): Grundlagenstudie: Brandverhalten von Bauteilen im Holzbau. Institut für Konstruktiven Ingenieurbau der Universität für Bodenkultur Wien. 124 S.
- GLOS, P. und HENRICI, D. (1990): Festigkeit von Bauholz bei hohen Temperaturen. Forschungsbericht Nr. 87505: Institut für Holzforschung der Universität München. 73 S.
- GLOS, P. und HENRICI, D. (1991a): Längsdruck-E-Modul von Fichtenbauholz im Temperaturbereich bis 150 °C. Holz Roh. Werkst. 49: 298
- GLOS, P. und HENRICI, D. (1991b): Biegefestigkeit und Biege-E-Modul von Fichtenbauholz im Temperaturbereich bis 150 °C. Holz Roh. Werkst. 49: 417-422
- GOOS, A. W. (1952): The Thermal Decomposition of Wood. In: WISE, L. E. und JAHN, E. C. (Hrsg.): Wood Chemistry. Vol. 2. New York: Reinhold Publishing Corporation: 826-851
- GREENWOOD, P. F., van HEEMST, J. D. H., GUTHRIE, E. A. und HATCHER, P. G. (2001): Laser micropyrolysis GC-MS of lignin. J. Anal. Appl. Pyrolysis 62: 365-373
- GRØNLI, M. G. und MELAAEN, M. C. (2000): Mathematical Model for Wood Pyrolysis – Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions. Energy & Fuels 14: 791-800
- GROSSER, D. (1998): Einheimische Nutzhölzer (Loseblattsammlung). Vorkommen · Baum- und Stammform · Holzbeschreibung · Eigenschaften · Verwendung. Überarbeitete und ergänzte Fassung. Holzabsatzfonds (Hrsg.).
- GROSSER, D. (2002): Mündliche Mitteilung.
- GUILLÉN, M. D. und IBARGOITIA, M. L. (1999): Influence of the Moisture Content on the Composition of the Liquid Smoke Produced in the Pyrolysis Process of *Fagus sylvatica* L. Wood. J. Agric. Food Chem. 47 (10): 4126-4136
- HAFIZOĞLU, H. (1983): Wood Extractives of *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra* Arn. and *Pinus brutia* Ten. with Special Reference to Nonpolar Components. Holzforschung 37: 321-326
- HARADA, T., HATA, T. und ISHIHARA, S. (1998): Thermal constants of wood during the heating process measured with the laser flash method. J. Wood Sci. 44: 425-431

-
- HAWLEY, L. F. (1952): Combustion of Wood. In: WISE, L. E. und JAHN, E. C. (Hrsg.): Wood Chemistry. Vol. 2. New York: Reinhold Publishing Corporation: 817-825
- HAWTHORNE, S. B., KRIEGER, M. S., MILLER, D. J. und MATHIASON, M. B. (1989): Collection and Quantitation of Methoxylated Phenol Tracers for Atmospheric Pollution from Residential Wood Stoves. Environ. Sci. Technol. 23: 470-475
- HESSE, M., MEIER, H. und ZEEH, B. (1984): Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag Stuttgart. 453 S.
- HOLLEMANN, A. F. und WIBERG, N. (1985): Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin; New York: de Gruyter. 1451 S.
- HOLZ-LEXIKON (2003): Band 1 A-K. 4., völlig neu bearbeitete Auflage. Leinfelden-Echterdingen: DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co.. 734 S.
- HUNTIEROVÁ, Z. (1995): Analyse des Brandverhaltens von Holz und Holzwerkstoffen unter Berücksichtigung des Einsatzes von Feuerschutzmitteln. Dissertation an der Forstwissenschaftlichen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität München. 114 S.
- JAKAB, E., FAIX, O. und TILL, F. (1997): Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. J. Anal. Appl. Pyrolysis 40-41: 171-186
- JANSE, A. M. C., DE JONGE, H. G., PRINS, W. und VAN SWAAIJ, W. P. M. (1998): Combustion Kinetics of Char Obtained by Flash Pyrolysis of Pine Wood. Ind. Eng. Chem. Res. 37: 3909-3918
- JUNG, B. und ROFFAEL, E. (2002): Über die Acidität einheimischer Holzarten. Holz Roh. Werkst. 60: 154
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D. und GIERTLOVÁ, Z. (2000): Chemical and Physico-Chemical Changes of Lignin, Cellulose, and Hemicelluloses During Thermal Degradation of Wood. In: OSVALD, A. (Hrsg.): The proceedings of Wood & Fire Safety 2000 (part one). Nikara Krupina: 143-150
- KAČÍK, F., GIERTLOVÁ, Z., MARKOVÁ, I., OSVALD, A. und ČUNDERLÍK, I. (2001): Chemische und mikrostrukturelle Veränderungen des Holzes infolge Brandbelastung. München: Buchverlag Gräfelfing. 136 S.
- KALLIONIEMI, P. (1980): The strength of wood structures during fires. VTT-Symposium 9, Tbilis: 145-156
- KALTSCHMITT, M. und HARTMANN, H. (Hrsg.) (2001): Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hongkong; London; Mailand; Paris; Singapur; Göttingen: Springer-Verlag. 770 S.

-
- KETTLER, A. (1994): Vergleichsversuche: Abbrandverhalten von verschiedenen Holzarten, die als Anleimer für Türen verwendet werden. Bericht Nr. 944080, Institut für Holzforschung der Universität München.
- KEYLWERTH, K. und CHRISTOPH, N. (1960): Beitrag zur Untersuchung der thermischen Holzersetzung mittels Differential-Thermo-Analyse. Materialprüfung 2 (8): 281-288
- KIM, D-Y, NISHIYAMA, Y, WADA, M. KUGA, S. und OKANO, T. (2001): Thermal Decomposition of Cellulose Crystallites in Wood. Holzforschung 55 (5): 521-524
- KJÄLLSTRAND, J., RAMNÄS, O. und PETERSSON, G. (1998): Gas chromatographic and mass spectrometric analysis of 36 lignin-related methoxyphenols from uncontrolled combustion of wood. J. Chromatogr. A. 824: 205-210
- KLINGSCH, W., TAVAKKOL-KHAH, M., WESCHE J. und KERSKEN-BRADLEY, M. (1993): Temperatureentwicklung in brandbeanspruchten Holzquerschnitten. Schlußbericht des Forschungsvorhabens F90/1 der DGfH. 44 S.
- KNUBLAUCH, E. (1972): Über Ausführung und Aussagefähigkeit des Normbrandversuches nach DIN 4102, Blatt 2 im Hinblick auf die Nachbildung natürlicher Schadensfeuer. Bundesanstalt für Materialprüfung (Hrsg.). BAM-Bericht Nr. 16. 52 S.
- KNUBLAUCH, E. und RUDOLPHI, R. (1971): Der Abbrand als Grundlage zur theoretischen Vorausbestimmung der Feuerwiderstandsdauer von Holzbauteilen. Bauen mit Holz 12/71: 590-593
- KOLLMANN, F. (1951): Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. 1. Band: Anatomie und Pathologie, Chemie, Physik, Elastizität und Festigkeit. Berlin; Göttingen; Heidelberg: Springer-Verlag. 1050 S.
- KOLLMANN, F. (1955): Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. 2. Band: Holzschutz, Oberflächenbehandlung, Trocknung und Dämpfen, Veredelung, Holzwerkstoffe, spanhebende und spanlose Holzbearbeitung, Holzverbindungen. Berlin; Göttingen; Heidelberg: Springer-Verlag. 1183 S.
- KOLLMANN, F. (1960): Zur Frage des Auftretens exothermer Reaktionen bei Holz. Holz Roh. Werkst. 18 (6): 193-200
- KOLLMANN, F. und CÔTÉ, W. A. Jr. (1968): Principles of Wood Science and Technology: I. Solid Wood. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag. 592 S.
- KOLLMANN, F. und FENGEL, D. (1965): Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Holz durch thermische Behandlung. Holz Roh. Werkst. 23 (12): 461-468
- KOLLMANN, F. und SACHS, I. B. (1967): The Effects of Elevated Temperature on Certain Wood Cells. Wood Sci. Technol. 1: 14-25

-
- KOLLMANN, F. und TOPF, P. (1971): Exothermic Reactions of Wood at Elevated Temperatures. *J. Fire Flammability* 2: 231-239
- KOLLMANN, F., KEYLWERTH, R. und KÜBLER, H. (1951): Verfärbungen des Vollholzes und der Furniere bei der künstlichen Holz Trocknung. *Holz Roh. Werkst.* 9 (10): S. 382-391
- KOLLMANN, F., SCHMIDT, E., KUFNER, M., FENGEL, D. und SCHNEIDER, A. (1969): Gefüge- und Eigenschaftsänderungen im Holz durch mechanische und thermische Beanspruchung. *Holz Roh. Werkst.* 27 (11): S. 407-425
- KÖNIG, J. (1992): The effect of density on charring and loss of bending strenght in fire. Trätec Rapport I 9210062. Paper presented at CIB-W18, Meeting 25. Åhus: August 1992: 8 S.
- KORDINA, K. und MEYER-OTTENS, C. (1994): Holz Brandschutz Handbuch. Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e. V.. München: Plano-Druck. 557 S.
- KOŠÍK, M. und DOMANSKÝ, R. (1968): Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen V.: Lösungsfraktionierung der Produkte. *Holzforsch. Holzverwert.* 20: 81-83
- KOŠÍK, M., KOZMÁL, F. REISER, V. und DOMANSKÝ, R. (1968a): Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen I.: Der gegenwärtige Stand unserer Erkenntnisse über den Mechanismus der Pyrolyse der Holzpolysaccharide. *Holzforsch. Holzverwert.* 20: 11-15
- KOŠÍK, M., GERÁTOVÁ, L., RENDOŠ, F. und DOMANSKÝ, R. (1968b): Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen II.: Thermographie des Buchenholzes und seiner Komponenten. *Holzforsch. Holzverwert.* 20: 15-19
- KOŠÍK, M., VAŠICA, V. und DOMANSKÝ, R. (1968c): Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen III.: Wirkung einiger anorganischer Stoffe der molekularen Mahlung und der γ -Bestrahlung auf die Pyrolyse. *Holzforsch. Holzverwert.* 20: 52-56
- KOŠÍK, M., HERAIN, J. und DOMANSKÝ, R. (1968d): Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen IV.: Grundlegende Angaben über die Bildung flüchtiger Produkte. *Holzforsch. Holzverwert.* 20: 56-59
- KOŠÍK, M., HRADISKÝ, J. und DOMANSKÝ, R. (1968e): Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen VI.: Spektrophotometrisches Studium der Pyrolyseprodukte. *Holzforsch. Holzverwert.* 20: 84-86
- KOŠÍK, M., Reiser, V. und DOMANSKÝ, R. (1969a): Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen VIII.: Bedingungen der Furfurolbildung im Laufe der Pyrolyse. *Holzforsch. Holzverwert.* 21: 38-40
- KOŠÍK, M., DANDÁROVÁ, M. und DOMANSKÝ, R. (1969b): Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen IX.: Chemische Veränderungen im Buchenholz während der Pyrolyse. *Holzforsch. Holzverwert.* 21: 40-43

-
- KOŠÍK, M., MICKO, M. und DOMANSKÝ, R. (1969c): Autooxidation of Beech Wood and its Components. *Wood Science* 1 (3): 167-171
- KUBEL, H., WEIßMANN, G. und LANGE, W. (1988): Untersuchungen zur Cancerogenität von Holzstaub. *Holz Roh. Werkst.* 46: 215-220
- KÜRSCHNER, K. und MELCEROVÁ, A. (1965a): Über die chemischen Veränderungen des Buchenholzes bei thermischer Behandlung: Teil I. Chemische Veränderungen von Sägespänen bei 1-28tägiger Erhitzung auf 80-160 °C. *Holzforschung. Mitteilungen zur Chemie, Physik, Biologie und Technologie des Holzes.* 19 (6): 161-171
- KÜRSCHNER, K. und MELCEROVÁ, A. (1965b): Über die chemischen Veränderungen des Buchenholzes bei thermischer Behandlung: Teil II. Chemische Veränderungen von Buchenholz-Kanteln bei 1-2tägiger Erhitzung auf 80-130 °C unter besonderer Berücksichtigung der UV-Absorptionsspektren. *Holzforschung. Mitteilungen zur Chemie, Physik, Biologie und Technologie des Holzes.* 19 (6): 171-178
- LACHE, M. (1992): Untersuchungen zur Abbrandgeschwindigkeit von Vollholz und zur Feuerwiderstandsdauer biegebeanspruchter Brettschichtholzträger. Dissertation an der Forstwissenschaftlichen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität München. 120 S.
- LANGE, W. und WEIßMANN, G. (1987): Zusammensetzung der Neutralteile des Balsamkolophoniums von *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra austriaca* Endl. und *Pinus pinaster* Ait.. *Holz Roh. Werkst.* 45: 345-349
- LANGE, W. und WEIßMANN, G. (1988): Die Zusammensetzung der Harzbalsame von *Pinus sylvestris* L. verschiedener Herkünfte. *Holz Roh. Werkst.* 46: 157-161
- LANGE, W., KUBEL, H. und WEIßMANN, G. (1989): Die Verteilung der Extraktstoffe im Stammholz von *Pinus sylvestris* L.. *Holz Roh. Werkst.* 47: 487-489
- LINDNER, A. (1989): Systematische Charakterisierung von Ligninen aus Aufschlüssen nach dem Organocell-Verfahren. Dissertation an der Forstwissenschaftlichen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität München. 178 S.
- LIPS-AMBS, F.-J. (1999): *Holzbau heute*. Leinfelden-Echterdingen: DRW-Verlag Weinbrenner. 184 S.
- MARDINI, J. A., LAVINE, A. S. und DHIR, V. K. (1996): Heat and mass transfer in wooden dowels during a simulated fire: an experimental and analytical study. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 39 (13): 2641-2651
- MARTIN, F., SAIZ-JIMENEZ, C. und GONZALEZ-VILA, F. J. (1979): Pyrolysis – Gas Chromatography – Mass Spectrometry of Lignins. *Holzforschung* 33: 210-212
- MARUTZKY, R. und SEEGER, K. (1999): *Energie aus Holz und anderer Biomasse. Grundlagen, Technik, Entsorgung, Recht.* Stuttgart: DRW-Verlag. 352 S.

-
- McCURDY, M. C. und KEEY, R. B. (2002): The effect of growth-ring orientation on moisture movement in the high-temperature drying of softwood boards. Holz Roh. Werkst. 60: 363-368
- McDONALD, A. G., DARE, P. H., GIFFORD, J. S., STEWARD, D. und RILEY, S. (2002): Assessment of air emissions from industrial kiln drying of *Pinus radiata* wood. Holz Roh. Werkst. 60: 181-190
- McGINNES, E. A. Jr., KANDEEL, S. A. und SZOPA, P. S. (1971): Some structural Changes observed in the Transformation of Wood into Charcoal. Wood Fiber 3 (2): 77-83
- McKENZIE, L. M., HAO, W. M., RICHARDS, G. N. und WARD, D. E. (1995): Measurement and Modeling of Air Toxins from Smoldering Combustion of Biomass Environ. Sci. Technol. 29: 2047-2054
- McLAFFERTY, F. und TUREČEK, F. (1995): Interpretation von Massenspektren. Heidelberg; Berlin; Oxford: Spektrum Akademischer Verlag. 380 S.
- MEYER-OTTENS, C. (1976): Feuerwiderstandsdauer unbedeckter Holzbalken mit Rechteckquerschnitt. Bauen mit Holz 76: 220-228
- MIKKOLA, E. (1990): Charring of wood. Research report 689, Technical Research Centre of Finland (Hrsg.). 35 S.
- MILOSAVLJEVIC, I. und SUUBERG, E. M. (1995): Cellulose Thermal Decomposition Kinetics: Global Mass Loss Kinetics. Ind. Eng. Chem. Res. 34: 1081-1091
- MISRA, K. M., RAGLAND, K. W. und BAKER, A. J. (1993): Wood Ash Composition as a Function of Furnace Temperature. Biomass and Bioenergy 4 (2): 103-116
- MOMOH, M., HORROCKS, A. R., EBOATU, A. N. und KOLAWOLE, E. G. (1996): Flammability of tropical woods – I. Investigation of the burning parameters. Polymer Degradation and Stability 54: 403-411.
- MÜLLER, R. und RUDOLPHI, R. (1982): Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen im Kleinprüfstand (Vergleichsversuche). Bundesanstalt für Materialprüfung (Hrsg.). Forschungsbericht 84. 27 S.
- MURWANASHYAKA, J. N., PAKDEL, H. und ROY, C. (2001): Step-wise and one-step vacuum pyrolysis of birch-derived biomass to monitor the evolution of phenols. J. Anal. Appl. Pyrolysis 60: 219-231
- NAKANO, T. und MIYAZAKI, J. (2003): Surface Fractal Dimensionality and Hygroscopicity for Heated Wood. Holzforschung 57 (3): 289-294
- NIEMZ, P. (1993): Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe. Leinfelden-Echterdingen: DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co. 243 S.

-
- ÖDEEN, K. (1967): Fire resistance of glued, laminated timber structures. Symposium 3, Fire and structural use of timber in buildings. Proceedings of the symposium held at FRS Borehamwood. 8-15
- OLEK, W., WERES, J. GUZENDA, R. (2003): Effects of Thermal Conductivity Data on Accuracy of Modeling Heat Transfer in Wood. *Holzforschung* 57 (3): 317-325
- PACKHAM, S. C. (1990): Toxicity Testing of Fire Effluents. Part 4: The Fire Model. ISO / DTR 9122 / 4.: 1-18
- PATZAK, W. (1972): Zur Theorie des Brandgeschehens von Holz. VDI-Forschungsheft 552. VDI-Verlag GmbH: Düsseldorf. 52 S.
- PATZAK, W., WEGENER, G. und HENRICI, D. (1977): Zur Bedeutung des Brandverhaltens von Holz. *Holz Zentralbl.* 103 (84): 1237-1239
- POLLER, S. und KNAPPE, R. (1988): Über die Elementarzusammensetzung von Dendromassen der Kiefer. *Holztechnologie* 29 (4): 205-207
- RASHID, A. (1988): Fire resistance of timber doors. *Housing & Property*: 45-49
- ROFFAEL, E. und SCHALLER, K. (1971): Einfluß thermischer Behandlung auf Cellulose. *Holz Roh. Werkst.* 29 (7): 275-278
- RÖLL, H. (1984): Untersuchungen über das Abbrandverhalten von Fichten- und Eichenholz, in Abhängigkeit von Rohdichte, Jahrringorientierung und Zeit. Diplomarbeit am Institut für Holzforschung der Forstwissenschaftlichen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität München. 80 S.
- ROWE (Hrsg.) (1989): Natural Products of Woody Plants II: Chemicals Extraneous to the Lignocellulosic Cell Wall. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag: 691-1243
- ROWELL, R. M. (1999): Speciality Treatments. In: Forest Products Laboratory (Hrsg.): Wood Handbook – Wood as an Engineering Material. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–113. Madison, Wisconsin: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 463 S.
- RUNKEL, R. O. H. (1951): Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Erste Mitteilung. *Holz Roh. Werkst.* 9: 41-53
- RUNKEL, R. O. H. und WILKE, K.-D. (1951): Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Zweite Mitteilung. *Holz Roh. Werkst.* 9: 260-270
- SANDERMANN, W. und AUGUSTIN, H. (1963a): Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz – Erste Mitteilung: Stand der Forschung. *Holz Roh. Werkst.* 21 (7): 256-265
- SANDERMANN, W. und AUGUSTIN, H. (1963b): Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz – Zweite Mitteilung: Untersuchungen mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse. *Holz Roh. Werkst.* 21 (8): 305-315

-
- SANDERMANN, W. und AUGUSTIN, H. (1964): Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz – Dritte Mitteilung: Chemische Untersuchung des Zersetzungsablaufs. Holz Roh. Werkst. 22 (10): 377-386
- SANDERMANN, W. und ROTHKAMM, M. (1959): Über die Bestimmung der pH-Werte von Handelshölzern und deren Bedeutung für die Praxis. Holz Roh. Werkst. 17 (11): 433-440
- SANDERS, E. B., GOLDSMITH, A. I., SEEMANN, J. I. (2003): A model that distinguishes the pyrolysis of D-glucose, D-fructose, and sucrose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation. J. Anal. Appl. Pyrolysis 66: 29-50
- SCHAFFER, E. L. (1966): Review of information related to the charring rate of wood. US Forest service research note: 1-55
- SCHAFFER, E. L. (1967): Charring rate of selected woods – transvers to grain. US For. Serv. Res. Pap. FPL 69, Madison Wisconsin: U. S. Department of Agriculture. Forest Service. Forest Products Laboratory. 22 S.
- SCHULZ, P. (1993): Schallschutz · Wärmeschutz · Feuchteschutz · Brandschutz im Innenausbau. Stuttgart: Deutsche Verlags-Anstalt. 391 S.
- SEELING, U. (1998): „Mondholz“ schwindet und brennt nicht? Allg. Forstz. 26. S. 1599-1601
- SEEMANN, M. (2000): Abbrandgeschwindigkeiten von Holz und Holzwerkstoffen. Diplomarbeit am Institut für Holzforschung der Forstwissenschaftlichen Fakultät der Technischen Universität München. 60 S.
- SELL, J. (1997): Eigenschaften und Kenngrößen von Holzarten. 4., überarbeitete und erweiterte Auflage. Zürich: Druckerei a/d Sihl AG. 87 S.
- SELL, J. und SCHNELL, G. (1988): Der Heizwert von Holz und seine Einflussfaktoren. Literaturlauswertung und Zusatzuntersuchungen. Report No. 115/18. Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt. 24 S.
- SELMEIER, A. (2001): Verkohltes *Quercus*-Holz aus dem bronzezeitlichen Schlackenwall von Bernstorf, Landkreis Freising, Bayern. Documenta naturae 134: 41-56
- ŠIMKOVIC, I., BALOG, K. und CSOMOROVÁ, K. (1995): Thermal Degradation and Thermooxidation of O-Acetyl-(4-O-methyl-D-glucurono)-D-xylan and related Derivatives. Holzforschung 49: 512-516
- SPEARPOINT, M. J. und QUINTIERE, J. G. (2000): Predicting the Burning of Wood Using an Integral Model. Combust. Flame 123: 308-325
- STAMM, A. J. (1956): Thermal Degradation of Wood and Cellulose. Ind. Eng. Chem. 48 (3): 413-417

-
- SUDO, K. und SHIMIZU, K. und SUKURAI, K. (1985): Characterization of Steamed Wood Lignin from Beach Wood. Holz Roh. Werkst. 39 (5): 281-288
- SULEIMAN, B. M., LARFELDT, J., LECKNER, B. und GUSTAVSSON, M. (1999): Thermal conductivity and diffusivity of wood. Wood Sci. Technol. 33: 465-473
- SUNDQVIST, B. und MORÉN, T. (2002): The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment. Holz Roh. Werkst. 60: 375-376
- TANG, M. M. und BACON, R. (1964): Carbonization of Cellulose Fibers – I: Low Temperature Pyrolysis. In: Carbon, Vol. 2. Pergamon Press Ltd: 211-220
- TOPF, P. (1971a). Die thermische Zersetzung von Holz bei Temperaturen bis 180 °C. Erste Mitteilung: Stand der Forschung. Holz Roh. Werkst. 29: 269-277
- TOPF, P. (1971b). Die thermische Zersetzung von Holz bei Temperaturen bis 180 °C. Zweite Mitteilung: Versuche zur Frage der Selbstentzündung, des Gewichtsverlustes, des Brennwertes und der Elementaranalysen. Holz Roh. Werkst. 29: 295-300
- TOPF, P. und HOCH, A. (1995): Zwischenbericht: Abbrandverhalten verschiedener Holzarten und Holzwerkstoffe. Bericht Nr. 954082, Institut für Holzforschung der Universität München.
- TOPF, P. und RÖLL, H. (1984): Abbrandgeschwindigkeit von Fichte und Eiche. Holz Roh. Werkst. 42: 276
- TRAN, H. C. (1992): Experimental Data on Wood Materials. In: BABRAUSKAS, V. und GRAYSON, S. J. (Hrsg.): Heat release in fires. New York: Elsevier Applied Science. Kapitel 11, Teil b: 357-372
- TRAN, H. C. und WHITE, R. H. (1992): Burning Rate of Solid Wood Measured in a Heat Release Rate Calorimeter. Fire and Materials 16: 197-206
- VORREITER, L. (1949): Holztechnologisches Handbuch. Band 1: Allgemeines, Holzkunde, Holzschutz und Holzvergütung. Wien: Verlag Georg Fromme & Co. 548 S.
- WAGENFÜHR, R. (2000): Holzatlas. 5., ergänzte und erweiterte Auflage. München; Wien: Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag. 707 S.
- WEGENER, G. und WINDEISEN, E. (1999): Brandforschung: Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Klärung des Abbrandgeschehens bei verschiedenen Holzarten. Antrag an die Deutsche Forschungsgemeinschaft.
- WEGENER, G., KÜHN, C., GUBE, F. und TOPF, P. (1991): Abbrandverhalten von 180 Jahre altem salzhaltigem Fichtenholz. Holz Roh. Werkst. 49: 160
- WEIßMANN, G. und LANGE, W. (1986): Monoterpene aus P. sylvestris-Harzbalsam. Holz Roh. Werkst. 44: 426

-
- WEIßMANN, G., KUBEL, H. und LANGE, W. (1989): Untersuchungen zur Cancerogenität von Holzstaub: Die Extraktstoffe von Eichenholz (*Quercus robur* L.). *Holzforschung* 43: 75-82
- WENDEHORST, R. (1998): *Baustoffkunde*. VOLLENSCHAAR, D. (Hrsg.). Hannover: Vincent. 856 S.
- WHITE, R. H. (1986): Effect of Lignin Content and Extractives on the higher Heating Value of Wood. *Wood and Fiber Science* 19 (4): 446-452
- WHITE, R. H. (2000a): Fire Performance of Hardwood Species. Präsentation beim XXI. IUFRO World Congress, 7.-12. August 2000, Kuala Lumpur, Malaysia. 13 S.
- WHITE, R. H. (2000b): Charring Rate of Composite Timber Products. In: OSVALD, A. (Hrsg.): *The proceedings of Wood & Fire Safety 2000 (part one)*. Nikara Krupina: 353-363
- WHITE, R. H. und DIETENBERGER, M. A. (1999): Fire Safety. In: *Forest Products Laboratory (Hrsg.): Wood Handbook – Wood as an Engineering Material*. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–113. Madison, Wisconsin: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 463 S.
- WHITE, R. H. und NORDHEIM, E. V. (1992): Charring Rate of Wood for ASTM E 119 Exposure. *Fire Technol.* 28 (1): 5-30
- WHITE, R. H. und SCHAFFER, E. L. (1981): Transient moisture gradient in fire-exposed wood slab. *Wood Fiber* 13 (1): 17-38
- WIENHAUS, O. (1999): Modifizierung des Holzes durch milde Pyrolyse – abgeleitet aus den allgemeinen Prinzipien der Thermolyse des Holzes. *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Universität Dresden* 48 (2): 17-22
- WINDEISEN, E., WEGENER, G., LESNINO, G. und SCHUMACHER, P. (2002): Investigation of the correlation between extractives content and natural durability in 20 cultivated larch trees. *Holz Roh. Werkst.* 60: 373-374
- WINDEISEN, E., FRÖSCHL, T., KLASSEN, A., STROBEL, C., LINGENS, A. und WEGENER, G. (2003a): Chemische Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Holz. Publikation in Vorbereitung.
- WINDEISEN, E., STROBEL, C. und WEGENER, G. (2003b): Chemische Charakterisierung von thermisch belastetem Holz: Bestimmung des Acetylgruppengehaltes und FTIR-Spektroskopie. Publikation in Vorbereitung für *Holz Roh. Werkst.*
- YOUNG, H. E. und GUINN, V. P. (1966): Chemical Elements in Complete Mature Trees of Seven Species in Maine. *Tappi* 49 (5): 190-197
- ZICHERMANN, J. B. und WILLIAMSON, R. B. (1981): Microstructure of Wood Char. Part 2: Fire Retardant Treated Wood. *Wood Sci. Technol.* 16: 19-34

ZICHERMANN, J. B. und WILLIAMSON, R. B. (1982): Microstructure of Wood Char. Part 1: Whole Wood. Wood Sci. Technol. 15: 237-249

ZIER, N., SCHIENE, R. und FISCHER, K. (1997): Structural characterization of an Organosolv lignin by analytical pyrolysis and wet chemical degradation methods. J. Anal. Appl. Pyrolysis 40-41: 525-541

Verzeichnis der verwendeten Normen und Versuchsvorschriften:

- ASTM E 119a (2000): Standard Test Methods for Fire Tests of Building Construction and Materials / Note: 2. revision 2000. American Society for Testing and Materials (Hrsg.). 21 S.
- CHE-01 (05/2002): Bestimmung des Wassergehaltes bzw. der Analysenfeuchtigkeit mittels Darren. Versuchsvorschrift des Arbeitsbereiches Chemie der Holzforschung München, Technische Universität München.
- CHE-02 (05/2002): Bestimmung des Extraktgehaltes in organischen Lösungsmitteln. Versuchsvorschrift des Arbeitsbereiches Chemie der Holzforschung München, Technische Universität München.
- CHE-05 (03/2002): Bestimmung des Aschegehaltes. Versuchsvorschrift des Arbeitsbereiches Chemie der Holzforschung München, Technische Universität München.
- CHE-06 (05/2002): Elementbestimmung in Holz (CHN-Analyse). Versuchsvorschrift des Arbeitsbereiches Chemie der Holzforschung München, Technische Universität München.
- DIN 4076 Teil 1 (10/1985): Benennungen und Kurzzeichen auf dem Holzgebiet: Holzarten. 27 S.
- DIN 4102 Teil 2 (09/1977): Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen: Bauteile: Begriffe, Anforderungen und Prüfungen. 10 S.
- DIN 4102 Teil 4 (03/1994): Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen: Zusammenstellung und Anwendung klassifizierter Baustoffe, Bauteile und Sonderbauteile. 149 S.

-
- DIN 4102 Teil 8 (05/1986): Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen: Kleinprüfstand. 4 S.
- DIN 4108 Teil 4 (10/1998): Wärmeschutz im Hochbau: Wärme- und feuchteschutztechnische Kennwerte. 18 S. (Zurückgezogenes Dokument).
- DIN 5499 (01/1972): Brennwert und Heizwert: Begriffe. 3 S.
- DIN 50014 (07/1985): Klimate und ihre technische Anwendung: Normalklimate. 2 S.
- DIN 52180 Teil 1 (11/1977): Prüfung von Holz: Probennahme: Grundlagen. 1 S.
- DIN 52182 (09/1976): Prüfung von Holz: Bestimmung der Rohdichte. 3 S.
- DIN 52183 (11/1977): Prüfung von Holz: Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes. 2 S.
- DIN EN 338 (07/1996): Bauholz für tragende Zwecke: Festigkeitsklassen. Deutsche Fassung EN 338: 1995. 4 S.
- DIN EN 350 Teil 2 (10/1994): Natürliche Dauerhaftigkeit von Vollholz. Teil 2: Leitfaden für die natürliche Dauerhaftigkeit und Tränkbarkeit von ausgewählten Holzarten von besonderer Bedeutung in Europa. 26 S.
- DIN EN 1194 (05/1999): Holzbauwerke: Brettschichtholz: Festigkeitsklassen und Bestimmung charakteristischer Werte. Deutsche Fassung EN 1194: 1999. 6 S.
- DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997): Eurocode 5: Bemessung und Konstruktion von Holzbauten. Teil 1-2: Allgemeine Regeln – Tragwerksbemessung für den Brandfall. 36 S.
- ISO 834-1 (1999): Feuerwiderstandsprüfungen – Bauteile – Teil 1: Allgemeine Anforderungen. 25 S.
- TAPPI Standard T 207 om-88 (1988): Solvent extractives of wood and pulp. TAPPI TEST METHODS 1992-1993. Atlanta, Georgia: Tappi Press. T1 bis T1209.

9. Verzeichnis der Abkürzungen, Abbildungen und Tabellen

9.1. Abkürzungsverzeichnis

ASTM	American Society for Testing and Materials
atro	absolut trocken
C	Kohlenstoff
CO	Kohlenmonoxid oder Carbonylgruppe
CO ₂	Kohlendioxid
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DTA	Differential-Thermo-Analyse
ETK	Einheits-Temperaturzeitkurve [$\vartheta - \vartheta_0 = 345 \lg(8t + 1)$]
GC	Gaschromatograph(ie)
GC/MS	Gaschromatograph(ie) mit Massenspektrometer
H	Wasserstoff
ISO	International Organization for Standardization
Ke.	Kernholz
MpH-Wert	Moisture pH-Wert ($\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$)
NHR	Nicht hydrolysierbarer Rückstand
NIST	National Institute of Standards and Technology
RT	Retention time = Retentionszeit
Sp.	Splintholz
TFE	Trifluoressigsäure

Kurzzeichen für Holzarten nach DIN 4076 Teil 1 (10/1985):

AH	Bergahorn (<i>Acer pseudoplatanus</i> L.)
BU	Rotbuche (<i>Fagus sylvatica</i> L.)
EI	Stieleiche (<i>Quercus robur</i> L.) oder Traubeneiche (<i>Quercus petraea</i>)
FI	Fichte (<i>Picea abies</i> Karst.)
KI	Kiefer (<i>Pinus sylvestris</i> L.)
LA	Europäische Lärche (<i>Larix decidua</i> Mill.)

9.2. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Faktoren, die die Abbrandgeschwindigkeit von Holz bei Versuchen im Kleinprüfstand bei einer Brandbelastung gemäß ETK möglicherweise beeinflussen.....	9
Abb. 2:	Schematische Darstellung des chemischen Holzaufbaus.	19
Abb. 3:	Schematische Darstellung des Untersuchungsprogramms. Im Mittelpunkt (grau unterlegt) stand die Entwicklung einer Methode zur Entnahme und Analyse von Brandgasen.	37
Abb. 4a-c:	Aufbau des Probenblocks aus einem Probenrahmen, der vier übereinanderliegende Kleinproben umschließt.	43
Abb. 5:	Vorderansicht des Kleinprüfstandes.	44
Abb. 6:	ETK (Einheits-Temperaturzeitkurve) aus DIN 4102 Teil 2 (09/1977).	46
Abb. 7:	Prinzip der kontinuierlichen Messung des Abbrandes.	48
Abb. 8:	Erste Entnahmemethode: Absaugen der Brandgase.	51
Abb. 9:	Zweite Entnahmemethode: Ausspülen der Brandgase.....	52
Abb. 10:	Ablaufschema, nach dem die chemische Zusammensetzung der einseitig brandbelasteten Kleinproben untersucht wurde.	55
Abb. 11a, b:	Einteilung der Kleinproben nach dem Grad der thermischen Belastung in Zone 1: Holzkohle, Zone 2: Abbrandbereich, Zone 3: Übergangsbereich und Zone 4: unverbranntes Holz.	57
Abb. 12:	Typische Verläufe von Druck (Differenzdruck zwischen Brandraum und Außenraum) und Gaszusammensetzung während eines Brandversuchs im Kleinprüfstand bei einer Temperaturbeanspruchung nach der ETK.....	64
Abb. 13:	Abbrand von Ahorn, Eiche und Kiefer über die Zeit sowie tatsächlicher Temperaturanstieg im Brandraum im Vergleich zur ETK.	65
Abb. 14:	Darstellung der Abbrandgeschwindigkeit [mm/min] über die Darrrohdichte [g/cm ³] der untersuchten Holzarten.....	68

-
- Abb. 15: Temperaturanstieg über die Zeit bei der Holzart Eiche an Messstellen in 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 und 75 mm Entfernung von der beflamnten Oberfläche während einer 90minütigen Brandbeanspruchung nach der ETK.70
- Abb. 16: Vergleich der Temperaturverläufe beim Abbrand von Kiefern kernholz, Kiefern splintholz, Eichenholz und Buchenholz. Die Temperaturmessfühler waren in 5 mm-Abständen in 5 bis 75 mm Entfernung von der beflamnten Oberfläche im Probenquerschnitt angebracht. Je steiler der nahezu lineare Temperaturanstieg im Bereich von etwa 200 bis 400 °C ist, desto größer ist auch die Abbrandgeschwindigkeit (v).73
- Abb. 17: Temperaturprofile in Holzkohle und Holz bei Lärche, Ahorn und Eiche.75
- Abb. 18: Temperaturprofile in Holzkohle und Holz bei Fichte, Kiefer (Kernholz), Lärche, Buche, Ahorn und Eiche.76
- Abb. 19: Temperaturprofile im Probenquerschnitt der Holzart Buche im 10-Minuten-Abstand.78
- Abb. 20: Temperaturprofile im Probenquerschnitt der Holzart Eiche im 10-Minuten-Abstand.78
- Abb. 21: Lichtmikroskopische Aufnahmen von der Veränderung von Buchenholz unter Brandbelastung (Schnittdicke: 35 µm). a: Der Querschnitt zeigt die Zunahme der thermischen Belastung vom unverbrannten Holz (links im Bild) zum Übergangsbereich (Bildmitte) hin zum Abbrandbereich (rechts im Bild). b-d: Radialschnitte aus dem unverbrannten Bereich (b), dem Übergangsbereich (c) und dem Abbrandbereich (d).81
- Abb. 22: Lichtmikroskopische Aufnahme der Veränderung von Fichtenholz unter Brandbelastung (Schnittdicke: 35 µm). Der etwa 8 mm breite Querschnitt entspricht einem Temperaturintervall von etwa 150 (links) bis 300 °C (rechts).83
- Abb. 23: Tüpfelmembran im Fichtenholz; Temperaturbelastung von etwa 300 °C (Lichtmikroskopaufnahme; Schnittdicke 1 µm; Einbettung in LR White Resin, angefärbt mit Toluidin blau).83

Abb. 24:	Früh- und Spätholz von Fichte; Temperaturbelastung von etwa 150 °C (Phasenkontrastbild; Schnittdicke 0,5 µm; Einbettung in LR White Resin, angefärbt mit Toluidin blau).....	83
Abb. 25:	Buchenholz; Temperaturbelastung von etwa 150 °C (Lichtmikroskopaufnahme; Schnittdicke 1 µm; Einbettung in LR White Resin, angefärbt mit Toluidin blau).....	85
Abb. 26:	Eichenspätholz; Temperaturbelastung von etwa 250-300 °C (Aufnahme am Rasterelektronenmikroskop).	85
Abb. 27:	Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen aus dem Bereich der Jahrringgrenze von Buchenholz (Schnittdicke: 35 µm). a: Temperaturbelastung von etwa 100 °C. b: Temperaturbelastung von etwa 150-200 °C. c: Temperaturbelastung von etwa 250-300 °C.....	85
Abb. 28:	Hirnseitig beflamnte Ahornkleinprobe nach 60minütiger Brandbelastung. Durch die Hitze wurden Abbauprodukte in Faserrichtung durch das Holz getrieben und auf der Probenrückseite abgelagert.....	88
Abb. 29a-d:	Senkrecht zur Faserrichtung (jeweils linke Bildhälfte) und in Faserrichtung (jeweils rechte Bildhälfte) beflamnte Kleinproben in der Seitenansicht.....	90
Abb. 30:	Schematische Darstellung der ursprünglich geplanten Gasentnahmevorrichtung am Kleinprüfstand (aus WEGENER und WINDEISEN, 1999).....	93
Abb. 31:	Kalibriergeraden von Essigsäure (a), Furfural (b), m-Kresol (c), Vanillin (d) und (+)-Limonen (e).....	100
Abb. 32:	Extraktstoffgehalte [%] bezogen auf atro Probenmaterial der unverbrannten Hölzer nach sukzessiver Extraktion mit organischen Lösungsmitteln aufsteigender Polarität, gefolgt von einer Kalt- und Heißwasserextraktion.....	104
Abb. 33:	Anteile [%] der makromolekularen Holzbestandteile bezogen auf atro extraktstofffreies Holzmehl.	107
Abb. 34:	Acetylgehalte [%] der untersuchten Holzarten bezogen auf nicht extrahiertes atro Probenmaterial (Werte aus WINDEISEN et al., 2003b).....	111

Abb. 35:	Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte in den Zonen 1 bis 4 in [%] bezogen auf nicht extrahiertes atro Probenmaterial.	116
Abb. 36:	Massenspektrum des Furfurals.	119
Abb. 37:	Massenspektrum der Essigsäure.	119
Abb. 38a-d:	Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Fichtenholz bei Temperaturen von ungefähr 100 °C (a), 150 °C (b), 250 °C (c) und 350 °C (d).	126
Abb. 39a-d:	Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Kiefern-kernholz bei Temperaturen von ungefähr 200 °C (a), 250 °C (b), 300 °C (c) und 350 °C (d).	130
Abb. 40a-d:	Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Kiefern-splintholz bei Temperaturen von ungefähr 200 °C (a), 250 °C (b), 300 °C (c) und 350 °C (d).	132
Abb. 41:	Chromatogramm der Brandgaszusammensetzung von Lärchenholz bei einer Temperatur von ungefähr 370°C.	134
Abb. 42:	Gehalte [%] an Anhydrozucker und NHR (Bestimmung nach RUNKEL und WILKE, 1951) bezogen auf extraktstoffreies atro Probenmaterial der Zone 2.	136
Abb. 43a-d:	Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Buchenholz bei Temperaturen von ungefähr 300 °C (a), 350 °C (b), 400 °C (c) und 450 °C (d).	142
Abb. 44:	Veränderung der Brandgaszusammensetzung von Buchenholz mit zunehmender thermischer Belastung. Aus den Prozentangaben (rechte y-Achse) geht der Anteil der aufgeführten Verbindungen an der gesamten Substanzmenge hervor.	145
Abb. 45a-d:	Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Ahornholz bei Temperaturen von ungefähr 300 °C (a), 350 °C (b), 400 °C (c) und 450 °C (d).	151
Abb. 46:	Veränderung der Brandgaszusammensetzung von Ahornholz mit zunehmender thermischer Belastung. Aus den Prozentangaben (rechte y-Achse) geht der Anteil der aufgeführten Verbindungen an der gesamten Substanzmenge hervor.	153

Abb. 47a-d: Chromatogramme der Brandgaszusammensetzung von Eichenholz bei Temperaturen von ungefähr 300 °C (a), 350 °C (b), 400 °C (c) und 450 °C (d).....	155
Abb. 48: Veränderung der Brandgaszusammensetzung von Eichenholz mit zunehmender thermischer Belastung. Aus den Prozentangaben (rechte y-Achse) geht der Anteil der aufgeführten Verbindungen an der gesamten Substanzmenge hervor.....	157
Abb. 49a, b: Chromatogramme von zwei verschiedenen Brandversuchen mit Eichenholz bei einer Temperatur an der Entnahmestelle von jeweils ungefähr 450 °C.....	160
Abb. 50: Veränderung der MpH-Werte von Zone 4 nach Zone 2.....	162
Abb. 51: Gehalte [%] an Anhydrozucker und NHR (Bestimmung nach RUNKEL und WILKE, 1951) bezogen auf extraktstofffreies atro Probenmaterial der Zone 2.....	163

9.3. Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Aus der Literatur zitierte Abbrandgeschwindigkeiten, die bei Brandversuchen mit einer Temperaturbelastung nach der ETK ermittelt wurden.....	6
Tab. 2:	Abbrandgeschwindigkeiten [mm/min] nach DIN V ENV 1995-1-2 (05/1997) für Bauholz der Festigkeitsklassen DIN EN 338 (07/1996) und DIN EN 1194 (05/1999).....	7
Tab. 3:	Darrohdichten und Abbrandgeschwindigkeiten der untersuchten Holzarten. Die Literaturwerte der mittleren Darrohdichte stammen aus GROSSER (1998).	68
Tab. 4:	Zuckergehalte in % (Angabe als Anhydrozucker) bezogen auf den atro Extraktstoffgehalt des Kaltwasserextraktes der Lärche. „--“ liegt unter der Nachweisgrenze von 0,05 %.	105
Tab. 5:	Aschegehalte des unverbrannten Holzes in % bezogen auf absolut trockenes, nicht extrahiertes Ausgangsmaterial.....	112
Tab. 6:	Ungefähre Breite und Temperaturbereiche der Zonen 3 und 2 der untersuchten Hölzer.	113
Tab. 7:	Brandgasbestandteile, die mit der Entnahmemethode „Saugen“ oder „Spülen“ entnommen und mit einer Geräteeinheit bestehend aus einem Mikrowellen-Thermodesorber und einem GC/MS analysiert wurden.	199

10. Anhangtabelle

Tab. 7: Brandgasbestandteile, die mit der Entnahmemethode „Saugen“ oder „Spülen“ entnommen und mit einer Geräteeinheit bestehend aus einem Mikrowellen-Thermodesorber und einem GC/MS analysiert wurden.

Es bedeuten: Sp.: Splintholz; Ke.: Kernholz; BP: Basepeak

Nr.	Bezeichnung der Verbindung	Summenformel	Molekülmasse	Vorkommen in den jeweiligen Holzarten						
				FI	KI Ke.	KI Sp.	LA Ke.	BU	AH	EI Ke.
1	Kohlendioxid	CO ₂	44	x	x	x	x	x	x	x
2	Formaldehyd	CH ₂ O	30				x	x	x	x
3	Propanal	C ₃ H ₆ O	58						x	x
4	Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	44	x	x	x	x	x	x	x
5	Ameisensäuremethylester	C ₂ H ₄ O ₂	60					x	x	x
6	Furan	C ₄ H ₄ O	68	x	x	x	x	x	x	x
7	Aceton	C ₃ H ₆ O	58	x	x	x	x	x	x	x
8	Essigsäuremethylester	C ₃ H ₆ O ₂	74	x	x	x	x	x	x	x
9	2,5-Dihydrofuran?	C ₄ H ₆ O	70	x	x	x		x	x	x
10	2-Propenal	C ₃ H ₄ O	56	x	x					
11	2-Methylfuran	C ₅ H ₆ O	82	x	x	x	x	x	x	x
12	Essigsäureethylester	C ₄ H ₈ O ₂	88					x		
13	2-Butenal (cis oder trans) (vgl. Peak Nr. 32)	C ₄ H ₆ O	70					x		
14	3-Methylfuran	C ₅ H ₆ O	82	x						x
15	Methanol	CH ₄ O	32	x		x		x	x	x
16	Butanal = Butyraldehyd	C ₄ H ₈ O	72	x	x	x	x	x	x	x
17	3-Methylbutanal = Isovaleraldehyd	C ₅ H ₁₀ O	86	x	x	x	x	x	x	x
18	Ähnlichkeit mit 1-Penten-3-on		84	x			x	x	x	
19	Propanal-2-on	C ₃ H ₄ O ₂	72		x	x				
20	3-Buten-2-on	C ₄ H ₆ O	70	x	x	x	x	x	x	x
21	2,5-Dimethylfuran	C ₆ H ₈ O	96	x	x	x	x	x	x	x
22	Essigsäureethylester	C ₄ H ₈ O ₂	86	x	x	x	x	x	x	x
23	Pentanal = Valeraldehyd	C ₅ H ₁₀ O	86			x	x			
24	3-Methyl-2-butanon	C ₅ H ₁₀ O	86	x		x				x
25	3-Methyl-3-buten-2-on	C ₅ H ₈ O	84	x	x	x	x	x	x	x
26	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136	x	x		x			
27		C ₄ H ₄ O ₂ ?	84?					x	x	x
28	α-Pinen	C ₁₀ H ₁₆	136	x	x	x	x			
29	2-Ethyl-5-methylfuran	C ₇ H ₁₀ O	110	x		x	x	x	x	x
30	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136		x		x			
31	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136				x			
32	2-Butenal (cis oder trans) (vgl. Peak Nr. 13)	C ₄ H ₆ O	70	x	x	x	x	x	x	x
33	Toluol	C ₇ H ₈	92	x	x	x				
34	2,3-Pentandion	C ₅ H ₈ O ₂	100	x	x	x	x	x	x	x
35	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136		x					
36	Camphen	C ₁₀ H ₁₆	136		x		x			
37	2-Hexenal?	C ₆ H ₁₀ O?	98					x	x	
38	2-Ethenylfuran	C ₆ H ₆ O	94	x	x	x	x	x	x	x
39	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	x	x	x	x	x	x	x
40	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136		x		x			
41	2-Methyl-2-butenal	C ₅ H ₈ O	84	x		x		x	x	
42		C ₄ H ₁₀ O	74							x

Nr.	Bezeichnung der Verbindung	Summenformel	Molekülmasse	Vorkommen in den jeweiligen Holzarten						
				FI	KI Ke.	KI Sp.	LA Ke.	BU	AH	EI Ke.
43	β-Pinen	C ₁₀ H ₁₆	136	x	x	x	x			
44		C ₅ H ₈ O ₂ ?	100?						x	
45	2-Propen-1-ol	C ₃ H ₆ O	58			x		x	x	x
46	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136	x	x					
47	3-Penten-2-on	C ₅ H ₈ O	84	x		x	x	x		x
48	4-Pentenal	C ₅ H ₈ O	84		x	x	x	x	x	
49	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136		x		x			
50	Peakabfolge: 29, 57, 109			x				x	x	x
51	1,2-Dimethylbenzol oder 1,3-Dimethylbenzol oder p-Dimethylbenzol oder Ethylbenzol	C ₈ H ₁₀	106	x		x	x	x		
52	3-Caren	C ₁₀ H ₁₆	136		x	x	x			
53	Anisol = Methoxybenzol	C ₇ H ₈ O	108			x	x	x	x	x
54	4-Hexen-2-on?	C ₆ H ₁₀ O	98					x		
55	Benzylalkohol	C ₇ H ₈ O	108	x						
56	β-Myrcen	C ₁₀ H ₁₆	136	x	x	x	x			
57	2-(2-Propenyl)-furan? (isomer zu Peak Nr. 66)	C ₇ H ₈ O	108	x			x	x	x	x
58	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136	x	x		x			
59	Cyclopentanon	C ₅ H ₈ O	84	x		x	x	x	x	x
60	4-Methyl-2-hexanon	C ₇ H ₁₄ O	114			x				
61	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	114			x				x
62	4-Methyl-2-hexen	C ₇ H ₁₄	98			x	x	x	x	
63	Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	170							x
64	Limonen	C ₁₀ H ₁₆	136	x	x	x	x			
65	Hydroxyessigsäureethylester	C ₄ H ₈ O ₃	104						x	
66	2-(2-Propenyl)-furan? (isomer zu Peak Nr. 57)	C ₇ H ₈ O	108	x		x	x	x	x	x
67	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136				x			
68	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136				x			
69		C ₁₀ H ₁₄	134				x			
70	3,4-Pentadienal	C ₅ H ₆ O	82	x	x	x	x	x	x	x
71	Ligninderivat	C ₈ H ₁₀ O	122					x		
72	Phenylmethylketon = Acetophenon	C ₉ H ₁₂	120	x	x	x	x	x		
73	2-Pentylfuran	C ₉ H ₁₄ O	138	x		x		x		x
74	3,7-Dimethyl-1,3,7-Octatriene (oder 3,7-Dimethyl-1,3,6-Octatriene)	C ₁₀ H ₁₆	136		x		x			
75	2-Oxo-propansäuremethylester	C ₄ H ₆ O ₃	102			x		x	x	x
76	γ-Terpinen?	C ₁₀ H ₁₆	136		x		x			
77	1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88			x		x		
78	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136	x	x		x			
79	Ligninderivat	C ₈ H ₁₀ O	122					x		
80	Ligninderivat	C ₅ H ₁₂ O oder C ₁₀ H ₁₄	134		x					
81	2-Methyl-2-propansäureethylester?	C ₆ H ₈ O ₂	112	x		x		x	x	x
82	Styrol = Vinylbenzol	C ₈ H ₈	104	x	x	x	x	x		x
83	p-Cymol (oder m-Cymol) = Isopropylmethylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	134	x	x	x	x			
84	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136		x					
85	2,3-Dihydro-1,4-dioxin?	C ₄ H ₆ O ₂	86	x		x		x	x	
86	Xylenol = Dimethylphenol?	C ₈ H ₁₀ O	122							x
87	Terpinolen	C ₁₀ H ₁₆	136		x		x			
88		C ₅ H ₈ O ₂	100	x		x		x	x	x

Nr.	Bezeichnung der Verbindung	Summenformel	Molekülmasse	Vorkommen in den jeweiligen Holzarten						
				FI	KI Ke.	KI Sp.	LA Ke.	BU	AH	EI Ke.
89	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136	x	x		x			
90	3-/4-Methylanisol	C ₈ H ₁₀ O	122	x		x	x	x		x
91	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128			x				
92	Unbekannter Kohlenwasserstoff									x
93	Hydroxypropanon	C ₃ H ₆ O ₂	74	x	x	x	x	x	x	x
94	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136		x		x			
95	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136				x			
96	Hydroxyacetaldehyd	C ₂ H ₄ O ₂	60	x		x		x		
97	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136		x		x			
98	Butylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	134	x						
99	1-(3-Methylphenyl)-ethanon?	C ₉ H ₁₀ O	134		x					
100	Ähnlichkeit mit 1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O?	88	x						
101	2-Ethylfuran?	C ₆ H ₈ O?	96?			x			x	
102	Cumol = 2-Phenylpropan oder Ethyltoluol = Methylbenzol	C ₉ H ₁₂	120		x	x	x			
103		C ₇ H ₈ O	108	x	x			x	x	x
104	1-(1-Methylethyl)-cyclopenten	C ₈ H ₁₄	110						x	
105		C ₆ H ₆ O ₂	110	x		x			x	
106	1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102			x				
107	2-Cyclopenten-1-on	C ₅ H ₆ O	82	x	x	x	x	x	x	x
108	α-Terpinen	C ₁₀ H ₁₆	136	x	x		x			
109	2-Methyl-2-cyclopenten-1-on	C ₆ H ₈ O	96	x		x		x	x	x
110	1-Hydroxy-2-butanon	C ₄ H ₆ O ₂	88	x		x		x	x	
111	(+/-)-1,2-Butandiol	C ₄ H ₁₀ O ₂	90						x	
112	Essigsäurehydroxymethylester	C ₃ H ₆ O ₃	90	x				x	x	
113	2-Nonen-1-ol oder Nonanal oder Nonenal	C ₉ H ₁₈ O	142	x	x			x		x
114	Monoterpen	C ₁₀ H ₁₆	136	x	x		x			
115	1-1, 2, 3-Trimethylbicyclo 2.2.1-2-heptanol	C ₁₀ H ₁₈ O	154		x					
116	2(3H)-Furanon?	C ₄ H ₄ O ₂	84			x				
117		C ₉ H ₁₈ ?	126	x		x	x	x	x	x
118	Pentylbenzol	C ₁₁ H ₁₆	148	x						
119		C ₃ H ₆ O?	58					x		
120	3-Furaldehyd	C ₅ H ₄ O ₂	96	x	x	x	x	x	x	x
121	1-Methyl-4-(1-methylethenyl)benzol?	C ₁₀ H ₁₂	132	x	x		x			
122	Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	60	x	x	x	x	x	x	x
123	Unbekannte Verbindung		104					x		
124	2-Hydroxy-3-oxobutanal	C ₄ H ₆ O ₃	102	x		x		x	x	
125	Ameisensäureheptylester (oder 1-Heptanol)	C ₈ H ₁₆ O ₂ (oder C ₇ H ₁₆ O)	144 (oder 116)	x						
126	Furfural = 2-Furancarboxaldehyd	C ₅ H ₄ O ₂	96	x	x	x	x	x	x	x
127	2-Butanon	C ₄ H ₈ O	72	x	x	x		x	x	
128		C ₆ H ₆ O ₂ ?	110?	x	x	x	x		x	
129	Ameisensäure	CH ₂ O ₂	46	x		x		x	x	
130	Ähnlichkeit mit 5-Methyl-2-Furancarboxaldehyd	C ₆ H ₆ O ₂	110	x	x		x		x	
131	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	156							x
132	1-(2-Furanyl)ethanon = 2-Acetylfuran	C ₆ H ₆ O ₂	110	x	x	x	x	x	x	x
133	Benzofuran	C ₈ H ₆ O	118					x		
134	Tetrahydro-2-furanmethanol?	C ₅ H ₁₀ O ₂	102					x	x	
135	Dimethyldihydrofuran	C ₅ H ₈ O ₂	98	x		x		x		

Nr.	Bezeichnung der Verbindung	Summenformel	Molekülmasse	Vorkommen in den jeweiligen Holzarten						
				FI	KI Ke.	KI Sp.	LA Ke.	BU	AH	EI Ke.
136	Benzaldehyd	C ₇ H ₆ O	106	x	x			x	x	x
137	3-Methyl-2-cyclopenten-1-on	C ₆ H ₈ O	96	x		x	x			
138	Propansäureethylester	C ₅ H ₈ O ₂	100	x		x	x	x	x	x
139	1-(Acetyloxy)-2-Butanon	C ₆ H ₁₀ O ₃	130		x		x	x	x	
140	Propansäure	C ₃ H ₆ O ₂	74	x	x	x	x	x	x	x
141	(cis)- oder (trans)-2-Nonenal oder 2-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	140	x	x					
142	3,4-Dimethyl-2,4-Hexadien?	C ₈ H ₁₄ oder C ₇ H ₁₀ O	110	x			x		x	
143	Ähnlichkeit mit 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd	C ₆ H ₆ O ₂	110	x			x		x	x
144	Sesquiterpen	C ₁₅ H ₂₄	204	x						
145	2-Methylpropansäure	C ₄ H ₈ O ₂	88	x			x		x	
146	2-Butensäuremethylester oder Methoxydihydrofuran	C ₅ H ₈ O ₂	100	x				x		
147	5-Methyl-2-furancarboxaldehyd	C ₆ H ₆ O ₂	110	x	x	x	x	x	x	x
148	2-Furancarbonsäuremethylester	C ₆ H ₆ O ₃	126	x	x	x			x	
149	2,5-Hexandion?	C ₆ H ₁₀ O ₂ ?	114?					x		
150	1,3,3-Trimethyl-(1R-endo) Bicyclo 2.2.1 heptan-2-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	x	x		x			
151	4-Cyclopentene-1,3-dion	C ₅ H ₄ O ₂	96	x		x	x	x	x	x
152	2-Methylbenzofuran	C ₉ H ₈ O	132	x		x	x	x	x	x
153	Caryophyllen oder Isocaryophyllen	C ₁₅ H ₂₄	204		x		x			
154	(-)-4-Terpineol = 4-Methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexen-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	x	x					
155		C ₉ H ₈ O ₂	148	x			x	x	x	x
156	2-Acetyl-5-methylfuran	C ₇ H ₈ O ₂	124				x			x
157	Buttersäure = Butansäure	C ₄ H ₈ O ₂	88	x		x	x	x	x	x
158	Ethylenglykol = 1,2-Ethandiol	C ₂ H ₆ O ₂	62	x		x				
159	γ-Butyrolacton = Dihydro-2(3H)-furanon	C ₄ H ₆ O ₂	86	x	x	x	x	x	x	x
160	Propensäure = Acrylsäure	C ₃ H ₄ O ₂	72	x		x		x		
161	Sesquiterpen	C ₁₅ H ₂₄	204				x			
162		C ₉ H ₈ O ₂	148				x		x	x
163	Unbekannte Verbindung		138	x					x	x
164	2-Decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	154			x				
165	3,4-Dimethyl-3-penten-2-on (oder 3-Methylcyclohexanon)	C ₇ H ₁₂ O	112	x		x	x	x	x	
166	2-Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	98	x	x	x	x	x	x	x
167	Sesquiterpen	C ₁₅ H ₂₄	204				x			
168	p-Allylanisol = 1-Methoxy-4-(2-propenyl)-benzol	C ₁₀ H ₁₂ O	148		x					
169	2-(2-Furanylmethyl)-5-methylfuran	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	x		x	x		x	x
170	4-Hydroxybenzaldehyd	C ₇ H ₆ O ₂	122	x	x	x	x	x	x	x
171	3-Methyl-3-penten-2-on oder 5-Methyl-2(5H)-furanon	C ₆ H ₁₀ O oder C ₅ H ₆ O ₂	98					x		
172	4-Ethyl-cyclohexanon?	C ₈ H ₁₄ O?	126?	x		x			x	
173	Sesquiterpen	C ₁₅ H ₂₄	204				x			
174		C ₄ H ₄ O ₂ oder C ₅ H ₈ O	84	x		x				
175	α-Terpinol = α, α, 4-Trimethyl-3-cyclohexen-1-methanol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	x	x		x			
176	Borneol oder Isoborneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	x	x					
177	4-(5-Methyl-2-furanyl)-2-butanon	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	x						x
178	Sesquiterpen	C ₁₅ H ₂₄	204				x			

Nr.	Bezeichnung der Verbindung	Summenformel	Molekülmasse	Vorkommen in den jeweiligen Holzarten						
				FI	KI Ke.	KI Sp.	LA Ke.	BU	AH	EI Ke.
179	γ-Cadinen (Sesquiterpen)	C ₁₅ H ₂₄	204				x			
180	2-Pinen-4-on = Verbenon	C ₁₀ H ₁₄ O	150			x				
181	Sesquiterpen	C ₁₅ H ₂₄	204				x			
182	2-Methyl-1-penten-1-on oder 3-Methyl-2(5H)-furanon	C ₆ H ₁₀ O oder C ₅ H ₆ O ₂	98	x		x	x	x	x	x
183	4,5-Dimethyl-4-hexen-3-on oder 4-Methyl-4-hepten-3-on	C ₈ H ₁₄ O	126	x	x				x	
184	Pentansäure	C ₅ H ₁₀ O ₂	102			x				
185	Peakabfolge: 39, 55, 68, 82, 96, 124		124	x					x	x
186	Peakabfolge: 39, 43, 54, 68, 82, 110		110	x		x		x	x	x
187	(5H)-Furan-2-on	C ₄ H ₄ O ₂	84	x		x		x	x	x
188	Sesquiterpen	C ₁₅ H ₂₄	204				x			
189	2,2'-Methylenebis-5-methylfuran	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176							x
190	Sesquiterpen	C ₁₅ H ₂₄	204				x			
191	Dihydromethylfuranon (isomer zu Peak Nr. 199)	C ₅ H ₆ O ₂	98	x				x	x	x
192	2-Pyranon = 2H-Pyran-2-on?	C ₅ H ₄ O ₂	96				x			
193	1-Methyl-3-(1-methylethyl)-cyclohexen?	C ₁₀ H ₁₈ ?	138	x	x	x	x		x	x
194	Sesquiterpen	C ₁₅ H ₂₄	204				x			
195	Aliphatischer Kohlenwasserstoff(rest) (Peakabfolge: 41, 55, 69, 83, 97, 111, 126)		126	x		x		x	x	x
196	1-(2-Butoxyethoxy)ethanol	C ₈ H ₁₈ O ₃	162						x	x
197	4'-Hydroxyacetophenon?	C ₈ H ₈ O ₂ ?	136?							x
198	2,6-Dimethoxytoluen	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	x		x	x	x	x	
199	Dihydromethylfuranon (isomer zu Peak Nr. 191)	C ₅ H ₆ O ₂	98	x		x		x	x	x
200	2-Hydroxy-1-methyl-1-cyclopenten-3-on	C ₆ H ₈ O ₂	112	x	x	x	x	x	x	x
201	Sesquiterpen (Caryopyllen?)	C ₁₅ H ₂₄	204				x			
202	Hexansäure	C ₆ H ₁₂ O ₂	116			x	x			
203	p-Guajacol = 4-Methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂	124	x	x	x	x	x	x	x
204	4-Pentensäure	C ₅ H ₈ O ₂	100	x						
205	m-Methylguajacol = 2-Methoxy-3-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	x		x	x			
206	4-Hydroxy-5,6-(2H)-pyran-2-on	C ₅ H ₆ O ₃	114	x	x	x		x	x	x
207	1-Methyl-2-propenol oder 3-Hexanon	C ₄ H ₈ O oder C ₆ H ₁₂ O	100					x		
208	3-Buten-2-ol?	C ₄ H ₈ O?	72?	x						
209	3-Methyl-4-hydroxyoctansäure-γ-lacton	C ₉ H ₁₆ O ₂	156							x
210	Butylcyclopentan oder 2,6-Dimethylcyclohexanon?	C ₉ H ₁₈ oder C ₈ H ₁₄ O?	126	x		x	x	x	x	
211	4-(2-Furanyl)-3-buten-2-on									x
212	Xylenol = Dimethylphenol (isomer zu Peak Nr. 248)	C ₈ H ₁₀ O	122			x	x			
213		C ₁₄ H ₁₆ O	200	x			x			
214	Heptansäure	C ₇ H ₁₄ O ₃	130			x				
215	p-Methylguajacol = 2-Methoxy-4-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	x	x	x	x	x	x	x
216	Trans-4-hydroxy-3-methyloctansäurelacton oder 3-Methyl-4-hydroxyoctansäure, γ-Lacton oder cis-5-Butyldihydro-4-methyl-2(3H)-furanon	C ₉ H ₁₆ O ₂	156							x
217	1-Dodecanol oder 2-Methyl-1-undecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	186						x	x
218	3-Ethylguajacol = 3-Ethyl-2-methoxyphenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	x	x	x	x		x	
219	Maltol = 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on	C ₆ H ₆ O ₃	126	x	x	x	x	x	x	x
220	2-Hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-on?	C ₈ H ₁₂ O ₂ ?	140		x				x	

Nr.	Bezeichnung der Verbindung	Summenformel	Molekülmasse	Vorkommen in den jeweiligen Holzarten						
				FI	KI Ke.	KI Sp.	LA Ke.	BU	AH	EI Ke.
221	o-Kresol = 2-Methylphenol	C ₇ H ₈ O	108	x	x	x	x	x	x	x
222	Phenol	C ₆ H ₆ O	94	x	x	x	x	x	x	x
223		C ₆ H ₆ O ₃ ?	126	x		x		x		x
224	4-Ethylguajacol = 4-Ethyl-2-methoxyphenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	x	x	x	x	x	x	x
225	Tetradecansäure?	C ₁₄ H ₂₈ O?	228?							x
226	Acetoguacon = 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-ethanon (isomer zu Peak Nr. 288)	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	x						
227	3,5-Dihydroxy-2-methyl-(4H)-pyran-4-on?	C ₆ H ₆ O ₄ ?	142	x	x	x	x	x	x	x
228	Überlagerte Spektren (Ähnlichkeit mit 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon (C ₆ H ₈ O ₃))		116?	x	x	x	x	x	x	x
229	Octansäure	C ₈ H ₁₆ O ₂	144			x				
230	Ethylphenol (isomer zu Peak Nr. 245)	C ₈ H ₁₀ O	122	x		x				
231	p-Kresol = 4-Methylphenol	C ₇ H ₈ O	108	x	x	x	x	x	x	x
232	m-Kresol = 3-Methylphenol	C ₇ H ₈ O	108	x	x	x	x	x	x	x
233	1,3-Dihydroxy-2-propanon	C ₃ H ₆ O ₃	90	x	x					
234		C ₆ H ₈ O?	96		x					
235	Peakabfolge: 29, 44 (BP), 57, 87			x	x	x	x	x	x	x
236	Peakabfolge: 29 (BP), 43, 71, 85, 99, 128	C ₆ H ₆ O ₃ oder C ₈ H ₁₆ O?	128?	x	x	x		x	x	x
237	4-Propylguajacol = 4-Propyl-2-methoxyphenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166	x	x	x	x	x	x	x
238	γ-Lactonderivat?		98?			x		x	x	
239	4-Hydroxy-5-oxohexansäurelaktone?	C ₆ H ₈ O ₂ ?	128?		x	x		x		x
240	Dihydromethylfuranon?	C ₅ H ₆ O ₂ ?	98?	x	x	x		x	x	
241	Pelargonsäure (=Nonansäure)	C ₉ H ₁₈ O ₂	158			x				
242	Eugenol = 4-Allyl-2-methoxyphenol (isomer zu Peak Nr. 252 und 259)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	x	x	x	x	x	x	x
243	Ähnlichkeit mit 1-Dodecanol und 1-Dodecan	C ₁₂ H ₂₆ O oder C ₁₂ H ₂₄ ?	186 oder 168?						x	x
244	Aliphatischer Kohlenwasserstoffrest (Peakabfolge: 29 (BP), 43, 57)			x	x	x		x	x	x
245	Ethylphenol (isomer zu Peak Nr. 230)	C ₈ H ₁₀ O	122	x	x	x	x			x
246	Tetrahydro-2-furanmethanol oder 2-Oxobutansäure?	C ₅ H ₁₀ O ₂ oder C ₄ H ₆ O ₂ ?	102?	x						
247	4-Vinylguajacol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	x	x	x	x	x	x	x
248	Xylenol = Dimethylphenol (isomer zu Peak Nr. 212)	C ₈ H ₁₀ O	122			x				
249		C ₂₀ H ₃₂ ?	272		x					
250	Ähnlichkeit mit 4-Ethylguajacol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	x		x				
251	Aliphatischer Kohlenwasserstoffrest und überlagertes Spektrum (Peakabfolge: 29, 43, 57, 69, 85, 116)			x	x	x		x		
252	cis-Isoeugenol = 2-Methoxy-4-(1-propenyl)phenol (isomer zu Peak Nr. 242 und 259)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	x	x	x	x	x	x	x
253	Syringol = 2,6-Dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154					x	x	x
254	Peakabfolge: 43, 57, 69, 85, 116 (überlappende Spektren)		116?	x						
255	Peakabfolge: 28, 43 (BP), 55, 57, 69, 85, 99, 100, (113, 115 und 128?)							x	x	x
256	4-Oxopentansäure = Lävulinsäure	C ₅ H ₈ O ₃	116	x		x	x	x	x	x
257	4-Propenyl-(cis)-phenol	C ₉ H ₁₀ O	134	x						
258	4-Methylsyringol	C ₉ H ₁₂ O ₃	168					x	x	x

Nr.	Bezeichnung der Verbindung	Summenformel	Molekülmasse	Vorkommen in den jeweiligen Holzarten						
				FI	KI Ke.	KI Sp.	LA Ke.	BU	AH	EI Ke.
259	trans-Isoeugenol = 2-Methoxy-4-(1-propenyl)phenol (isomer zu Peak Nr. 242 und 252)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	x	x	x	x	x	x	x
260	1,1'-1-(2,2-Dimethylbutyl)-1,3-propanediyl bis-cyclohexan?	C ₂₁ H ₄₀ ?	292?							x
261	Ähnlichkeit mit Dodecan									x
262	Peakabfolge: 43 (BP), 57, 71, 85, 99, 115							x	x	x
263	Hexadecansäuredicostylester	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370				x			
264	Unbekannte Verbindung		286				x			
265	4-Vinylphenol	C ₈ H ₈ O	120	x			x			
266	o-Guajacol = 2-Methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂	124	x						
267	1,4:3,6-Dianhydroglucopyranose	C ₆ H ₈ O ₄	144	x	x	x	x			x
268	4-Ethylsyringol = 4-Ethyl-2,6-dimethoxyphenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182					x	x	x
269	Kohlenwasserstoff (unbekannt)		286				x			
270	4-Acetylbuttersäure?	C ₆ H ₁₀ O ₃ ?	112?	x		x		x		x
271	Eugenolmethylether	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178	x						
272	Unbekannte Verbindung		256	x	x	x				
273	Peakabfolge: 43 (BP), 57, 69, 86		86?					x	x	x
274	4-Allylphenol	C ₉ H ₁₀ O	134	x		x				
275	4-Propylsyringol = 4-Propyl-2,6-dimethoxyphenol	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	196					x	x	x
276	γ-Lactonderivat?		98?	x	x	x	x		x	
277	Ähnlichkeit mit Hexadecansäuredicostylester	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370				x			
278	5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd	C ₆ H ₆ O ₃	126	x	x	x	x	x	x	x
279	3-Methoxycatechol = 3-Methoxy-1,2-benzoldiol = 1,2-Dihydroxy-3-methoxybenzol	C ₇ H ₈ O ₃	140					x	x	
280	4-Propenyl-(trans)-phenol	C ₉ H ₁₀ O	134	x						
281	4-Allylsyringol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194					x	x	x
282	Vanillin = 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	C ₈ H ₈ O ₃	152	x	x	x	x	x	x	x
283	4-Vinylsyringol	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180					x	x	x
284	Ethenylbenzaldehyd oder 7-Methylbenzofuran	C ₉ H ₈ O	132	x						
285	2-Hydroxybutandial	C ₄ H ₆ O ₃	102	x	x	x	x	x		
286	Homovanillin	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	x			x	x		
287	4-Propenylsyringol = 4-(1-Propenyl)-2,6-dimethoxyphenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194					x	x	x
288	Acetoguaiacon = 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-ethanon (isomer zu Peak Nr. 226)	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	x	x	x	x	x	x	x
289	Guajacylacetone = 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanon	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180	x	x	x	x	x	x	x
290	Oxidierter Kohlenwasserstoff (Epimanol?)	C ₂₀ H ₃₄ O?	290 oder 272?				x			
291	2-Methyl-1,2-benzoldiol = 2-Hydroxy-2-methylphenol	C ₇ H ₈ O ₂	124	x		x				
292	Propioguaiacon	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180	x	x		x			x
293	Catechol = Benzol-1,2-diol = Brenzcatechin	C ₆ H ₆ O ₂	110	x		x	x		x	x
294	Myristinsäure = Tetradecansäure	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228							x

11. Veröffentlichte und unveröffentlichte Arbeiten

- LINGENS, A. (2001): Brandforschung: Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Klärung des Abbrandgeschehens bei verschiedenen Holzarten. Bericht zum DFG-Forschungsvorhaben WE 769/7-1. 85 S.
- LINGENS, A., WINDEISEN, E., WEGENER, G. (2002a): Chemical investigations of the combustion of spruce and beech wood. In: Proceedings Book: Towards molecular-level understanding of wood, pulp and paper. Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Turku/Åbo, Finland. 26. bis 29. August 2002: 513-516
- LINGENS, A., WINDEISEN, E., WEGENER, G. (2002b): Chemical investigations on the combustion of spruce and beech wood. Poster beim Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Turku/Åbo, Finland. 26. bis 29. August 2002.
- LINGENS, A., WINDEISEN, E., WEGENER, G. (2002c): Investigations on the combustion behaviour of various wood species. Holz Roh. Werkst. 60 (4): 283-284
- WINDEISEN, E., LINGENS, A., FRÖSCHL, T. und WEGENER, G. (2003a): Application of Microwave Thermo-Desorption and GC/MS on Gas Analysis of Thermal Degradation Products of Wood. In: Proceedings Volume I: Oral Presentations. 12th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Madison, Wisconsin, USA. 9. bis 12. Juni 2003: 163-166
- WINDEISEN, E., FRÖSCHL, T., KLASSEN, A., STROBEL, C., LINGENS, A. und WEGENER, G. (2003b): Chemische Untersuchungen zur thermischen Zersetzung beim Abbrand von Holz. Publikation in Vorbereitung.