



Björn König



**Untersuchungen
zur stofflichen Verwendung
von extrahierter Fichtenrinde**

 Cuvillier Verlag Göttingen

Untersuchungen zur stofflichen Verwendung von extrahierter Fichtenrinde

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Björn König

Göttingen, im Juni 2006

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008
Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2006

978-3-86727-615-3

D7

1. Berichtstatter: Prof. Dr.-Ing. E. Roffael
2. Berichtstatter: Prof. Dr. A. Kharazipour

Tage der mündlichen Prüfung: 14.06.2007

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-615-3

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrbereich Holzchemie und Holztechnologie des Instituts für Holzbiologie und Holztechnologie der Georg-August-Universität Göttingen unter der Betreuung von Prof. Dr.-Ing. E. Roffael angefertigt. Die Untersuchungen wurden durch Mittel der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördert, wofür ich mich ausdrücklich bedanken möchte. Teile der Arbeit wurden durch die Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe finanziert.

Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Roffael gilt mein besonderer Dank, für die Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung und die umfassende Hilfsbereitschaft.

Den Mitarbeitern des Instituts für Holzbiologie und Holztechnologie danke ich für die Unterstützung und die stete Diskussionsbereitschaft.

Für die Bereitstellung von Untersuchungsmaterial bedanke ich mich bei der Firma Kühne in Adelebsen (seit Februar 2006 Klausner Holz Niedersachsen) und der Firma Lud. Kuntz in Morbach.

Mein Dank gilt darüber hinaus der Lehr- und Versuchsanstalt für Gartenbau in Hannover (LVG-Ahlem) für die Hilfsbereitschaft und die aufschlussreichen Diskussionen.

Björn König

Teile der Arbeit wurden mit Genehmigung des Dekanats der Fakultät für Forstwissenschaften und Waldökologie der Gerorg-August-Universität Göttingen bereits veröffentlicht.

KÖNIG, B., ROFFAEL, E. (2002):

Zur Reaktivität von Tanninen in Abhängigkeit vom Kambialalter.

Holz als Roh- und Werkstoff 60: 258

KÖNIG, B., ROFFAEL, E. (2003):

Zur Extraktion von Fichtenrinde mit Harnstoff und Harnstoff-Formaldehyd-Polymeren. Holz als Roh- und Werkstoff 61: 206-212

KÖNIG, B., ROFFAEL, E. (2004):

Extrahierte Fichtenrinde - Im Pflanzen- und Gartenbau gut verwendbar.

Das Taspo Magazin 2: 41-43

KÖNIG, B., ROFFAEL, E., DIX, B. UND SCHNEIDER, T. (2006):

Emissionen von Spanplatten mit hohem Rindenanteil.

Holz-Zentralblatt 132(6): 160-161

Inhaltsverzeichnis	
1 Allgemeiner Teil	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Problemstellung	3
1.3 Zielsetzung	4
2 Kenntnisstand	6
2.1 Eigenschaften von Rinde	6
2.2 Verwertung von Rinde	12
2.3 Extrahierte Rinde im Gartenbau	36
2.4 Extrakte der Rinde	44
3 Ergebnisse	56
3.1 Eigenschaften von extrahierter Rinde	56
3.1.1 Extrakteigenschaften	56
3.1.2 Physikalische Eigenschaften von extrahierter Fichtenrinde	57
3.1.3 Chemische und biologische Eigenschaften von extrahierter Fichtenrinde	60
3.1.4 Zusammenfassung der Eigenschaften von extrahierter Fichtenrinde	68
3.2 Untersuchungen zur Verwendung von Rindenextrakten	69
3.2.1 Chemische Eigenschaften der Extrakte	71
3.2.2 Verleimungsrelevante Eigenschaften von Fichtenrindenextrakten	72
3.2.3 Verwendung von Fichtenrindenextrakten als Bindemittelbestandteil für die Herstellung von Spanplatten	75
3.2.4 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Verwendung von Fichtenrindenextrakten	82
3.3 Verhalten von extrahierter Rinde bei der Herstellung von Spanplatten	83
3.3.1 Physikalisch-technologische Eigenschaften von Spanplatten mit erhöhtem Rindenanteil	85
3.3.2 Emissionen aus Spanplatten mit erhöhtem Rindenanteil	91
3.3.3 Zusammenfassung des Verhaltens von extrahierter Rinde bei der Herstellung von Spanplatten	95

3.4 Untersuchungen zur Extraktion von Fichtenrinde mit stickstoffhaltigen Additiven	96
3.4.1 Extraktionen von Rinde mit Harnstoff und Harnstoffformaldehyd-Polymeren	97
3.4.2 Extraktion von Fichtenrinde mit Ammoniak	106
3.4.3 Einfluss der Extraktion mit wässriger Lösung von Harnstoff und Harnstoffformaldehyd-Polymeren auf die Stickstoffdynamik von Rinde	112
3.4.4 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Extraktion von Fichtenrinde mit stickstoffhaltigen Additiven	118
3.5 Untersuchungen zur Kompostierung von extrahierter Rinde	119
3.5.1 Lagerungsversuch	121
3.5.2 Physikalische Eigenschaften von extrahierter und gelagerter Rinde	124
3.5.3 Chemische Eigenschaften von extrahierter und gelagerter Rinde	128
3.5.4 Stickstoffdynamik von extrahierter und gelagerter Rinde	138
3.5.5 Keimhemmung von extrahierter und gelagerter Rinde	146
3.5.6 Keimpflanzenversuche mit Chinakohl von extrahierter und gelagerter Rinde	148
3.5.7 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Kompostierung von extrahierter Rinde	153
4 Zusammenfassung	157
5 Schlussfolgerung und Ausblick	162
6 Experimenteller Teil	163
6.1 Material	163
6.1.1 Rinde	163
6.1.2 Faserplatten	163
6.2 Extraktion von Rinde	163
6.2.1 Extraktionen im Labormaßstab	163
6.2.2 Extraktionsanlage im halbtechnischen Maßstab	163
6.2.3 Aufkonzentrieren von Extrakten	164
6.3 Feststoffgehalt von Extrakten	164
6.4 Stiasny-Zahl	164
6.5 Viskosität	165
6.6 Gelierzeit	165

6.7 Bestimmung des pH-Wertes	165
6.8 Bestimmung der Pufferkapazität	166
6.9 Feuchtegehalt von Rinde und Fasern	166
6.10 Extraktstoffgehalt in Ethanol-Cyclohexan	166
6.11 Bestimmung des Ligningehaltes	166
6.12 Bestimmung des Pentosangehaltes	167
6.13 Asche- und Sandgehalt	168
6.14 Gesamtstickstoffgehalt	169
6.15 Gesamtgehalt an Nährstoffen und Schwermetallen	169
6.16 Gehalt an pflanzenverfügbaren Nährstoffen	170
6.17 Mineralischer Stickstoffgehalt	171
6.18 Phosphatgehalt	171
6.19 Kaliumgehalt	172
6.20 Salzgehalt	172
6.21 Brutversuch	172
6.22 Keimindex nach Zucconi	172
6.23 Keimpflanzenversuche mit Chinakohl	173
6.24 Fraktionierung	173
6.25 Volumengewicht	173
6.26 Wasserkapazität	174
6.27 Wasserrückhaltevermögen	174
6.28 Herstellung und Prüfung der Holzwerkstoffe im Labormaßstab	174
6.28.1 Beleimung von Holz- und Rindenspänen	174
6.28.2 Pressen von Spanplatten	174
6.28.3 Die Bestimmung der physikalisch-technologischen Eigenschaften von Spanplatten	175
6.28.4 Formaldehydabgabe	176
6.28.5 Bestimmung der VOC-Abgabe von Spanplatten	177
6.28.6 Abgabe von flüchtigen Säuren	177
7 Literatur	178

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Querschnittes der äußeren Koniferenrinde
- Abbildung 2.2: Brennwert von Holz und Rinde in Abhängigkeit von der Feuchte (GROSS 1988)
- Abbildung 3.1.1: Verteilung der Fraktionen frischer und extrahierter Fichtenrinde (Extraktionsmittel: Wasser, Flottenverhältnis 1 : 4, Extraktionstemperatur: 130 °C, Dauer 1 h)
- Abbildung 3.1.2: Stickstoffimmobilisierung in frischer Rinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.1.3: Stickstoffimmobilisierung in extrahierter Rinde (Extraktionsmittel: Wasser; Extraktionstemperatur: 130 °C; Extraktionsdauer 60 Minuten; Flottenverhältnis: 1 : 4) unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.2.1: Pilotanlage für die Extraktion von Rinde im halbtechnischen Maßstab (Gesamtfassungsvermögen 900 Liter)
- Abbildung 3.2.2: Viskosität (mPs) von Tannin-formaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbtechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.2.3: Gelierzeit (Minuten) von Tannin-formaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbtechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.2.4: Rohdichte (kg/m^3) von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tannin-formaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbtechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.2.5: Biegefestigkeit (N/mm^2) von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tannin-formaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbtechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.2.6: Querzugfestigkeit (N/mm^2) von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tannin-formaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbtechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.2.7: Dickenquellung (%) nach 2 h und 24 h Wasserlagerung von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tannin-formaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbtechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

- Abbildung 3.2.8: Wasseraufnahme (%) nach 2 h und 24 h Wasserlagerung von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tanninformaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbtechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.2.9: Kochquerzugfestigkeit von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tanninformaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbtechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.2.10: Formaldehydabgabe von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tanninformaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbtechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.3.1: Rohdichte (g/cm^3) von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde
- Abbildung 3.3.2: Biegefestigkeit (N/mm^2) von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde
- Abbildung 3.3.3: Querzugfestigkeit (N/mm^2) von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde
- Abbildung 3.3.4: Dickenquellung (%) nach 2 h und 24 h Wasserlagerung von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde
- Abbildung 3.3.5: Wasseraufnahme (%) nach 2 h und 24 h Wasserlagerung von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde
- Abbildung 3.3.6: Ausgleichsfeuchte (%) nach Klimatisierung bei 35 %, 65 % und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde
- Abbildung 3.3.7: Aschegehalt (%) von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde

- Abbildung 3.3.8: Formaldehydabgabe, ermittelt nach der Flaschenmethode (EN 717-3), von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde
- Abbildung 3.3.9: Abgabe von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten aus 100 % Holz und mit 70 % Rindenanteil, differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde
- Abbildung 3.3.10: Abgabe an flüchtigen Säuren berechnet als Formiat- und Acetationen in mg/100 g atro Platte von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit vom Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde
- Abbildung 3.4.1: Ausbeute an Extraktstoffen [% bezogen auf atro Rinde] aus Fichtenrinde, extrahiert mit Wasser, 1%iger Harnstofflösung und 2%iger Harnstofflösung in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C und 130 °C)
- Abbildung 3.4.2: pH-Wert in Extrakten aus Fichtenrinde, extrahiert mit Wasser, 1%iger Harnstofflösung und 2%iger Harnstofflösung in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C und 130 °C)
- Abbildung 3.4.3: Reaktivität gegenüber Formaldehyd nach Stiasny von Extrakten aus Fichtenrinde, extrahiert mit Wasser, 1%iger Harnstofflösung und 2%iger Harnstofflösung in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C und 130 °C)
- Abbildung 3.4.4: Stickstoffgehalt [% bezogen auf atro Rinde] von Fichtenrinde vor und nach dem Aufschluss mit 1 %, 2 % und 3 % Harnstoff [bezogen auf atro Rinde] bei 130 °C für 3 h, differenziert nach mit Wasser ausgewaschener und nicht ausgewaschener Rinde
- Abbildung 3.4.5: Gesamtstickstoffgehalt nach Kjeldahl in Fichtenrinde, extrahiert mit Wasser unter der Zugabe von 3 % sowie 6 % Harnstoff bezogen auf atro Rinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (130 °C und 150 °C) und differenziert nach ausgewaschener und nicht ausgewaschener Rinde
- Abbildung 3.4.6: Stickstoffgehalt [% bezogen auf atro Rinde] von Fichtenrinde vor und nach dem Aufschluss mit 2 %, 4 % und 6 % Dimethylolharnstoff [bezogen auf atro Rinde] bei 130 °C für 3 h, differenziert nach mit Wasser ausgewaschener und nicht ausgewaschener Rinde
- Abbildung 3.4.7: Gesamtstickstoffgehalt nach Kjeldahl von Fichtenrinde und gebrauchten Fasern nach gemeinsamer Extraktion in Wasser bei 130 °C in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (Rinde : gebrauchte Faserplatten)

- Abbildung 3.4.8: Gesamtstickstoffgehalt nach Kjeldahl von Fichtenrinde nach gemeinsamer Extraktion mit gebrauchten Faserplatten in verschiedenen Mischungsverhältnissen in Wasser bei 130 °C differenziert nach auswaschbarem und fixiertem Stickstoff
- Abbildung 3.4.9: Ausbeute an Extraktstoffen aus Fichtenrinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C, 130 °C und 150 °C), differenziert nach der Menge an zugegebenem Ammoniak (0 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % bezogen auf atro Rinde)
- Abbildung 3.4.10: Reaktivität gegenüber Formaldehyd nach der Stiasny-Methode von Extrakten aus Fichtenrinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C, 130 °C und 150 °C), differenziert nach der Menge an zugegebenem Ammoniak (0 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % bezogen auf atro Rinde) in der wässrigen Extraktionslösung
- Abbildung 3.4.11: pH-Wert von Extrakten aus Fichtenrinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C, 130 °C und 150 °C), differenziert nach der Menge an zugegebenem Ammoniak (0 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % bezogen auf atro Rinde) in der wässrigen Extraktionslösung
- Abbildung 3.4.12: Pufferkapazität gegen Salzsäure von Extrakten aus Fichtenrinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C, 130 °C und 150 °C), differenziert nach der Menge an zugegebenem Ammoniak (0 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % bezogen auf atro Rinde) in der wässrigen Extraktionslösung
- Abbildung 3.4.13: Gesamtstickstoffgehalt nach Kjeldahl in Fichtenrinde, extrahiert mit Wasser unter der Zugabe von 1 %, 2 %, 3 % und 4% Ammoniak bezogen auf atro Rinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C, 130 °C und 150 °C) und differenziert nach ausgewaschener und nicht ausgewaschener Rinde
- Abbildung 3.4.14: Stickstoffimmobilisierung in frischer Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.4.15: Stickstoffimmobilisierung in mit Wasser extrahierter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.4.16: Stickstoffimmobilisierung in mit Harnstoff extrahierter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.4.17: Stickstoffimmobilisierung in zerkleinerten gebrauchten Faserplatten unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.4.18: Stickstoffimmobilisierung in mit Wasser extrahierten, zerkleinerten Faserplatten unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen

-
- Abbildung 3.4.19: Stickstoffimmobilisierung in einem mit Wasser extrahierten Fichtenrinde-Faserplatten-Gemisch (Mischungsverhältnis 75 : 25) unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.5.1: Isolierte Kompostierbox für die Lagerung von Rinde im halbtechnischen Maßstab
- Abbildung 3.5.2: Temperaturentwicklung während der Lagerung extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.5.3: Volumengewicht (trocken) [g/l] von frischer und im halbtechnischen Maßstabextrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.5.4: Wasserkapazität [% Wassergehalt bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.5.5: Wasserrückhaltevermögen [% Wassergehalt bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.5.6: pH-Wert frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.5.7: Pufferkapazität frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.5.8: Gehalt an mit Ethanol-Cyclohexan extrahierbaren Inhaltsstoffen [% bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.5.9: Ligninrückstand [% bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.5.10: Gehalt an Pentosanen [% bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

- Abbildung 3.5.11: Asche- und Silikatgehalt [% bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.5.12: Gesamtstickstoff nach Kjeldahl [% bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zugabe)
- Abbildung 3.5.13: Gehalt an pflanzenverfügbarem mineralischem Stickstoff [mg N/l] in unbehandelter und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid)
- Abbildung 3.5.14: Stickstoffimmobilisierung in zerkleinerten Faserplatten unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.5.15: Stickstoffimmobilisierung in frischer Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.5.16: Stickstoffimmobilisierung in mit Wasser extrahierter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.5.17: Stickstoffimmobilisierung in mit Wasser extrahierter und gelagerter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.5.18: Stickstoffimmobilisierung in mit Harnstoff extrahierter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.5.19: Stickstoffimmobilisierung in mit Harnstoff extrahierter und gelagerter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.5.20: Stickstoffimmobilisierung in mit Natriumhydroxid extrahierter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.5.21: Stickstoffimmobilisierung in mit Natriumhydroxid extrahierter und gelagerter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.5.22: Stickstoffimmobilisierung in mit MDF-Zusatz extrahierter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.5.23: Stickstoffimmobilisierung in mit MDF-Zusatz extrahierter und gelagerter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen
- Abbildung 3.5.24: Keimindex (GI) nach Zucconi (ZECH ET AL. 1993) frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

- Abbildung 3.5.25: Keimrate (%) im Keimpflanzentest mit Chinakohl von frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.5.26: Gebildete frische Pflanzenmasse (FM) im Keimpflanzentest mit Chinakohl von frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)
- Abbildung 3.5.27: Keimpflanzentest mit Chinakohl mit Referenzmaterial (Standart Torfkultursubstrat) und frischer Fichtenrinde
- Abbildung 3.5.28: Keimpflanzentest mit Chinakohl mit im halbtechnischen Maßstab mit Wasser extrahierter Fichtenrinde vor und nach einer Lagerung
- Abbildung 3.5.29: Keimpflanzentest mit Chinakohl mit im halbtechnischen Maßstab mit Harnstoff extrahierter Fichtenrinde vor und nach einer Lagerung
- Abbildung 3.5.30: Keimpflanzentest mit Chinakohl mit im halbtechnischen Maßstab mit Natriumhydroxid extrahierter Fichtenrinde vor und nach einer Lagerung
- Abbildung 3.5.31: Keimpflanzentest mit Chinakohl mit im halbtechnischen Maßstab mit Wasser extrahiertes Gemisch aus 30 Gew.-% gebrauchten Faserplatten und 70 Gew.-% Fichtenrinde vor und nach einer Lagerung

1 Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

Seit dem Umweltgipfel 1992 in Rio de Janeiro ist der Begriff der „Nachhaltigkeit“ als ein allgemeingültiges erstrebenswertes Handlungsprinzip erkannt worden. Es steht als Sinnbild für verantwortungsbewusstes, umweltverträgliches und vorausschauendes Handeln. Entwickelt wurde das Prinzip in der Forstwirtschaft als Bewirtschaftungskonzept, wonach nur so viel Holz geschlagen werden darf, wie nachwächst. 1713 wurde das Konzept erstmals vom sächsischen Oberberghauptmann Hans Carl von Carlowitz niedergeschrieben. Der Durchbruch kam zu Beginn des 19. Jahrhunderts durch Georg Ludwig Hartig und Heinrich Cotta (GEORG-LUDWIG-HARTIG-STIFTUNG 2005). So stellt die Forstwirtschaft nicht nur den Ursprung des Begriffs dar, sondern bietet heute auch eine wichtige Grundlage für umwelt- und entwicklungspolitische Nachhaltigkeit. Denn Holz ist weltweit der bedeutendste nachwachsende Rohstoff. Verglichen mit den weltweit etwa 3,54 Mrd. m³ eingeschlagenen Rundholzes erscheinen die ca. 54 Mio. m³ geernteten Holzes in Deutschland sehr gering (FAO 2006). Dennoch steht Deutschland mit seinem Holzvorrat an der Spitze in Europa (ANONYMUS 2004) und beinhaltet ein großes Potenzial für die Holzverarbeitende Industrie. Vornan steht die Sägeindustrie, die im Jahr 2006 nach Angaben der FAO 24,4 Mio. m³ Schnittholz (Laub- und Nadelholz) erzeugte. Zweitgrößter Holzverbraucher ist die Holzwerkstoffindustrie, die im selben Jahr 17,4 Mio. m³ plattenförmiger Werkstoffe hergestellt hat (FAO 2006). Die wichtigsten Produkte waren mit 10,8 Mio. m³ die Spanplatten und mit 4,2 Mio. m³ die Faserplatten (FAO 2006).

Die Technologie der Holzwerkstoffe mit dem Grundprinzip der Verwendung von kleinen Holzteilchen, die mit einem Bindemittel zu flächigen Werkstoffen verpresst werden, hat die Anwendungsbereiche des Rohstoffes Holz erheblich erweitert. Der industrielle Durchbruch gelang der Spanplattentechnologie zwischen 1940 und 1950 nach der Entwicklung der ersten synthetischen Bindemittel zu Beginn des 20. Jahrhunderts. Seitdem hat die Holzwerkstoffindustrie eine rasante Aufwärtsentwicklung erfahren. Die Ausweitung der Produktionskapazitäten geht heute zwar deutlich langsamer vonstatten, dennoch ist mit gewissen Schwankungen ein stetiger Zuwachs der Produktionsmengen zu beobachten.

Nach wie vor werden überwiegend synthetische Bindemittel bei der Herstellung von Span- und Faserplatten verwendet. Die Herstellung der Bindemittel erfolgt in der

petrolchemischen Industrie aus Erdöl und Erdgas. Die immer wieder steigenden Rohölpreise lassen die Holzwerkstoffindustrie ihre Abhängigkeit vom Weltmarkt der chemischen Rohstoffe und von deren Preisen spüren. Die Rohölpreise haben in der Vergangenheit bereits zeitweise zu einer Verdoppelung der Kosten für die Bereitstellung von Bindemitteln wie UF-Harze, PF-Harze und MUF-Harze geführt. Da die Preiserhöhungen der Bindemittel nur teilweise auf den Verbraucher übertragen werden können, steigt das Interesse an alternativen Bindemitteln.

Hierfür bieten sich u. a. natürliche polyphenolische Stoffe an, so genannte Tannine, die aus tropischen und subtropischen Holz- und Rindenarten (Quebracho- und Mimosatannin) aus dem Ausland bezogen werden können. Diese Tannine werden in Deutschland in geringem Umfang sowohl bei der Herstellung von Span- als auch von Faserplatten als Bindemittel bereits eingesetzt. Die Hauptverwendung der Tannine liegt bei der Lederherstellung als natürliches Gerbmittel. Die Tannine aus Südamerika werden auf dem Weltmarkt in Dollar gehandelt. Saisonale und branchenabhängige Schwankungen in der Lederindustrie schlagen sich ebenfalls auf den Preis nieder, so dass auch hier die Verfügbarkeit und die Preise mit Unsicherheiten behaftet sind.

Als Alternative für die Gewinnung von polyphenolhaltigen Extraktstoffen bieten sich hierzulande die Rinden einheimischer Nadelholzarten an. Die Fichtenrinde ist dabei ein geeigneter Rohstoff, der in großen Mengen anfällt. Sie enthält einen Extraktstoffgehalt von etwa 20 % und weist einen bei etwa 12 % liegenden Gehalt an mit Formaldehyd reaktiven Polyphenolen auf. Die polyphenolischen Bestandteile der Extraktstoffe der Fichtenrinde gehören wie auch diejenigen aus dem Quebrachoholz oder der Mimosarinde zur Kategorie der kondensierten Gerbstoffe und eignen sich deshalb ebenfalls als Rohstoff für die Herstellung von Kondensationsharzen, die als Bindemittel für die Herstellung von Holzwerkstoffen verwendet werden können. Mit der Extraktion von Fichtenrinde erschließen sich auch in Europa einheimische, nachwachsende Rohstoffvorräte für die Herstellung von Bindemittelbestandteilen. Auch wenn Tannin-gebundene Holzwerkstoffe nicht gänzlich ohne chemische Zusatzstoffe auskommen, sind sie mit ihrem Holz und Tannin aus photosynthetischem Ursprung beispielhaft für eine nachhaltige Entwicklung (NATTEC 2005).

1.2 Problemstellung

Tannine als polyphenolische Verbindungen aus Rinden und Hölzern werden durch Extraktion mit wässrigen Lösungen gewonnen. Neben den heute wirtschaftlich relevanten Rohstoffen, dem Holz des Quebrachobaumes und der Rinde des Mimosabaumes, wurden bis zum Zweiten Weltkrieg auch Fichtenrinden für Gerbungszwecke extrahiert. Als wichtigste Wirtschaftsbaumart in Deutschland war sie in großen Mengen vorhanden und verfügte über die entsprechenden Inhaltsstoffe. Die Extrakte wurden als Gerbmittel in der Lederindustrie eingesetzt. Nach 1945 ging jedoch die Bedeutung der natürlichen Gerbmittel mit Einführung der Chromatgerbung zurück (SCHMIDT 2001). In Deutschland werden heute die Inhaltsstoffe der Fichtenrinde in sehr begrenztem Umfang für hochwertige Lederprodukte, die nach dem Altgrubengerbverfahren hergestellt werden, eingesetzt. Weltweit finden derzeit etwa 300.000 t/Jahr Tannin (Feststoff) Anwendung (ROFFAEL UND SCHÄFER 1998).

Die Möglichkeit, polyphenolische Inhaltsstoffe aus Pflanzen als natürliches Bindemittel einzusetzen, wurde erstmals 1918 in einem US-Patent von MCCOY erwähnt. Nach systematischen Untersuchungen von DALTON (1950, 1953) erfolgte jedoch erst Anfang der sechziger Jahre die erste industrielle Herstellung von Tannin-gebundenen Spanplatten in Australien (STASHEVSKI UND DEPPE 1973). Tannine tropischer oder subtropischer Herkunft werden heute auch in Deutschland von zwei Holzwerkstoffherstellern für spezielle Produkte eingesetzt.

Zu dem Einsatz von Tanninen als Bindemittel für Holzwerkstoffe wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt und publiziert. Der Wissensstand, insbesondere die praktischen Erfahrungen, konzentrierten sich bisher auf Tannine tropischer und subtropischer Herkunft. Die Verwendung der einheimischen Fichtenrinde als Ausgangsstoff für die Herstellung von Bindemittel für die Holzwerkstoffindustrie ist vergleichsweise neu. Untersuchungen am Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) und dem Institut für Holzbiologie und Holztechnologie (ROFFAEL, DIX UND SCHNEIDER 2001 UND 2002; OKUM 1999) haben im Labormaßstab gezeigt, dass aus der Rinde der Fichte Extrakte gewonnen werden können, die Quebrachotannin bei der Herstellung von Span- und Faserplatten teilweise ersetzen können. Ein sich anschließendes Forschungsvorhaben verfolgte das Ziel, den Einsatz von Fichtenrindenextrakten als Bindemittelbestandteil bei der Produktion von Spanplatten industriell zu erproben.

Neben den Extrakten führt der Extraktionsvorgang auch zum Anfall von extrahierter Rinde. Eine industrielle Herstellung von Rindenextrakten wirft zwangsläufig die Frage

nach der Verwertung des Rindenrückstandes auf. Das Auswaschen von löslichen Bestandteilen und die thermohydrolytische Behandlung während des Extraktionsvorganges lassen Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung und den Eigenschaften der Rinde erwarten. Die Auswirkungen der angewendeten Extraktionsverfahren auf die Rinde und deren Verwertung wurden bisher nicht untersucht.

1.3 Zielsetzung

Die in der Industrie anfallende Fichtenrinde wird überwiegend für gärtnerische Zwecke eingesetzt. Frische Rinde hat jedoch die Eigenschaft, pflanzenverfügbaren Stickstoff zu immobilisieren. Des Weiteren verfügt sie über große Mengen an Gerbstoffen. Sowohl die Stickstoffbindung als auch die Gerbstoffe können das Wachstum von Pflanzen beeinflussen bzw. Pflanzenschäden verursachen (GRANTZAU 1990). Diese Nachteile müssen durch eine kontrollierte Fermentierung, auch als Kompostierung bezeichnet, beseitigt werden. Kompostierte Rinde kann als Rohstoff für Pflanzensubstrate oder als Humus zur Bodenverbesserung eingesetzt werden.

Die Fermentierung ist ein empfindlicher biochemischer Prozess, der durch zahlreiche Faktoren beeinträchtigt wird. Hierzu zählen neben den Rottebedingungen, wie beispielsweise Temperatur, Sauerstoffversorgung und Wassergehalt, auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Rottegutes selbst. Es ist anzunehmen, dass Rinde, die für die Gewinnung von Tanninen extrahiert wurde, sich in einigen Eigenschaften von frischer Rinde unterscheidet. Bezüglich der Veränderung der Rinde durch die Extraktion liegen keine Ergebnisse von systematischen Untersuchungen vor. Das Schrifttum befasst sich überwiegend mit den Eigenschaften der Extrakte. Hierbei sind die Erfahrungen so weit fortgeschritten, dass der Einsatz von Fichtenrindenextrakten als Substitut für Mimosatannin industriell erprobt wurde. Eine industrielle Extraktion von Rinde wirft zwangsläufig die Frage nach der Verwertung des Rindenrückstandes auf.

Die vorliegende Arbeit soll die Eignung der extrahierten Rinde für eine stoffliche Verwertung, insbesondere für gärtnerische Anwendungen, untersuchen. Die Veränderungen einiger chemischer und physikalischer Eigenschaften von Fichtenrinde durch eine Extraktion sollen dargestellt werden. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei dem Stickstoffhaushalt der Rinde, der eine zentrale Eigenschaft für die Eignung der extrahierten Rinde als hochwertiger Rohstoff für den Garten- und Pflanzenbau darstellt. Über die Ermittlung der grundsätzlichen Veränderung der Rinde durch den Extraktionsprozess hinaus sollen verschiedene Zusätze zur Extraktion in ihrer Wirkung auf die Extrakte und die Rinde untersucht werden. Die extrahierten Rinden sollen einem Rotteversuch unterzogen werden, um ihre Eignung als Rohstoff für den Garten- und Pflanzenbau zu beurteilen.

Die Untersuchungsergebnisse werden dazu beitragen, die Rinde einer rückstandsfreien, wertsteigernden, stofflichen Nutzung zuzuführen.

2 Kenntnisstand

2.1 Eigenschaften von Rinde

Das Angebot an Rinde hängt im Wesentlichen von der Menge an verarbeitetem Rundholz ab, wobei die Sägeindustrie die dominierende Branche auf dem Rindenmarkt ist (GAEBELER 1996). In der Bundesrepublik Deutschland wurden in der Vergangenheit jährlich zwischen 40 und 50 Mio. Fm Holz eingeschlagen. Die bei mobiler Entrindung im Wald anfallenden Mengen sowie die weniger verwertbaren Laubholzrinden stehen nur bedingt einer weiteren Verwendung zur Verfügung. Der verfügbare Teil an Fichtenrinde, der zentral in der Holzindustrie bei stationären Entrindungsanlagen anfällt, beträgt etwa 3 Mio. Fm. Der Anteil, den die Rinde am Gesamtvolumen von Rundholz ausmacht, wird durch mehrere Faktoren bestimmt. Der Rindenanteil ist umso größer, je höher das Baumalter, je schlechter der Standort, je höher über dem Meeresspiegel und je nördlicher die Lage ist (SCHNEIDER UND BAUMS 1970). Die Rindendicke kann dadurch mitunter sehr starken Schwankungen unterliegen. Als Mittelwerte kann man folgende artspezifische Volumenanteile für die Rinde annehmen:

Tabelle 2.1: mittlerer Volumenanteil der Rinde der wichtigsten Baumarten (SCHNEIDER UND BAUMS 1970)

Baumart	Rindenanteil
Kiefer	12 %
Fichte/Tanne	10 %
Lärche	20 %
Buche	7 %
Eiche	12 %

Als Durchschnitt aller Baumarten wird ein mittlerer Rindenanteil von 10 % angenommen (GROSS 1988). Unterschiede finden sich jedoch nicht nur zwischen verschiedenen Einzelbäumen, sondern auch innerhalb eines Baumes. So kann die Rinde im Astbereich einen Anteil von mehr als 30 % erreichen (SACHSSE UND HARTMUTH 1989). Erscheint dies für den industriellen Anfall von Rinde wenig bedeutsam, so ist jedoch der zunehmende Rindenanteil mit sinkendem Durchmesser bzw. steigender Stammhöhe durchaus von Interesse (BONNEMANN 1978, GROSS 1988). Die Holzverarbeitenden Betriebe sind abhängig von dem herzustellenden

Produkt und der verwendeten Technik meist auf bestimmte Durchmesserklassen spezialisiert. Des Weiteren geht eine Veränderung im Rindenanteil auch mit Verschiebungen in der chemischen Zusammensetzung sowie ihrem anatomischen Aufbau einher. Der Saft ändert beispielsweise seine Zusammensetzung mit der Baumhöhe und dem Alter (ROFFAEL, MIERTZSCH UND SCHWARZ 1992a,b). Darüber hinaus ist bekannt, dass der Borkenanteil mit zunehmendem Stammdurchmesser steigt, was sich auf die Verwendung der Rinde erheblich auswirken kann.

Die Rinde des Baumes besteht aus der äußeren Borke (Periderm) und dem bis zum Xylem reichenden Bast (Phloem). Die Borke erfüllt hauptsächlich eine Schutzfunktion, der Bast dient mit dem Phloemgewebe vornehmlich als Leit- und Speichergewebe für den Stofftransport. Damit dient die Rinde grundsätzlich anderen Funktionen als das Holzgewebe. Das Xylem muss die Festigkeit aufbringen, die das Höhenwachstum und den Wassertransport der Bäume gegen die Schwerkraft ermöglicht.

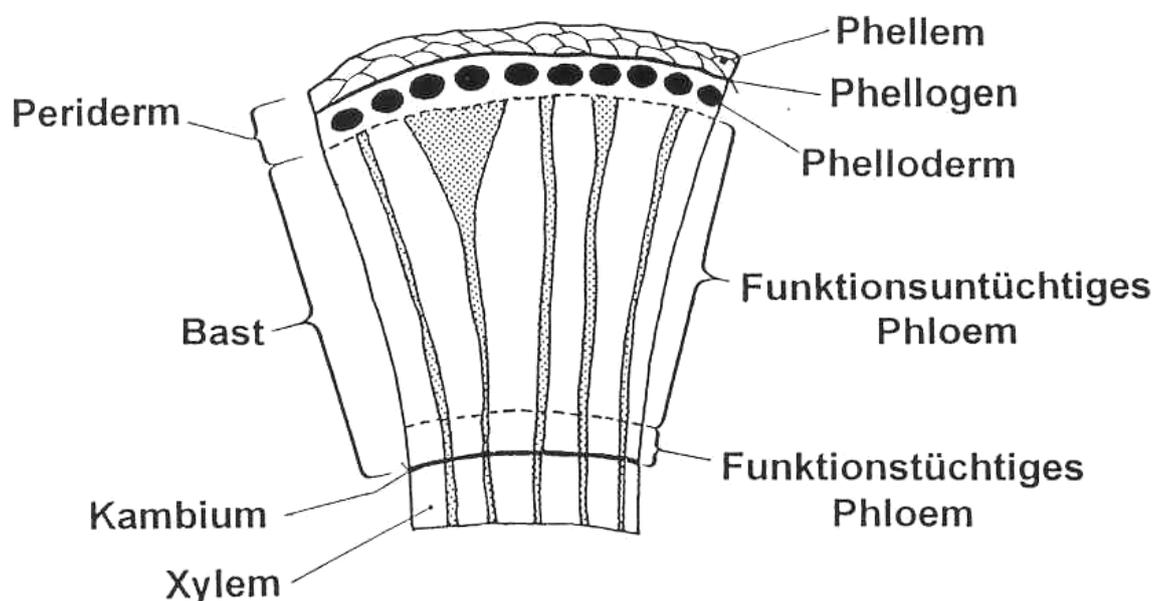


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Querschnittes der äußeren Koniferenrinde (OKUM 1999)

Die unterschiedlichen Aufgaben der verschiedenen Gewebe haben zur Folge, dass sich die Rinde sowohl anatomisch-physikalisch als auch chemisch in bedeutendem Maße von Holz unterscheidet. Ebenso wie das Holz ist die Rinde chemisch aus den

Komponenten Cellulose, Hemicellulose, Lignin und akzessorischen Bestandteilen aufgebaut (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Durchschnittliche Elementarzusammensetzung von Holz und Rinde der Fichte bezogen auf trockene Masse (vgl. MARUTZKY 2000)

Element	Rinde [%]	Holz [%]
C	52,6	50,3
H	6,0	6,2
O	40,9	43,1
N	0,5	0,2
Asche	2,6	0,4

In der Elementarzusammensetzung bestehen zwischen Holz und Rinde nur geringe Unterschiede. Der Anteil an mineralischen Bestandteilen ist in der Rinde wesentlich höher als im Holz. Dies kann von großer Bedeutung sein, da es sich hierbei auch um Schwermetalle handelt, die zunehmend ins Visier der Gesetzgebung kommen. Darüber hinaus können sich die mineralischen Bestandteile bei der Verarbeitung negativ auf die Standzeit der Werkzeugmaschinen auswirken. Des Weiteren ist der Stickstoffgehalt in der Rinde höher (MARUTZKY UND ROFFAEL 1977).

Beim chemischen Aufbau weisen Fichtenholz und Fichtenrinde jedoch deutliche Unterschiede auf. Der Cellulosegehalt der Rinde ist durchschnittlich nur halb so hoch wie im Holz (DIETRICHS ET AL. 1978). Darüber hinaus ist der Durchschnittspolymerisationsgrad (DIETRICHS 1975) niedriger und die Kristallinität (PARAMESWARAN ET AL. 1975) der Rindencellulose wesentlich geringer als im Holz. Die Menge an Hemicellulosen ist in der Rinde ebenfalls geringer als im Holz. Sind die absoluten Mengen an Cellulose und Hemicellulose in der Rinde geringer, so ist doch der Anteil an extrahierbaren Polysacchariden weitaus höher als im Holz (DIETRICHS 1975).

Tabelle 2.3: Chemischer Aufbau von Fichtenrinde und Fichtenholz im Vergleich (PRASETYA 1992)

	Rinde	Holz
	[%]	[%]
Cellulose	15 – 25	40 – 45
Hemicellulose	15 – 20	20 – 25
Lignin	10 – 20	25 – 30
Extraktstoffe	20 – 30	3 – 4

Der Ligningehalt der Rinde ist deutlich niedriger als im Holz und es bestehen gewisse Unterschiede in der Struktur bzw. der Zusammensetzung der Lignine (PARAMESWARAN ET AL. 1975). Die Rinde weist darüber hinaus einen hohen Anteil an Extraktstoffen auf, die in der Fichtenrinde etwa 20 % ausmachen (JUNG 1988). Gegenüber dem Fichtenholz liegt damit der Extraktstoffgehalt der Fichtenrinde um etwa das zehnfache höher. Der Bast enthält dabei mehr lösliche Bestandteile als die Borke (ROFFAEL 1987). Der Gehalt an Extraktstoffen und deren Zusammensetzung unterliegen starken Schwankungen im Jahresverlauf. Mit fortschreitender Vegetationsphase steigt der Extraktstoffgehalt. LORBEER und ZELMAN (1988) stellten zu verschiedenen Zeitpunkten des Vegetationszyklus extreme Unterschiede im Gehalt verschiedener nichtflüchtiger, lipophiler Extraktbestandteile in Fichtenrinde fest. Die Schwankungen ließen sich jedoch keinem System zuordnen. Beispielsweise unterliegt der Tanningehalt, der im Bast etwa doppelt so hoch ist wie in der Borke, bezüglich der absoluten Menge keinen wesentlichen Veränderungen. Durch die Schwankungen anderer Extraktstoffe verändert sich lediglich sein relativer Anteil in den Extraktgemischen (BURMESTER UND KIESLICH 1986). Die Veränderungen in den Extraktstoffmengen werden jedoch nur von dem Bast verursacht, da die Borke an den physiologischen Vorgängen nicht direkt beteiligt ist.

Da einige Extraktbestandteile, wie die löslichen Zucker, hygroskopisch sind, verursachen die Schwankungen im Extraktstoffgehalt auch Veränderungen im Feuchtigkeitsgehalt (BURMESTER 1987a). Der Jahreszyklus macht sich auch bei der benötigten Entrindungsenergie bemerkbar (GLÄSER 1960). Bei Rundholz aus dem Sommereinschlag löst sich die Rinde leichter vom Holz als im Winter. Die in der Rinde vorhandenen Säuren unterliegen ebenfalls deutlichen Schwankungen. In der

Vegetationszeit steigt der Gehalt an Formiat- und Acetationen leicht an, wobei der Gehalt an Essigsäure im Bastsaft stets höher ist als der der Ameisensäure (PRASETYA UND ROFFAEL 1990). Generell beinhaltet die Rinde weniger flüchtige Essigsäure als das Holz (BALABAN UND UÇAR 2003).

Rinde, insbesondere die Fichte, weist jedoch einen deutlich niedrigeren pH-Wert auf als das Holz. CHEN und PAULITSCHKE (1974) geben für die Rinde einen pH-Wert zwischen 3,7 und 4,0 an. Bei dem Holz gehen die Werte bis auf 5,2 hoch. Die aciden Eigenschaften unterscheiden sich jedoch zwischen den verschiedenen Sortimenten bzw. Rundholzstärken (CHEN UND PAULITSCHKE 1974). Dies ist wieder auf den unterschiedlichen pH-Wert von Borke und Bast zurückzuführen. Die Borke weist einen deutlich niedrigeren pH-Wert (PRASETYA UND ROFFAEL 1990) und eine höhere alkalische Pufferkapazität auf als der Bast (ROFFAEL 1987). Der Bast liegt mit seinem Wert nahe bei dem pH-Wert des Holzes (VOLZ 1971). Dies hat zur Folge, dass mit zunehmendem Alter der Bäume und damit höherem Borkenanteil der pH-Wert der Rinde sinkt (VOLZ 1971). Der pH-Wert des Bastes unterliegt auch einem Jahreszyklus. Er steigt mit dem Beginn der Vegetationsphase an (PRASETYA UND ROFFAEL 1990). Die Pufferkapazität verhält sich entgegengesetzt, sie ist im Februar etwa am höchsten.

Von dem Holz unterscheidet sich die Rinde in ihrem chemischen Verhalten zusätzlich durch eine deutlich höhere Kationenaustauschkapazität (LIND 1999). Dies macht man sich beim Einsatz von Rinde als Filtermaterial für Schwermetalle zu Nutze und es kann sich auf die Nährstoffpufferung beim Einsatz als Pflanzensubstrat positiv auswirken (MEINKEN 1990).

Die Darrdichte der Rinde liegt zwischen 600 und 700 kg/m³ (KOLTZENBURG 1985, VOLZ 1974). Abhängig von dem Baumalter und den Bast- und Borkenanteilen variiert die Dichte teilweise erheblich, wobei der gedarrte Bast eine höhere Dichte aufweist als die Borke (CASSENS 1974, VOLZ 1974). Die Härte der Rinde, gemessen an der äußeren tangentialen Fläche, ist sehr gering (KOLTZENBURG 1985), was sich in einer starken Verformbarkeit der Rindenpartikel widerspiegelt (VOLZ 1973).

Rinden weisen eine höhere Hygroskopizität auf als Holz (MARTIN 1967; SCHNEIDER 1978a), insbesondere der Bastbereich vieler Rinden weist eine sehr steile Sorptionsisotherme auf (vgl. ROFFAEL UND DIX 1988). Der Unterschied zwischen Bast und Borke kann zum einen mit dem hohen Suberingehalt in der Borke erklärt werden

und zum anderen mit dem Vorhandensein wasserlöslicher Zucker, die insbesondere die hohen Werte bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit verursachen können (STANDKE UND SCHNEIDER 1981). Auch im frischen Zustand weist die Rinde gegenüber dem Holz einen deutlich höheren Wassergehalt auf. Industrierestholzspäne weisen einen Jahresmittelwert von etwa 65 % Feuchte bezogen auf atro Holz auf. Rinde liegt bei ca. 100 % Feuchte bezogen auf atro Rinde und kann Werte über 200 % erreichen (GROSS 1988). Im Jahresverlauf unterliegt der Feuchtegehalt, insbesondere im Bast, starken Schwankungen. Da mit zunehmendem Alter bzw. Stammdurchmesser der in der Regel trockenere Borkenanteil zunimmt (PRASETYA UND ROFFAEL 1990), sinkt die Feuchte mit dem Kambialalter (KOLTZENBURG 1985). Dementsprechend steigt der Wassergehalt in der Rinde mit zunehmender Stammhöhe. Nach TAMMINEN (1964) ist die Feuchtigkeit des Bastes am stehenden Baum dreimal so hoch wie die der Borke. Dies spiegelt sich auch in dem Fasersättigungsbereich wider. Der Fichtenbast erreicht bei etwa 165 % Feuchte seine Sättigung, die Borke schon bei 63 % (WILHELMOSEN 1969). Dementsprechend übertreffen die Schwindmaße der Rinde die des Holzes deutlich. Rinde kann ein Raumschwindmaß von 50 % erreichen (VOLZ 1974). Im Gegensatz zu Hölzern bestehen zwischen den verschiedenen Rinden und auch innerhalb der einzelnen Rindenarten erhebliche Unterschiede im Quellungs- und Schwindungsverhalten (SCHNEIDER 1978b). CASSENS konnte eine höhere longitudinale Quellung von Rinde gegenüber dem Holz darstellen (1974), wofür die wenigen, zum Teil völlig fehlenden Faserstrukturen in Längsrichtung einiger Rindenarten verantwortlich sein können. Faserreiche Rinden unterscheiden sich diesbezüglich hingegen nur unwesentlich von Holz (CASSENS 1974). Quellung und Schwindung in Querrichtung unterscheiden sich bei Rinde und Holz nur wenig (MARTIN UND CHRIST 1968). Im Allgemeinen sind die Eigenschaften von Rinde weniger anisotrop als bei Holz mit seiner ausgeprägten Faserstruktur (MARTIN UND CRIST 1968).

2.2 Verwertung von Rinde

Auf Grund der Unterschiede zwischen Holz und Rinde ist eine gemeinsame stoffliche Verwertung in weiten Teilen der Industrie unter Berücksichtigung ökonomischer und technischer Gesichtspunkte kaum möglich. Deshalb wird sowohl in der Sägeindustrie als auch in der Holzwerkstoff- und Zellstoffindustrie das Rundholz vor der Verarbeitung von der Rinde befreit oder weitgehend befreit. Die Rinde wird separiert und kann anderen Verwertungen zugeführt werden.

In der Vergangenheit wurde, soweit überhaupt eine Entrindung erfolgte, das Rundholz von Hand geschält. Dies erfolgte direkt nach dem Einschlag, so dass die Rinde als Biomasse im Wald verblieb. Die Handentrindung war jedoch eine äußerst mühsame und zeitaufwendige Arbeit, die nahezu 50 % der Ernte- und Aufarbeitungskosten ausmachte (GAEBELER 1985). Die Notwendigkeit der Verwertung, damals noch Entsorgung, der Rinde entstand erst mit der stationären Entrindung in den verarbeitenden Betrieben. Die Epoche der Werksentrindung begann ab 1968 nach den damaligen schweren Windwürfen in Süddeutschland (GAEBELER 1991). Die Technik der maschinellen Entrindung im Werk schritt schnell voran, führte jedoch zum konzentrierten Anfall von großen Mengen Rinde. Damals sprach man von „Rindenbeseitigung“ und „Rindenabfällen“, die auf Deponien entsorgt wurden. Dies verursachte jedoch Kosten von 5 bis 10 DM pro Schüttraummeter und die hohe biologische Aktivität machte die Rinde zu einem unerwünschten Deponiegut (GAEBELER 1993). Weitere Umweltbelastungen können von der Rinde ausgehen, wenn durch Sickerwasser wasserlösliche Bestandteile (Kohlenhydrate und Phenole) ausgewaschen werden und zu Verschmutzungen des Grund- und Oberflächenwassers führen (WEIßMANN 1976). Erscheint aus heutiger Sicht die Deponierung von Rinde als beinahe unglaublich, berichtete GAEBELER noch 1991 sogar von einem leichten Anstieg der deponierten Rindenmengen. Heute ist mit den TA-Siedlungsabfällen diese Art der Entsorgung nicht mehr gegeben. Ab dem Jahr 2005 dürfen keine Materialien mit einem organischen Anteil von mehr als 5 % auf Deponien abgelagert werden.

Das „Entsorgungsproblem“ in der Holzindustrie führte zu zahlreichen Bemühungen, eine Verwertung für die Rinde zu finden. Trotz zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten und Veröffentlichungen sowie diverser Patentanmeldungen haben sich bis

heute neben dem Garten- und Pflanzenbau keine Anwendungen durchgesetzt, die bedeutende Mengen an Rinde stofflich verwerten können. Welche Bandbreite der Naturstoff Rinde in seinen Anwendungen in der Vergangenheit erfahren hat, soll nachfolgend an einigen Beispielen dargestellt werden.

Die Verwertung der Rinde beginnt bereits mit der Lagerung. Die zunehmende Konzentration von Produktionskapazitäten an einem Standort mit der steigenden Produktivität der Anlagen führt zu immer größeren Rohstoff- bzw. Rindenmengen, die in den einzelnen Betrieben bewältigt werden müssen (GROSS 1988). Moderne Sägewerke für Nadelholz verarbeiten heute über 1 Mio. Fm Rundholz pro Jahr. Diese Entwicklung betrifft die gesamte Holzverarbeitende Industrie und führt zu großen Mengen an Rinde, die an den einzelnen Standorten anfallen. Eine Zwischenlagerung der Rinde wird damit unvermeidbar. Dies wird durch die zum Teil sehr saisonale Nachfrage, insbesondere im Garten und Pflanzenbau, verstärkt. Im Jahresrhythmus stehen ein ausgeprägtes Nachfragehoch im April und Mai und ein zweites schwächeres Hoch gegen November absatzarmen Zeiten im übrigen Jahr gegenüber (ANONYMUS 1989a).

Bei nicht sachgerechter Lagerung kann die Erwärmung der Rindenlager durch mikrobielle und oxidative Prozesse zur Selbstentzündung führen. Das Innenklima der Lager wird vor allem durch die Größe und Form der Rindenhaufen sowie die Größe der einzelnen Rindenpartikel bestimmt. Diese Faktoren beeinflussen das Kanalsystem zwischen den einzelnen Partikeln und damit den Luftwechsel. Es wird eine möglichst gute Durchlüftung angestrebt, um eine ausreichende Abfuhr der Wärme zu gewährleisten (HABSBURG-LOTHRINGEN 1989).

Man kann bei der Verwertung von Rinde zwischen technischen und biologischen Anwendungen unterscheiden. Die biologische Nutzung von Rinde macht sich die Eigenschaft der Rinde als ideales Milieu für vielfältige Mikroorganismen zum Vorteil. Anwendungen im biologischen Umweltschutz können als Geruchsfilter, Tiereinstreu, zur Aufbereitung von Gülle, Trinkwasser- und Abwasserreinigung sowie zum Abbau von Ölfällen bzw. zur Bodensanierung allgemein sein (GAEBELER 1996). Technische Anwendungen stellen beispielsweise die Aufbereitung zu Dämmstoffen oder die Verwertung in der Zellstoff- und Holzwerkstoffindustrie dar.

Anspruchsvollere Anwendungen sind beispielsweise die gezielte Aufnahme von Schwermetallverunreinigungen aus wässrigen Lösungen. Hierbei macht man sich die Kationenaustauschkapazität der Rinde zu Nutze. RANDALL ET AL. (1974) zeigten, dass Rindenpulver in der Lage ist, Schwermetalle zu adsorbieren. Begründet wurde dies mit dem Austausch der Metallionen gegen Wasserstoffionen aus den phenolischen Hydroxylgruppen von Gerbstoffen. Redwoodrinde nahm bis zu 20 Gew.-% an Schwermetallen auf, die durch Spülen mit Mineralsäure wieder gelöst werden konnten und das Substrat erneut aktiviert wurde. 1988 berichteten FUJII ET AL. über die Fähigkeit von Rinde, nach einer einfachen Behandlung mit Salpetersäure und Formaldehyd, Schwermetall-Ionen in Industrieabwässern und Uran in Seewasser zu binden. Umweltbelastungen durch Sickerwasser aus Abraumhalden beim Uranabbau in Sachsen und Thüringen waren die Motivation, ein Verfahren zu entwickeln, das unter Beteiligung von Rinde die gelösten Uran- und Schwermetallverbindungen aus dem Sickerwasser filtert und von dem Grundwasser fernhält. Hierbei wird Rinde in Kombination mit beispielsweise Aktivkohle eingesetzt. Die Huminstoffe der Rinde bilden dabei Komplexe mit den Verunreinigungen und die Aktivkohle reinigt das Wasser von diesen Komplexverbindungen (BÜTOW 1999). MARUTZKY UND DIX (1982) verwendeten nur die Extrakte von Rinden als Ionenaustauscher. Durch eine entsprechende Behandlung kann auf der Basis eines Tannin-Formaldehyd-Harzes ein Ionenaustauschharz mit hoher Austauschkapazität hergestellt werden. Ein derartiges Harz kann zur Stoffreinigung, Wasseraufbereitung, als Katalysator oder im medizinischen Bereich eingesetzt werden.

In Aschaffenburg wurde Rinde als Trinkwasserfilter eingesetzt. Hierbei machte man sich insbesondere den „Stickstoffhunger“ der Rinde zu Nutze (ANONYMUS 1990). Das mit Nitrat durch Gülleeintrag bis zur Ungenießbarkeit verseuchte Wasser im Trinkwassereinzugsgebiet wurde mittels eines Rinden-Trinkwasserfilters auf einen Bruchteil des zulässigen N-Gehaltes gesäubert. Das Wasser wurde mit einem Nitratgehalt von 73 mg/l gefördert und erreichte nach Durchlaufen des Rindenfilters einen Gehalt von 3 mg/l (ANONYMUS 1990). Durch Rückführung des gereinigten Wassers in das Grundwasser wurde dies auf einen normalen N-Gehalt gebracht und gleichzeitig „aufgefrischt“. Die Gemeinde Aschaffenburg entschied sich zum Einsatz von Rindenmulch, weil herkömmliche Verfahren die Entstehung neuer Abfallprodukte verursachten. Der Rindenrückstand kann nach einer gewissen Einsatzdauer als

Rindenmulchmaterial im Gartenbau verwendet werden. Durch die etwa 0,5 Mio. Euro teure Anlage konnte eine Fernwasserversorgung vermieden werden, mit einer Reihe von positiven Umwelt-Nebeneffekten (GAEBELER 1991). Die Reinigung des Grundwassers erfolgt nach einem patentierten Verfahren in mehreren mit Rinde gefüllten Becken, die das Wasser durchströmt. Die Bindung des Stickstoffes aus dem Wasser erfolgt durch Mikroorganismen, die sich auf der Rinde ansiedeln. Den Rindenbecken sind noch Filterstufen nachgeschaltet, die Schwebstoffe entfernen und ein hygienisch unbedenkliches Wasser gewährleisten (ANUSCHEWSKI 1987). Das Verfahren kommt gänzlich ohne chemische Zusätze oder Desinfektionsmittel aus und verursacht keinerlei Entsorgungsprobleme durch schädliche Rückstände (ANONYMUS 1990). Rindenmulch, der bei der Aufbereitung von Trinkwasser mit Kalium- und Magnesiumsalzen gesättigt wurde, kann nach einer Aufbereitung mit verdünnter Salzsäure auch mehrfach verwendet werden (DIETZ UND NOLL 1984).

Die häufig auftretende Belastung des Grund- und Trinkwassers mit Nitrat wird neben der Verwendung von Stickstoff-Düngern vor allem durch die Ausbringung von Gülle verursacht (BEHRENS 1990). Eine erhebliche Bindung der Güllestoffe und damit eine Entschärfung des Gülleproblems tritt bereits dann ein, wenn man Rindenmulch vor der Gülleausbringung ausstreut und dadurch N-Überschussmengen mit der Wirkung einer Langzeitdüngung längerfristig bindet (GAEBELER 1991). Auf diese Vorgehensweise wurde 1990 ein Patent EP0383109A1 angemeldet (BEHRENS 1990). Noch einen Schritt weiter zurück in der Aufbereitungskette der stickstoffreichen Tierausscheidung aus dem Stall bis zum Trinkwasser gingen FISCHER UND GOSSENS in ihrem Patent DE-OS 4114370A1 (1991). Er stellte für die Aufbereitung von Gülle und anderen tierischen Ausscheidungen ein Stoffgemisch vor, in dem Rindenmehl einen Bestandteil bildet. Neben dem „Stickstoffhunger“ der Rinde ist hier der niedrige pH-Wert der Rinde für die Neutralisation der stark basischen Gülle von Vorteil. Der Arbeitskreis Rinde berichtete 1990 bereits im Holz-Zentralblatt von Versuchen, sich die Stickstoffbindung zu Nutze zu machen, indem man sie zur Herstellung eines kompostähnlichen Substrates in Kombination mit Gülle einsetzt, wobei die Rinde das Güllenitrat in der Biomasse bindet.

Ein weiteres Nebenprodukt der Aschaffenburgener Trinkwasseraufbereitung war der Einsatz von Rinde als Winterstreumittel (GAEBELER 1991). Unter der Patentnummer DE-PS 3523527C2 wurde ein Verfahren angemeldet, bei dem die Rinde als Träger

für das Taumittel dient (DIETZ UND NOLL 1985). Das Tausalz, beispielsweise Calciumchlorid, wird mit dem Rindenmulch vermischt und von diesem aufgenommen und gespeichert. Herkömmliche Taumittel sind meist wasserlöslich und werden dementsprechend leicht mit dem Schmelzwasser abgeführt. Dies führt nicht nur zu Umweltbelastungen, sondern macht das Ausbringen von großen Mengen an Salz erforderlich und verursacht erhebliche Kosten. Die mit einem Taumittel angereicherte Rinde gibt das Salz über einen längeren Zeitraum nach Bedarf an die Umgebung ab und erfordert daher deutlich geringere Mengen des Taumittels. Das verwendete Salz, Calciumchlorid, soll eine größere Wirksamkeit als herkömmliches Streusalz haben. Im Frühjahr kann der ausgebrachte Rindenmulch wieder eingesammelt werden und zur Bodenverbesserung verwendet werden. Das Verfahren wurde in Lizenz vergeben, größere praktische Erfahrungen stellten sich jedoch nicht ein (GAEBELER 1991).

Eine weitere biologische Anwendung, bei der man sich die guten Eigenschaften der Rinde als Wachstumsmedium für Mikroorganismen zu Nutze macht, sind Biofilter zur Reinigung von Gasen. Die Mercedes-Benz AG meldete einen Biofilter zur Reinigung organisch belasteter Abluft zum Patent (NISI UND PAUL 1992) an. Hierbei wurde ein Filtersubstrat als Trägermaterial für bioaktive Mikroorganismen, die die organische Abluftbelastung verzehren, in einer Vorrichtung aufgeschüttet und von der Abluft durchströmt. Als mögliches Filtersubstrat wird unter anderen auch Baumrindenmulch empfohlen. Das Verfahren der biologischen Filter ist bekannt und wurde 1985 in der VDI-Richtlinie 3477 beschrieben (ERNST 1991). 1984 entwickelten SCHNORR ET AL. ein Verfahren, bei dem Biomasse als Filterpartikel eingesetzt wurde, Baumrinde stand zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht im Blickfeld des Interesses. Das Verfahren der biologischen Behandlung von Gasen mit Rinde, wie es unter anderem von der Mercedes-Benz AG zum Patent angemeldet wurde, ist inzwischen Gegenstand weiterer zahlreicher Patentanmeldungen. Einige Verfahren beziehen sich dabei speziell auf Rindenmulch als Filtersubstrat und beinhalten zahlreiche Verbesserungen der technischen Apparaturen und Abläufe. So wird beispielsweise in einem 1999 angemeldeten Patent (DE-OS 19929634A1) ein System zur Behandlung von schwefelhaltigen Gasen aus Kanalisationssystemen vorgestellt (KOEPEL UND MARX 1999). Baumrinde jeglicher Provenienzen wird dabei als besonders zu bevorzugendes Material zur Aufnahme eines Trägers für Bakterien genannt.

Eine weniger weit entwickelte Anwendung ist der Einsatz von Rinde zur Bodensanierung. Schon 1976 wies WEIßMANN auf das hohe Adsorptionsvermögen von Rinde gegenüber Öl hin. Trockenes Rindenpulver kann bis zu dem 6-fachen des eigenen Gewichts an Ölrückständen aus Wasser aufnehmen (WEIßMANN 1976). Aus Kiefernrinde wurde ein organisches Bindemittel für Öl mit dem Produktnamen „Zugol“ entwickelt und ist bis heute im Handel erhältlich. Hierfür wird Kiefernrinde ohne chemische Zusätze bei 350 °C für 6 min. technisch getrocknet (ANONYMUS 1993a). Neben der Eigenschaft solcher Granulate, Öl zu binden und vom Grundwasser fern zu halten, kommt die Fähigkeit des mikrobiologischen Abbaus der gebundenen Mineralölprodukte hinzu. Das „verunreinigte“ Granulat kann zur Bodenverbesserung eingesetzt werden (ZUGOL 2005).

Die Fähigkeit der Rinde, organische Verunreinigungen abzubauen, macht man sich auch bei der Dekontaminierung von Erdreich zu Nutze. Auch hier dient Rinde als Struktursubstrat für Mikroorganismen und bietet die für die biologische Aktivität notwendigen Nährstoffe, Luft und Feuchtigkeit. Untersuchungen haben gezeigt, dass durch Öl kontaminiertes Erdreich nach Abschluss des mikrobiologischen Abbauprozesses wieder verwendet werden kann (ANONYMUS 1993a). So wurden Verfahren entwickelt und patentiert, in denen Altlasten, wie organische Substanzen oder Mineralöle, im Boden durch biologische Dekontaminierung von speziellen Mikroorganismen in Bioreaktoren „gesäubert“ bzw. abgebaut werden. Die Rinde kann hier zur Änderung des Gefüges und der Adsorptionseigenschaften der Böden eingesetzt werden, um Bedingungen für eine maximale mikrobielle Aktivität zu schaffen (SCHOLZ ET AL. 1996).

Neben der Nutzung der biologischen Aktivität der Rinde darf nicht übersehen werden, dass die Rinde der meisten Baumarten pilzhemmend wirkende Inhaltsstoffe hat. Zum Einsatz von Extrakten aus Kernhölzern oder Rinden als biologisches Holzschutzmittel sind zahlreiche Untersuchungen bekannt. Die Imprägnierung von Hölzern mit organischen Extrakten wurde zahlreich praktiziert (GROHS UND KUNZ 1998). So erzielte man beispielsweise mit polyphenolischen Extrakten aus dem Holz der Robinie (*Robinia pseudoacacia*) bei Imprägnierungsversuchen positive Ergebnisse (SMITH ET AL. 1989a,b). MORI ET AL. (1995 und 1997) untersuchten gezielt die fungizide Wirkung von verschiedenen Rindenextrakten einiger Nadel- und Laubbäume. BARISKA und PIZZI (1986) stellten Untersuchungen zu den

Wechselwirkungen zwischen Tanninen und den Zellwandkomponenten im Holz vor. Die Tannine ließen sich in die Zellwände einbauen und verbesserten einige physikalisch-technologische Eigenschaften des Holzes. BURMESTER (1987b) entwickelte ein Extraktionsverfahren für Rinden, dessen Extrakte sich besonders für das Imprägnieren von Holz eignen. Mit diesen Extrakten vergütetes Holz weist eine hohe Festigkeit, verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen Pilzangriff und eine erheblich reduzierte Schwindung auf. Das von BURMESTER (1984) patentierte Verfahren arbeitet mit hohen Extraktionstemperaturen bis zu 200 °C (DE-OS 3744059A1). Der Vorteil liegt darin, dass bei diesen Temperaturen die Gerbstoffe abgebaut werden. Auf diese Weise entstehen kleinere Moleküle, die besser in die Zellwandhohlräume eingebracht werden können als die größeren Moleküle der Gerbstoffe, die bei niedrigeren Temperaturen gewonnen werden (BURMESTER 1989). Die verwendeten Gerbstoffe und Imprägnierverfahren wurden zahlreich variiert (BURMESTER 1986 und 1989). Eine zusätzliche Begasung des behandelten Holzes mit Formaldehyd und Salzsäuredämpfen verstärkt die Vernetzung der Polyphenole. Die verbleibende Verformung bei Feuchteeinwirkung des vergüteten Holzes ist geringer als die Feuchteverformung von Teakholz (BURMESTER 1971). Eine industrielle Nutzung als Holzschutzmittel hat sich bisher jedoch nicht durchgesetzt.

Als weitere technische Anwendung wurde bis zum 2. Weltkrieg die Fichten- und Eichenrinde in Deutschland zur Gewinnung von Gerbstoffen verwendet (GNAM 1933). Die Fichte war neben der Eiche das mengenmäßig meistverfügbare Gerbmittel in Mitteleuropa. Während des Krieges betrug der Anteil der Fichtentannine an den pflanzlichen Gerbmitteln etwa 70 % (ENDERS 1957). In Südamerika werden derzeit aus der Mimosarinde und dem Quebrachoholz jährlich etwa 250.000 t Gerbmittel gewonnen und weltweit vermarktet. Insbesondere in den ehemaligen Ostblockstaaten und China werden noch größere Mengen an natürlichen Gerbstoffen eingesetzt. Aus Kostengründen werden in Deutschland natürliche Gerbstoffe zurzeit nur in sehr geringem Umfang verwendet. Natürliche Gerbmittel unterliegen in Ihrer Zusammensetzung jahreszeitlichen Schwankungen, was ihre Eigenschaften nur schwer steuerbar macht. Darüber hinaus ist die Lichtechtheit von natürlich gegerbtem Leder relativ gering (ROFFAEL UND SCHÄFER 1998). Neben weiteren Nachteilen bei der Verarbeitung liegt der Vorteil der pflanzlichen Gerbstoffe in der hohen Widerstandsfähigkeit der hergestellten Leder. Auch bei starker Faltung besitzen

sie eine hohe Dimensionsstabilität. Die „Schrumpfungstemperatur“ des Leders, die als Maß für die Gerbwirkung angesehen werden kann, wird durch den Einsatz von Tanninen erhöht (ROFFAEL UND DIX 1989). Die Lederfabrik Joh. Rendenbach, als einer von vier Herstellern in Deutschland, die nach dem klassischen Altgrubengerbverfahren mit natürlichen Gerbstoffen arbeitet, nutzt diese besonderen Eigenschaften bei der Herstellung von Leder für qualitativ hochwertige Schuhe.

Die Gerbstoffe, auch als Tannine bezeichnet, gewinnen als natürliche Bindemittel in der Holzwerkstoffindustrie zunehmend an Bedeutung. In Deutschland werden sowohl Holzspanplatten als auch mitteldichte Faserplatten unter dem Einsatz von Tanninformaldehydharz als Bindemittel hergestellt. Neben Span- und Faserplatten können solche Bindemittel auch für die Herstellung von Sperrholz Verwendung finden. Bei der Herstellung von Sperrholz ist das Fließverhalten des Bindemittels für die Festigkeit der Verleimung von großer Bedeutung. Die hohe Viskosität der Extrakte ist hierbei von Vorteil, da der Leim besser auf der Klebefläche gehalten wird (DIX UND MARUTZKY 1985a,b). Tannine lassen sich auch für die Herstellung von kalthärtenden Leimen in Abmischung mit Phenol-Resorcin-Formaldehydharz einsetzen (GRISBY UND WARNES 2004). Die Extrakte der Fichtenrinde können auch hierfür eingesetzt werden (GORNIK ET AL. 2000). Weltweite Verwendung als Bindemittel erfahren vorwiegend Mimosaextrakte und Quebrachoextrakte, die anderen Extrakte werden in der Regel in den Wirtschaftsräumen verarbeitet, in denen sie gewonnen werden. Auf diese Weise versuchen Länder der Dritten Welt bzw. solche mit schwacher chemischer Industrie, den teuren Import synthetischer Bindemittel durch einheimische, pflanzliche Bindemittel zu ersetzen. In diesen Ländern ist der Kostenanteil für Leime bei der Herstellung von Holzwerkstoffen besonders hoch, da die synthetischen Leimharze meist importiert werden müssen und die Bindemittel, die hierzulande größtenteils als aufkonzentrierte Vorkondensate eingesetzt werden, dort aus technischen Gründen häufig in Pulverform importiert werden, was eine zusätzliche Kostensteigerung bewirkt. In Brasilien muss ein Spanplattenproduzent z.B. für Phenolfestharz bis zu dreimal so viel bezahlen wie ein Produzent in Westeuropa (STASHEVSKI UND DEPPE 1973).

WEIBMANN (1977) extrahierte aus der Rinde von Kiefer und Fichte Wachse, die sich von ihrer Beschaffenheit besonders für die Herstellung von Emulsionen eignen. Eine industrielle Nutzung von Rindenwachsen hat sich nicht durchgesetzt. Eine

Pilotanlage zur Produktion von Wachsen aus Douglasienrinde wurde in den USA errichtet, jedoch nicht weiterentwickelt (ROFFAEL UND DIX 1989).

Extraktstoffe verschiedener Holzarten wurden als Korrosionsschutz beispielsweise in Dampfeisenbahnen oder anderen Kesselanlagen eingesetzt (ROFFAEL UND DIX 1989). Rinden und deren Inhaltsstoffe wurden in der Vergangenheit und werden auch heute noch in geringem Umfang für die Herstellung von Drogen, Gewürzen sowie pharmazeutischen und kosmetischen Produkten eingesetzt. Auch die Inhaltsstoffe der Fichtenrinde finden beispielsweise in Badezusätzen Verwendung. Die verarbeiteten Mengen sind jedoch so gering, dass sie keine wirtschaftliche Bedeutung haben. Neben den Extraktstoffen lässt sich eine große Zahl von einzelnen definierten, reinen Chemikalien gewinnen, was jedoch an der Rentabilität der Herstellungsverfahren scheitert (ROFFAEL UND DIX 1989).

Verlässt man den Bereich der eher chemischen Anwendungen, bietet sich die Rinde unter anderem als Füll- und Dämmstoff im Baustoffsektor an. Diese können durch einfaches Zerkleinern und Trocknen von Rinde hergestellt werden, was jedoch gewisse Nachteile, wie das nachträgliche Setzen des Schüttguts oder die hydrophile Eigenschaft und die starke Quellung, mit sich bringt (NAUNDORF ET AL. 2001). Diese Nachteile können durch entsprechende Aufbereitung beseitigt werden. Nach dem Verfahren der Feuchtpelletierung mit nachfolgender Pelletrocknung ist auf Basis von Baumrinde ein hochwertiges Schüttgut herstellbar, das durch hohe Festigkeit und Wasserbeständigkeit sowie durch gute wärmetechnische Eigenschaften für energiesparendes Bauen eingesetzt werden kann (NAUNDORF ET. AL 2004).

Eine weitere Anwendung, die in den Bereich von Baustoffen fällt, ist der Einsatz als Porosierungsmittel für Ziegel. Dies reduziert das Gewicht und die Dichte von Ziegeln und verbessert die Wärmedämmung. Die Rinde wird fein gemahlen dem Ton beigemischt und brennt bei dem Härten des Ziegels im Ofen aus und erzeugt eine Feinporosierung (SCHWEIZER 1980). Das Verfahren wurde in Deutschland angewandt (SCHWEIZER UND MEIGEL 1977), die dabei eingesetzten Rindenmengen sind jedoch begrenzt, da mit zunehmendem Rindenanteil die Festigkeitseigenschaften des Ziegelsteins beeinträchtigt werden.

Rindenbaststoffe gehören zu den ältesten Textilien der Menschheit. Die Herstellung und Veredelung solcher Baststoffe erfordert viel handwerkliches Wissen, das

zunehmend verloren geht. Derzeit versucht man das ursprünglich in Indonesien, Afrika und Zentralamerika verbreitete Wissen in Uganda mit Unterstützung der Deutschen Gesellschaft für technische Zusammenarbeit (GTZ) zu erhalten. Das „Rindentuch“ ist inzwischen als Handelsname registriert und wird auch in Europa unter anderem für die Herstellung von Möbeln eingesetzt. Als Rohstoff dient der Bast des Mutuba-Baums (*Ficus natanensis*), der nach Abschälen der Korkschicht durch Kochen plastifiziert und traditionell mit Schlägeln breitgeschlagen wird (MAESEL 2003). Europäische Baumarten werden für die Herstellung von Textilien bisher nicht eingesetzt. Die Firma „Bark Cloth“ hat das Rindentuch aus Uganda mit einer Harzmatrix zu einem plattenförmigen Schichtstoff für Möbelfronten und andere Anwendungen weiterentwickelt. In einer Diplomarbeit wurde aus dem Rindenbaststoff ein Interieur des Smart Coupés gestaltet, wobei die derzeitige Produktion einen derartigen Massenartikel nicht ausreichend beliefern könnte (MAESEL 2004). HOFFMANN ET AL. (2002) entwickelten ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen für den Innenraum von Kraftfahrzeugen. Die Grundlage bildet ein Träger aus Naturfasern, die in eine Matrix eingebettet sind, und dessen Oberfläche mit einem Dekorgranulat versehen wird. Für diese Dekorschicht kann auch Rinde verwendet werden.

Über den dekorativen Zweck hinaus berichtet SCHWEIZER (1980) von der Herstellung von Formkörpern aus Rinde. Das Fertigungsschema orientiert sich an der Herstellung von Formteilen aus Spänen. Die zerkleinerte Rinde wird mit Bindemittel beaufschlagt und in Flach-, Form- oder Strangpressen verarbeitet. Als ein Anwendungsschwerpunkt hatte sich die Herstellung von Transportpaletten herausgestellt. Mit derartigen Produkten bewegt man sich im technologischen Bereich der Holzwerkstoffe. Bei der Suche nach Verwertung der Rinde hat man von Beginn an versucht, plattenförmige Werkstoffe aus der Rinde, in Anlehnung an Spanplatten, herzustellen. Hierzu wurden international verschiedene Verfahren entwickelt. Man arbeitete sowohl im Trockenverfahren, wie es in der Spanplattenindustrie angewendet wird, als auch mit Nassverfahren, wie man es von der Faserplattenherstellung kennt (DEPPE UND HOFFMANN 1971). Meist wurde das Ziel verfolgt, poröse Platten herzustellen, die als Dämmplatten eingesetzt wurden, da die Rinde dem Holz hinsichtlich des Wärmeschutzes deutlich überlegen ist (SCHNEIDER UND ENGELHARDT 1977). Die erreichten Festigkeiten variierten zwischen den Rinden verschiedener Baumarten (ROFFAEL 1976a). Auf Grund der Unterschiede zwischen

Rinde und Holz bezüglich Anatomie und chemische Zusammensetzung sowie in der Qualität der Strukturelemente ist aus Rinde kein Werkstoff zu erwarten, der den Anforderungen an Holzspan- und -faserplatten in allen Bereichen gerecht wird (SCHNEIDER UND BAUMS 1970). Insbesondere die Biege- und Querkzugfestigkeit von Rindenplatten liegt deutlich unter Platten aus Holz (VOLZ 1973, ROFFAEL 1976a), wobei der Geometrie der Rindenpartikel eine große Bedeutung zukommt (MALONEY 1973). Es ist technisch sehr schwierig, Rindenpartikel mit einem zufriedenstellenden Schlankheitsgrad herzustellen. Meist fallen die Rindenpartikel kurz und dick aus (VOLZ 1976), was sich negativ auf die Festigkeit der Platten auswirkt. Hinzu kommt die unterschiedliche Verformbarkeit der Rindenpartikel, die maßgeblich das Dichteprofil und die Eigenschaften der Platten beeinflusst (VOLZ 1973). SCHNEIDER (1978b) zeigte, dass die hohe Quellung längs zur Plattenebene einen schwerwiegenden Nachteil von Rindenplatten darstellen kann. Eine niedrige Quellung senkrecht zur Plattenebene, die so genannte Dickenquellung, wird jedoch oft als Vorteil angeführt (DEPPE UND HOFFMANN 1971). Trotz der vielfältigen Schwierigkeiten wurden in der Vergangenheit Platten aus Rinde industriell für das Bauwesen gefertigt. Sie eigneten sich für den Einsatz als Unterboden oder Dachverkleidung, da ihre Festigkeit hierfür ausreicht und ihre niedrige Wärmeleitfähigkeit von Vorteil ist (SCHNEIDER 1978b). PLACE und MALONEY (1977) erzielten mit einer dreischichtigen Platte aus verschiedenen Rindenarten in Deck- und Mittelschicht gute Platteneigenschaften. In der UDSSR hatten sich zementgebundene Rindenplatten bewährt (ROFFAEL UND SCHNEIDER 1979), obwohl aus der Literatur bekannt ist, dass die Extraktstoffe der Rinden die Zementbindung verzögern. Insbesondere der extraktstoffreiche Bast verlängert die Hydrationszeit (PRASETYA UND ROFFAEL 1993). Die Eigenschaften der Werkstoffe lassen sich durch die Verwendung der Rinde in Abmischung mit Holz deutlich verbessern. SCHNEIDER und BAUMS (1970) berichteten beispielsweise von Faserplatten, die mit 70 % Rindenanteil hergestellt wurden. Aus Kanada wurde 2000 eine Spanplatte vorgestellt, die zu 70 % aus Rinde besteht und in ihren physikalisch-technologischen Eigenschaften der OSB-Platte sogar in einigen Punkten überlegen war. Die Platte zeichnete sich durch eine geringe Wasseraufnahme und hohe Dimensionsstabilität aus (ANONYMUS 2000). Über eine industrielle Produktion wurde jedoch bisher nicht berichtet. EISNER (1970) berichtet von dreischichtigen Platten, für deren Deckschicht Holzspäne und für deren Mittelschicht Rinde eingesetzt wurde und die als

Trennwände Verwendung fanden. Problematisch könnte bei einem Einsatz von Rinde als Substitut für Holz, abgesehen von ökonomischen Gesichtspunkten, der hohe Aschegehalt der Rinde sein. Kundenanforderungen lassen teilweise nur einen Aschegehalt von max. 1 % in Spanplatten zu, der bei einem höheren Rindenanteil überschritten werden könnte.

Ebenfalls als Rindenverwertung muss der Einsatz von unentrindetem Rohholz angesehen werden. Die Rinde wird hier nicht gezielt genutzt, sondern zu einem bestimmten Anteil toleriert. Entgegen gezielter Rindenverwertungen macht man sich die besonderen Eigenschaften von Rinde nicht zu Nutze bzw. berücksichtigt sie nicht beim Herstellungsprozess. Dennoch hat diese Form der Verwertung durchaus wirtschaftliche Bedeutung, da in einigen Bereichen große Mengen an Rinde mitverarbeitet werden. Ein weit verbreitetes rindenhaltiges Rohstoffsortiment sind Waldhackschnitzel, deren Eigenschaften, abhängig von dem eingesetzten Rohmaterial, stark variieren können. In der Materialzusammensetzung und insbesondere im Rindenanteil bestehen große Unterschiede zwischen der Verwendung von Reisigmaterial bzw. Baumkronen, so genannte grüne Hackschnitzel, und unentrindetem Rundholz, so genannte braune Hackschnitzel (SACHSSE UND HARMUTH 1989). Dünnholz der Kiefer enthält 15 % bis 18 % Rinde, Schichtholz nur etwa 10 % (NIEMZ UND WENK 1989). Grüne Hackschnitzel enthalten neben dem Holz und der Rinde noch etwa 5 % sonstige organische Bestandteile (LEHMANN ET AL. 1988), die sich negativ auf die Verarbeitung auswirken können (KEHR UND DRECHSLER 1990).

Bei der Herstellung von Spanplatten lässt sich unentrindetes Holz verwenden, so dass der Rindenanteil in den Platten 10 – 15 % der eingesetzten Holzmasse beträgt (KOLLMANN 1966). In der Regel wird die Rinde in den Mittellagen von Spanplatten mit verwendet. Bei der Herstellung von Spanplatten für das Bauwesen kann auch in den Deckschichten Rinde enthalten sein. Hier ist das Aussehen der Plattenoberfläche von untergeordneter Bedeutung, wobei in Platten mit feinen Deckschichtpartikeln Rindenpartikel kaum sichtbar sind (SCHWAB 1970). Eine Abnahme der Biegefestigkeit durch den Einsatz von unentrindetem Holz in der Deckschicht kann eine Erhöhung der Rohdichte erforderlich machen. Dennoch lässt sich durch die Verwendung der Rinde Deckschichtholz einsparen (KEHR 1979). Eine Erhöhung des Rindenanteils in

Spanplatten über 10 – 15 % hinaus ist im Prinzip möglich, wirkt sich jedoch negativ auf die physikalisch-technologischen Platteneigenschaften aus. Dies müsste durch einen höheren Bindemittelaufwand ausgeglichen werden. Die Abnahme der Festigkeit der Spanplatten hängt auch stark von der Baumart ab, deren Rinde verwendet wird. Gegenüber Fichten- und Kiefernrinde wirkt sich Buchenrinde deutlich weniger auf die Festigkeit der Spanplatten aus (ROFFAEL 1990). BUCHOLZER (1988 und 1990) zeigte wiederum, dass bei der Pappel gegenüber der Buche weniger Beeinträchtigungen auf die Festigkeit der Platten durch die Verwendung von unentrindetem Holz zu beobachten sind. Hier verschlechterte sich insbesondere die Dickenquellung. Durch die höhere Sorptionsfeuchte der Rinde gegenüber dem Holz steigt die Gleichgewichtsfeuchte mit zunehmendem Rindenanteil in der Platte (ROFFAEL UND SCHNEIDER 1979). Dies kann neben dem Quellungsverhalten auf eventuelle Hydrolysevorgänge in der Platte Auswirkungen haben. CHEN und PAULTISCH (1974) zeigten, dass sich auch der hohe Extraktstoffgehalt der Rinde negativ auf die Dickenquellung auswirken kann. Bei den extrahierbaren Bestandteilen der Rinde handelt es sich um ein Stoffgemisch, das sich in seiner Zusammensetzung zwischen den verschiedenen Rindenarten und auch innerhalb einer Art stark unterscheidet. Daher sind die Auswirkungen bei der Herstellung von Holzwerkstoffen sehr unterschiedlich. Neben den Nachteilen können die Rindenextrakte auch positive Eigenschaften haben. Beispielsweise kann die Mitverwendung von Fichten- und Kiefernrinde in Holzspanplatten in optimierten Mengen die Formaldehydabgabe von UF-gebundenen Holzspanplatten verringern (ROFFAEL 1976a). Dies kann auf die polyphenolischen Bestandteile in den Kiefern- und Fichtenrinden zurückgeführt werden, die eine hohe Reaktivität gegenüber Formaldehyd haben (PRASETYA UND ROFFAEL 1991). Die Rinde wirkt gewissermaßen als Formaldehydfänger. Auf die Abgabe von flüchtiger Ameisen- und Essigsäure aus Spanplatten kann die Rinde ebenfalls Einfluss nehmen. Die Wirkungsweise hängt jedoch von der Baumart und dem verwendeten Bindemittel ab (ROFFAEL 1990). Der Gehalt an flüchtiger Essigsäure ist in der Rinde der meisten Baumarten niedriger als im Holz (BALABAN UND UCAR 2003). Angaben über den Einfluss der Rinden in Holzspanplatten auf die Abgabe von weiteren flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Bei der Herstellung von Faserplatten muss man zwischen dem Nassverfahren und dem Trockenverfahren unterscheiden. Die Verfahren unterscheiden sich grundsätzlich in ihrer Technologie und reagieren dementsprechend auch verschieden auf Rinde. Bei der Herstellung von Nassfaserplatten werden auch Waldhackschnitzel aus unentrindetem Rundholz eingesetzt. Die Rinde bildet auf Grund ihrer Morphologie beim Zerkleinern überwiegend feinere Fraktionen als Holz. Daher kann der Rindengehalt durch Fraktionierung zwar reduziert werden, dennoch gelangt ein Teil der Rinde in die Produktion. Auch wenn hier ein höherer Rindenanteil toleriert wird, spielt bei der Herstellung von Holzfaserplatten nach dem Nassverfahren der Anteil an Rinde eine wichtige Rolle. Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass die Zugabe von rindenhaltigem Astmaterial zu Fichtenholzspänen die Biegefestigkeit der Platten im Allgemeinen verschlechtert. Nach PATT (1973) werden darüber hinaus Faserplatten durch einen höheren Rindenanteil dunkler, was für einzelne Anwendungen von Nachteil ist. Abgesehen von den Produkteigenschaften verursacht eine Erhöhung des Rindenanteils bei dem Nassverfahren steigende Abwasserprobleme (KEHR UND DRECHSLER 1990). Dies ist insofern von Bedeutung, als die Abwasserproblematik eine der Ursachen dafür ist, dass das Nassverfahren weitgehend von dem Trockenverfahren abgelöst wurde.

Auch bei der Herstellung von Mitteldichten Faserplatten (MDF) im Trockenverfahren ist der Rindenanteil in dem verwendeten Hackschnitzelmaterial zu berücksichtigen. In den Anfängen bildeten Hackschnitzel mit Rinde einen erheblichen Teil des eingesetzten Rohstoffes (ERNST 1997). Dies ist technisch möglich, wirkt sich wie auch bei der Spanplatte jedoch auf die physikalisch-technologischen Eigenschaften der Platten negativ aus (KEHR UND DRECHSLER 1990). Bei zu hohem Rindenanteil bekommen auch hier die Platten eine Braunverfärbung, die gemeinsam mit Rindenpartikeln in den Oberflächen eine nachfolgende Lackierung stört. Ein dreischichtiger Plattenaufbau mit rindenfreien Deckschichten könnte dieses Problem beheben, dies wurde jedoch nur im Labormaßstab erprobt (KEHR UND DRECHSLER 1990). Weiterhin führt die Rinde zu einem höheren Verschleiß des Refiners. Im Refiner werden die vorbehandelten Hackschnitzel zu Fasern aufgerieben. Der hohe Asche- und Silikatgehalt der Rinde sowie anhaftende Verunreinigungen verringern die Standzeit der Maschine. Da die Instandhaltung der Mahlscheiben des Refiners

kostenintensiv ist, wird heute bei der MDF-Herstellung nur ein Rindenanteil von 1 - 2 % toleriert.

Unentrindetes Holz verursacht wegen des hohen Anteils an Verunreinigungen und mineralischen Bestandteilen sowie der morphologischen und chemischen Unterschiede zum Holz Probleme in der Holzwerkstoffindustrie (KEHR 1979). Dennoch ist die Toleranz der Spanplatten- und Faserplattenindustrie gegenüber Rinde im Rohmaterial deutlich höher als bei der Zellstoffherstellung (ROFFAEL UND DIX 1988). Bei der Herstellung von Zellstoff nach dem NSSC- und dem Sulfatverfahren lässt sich die Rinde wenigstens teilweise mit verwenden. Für die Herstellung von ungebleichtem Kraftpapier wird teilweise sogar unentrindetes Kiefernholz industriell eingesetzt. Über einen bestimmten Gehalt hinaus wirken sich Rinden jedoch auf Ausbeute, Weißgrad und die Bleichbarkeit negativ aus. Die physikalisch-technologischen Eigenschaften ungebleichter Zellstoffe werden bei dem Sulfatverfahren durch Rindenmengen von 10 % nur wenig beeinflusst. Lediglich die Falzzahl nahm tendenziell ab. Die mit Rinde hergestellten gebleichten Zellstoffe zeigen jedoch eine stärkere Tendenz zur Vergilbung und weisen gewisse Nachteile in den physikalisch-technologischen Eigenschaften auf (ROFFAEL UND PARAMESWARAN 1978). Des Weiteren führt die Rinde zu einem höheren Chemikalienverbrauch bei dem Aufschluss und Bleichen (ROFFAEL 1977). Die Auswirkungen von Rinde bei der Herstellung von Zellstoff nach dem Sulfatverfahren werden von zahlreichen Faktoren beeinflusst, sodass über den Umfang der Beeinträchtigung Uneinigkeit besteht (ROFFAEL 1977). Die Toleranz des Sulfatverfahrens hinsichtlich der Mitverwendung von Rinde ist dem Sulfatverfahren gegenüber zweifellos sehr gering. Mit zunehmendem Rindenanteil des Holzes steigt die Aufschlusszeit und sinkt die Ausbeute. Die technologischen Eigenschaften und der Weißgehalt der Zellstoffe verschlechtern sich ebenfalls erheblich (BREITLING UND PATT 1975).

Die Biosynthese von Holz und Rinde erfolgt nicht nur umweltfreundlich, sondern auch umweltentlastend und verläuft unter Speicherung von Energie (ROFFAEL ET AL. 2000). Dennoch ist die Rinde gegenüber dem Holz für die energetische Nutzung schlecht geeignet, obwohl Rinde dem Holz im Heizwert eher überlegen ist (GAEBELER 1991).

Tabelle 2.4: Heizwerte von Brennstoffen (vgl. GAEBELER 1991)

Brennstoff	Heizwert
Heizöl	42,6 MJ/kg
Rinde	18 – 20 MJ/kg atro Rinde
Nadelholz	19 MJ/kg atro Holz
Laubholz	16 MJ/kg atro Holz

Das Problem liegt vor allem in dem hohen Wassergehalt der Rinde. Mit steigender Feuchtigkeit sinkt die nutzbare Energie. Hochfeuchtigkeiten ab 70 % werden bei der Verbrennung problematisch bzw. aufwendig.

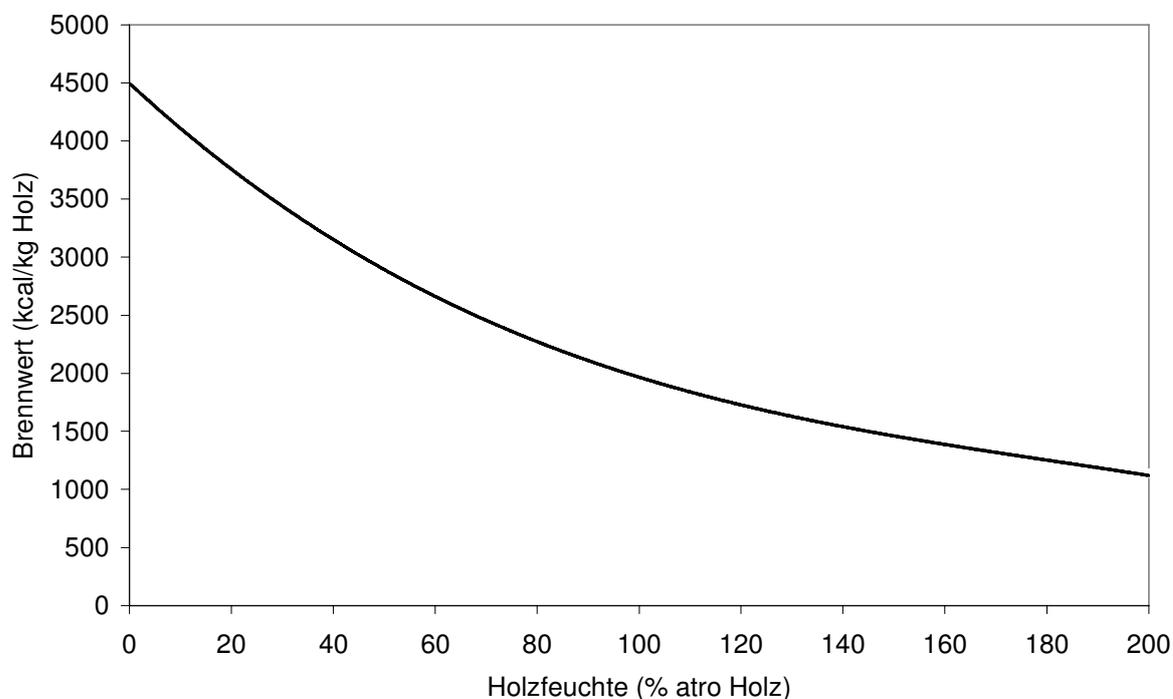


Abbildung 2.2: Brennwert von Holz und Rinde in Abhängigkeit von der Feuchte (GROSS 1988)

Sägespäne liegen bei einem Jahresmittelwert von etwa 65 % bezogen auf atro Holz. Rinde hat in der Regel einen Wassergehalt von ca. 100 % (bezogen auf atro Rinde) und kann teilweise Werte von rund 200 % erreichen. Auch bei Vortrocknung der Rinde und Nutzung der freiwerdenden Verdampfungswärme sinkt die nutzbare Wärme mit zunehmendem Wassergehalt (GROSS 1988). Der Einsatz von Rinde als Brennstoff macht daher technisch aufwendige Verfahren notwendig, die mit hohen Investitionskosten verbunden sind. Des Weiteren fallen im Vergleich zum Holz bei

der Rinde große Mengen an Asche an, mit der Gefahr der Schlackenbildung. Die Staubbildung ist bei der Rinde höher und sie ist reich an flüchtigen Bestandteilen, die bei der Verbrennung freigesetzt werden. Die Handhabung des Materialflusses ist bei der Rinde aufgrund der Beschaffenheit und Form der Partikel technisch schwieriger als etwa bei den Spänen.

Hinzu kommt, dass Rinde, abhängig von den Bedingungen, bei längerer Lagerung durch Abbauprozesse Nutzungsenergie verliert und Feuchtigkeit aufnimmt. Die Rindenverbrennung verursacht, im Ganzen betrachtet, erhebliche Probleme und Kosten für eine spezialisierte Verbrennungsanlage. Dies kommt besonders in dezentralen kleineren Anlagen direkt in den holzverarbeitenden Betrieben zum Tragen. Viele Sägewerke betreiben derartige Heizkraftwerke, um ihre Energie und Wärme für Trocken- und Dämpfanlagen aus eigenen „Abfällen“ selbst zu erzeugen. Hier ist die Verbrennung eines gemischten Substrates aus Holzabfällen und Rinde in der Regel die wirtschaftlichste Lösung (GROSS 1988). Es werden auch Heizkraftwerke betrieben, die überwiegend Rinde als Brennstoff einsetzen. Jedoch handelt es sich dabei um Anlagen mit großem Durchsatz, wie beispielsweise bei der Firma Klenk in Oberrot mit einer Kapazität von 60.000 t Rinde pro Jahr.

Die Verbrennung der Rinde erscheint vor diesem Hintergrund als nicht optimale Verwertung. Nicht nur, weil sie keine stoffliche Verwertung darstellt, sondern weil sie mit den genannten Schwierigkeiten behaftet ist. Dennoch wird sie praktiziert. In Schweden wird die Rinde als Brennstoff für den Kalkofen bei der Herstellung von Sulfatzellstoff eingesetzt, dort wird die Rinde durch eine Trommelentrindung im Trockenverfahren vom Holz abgetrennt. Insbesondere Laubholzrinde wird überwiegend der thermischen Verwertung zugeführt, da sie sich gegenüber der Nadelholzrinde schwer stofflich verwerten lässt. Die Durchmischung mehrerer Baumarten ist dabei noch das geringere Problem, weitaus bedeutender ist der hohe Holzanteil. Während Nadelholz überwiegend mit Lochrotoren und Trommelentrindung entrindet wird, kommt bei Laubhölzern meist die Messerkopfentrindung zum Einsatz. Der technisch bedingt höhere Holzanteil in der Laubholzrinde macht sie für die Humuserzeugung ungeeignet (ANONYMUS 1989b). Des Weiteren sollte Rinde, die mit Insektiziden behandelt ist, keiner stofflichen Nutzung, sondern einer Verbrennung zugeführt werden. Derart verunreinigte Rinden

sind selten, jedoch kann der natürliche Gehalt an Schwermetallen in der Rinde dazu führen, dass diese nicht im Gartenbau verwendet werden dürfen. Die zulässigen Grenzwerte, insbesondere für Cadmium, wurden in jüngster Vergangenheit derart reduziert, dass regional natürlich gewachsene Rinde ein zu entsorgendes Abfallprodukt wird. Eine Deponierung ist wegen ihres hohen organischen Anteils ebenfalls nicht zulässig, so dass eine Verbrennung unabdingbar wird.

In Anbetracht der steigenden Mengen an anfallender Rinde und der staatlichen Förderungen für Energie aus nachwachsenden Rohstoffen sowie des technischen Fortschritts in den Feuerungsanlagen gewinnt die energetische Nutzung von Rinde stetig an Bedeutung. Stärkster Motor ist hierbei die Subvention des EEG, die das Interesse der Energiewirtschaft an nachwachsenden Rohstoffen wecken. Folglich entstehen zentrale groß dimensionierte Biokraftwerke, die mit der Rinde als Beimischung keine Schwierigkeiten haben.

Für den privaten Hausgebrauch wird die Rinde teilweise zu Briketts aufbereitet. Die Rindenbriketts erreichen dabei eine Gluterhaltungsdauer von 15 Stunden, was etwa der dreifachen Dauer von Holzbriketts entspricht. Diese Form der Verwertung hat jedoch nur geringen Umfang.

Neben der energetischen Nutzung ist heute die Anwendung im Landschafts- und Gartenbau die bedeutendste stoffliche Verwendung. Auf Spiel- und Sportanlagen bietet sich ein weiteres Feld der Rindenanwendung. Nach einem patentierten Verfahren wurden eine Reihe von Fußballplätzen mit einem entsprechend aufbereiteten Rindenmulch belegt. Die hierfür erforderlichen etwa 1000 t bieten eine bessere Unfallverhütung, einfachere Instandhaltung und bessere Wirtschaftlichkeit. Diese Vorteile macht man sich auch auf Spielplätzen zu Nutze. Amtliche Untersuchungen haben ergeben, dass 30 bis 40 mm Rindenmulch-Schüttung eine Absturzsicherheit bzw. Fallhöhe bis 3,5 m gewährleistet. Dies entspricht 40 cm lockerer Sandschüttung (GAEBELER 1991). Sind Sportplätze mit Rindenbelag eine Ausnahme, so ist das Mulchmaterial auf Spielplätzen häufig anzutreffen (ANONYMUS 1985). Eine weitere praktizierte Verwendung stellt der Einsatz als Wegbelag dar. Neben dekorativen Aspekten und dem Vorteil der Wirtschaftlichkeit macht man sich das angenehme, weiche Gehgefühl zum Vorteil. Neben dem eher technischen Gebrauch als begehrter Bodenbelag ist die biologische Verwendung der Rinde als Bodenbestandteil bzw.

Bodenverbesserungsmittel die häufigste Anwendung von Rinde. Der Garten- und Pflanzenbau nimmt den größten Teil der anfallenden Rinde auf. Hierbei werden drei Produktgruppen unterschieden, der Rindenmulch (RM), der Rindenumus (RH) und das Rindenkultursubstrat (RKS). Die Produkte stellen unterschiedliche Veredlungsstufen der Rinde dar (GRANTZAU 1991).

Rindenmulch ist zerkleinerte, fallweise fraktionierte, nicht fermentierte bzw. nicht ankompostierte, rohe Rinde ohne Zusätze. Unter dem Begriff „Mulchen“ versteht man die Abdeckung des Bodens mit organischem Material (GAEBELER 1985). Der Einsatz der Rinde als Mulchmaterial zur Bodenabdeckung ist weit verbreitet und macht etwa 80 % der im Garten- und Landschaftsbau verwendeten Rinde aus. Die Bodenbedeckung bewirkt durch eine reduzierte Verdunstung eine Stabilisierung des Wasserhaushaltes der Böden und einen Ausgleich der Bodentemperatur bzw. einen gewissen Frostschutz sowie eine Reduktion von Erosion, was beispielsweise im Weinbau und bei der Gestaltung von Böschungen von großer Bedeutung ist. Insbesondere wird das Aufkommen von Unkraut biologisch gehemmt (GRANTZAU 1988) und eine kostengünstige, dekorative Instandhaltung von Grünanlagen ermöglicht. Hierfür sollte das Rindenmaterial mit einer Schichtdicke von 5 – 7 cm ausgebracht werden (GRANTZAU 1990). Zuvor wird die Rinde lediglich grob zerkleinert und kurz abgelagert. Die Lagerung der Rinde dient dem Ab- bzw. Umbau von leicht auswaschbaren Inhaltstoffen, die Pflanzenschäden verursachen können und nicht ins Grundwasser gelangen dürfen. Diese Lagerung ist nicht mit einer Kompostierung der Rinde zu verwechseln, bei der eine gezielte Fermentation durchgeführt wird. Der Feinanteil sollte vor der Verwendung als Mulch abgesiebt werden, da er Ursprung für Pflanzenschäden durch gasförmig entweichende polyphenolische Verbindungen sein kann. Des Weiteren führen die feinen Rindenfraktionen zu einer schnelleren Mineralisierung der Mulchauflage, wodurch die Wiederbesiedelung durch anfliegende Unkrautsamen beschleunigt wird (GRANTZAU 1990). Die Dauer der Wirksamkeit des Rindenmulches wird neben der Partikelgröße durch das vorliegende C:N-Verhältnis bestimmt. Ein hohes C:N-Verhältnis hemmt wegen des fehlenden Stickstoffs die mikrobiologische Aktivität und erhöht damit die Beständigkeit des Mulches.

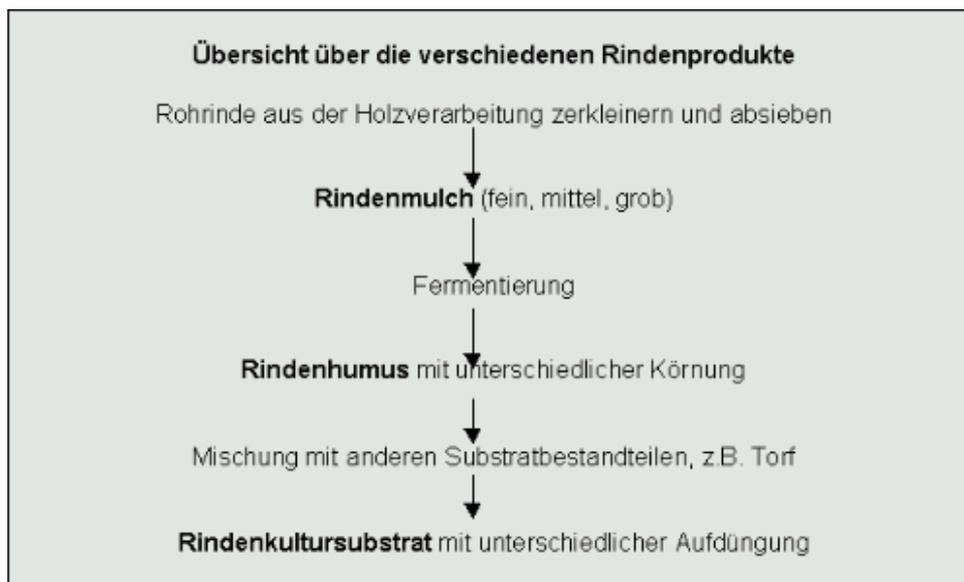
Rindenumus ist feinkörnige Rinde, die durch einen Rotteprozess speziell aufbereitet wird. Im Verlauf einer längeren Lagerung unter gesteuerten Bedingungen

(Feuchtigkeit, Temperatur, Nährstoffzusatz) erfolgt eine Fermentierung (GAEBELER 1985). Dabei werden keimungshemmende Substanzen der Rinde ab- bzw. umgebaut und der Stickstoffhaushalt stabilisiert (GRANTZAU 1989). Es entsteht ein wachstumsfördernder wertvoller Humus zur Strukturverbesserung von Böden mit Langzeitwirkung, was die Versorgung des Bodens mit Wasser, Luft und Wärme verbessert (GAEBELER 1985). Die biologische Aktivität wird im Boden gefördert und der natürliche Mineralstoffgehalt erhöht. Des Weiteren kann die puffernde Eigenschaft der Rinde hervorgehoben werden, die sich sowohl auf den pH-Wert als auch auf den Salz- und Nährstoffgehalt bezieht (ANONYMUS 1993b). Eine hohe Nährstoffpufferung senkt das Kulturrisiko, da eine vorübergehend zu hoch dosierte Düngung abgefangen werden kann und Salzschäden vermieden werden. Die Pufferung des pH-Wertes gewährleistet eine konstante Acidität des Bodens. Die Verfügbarkeit von Nährstoffen für die Pflanzen wird maßgeblich von dem pH-Wert bestimmt, so dass ein konstanter pH-Wert eine gleich bleibende Nährstoffversorgung garantiert (MEINKEN 1990). Für die Verbesserung von Böden werden einmal jährlich maximal 10 Liter Rindenhumus pro m² ausgebracht und in den Boden eingearbeitet. Für einmalige Meliorationsgaben werden 20 – 40 Liter Rindenhumus pro m² empfohlen, abhängig von den vorhandenen Bodeneigenschaften. Bei der Pflanzung von Gehölzen können der Pflanzlocherde 10 – 20 % Rindenhumus beigemischt werden (GRANTZAU 1990). Die für die Überführung der Rinde in Humus notwendige Fermentierung kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen, von der einfachen Freilandlagerung in Mieten bis zu geschlossenen Bioreaktoren mit aktiver Steuerung des Rotteprozesses.

Rindenkultursubstrate sind gebrauchsfertige Substrate oder Pflanzenerden auf der Basis von Rindenhumus, wobei der Rindenanteil bei mehr als zwei Substratkomponenten mindestens ein Drittel ausmachen muss. Sie stellen also eine Weiterverarbeitung des Rindenhumus dar, in dem geringe Mengen anderer substratfähiger Stoffe, wie Ton, Torf, Sand und eventuell Nährstoffe beigemischt werden. Entgegen dem Rindenhumus, der in der Regel als organische Substanz in den Boden eingearbeitet wird und damit als Bodenverbesserungsmittel dient, sind Rindenkultursubstrate eigene Wachstumsmedien, die beispielsweise bei Topf- bzw. Containerpflanzen eingesetzt werden. Die genaue stoffliche Zusammensetzung von rindenhaltigen Substraten ist vielfältig und richtet sich nach den Anforderungen der

jeweils zu kultivierenden Pflanzen. Neben den individuell in den Gärtnereien selbst hergestellten Mixturen werden von Erdwerken zentral Substrate für verschiedene Anwendungen gemischt und in den Einzelhandel sowie an Großabnehmer ausgeliefert. Einige spezielle Substratzusammensetzungen sind auch durch Patente geschützt.

Tabelle 2.5: Übersicht über die verschiedenen Rindenprodukte im Pflanzenbau nach den Gütekriterien der Gütegemeinschaft Substrat für Pflanzenbau e.V.



Derzeit werden etwa 300.000 t/Jahr bzw. 10 % des Aufkommens an Nadelholzrinde zu Humus aufbereitet. Die notwendige Rottedauer von Rinde ist mit ca. 6 Monaten im Vergleich zu anderer Biomasse sehr lang (GRANTZAU 1989). Um den Vorgang zu beschleunigen, werden der Rinde in der Regel Nährstoffe, insbesondere Stickstoff, zugegeben. Die Stickstoffdynamik bzw. das C:N-Verhältnis ist die entscheidende Problematik des Rindenhumus. Rinde verfügt über ein extrem niedriges C:N-Verhältnis von 100 : 1 bis 120 : 1 (RIEGEL 1980). Es ist also im Verhältnis zum Kohlenstoff sehr wenig Stickstoff vorhanden. Dies ist problematisch, weil die Rinde wenig Stickstoff enthält, aber eine hohe biologische Aktivität aufweist. Der Stickstoffbedarf der Mikroorganismen ist größer als der Stickstoffgehalt der Rinde, so dass die Rinde bzw. die Organismen der Umgebung Stickstoff entziehen. Beispielsweise als Dünger zugeführter Stickstoff wird in der Biomasse fixiert und ist damit nicht mehr pflanzenverfügbar. Ohne die Beseitigung der stickstoffimmobilisierenden Eigenschaft durch entsprechende Fermentation würde

der Einsatz von Rinde als Humus oder Substratausgangsmaterial zu entsprechenden Mangelerscheinungen an der Vegetation führen (GRANTZAU 1990). Insbesondere in frischer Rinde ist mit einer starken Stickstoffbindung zu rechnen (GRANTZAU 1989). Um den Ausgleich des Stickstoffhaushaltes der Rinde zu beschleunigen ist es üblich, bei der Kompostierung der Rinde Harnstoff zuzugeben. MEINKEN (1985) empfiehlt die Zugabe von 1 kg Stickstoff pro m³ Rinde in Form von Harnstoff (ca. 2 kg). Angestrebt wird ein C:N-Verhältnis von < 45 : 1 (GRANTZAU 1989). Der fertige Rindenumus sollte einen Gesamtstickstoffgehalt von 1 % in der Trockenmasse aufweisen, um eine mikrobielle Bindung von mineralischem Stickstoff auszuschließen (GRANTZAU 1989). Für die Fermentierung wird überwiegend Fichtenrinde eingesetzt. Andere Rinden von Eiche, Kiefer, Lärche, Douglasie oder Buche müssen speziell behandelt werden (GAEBELER 1996). Abgesehen von der Kiefer fallen sie jedoch in vergleichsweise geringen Mengen an, was ihre Verarbeitung erschwert.

Der Durchbruch der Rinde als Mittel zur Bodenverbesserung gelang Ende der 70er Jahre (GAEBELER 1985). Der Rindenumus musste sich dabei gegen bzw. neben dem Torf behaupten. Die Rinde weist gegenüber dem Torf eine geringe Wasserkapazität auf. Die Rinde vermag, abhängig von der Korngrößenzusammensetzung, 40 – 45 Volumenprozent an Wasser zu halten, wohingegen die Wasserkapazität des Torfs bei 60 – 80 Volumenprozenten liegt (GRANTZAU 1990). Reine Rindensubstrate bedürfen daher einer häufigeren Wässerung und Düngung. Der Mehraufwand an Wasser, Dünger und Arbeitszeit macht die Herstellung von Substraten ausschließlich aus Rinde unmöglich (GRANTZAU 1989). Des Weiteren ist Torf nahezu nährstofffrei. In Substraten ist dies vorteilhaft, da es eine problemlose Dosierung der Nährstoffe nach den Ansprüchen der jeweiligen Kulturpflanze ermöglicht (GRANTZAU 1990). Die in der Rinde vorhandenen Mineralien müssen dagegen bei der Düngung berücksichtigt werden und stellen einen Unsicherheitsfaktor dar. Die phytotoxischen Gerbstoffe, die in der Rinde durch Fermentation abgebaut werden müssen, sind in dem Torf nicht vorhanden. Darüber hinaus verfügt der Torf nur über eine geringe biologische Aktivität, weshalb er nicht das Problem der Stickstoffimmobilisierung aufweist (MEINKEN 1985). Der Torf ist der Rinde in seiner Handhabung zwar überlegen, aber nach entsprechender Kompostierung ist eine teilweise Substitution des Torfs durch die Rinde durchaus möglich. Als nachwachsendes Naturprodukt „schwimmt“ die

Rinde auf der Ökowiede. Zumindeft hierzulande hat sich das Bewusstsein durchgefetzt, dass die Torflandschaften zu schützen sind und auf einen Abbau weitgehend verzichtet werden sollte. Von den ehemals 9000 km² Naturmoor sind heute nur noch 600 naturnahe erhalten, die als Lebensraum für zahlreiche vom Aussterben bedrohte Tier- und Pflanzenarten dienen (BUND 2001). Es handelt sich bei dem Torf zwar um keinen fossilen Rohstoff, jedoch beträgt die Entstehungsdauer bis zu 1000 Jahren (ALLPLANT ENTWICKLUNGS- UND MARKETING GMBH 1994), so dass nicht von einem nachwachsenden Rohstoff in Bezug auf eine industrielle Nutzung gesprochen werden kann. Da der Bedarf an Torf in Deutschland jedoch weiterhin uneingeschränkt aus den baltischen Regionen gedeckt wird, hat sich das zunehmende Umweltbewusstsein nur begrenzt auf den Absatz von Rindenkompost ausgewirkt. Hinzu kommt, dass die Rinde, obwohl es sich um einen Naturstoff handelt, in ihrer Anwendung zur Bodenverbesserung und im Pflanzenbau gesetzlichen Reglementierungen unterliegt. Insbesondere die Düngemittel-Verordnung (DüngeMV) und die Bioabfallverordnung (BioAbfV) erschweren die stoffliche Verwertung der Rinde im Gartenbau (RAECKL 1999). Große Probleme verursacht die aktuelle Herabsetzung der zulässigen Schwermetallkonzentrationen. Die Grenzwerte, die in der Bioabfallverordnung festgeschrieben sind, liegen dabei teilweise in Bereichen, die selbst von den natürlichen Stoffkreisläufen überschritten werden. Insbesondere die Einhaltung des geforderten Cadmiumgehaltes bereitet regional große Schwierigkeiten. Ab Dezember 2006 dürfen Rindenprodukte, die mehr als 1,5 mg Cadmium je kg Trockenmasse aufweisen, nicht mehr als Bodenhilfsstoff oder organischer Dünger verwendet werden (ANONYMUS 2005)

So stellen sich die Absatzmöglichkeiten für Rinden regional sehr unterschiedlich dar. Die Rinde ab Werk hat grundsätzlich schlechtere Marktchancen als der Rindenmulch. Dem höheren Erlös für Rindenmulch steht jedoch ein nicht unerheblicher Mehraufwand gegenüber (ANONYMUS 1989a). Ob die Aufbereitung der Rinde für den Holz verarbeitenden Betrieb selbst wirtschaftlich sinnvoll ist, hängt von den Rindenmengen und den betrieblichen Rahmenbedingungen ab. Im Bereich des Rindenmulchs kann das Stroh, wie es beispielsweise auf Erdbeerplantagen eingesetzt wird, als Konkurrenz auftreten. Rinde ist zwar qualitativ mitunter besser, Stroh fällt jedoch im Überfluss an und wird im Vergleich zur Rinde nahezu kostenlos abgegeben (GAEBELER 1991). Schwerwiegend wirkt sich neben dem

Schreddermaterial aus Baum- und Parkschnitt aus der Landschaftspflege auch die Konkurrenz durch die steigenden Mengen an kommunalem Grünkompost aus (GAEBELER 1991). Die Rindenprodukte weisen mit ihrer bodenbelebenden Wirkung als Langzeitsubstrat gegenüber den sich rasch umwandelnden Komposten zwar bedeutende Vorzüge auf (GAEBELER 1996), der Grünkompost wird jedoch von öffentlichen Sammelstellen günstiger angeboten. Um dem entgegenzutreten, hat die Gütegemeinschaft Substrate für Pflanzenbau inzwischen ein geprüftes Substratausgangsmaterial entwickelt, die so genannte Rindenerde, die sich zu gleichen Teilen aus Rindenhumus und Grünkompost zusammensetzt.

Entscheidend für die Vermarktung von Rindenprodukten im Gartenbau sind standardisierte Produkte mit konsequenter Begriffsverwendung und einwandfreier, der Standardisierung entsprechender Qualität. Insbesondere müssen Insektizide ausgeschlossen sein und das Material muss ein ausgeglichenes Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis aufweisen. Die Ware muss des Weiteren frei von Störstoffen sein (GAEBELER 1991). Besonders segensreich hat sich die Güteüberwachung im Rahmen der Gütegemeinschaft bei Rindenhumus und Rindenerden ausgewirkt (GAEBELER 1996). Die Güteüberwachung kontrolliert die sachgemäße Beseitigung der Stickstoffbindung durch entsprechende Fermentierung und die Einhaltung der standardisierten Qualitätsmerkmale, wie Nährstoffgehalt und Struktur. Die Produkte erhalten ein RAL-Gütezeichen und gewährleisten auf diese Weise konstante Produkteigenschaften.

2.3 Extrahierte Rinde im Gartenbau

Rinde wird im Garten- und Pflanzenbau als Rindenmulch, Rindenumus oder Rindenkultursubstrat eingesetzt. Über die verschiedenen Veredelungsstufen der Rinde wurde im vorangegangenen Kapitel berichtet. Für den Einsatz von extrahierter Rinde ist die Differenzierung zwischen Rindenmulch und Produkten auf der Basis von Rindenumus von entscheidender Bedeutung. Gegenüber dem Mulch wird der Rindenumus einer Kompostierung bzw. Fermentation unterzogen.

Das Ausbringen von Rindenmulch dient in erster Linie der Unterdrückung des Unkrautwachstums. Extrahierte Rinden sind für diese Verwendung ungeeignet. Zum einen sollte für Mulchmaterial eine Korngröße von 10 mm nicht unterschritten werden (GRANTZAU 1990). Bei der Extraktion steigt die Ausbeute jedoch mit abnehmender Partikelgröße. Zum anderen verliert die Rinde durch die Auswaschung der Gerbstoffe erheblich an unkrauthemmender Wirkung. Daher erscheint das extrahierte Rindenmaterial für die Herstellung von Mulch wenig geeignet.

Für die Verwendung von frischer Rinde als Humus ist die Kompostierung notwendig, um die biozide Eigenschaft der Gerbstoffe zu beseitigen und den Stickstoffhaushalt zu stabilisieren. Die Kompostierung ist ein kontrollierter biooxidativer Prozess, welcher unter maßgeblicher Beteiligung von Mikroorganismen abläuft. Es handelt sich um biochemische Reaktionen zwischen den Rindenkomponenten und den von den Mikroorganismen produzierten Enzymen (ZECH ET AL. 1993, PRASETYA 1992). Der Ablauf des Rotteprozesses selbst sowie die Eigenschaften des entstehenden Substrates werden durch eine Vielzahl von Faktoren zum Teil erheblich beeinflusst. Die Extraktion kann durch die Veränderung der chemischen Zusammensetzung bzw. Eigenschaften der Rinde auf die Rotte und die Humuseigenschaften Einfluss nehmen.

Der Abbau der Rindenbestandteile bei der Kompostierung wird in verschiedene Phasen unterteilt: die Initialphase, die Umbauphase oder thermophile Phase und die Reifephase. Die Phasen werden durch die sich jeweils im Abbau befindlichen Stoffe und die daran beteiligten Mikroorganismen charakterisiert. Zu Beginn werden die leicht verwertbaren Stoffe, wie einfache Zucker, Amino- und Fettsäuren, vor allem von mesophilen Bakterien abgebaut. Nach wenigen Tagen steigt die Temperatur über 40 °C – 50 °C, wodurch die mesophilen Populationen von den thermophilen Mikroorganismen abgelöst werden. Bei einem Temperaturoptimum von 50 °C bis

60 °C werden nun vor allem Cellulose und die Reste der mesophilen Mikroorganismen abgebaut. Lignin bleibt weitgehend unberührt. Wenn genügend energiereiche Substanz vorhanden ist, können Temperaturen von 80 °C erreicht werden. Sind die leicht verwertbaren Stoffe aufgezehrt, sinkt die Temperatur unter 50 °C und das Material wird vor allem von Pilzen und Actinomyceten besiedelt. Erst jetzt, in der Reifephase, beginnt die massive Zersetzung der Cellulose, Hemicellulose und des Lignins. Die pflanzlichen Polymere werden abgebaut und neue polymere Substanzen entstehen (ZECH ET AL. 1993, SPOERRI 1975).

Es ist das erklärte Ziel der Extraktion, polyphenolische Bestandteile aus der Rinde herauszulösen. Der Gehalt an pflanzenschädlichen polyphenolischen Extraktstoffen in den extrahierten Rinden ist demzufolge bereits vor der Kompostierung erheblich reduziert. WILHELM (1975) untersuchte in Freiland- und in Laborversuchen die Zersetzung von Buchen- und Fichtenrinde. Die Untersuchungen ergaben, dass ein Teil der aus frischer Rinde extrahierbaren Verbindungen mit fortgesetztem mikrobiellen Angriff seine Löslichkeit verliert und der Anteil der nicht hydrolysierbaren Komponenten zunimmt. Dies wurde dahin gehend interpretiert, dass die Inhaltsstoffe mit anderen Bestandteilen der Rinden im Zuge der Fermentation reagieren und in unlösliche Verbindungen übergehen. Die Extraktstoffe sind demnach Teil der chemischen Prozesse während des biologischen Abbaus der Rinde. ZECH ET AL. (1993) stellten fest, dass die in frischen Fichtenrinden enthaltenen phenolischen Inhaltsstoffe, die Pflanzenschäden verursachen können, bereits nach kurzer Kompostierungsdauer ab- bzw. umgebaut werden. Ein geringer Gehalt an Gerbstoffen bzw. Polyphenolen erscheint für den Einsatz der Rinde als Humus von Vorteil. Inwieweit der Ablauf und die Dynamik der Fermentierung davon beeinträchtigt wird, kann nur vermutet werden.

Neben der Extraktion von Polyphenolen werden auch Teile der leicht verfügbaren, energiereichen Verbindungen, wie lösliche Kohlenhydrate, ausgewaschen. NARAYANAMURTI und WAJID (1969) untersuchten die Abbaubarkeit von mit Äther und Heißwasser extrahierten Rinden von *Erythrina suberosa*, KUHLMANN (1970) mit Äthanol und Heißwasser extrahierter *Pinus teada* und PEEK (1972) die Abbaubarkeit von Fichtenwurzelrinden nach einer Kaltwasserextraktion. Die Untersuchungsergebnisse waren, abhängig vom Ausgangsmaterial und Extraktionsverfahren, sehr unterschiedlich. Es wurden fördernde, hemmende sowie

indifferente Wirkungen der Extraktionen auf die Abbauprozesse nachgewiesen. PRASETYA (1992) führte Inkubationsversuche an Fichtenrinde mit verschiedenen Pilzarten im Labormaßstab durch. Die Rinde wurde im Vorfeld mit Wasser bei 80°C extrahiert. Die benötigte Zeit für die Kolonisation des Substrates war unabhängig von der Extraktion, je nach Pilzart, unterschiedlich. Die Abbaurate der Pilze war i. d. R. bei den extrahierten Rinden geringer als bei dem nicht extrahierten Material. Dies wurde damit begründet, dass durch die Extraktion neben den toxischen Phenolen auch die leicht verfügbaren Nährstoffe (Kohlenhydrate) verloren gehen. Darüber hinaus zeigten die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung im Verlauf des Fermentationsprozesses eine deutliche Beeinflussung durch die Extraktion. Hervorstechend war der um das 9-fache erhöhte Ligninabbau in dem extrahierten Material.

Durch die Auswaschung der Polyphenole und der löslichen Kohlenhydrate unterscheiden sich frische und extrahierte Rinde in ihrer Zusammensetzung insbesondere bezüglich der Stoffgruppen, die bei der Kompostierung in den Anfangsstadien, der Initial- und thermophilen Phase, abgebaut werden. Ob die verschiedenen Phasen der Kompostierung auch beim Abbau extrahierter Rinde in der bekannten Art und Weise mit dem charakteristischen Temperaturverlauf ablaufen, ist daher nicht gesichert.

Nach der Kompostierung steht die Rinde als Humus oder Kultursubstrat in Konkurrenz mit Torf. Trotz der ökologischen Nachteile kann die Rinde den Torf nicht vollständig ersetzen. Die Vorteile des sauren und nahezu nährstofffreien Torfsubstrates liegen in der Möglichkeit begründet, pH-Wert und Nährstoffgehalt ganz nach Bedarf der Kulturpflanzen gestalten zu können (GRANTZAU 1990). Die erforderlichen Nährstoffe werden künstlich in pflanzenspezifischen Dosierungen zugegeben. Torfersatzstoffe sollten demnach möglichst niedrige Salz- und Nährstoffgehalte haben (MARUTZKY 1996). Substrat bzw. Humus auf der Basis von Rinde verfügt über teilweise beträchtliche Mengen eigener pflanzenverfügbarer Nährstoffe. Bei der Verwendung von Rindensubstrat und -humus müssen diese bereits vorhandenen Nährstoffe bei der Dosierung der pflanzenspezifischen Nährstoffzugabe berücksichtigt werden (MEINKEN 1985). Die Gestaltung einer ausreichenden Nährstoffversorgung bzw. der Verhinderung von Überdüngung bei der Anwendung der Rindensubstrate stellt ein gewisses Risiko mit entsprechendem

Mehraufwand dar. Die Extraktion der Rinde kann hier durch das Auswaschen von Nährstoffen, insbesondere von Salzen, von Vorteil sein.

Neben der Auswaschung löslicher Bestandteile erfährt die Rinde bei der Extraktion eine thermohydrolytische Behandlung. Dies führt auch zu einem teilweisen Abbau und chemischen Veränderungen der nicht extrahierbaren Bestandteile. PRASETYA ET AL. (1992) hat gezeigt, dass die Einwirkung von höheren Temperaturen eine Gewichtsabnahme des Fichtenbastes und der Fichtenborke verursacht. Dies kann mit dem zumindest beginnenden Abbau der Hauptkomponenten der Zellwand durch die thermische Behandlung begründet werden. Der Anteil an extrahierbaren Bestandteilen nimmt ab, ebenso der Holocellulose- und Pentosengehalt. Das Lignin ist gegen die Temperatur widerstandsfähiger, so dass sich dessen Anteil an der behandelten Rinde erhöht. Durch die Abbauprozesse der Hemicellulosen steigt die Menge an auswaschbaren flüchtigen Säuren (PRASETYA ET AL. 1992).

UFHEIL meldete 1976 ein Verfahren zur Behandlung von Rinde zum Patent (DE-OS 2644304) an, das auf einer thermohydrolytischen Behandlung mit Dampf basiert. Vor der Rotte wird die zerkleinerte Rinde kurzfristig 70 °C bis 80 °C heißem Dampf ausgesetzt. Dies soll die Bindungskräfte zwischen den Makromolekülen (Kohlenhydraten) angreifen und die nachfolgende Rotte beschleunigen. Des Weiteren sollen die Inhaltsstoffe beeinträchtigt werden, die nach der Aussage des Anmelders konservierend wirken. Im Ganzen findet eine Auflockerung des Gewebes statt. Die für die Fermentierung notwendige mikrobielle Flora und Fauna der Rinde findet bei der erhöhten Temperatur und der Feuchtigkeit günstige Lebensbedingungen, so dass eine schnelle Vermehrung stattfindet. JANUSCH ET AL. (1984) verwenden Sattedampf mit Temperaturen zwischen 100 °C und 200 °C zur Vorbehandlung von Klärschlamm. Neben einer verbesserten Entwässerung sollte der Dampf ebenfalls eine teilweise thermische Zersetzung der organischen Substanz bewirken und die benötigte Rottedauer verkürzen. Demzufolge kann der Extraktionsvorgang möglicherweise den Abbau der Rinde während der Reifephase der Kompostierung ebenfalls beschleunigen.

Die Wärme der Extraktion kann jedoch nicht nur als Vorbehandlung für die Fermentierung angesehen werden, sondern auch für die Rotte selbst genutzt werden. Es sind Rotteverfahren bekannt, bei denen durch die Beimpfung der Rinde mit speziellen Mikroorganismen und Erhitzen des Substrates die Behandlungsdauer

verkürzt werden kann. Eine derartige kontrollierte Heißrotte bei ca. 70 °C kann nach SCHNEIDER und BAUMS (1970) innerhalb von 8 Wochen Rinde in Humus umwandeln. Gesteuerte Heißrotteverfahren für die Verarbeitung von Biomasse zu Erde sind insbesondere von der Klärschlammaufbereitung bekannt. Sie lassen sich jedoch auch auf Rinde anwenden (HUSZ 1994) und erreichen durch die Erhitzung des Rottegutes nicht nur eine Beschleunigung des Kompostierungsvorganges, sondern tragen zum Absterben unerwünschter Schädlinge im Substrat bei (GARICH UND ALBRECHT 1997).

Die Extraktion der Rinde kann über die Veränderung der chemischen Zusammensetzung, durch das Auswaschen und Abbauen verschiedener Stoffe, auf die chemischen Eigenschaften, wie die Acidität, Einfluss nehmen. Der pH-Wert des Rindenmaterials wirkt sich bedeutend auf die biologischen Prozesse und die Eigenschaften des entstehenden Rindensubstrates aus. Die Mikroorganismen weisen jeweils einen für ihren Stoffwechsel optimalen pH-Bereich auf, mit unterschiedlicher Toleranz gegenüber Veränderungen. Eine Verschiebung des pH-Wertes durch die Extraktion kann das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Populationen bzw. die biologische Aktivität im Ganzen verändern. Es ist zu erwarten, dass der im Vergleich zu anderen Baumarten relativ niedrige pH-Wert der Fichtenrinde bei der Extraktion durch die Bildung von Essigsäure sinkt. Die Essigsäure entsteht auch bei dem Abbau der Hemicellulosen (KHOO UND ROFFAEL 1990). Bereits eine thermische Behandlung bewirkt ein Sinken des pH-Wertes und eine Zunahme der alkalischen Pufferkapazität (ROFFAEL UND DIX 1994). Bei den Extraktionen werden jedoch fallweise verschiedene alkalische Zusatzstoffe eingesetzt, was einen erhöhten pH-Wert der Rinden erwarten lässt. Dies kommt der Kompostierung entgegen, da üblicherweise der pH-Wert des Rindenmaterials vor der Kompostierung durch die Zugabe von Kalk angehoben wird. Der Abbauprozess, insbesondere die Oxidation der Gerbstoffe zu pflanzenunschädlichen Stoffen, wird im alkalischen Bereich beschleunigt (TEPE 1976). Dies kann insofern von Interesse sein, als geringe Mengen an löslichen Polyphenolen auch nach der Extraktion in der Rinde verbleiben.

Der pH-Wert des Rindensubstrates beeinflusst weiterhin die Gefährdung der Pflanzen durch das in den Rinden enthaltene Mangan. Es verhält sich abhängig vom

pH-Wert mit Eisen antagonistisch. Bei niedrigen pH-Werten können die Pflanzen durch ein vermehrtes Manganangebot unter Eisenmangel leiden (MEINKEN 1985).

Die Extraktionsadditive beeinflussen nicht nur den pH-Wert, sie können auch den Nährstoffgehalt der Rinde verändern. Von besonderem Interesse sind stickstoffhaltige Verbindungen wie Harnstoff oder Ammoniak. Der Stickstoffgehalt von Holzrinde liegt in der Regel zwischen 0,4 und 0,6 % (MARUTZKY UND ROFFAEL 1977). Wie im vorangegangenen Kapitel bereits beschrieben, verursacht die hohe mikrobielle Aktivität in Verbindung mit dem weiten C:N-Verhältnis eine starke Stickstoffbindung. Dies führt dazu, dass der zugeführte Düngerstickstoff mikrobiell gebunden (immobilisiert) wird. Die Folge kann ein Stickstoffmangel mit entsprechenden Wachstumsdepressionen und Qualitätseinbußen sein (GRANTZAU 1990). Über Einflüsse auf die Verfügbarkeit von Nährstoffen bei der Kompostierung von Rinde berichtet MEINKEN (1985). Zum einen zeigte sich, dass die Art der Stickstoffverbindung, die der Rinde zugegeben wird, erheblichen Einfluss auf die Stickstoffdynamik nimmt. Zum anderen ist die verabreichte Menge von Bedeutung, wobei mehr zugegebener Stickstoff nicht zwangsläufig eine schnellere Reduktion der Stickstoffimmobilisierung bewirkt. MEINKEN (1985) kommt zu dem Ergebnis, dass die Zugabe von 1 kg Stickstoff pro m³ Rinde in Form von Harnstoff (ca. 2 kg/m³) die Kompostierung beschleunigt und eine ausreichende Stickstoffstabilität des fertigen Rindensubstrates gewährleistet. ZECH ET AL. (1993) stellten weiterhin fest, dass die Wahl des Zeitpunktes der Harnstoffzugabe den Abbauprozess beeinflusst.

Die Extraktion der Rinde mit Harnstoff oder anderen Stickstoffquellen bringt neben den Vorteilen für die hergestellten Extrakte die Besonderheit mit sich, dass der Stickstoff durch die thermische Behandlung teilweise in der Rinde gebunden werden kann. 1961 berichteten BOLLEN und GLENNIE von Rinden, die unter Druck mit Ammoniak behandelt wurden. Es konnte festgestellt werden, dass der Stickstoff zu erheblichen Teilen in der Rinde gebunden wurde (BOLLEN UND GLENNIE 1961). FISCHER ET AL. patentierten 1994 ein vergleichbares Verfahren, die so genannte oxidative Ammonolyse, für die Behandlung von technischem Lignin aus Sulfitablaugen (WO-OS 94/21576). Der Prozess kann als eine beschleunigte Humifizierung angesehen werden, da wesentliche Teilreaktionen, die während der Behandlung mit Ammoniak bei hoher Temperatur und Druck in der Anwesenheit von Sauerstoff ablaufen, auch unter natürlichen Bedingungen ablaufen (KATZUR ET AL.

2002). Dementsprechend sind die Eigenschaften des „künstlichen Humus“ denen des natürlichen Humus ähnlich. FLAIG führte bereits 1970 umfangreiche Untersuchungen zu den Verwendungsmöglichkeiten von mit Ammoniak behandeltem Ligninsulfonat als organischen Stickstoffdünger mit lang anhaltender Wirkung durch. Der Stickstoff wird bei der Behandlung organisch gebunden und nach Einbringen des Stickstoff-Lignin-Düngers in den Boden durch die Mikroorganismen allmählich freigesetzt. Die guten Eigenschaften des Materials bestätigten sich in umfangreichen Anwendungstests. Entgegen einer Harnstoffanwendung wurden bereits bei einer Applikation höhere Pflanzenerträge über mehrere Wachstumsperioden erzielt. Der Stickstoff konnte von den Pflanzen wesentlich besser genutzt werden, da die Freisetzung aus den unterschiedlichen Bindungsformen zeitlich differenziert erfolgte. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass der in dem Lignin gebundene Stickstoff zu 50 % in hochmolekularer Form vorliegt und nicht durch Regen ausgewaschen werden kann. Die Anwendung von N-Lignin als Dünger hemmt des Weiteren die Nitrifikation im Boden, so dass das Grundwasser zusätzlich vor dem leicht auswaschbaren Nitrat geschützt wird. Darüber hinaus stellte FLAIG fest, dass bei dem Einsatz von N-Lignin der im Boden gebundene Phosphor mobilisiert und damit pflanzenverfügbar wird. Allgemein konnte eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Bodens und eine Zunahme der biologischen Aktivitäten beobachtet werden. Gegenüber mineralischen Düngern hat N-Lignin als *Slow Releasing* Dünger demnach eine Reihe von bedeutenden Vorteilen. Die Nutzung von N-Lignin erwies sich für die ariden Zonen als besonders interessant.

Die Behandlung von organischen Stoffen mit stickstoffhaltigen Verbindungen bei erhöhten Temperaturen und Drücken wurde mehrfach erprobt. Ziel der verschiedenen Verfahren ist es, einen möglichst hohen Anteil an organisch gebundenem Stickstoff mit angemessenem Aufwand zu erzielen.

Ein derartiges Verfahren zur Erzeugung von Düngemittel aus der Sulfitablauge der Zellstoffherstellung wurde 1932 von TEUPEL patentiert (DE-PS 553413), wobei jedoch noch keine Behandlung mit stickstoffhaltigen Verbindungen erfolgte. FRANZ und PALM (1932) wendeten die Ammoniakbehandlung in Gegenwart von Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 120 °C und 160 °C an, um das Lignin der Sulfitablauge in Mischung mit Holzspänen oder anderen organischen Substanzen zu einem hochwertigen Düngemittel aufzubereiten. Das Material erreichte einen Stickstoffgehalt zwischen 7 % und 14 %. FLAIG ET AL. beschrieben (1959) ein

Verfahren von FISCHER, SCHRADER und TREIBS, in dem das Lignin im alkalischen Medium unter Druck und bei einer Temperatur von 200 °C umgesetzt wurde. Nach einem österreichischen Patent (AT-PS 177429) wendete KLEINERT (1952) eine vergleichbare Behandlung mit Ammoniak an und erreichte 6 % bis 12 % organisch gebundenen Stickstoff in dem Lignin. DAVIS UND SCHOLL (1936) beschreiben eine extreme Behandlung bis zu 300 °C und erreicht einen Stickstoffgehalt zwischen 15 % und 25 %. Das Verfahren von FLAIG ET AL. (1959) sieht die Behandlung des Lignins, entgegen den anderen Verfahren in wässriger Lösung bzw. Suspension, mit einem Feststoffgehalt von 20 % bis 40 % vor. Bei einer Behandlungstemperatur von maximal 130 °C wird ein durchschnittlicher Stickstoffgehalt von 20 % erreicht, mit einem hohen Anteil an organisch gebundenem Stickstoff. Das Verfahren von FLAIG ET AL. (1959) weist eine hohe Effektivität auf und ähnelt in den physikalischen Rahmenbedingungen der Extraktion von Rinde mit Harnstoff oder Ammoniak zur Gewinnung von Tanninen. Derart extrahierte Rinden können sich demnach durch einen erhöhten Stickstoffgehalt auszeichnen, mit entsprechenden Vorteilen für deren Verwendung.

Neben den chemischen Eigenschaften erfahren auch die physikalischen Parameter bei einer Extraktion eine Beeinträchtigung. Eine geeignete Struktur des Rottegutes mit entsprechenden physikalischen Rahmenbedingungen ist Voraussetzung für eine erfolgreiche Fermentierung. So hat die Größe der Rindenpartikel erheblichen Einfluss auf die Intensität der chemischen Veränderungen. Durch die größere Angriffsfläche steigt die Intensität des Abbaus mit abnehmender Größe der Fraktion (ZECH ET AL. 1993). Da die Ausbeute an Tanninen bei kleiner Partikelgröße aus denselben Gründen steigt, werden die Rinden vor der Extraktion zum Teil zerkleinert. Durch die Einwirkung von hohen Temperaturen nehmen beispielsweise auch das Wasserrückhaltevermögen und die Feuchteaufnahme ab (PRASETYA ET AL. 1992). Dies kann auf den Abbau der Hemicellulosen zurückgeführt werden und zeigt, dass sich die Bedingungen in der Rinde bezüglich Porenvolumen, Porenverteilung, Luft- und Wasserkapazität durch die Extraktion verändern.

Die Extraktion der Rinde verändert zahlreiche chemische und physikalische Parameter. Welche Folgen die Summe der veränderten Rindeneigenschaften auf die Abbauprozesse während der Kompostierung hat, kann anhand der Literatur nicht hinreichend ermittelt werden.

2.4 Extrakte der Rinde

Bei der Baumrinde handelt es sich um einen heterogenen organischen Naturstoff, der sich sowohl anatomisch-physikalisch als auch chemisch in bedeutendem Maße von Holz unterscheidet. Ebenso wie das Holz, ist die Rinde aus den stofflichen Komponenten Cellulose, Hemicellulose, Lignin und akzessorischen Bestandteilen aufgebaut. Diese auch als Inhaltsstoffe oder Extraktstoffe bekannten Bestandteile sind jedoch in der Regel zu einem deutlich höheren Anteil in der Rinde vertreten als im Holz; in Abhängigkeit von Jahreszeit, Baumart, Alter, Herkunft etc. ungefähr zwischen 5...40 % (LELIS 1992). Über die Eigenschaften von Rinde und ihre Verwendungsmöglichkeiten wird in Kapitel 4.1 berichtet. Neben der Verwendung der Rinde als Ganzes wurden bereits einzelne Anwendungen vorgestellt, bei denen man sich die Eigenschaften der löslichen Bestandteile zu Nutze macht. So zum Beispiel die Verfahren zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit und Formstabilität von Vollholz durch die Behandlung mit Rindenextrakten (BURMESTER 1987C). Neben der Nutzung der Extrakte als Gerbmittel in der Lederindustrie hat die Verwendung als Bindemittel in der Holzwerkstoffindustrie Bedeutung erlangt. Welche Baumarten hierfür geeignet sind, hängt von der Zusammensetzung ihrer Extraktstoffe ab. Sowohl die Menge an extrahierbaren Nebenbestandteilen als auch ihr stofflicher Charakter unterscheiden sich deutlich zwischen unterschiedlichen Baum- oder Pflanzenarten und den verschiedenen anatomischen Bestandteilen eines Baumes, wie Früchte, Rinde, Kern- oder Splintholz etc.

Die akzessorischen Bestandteile werden üblicherweise in primäre und sekundäre Stoffe unterteilt. Die primären Extraktstoffe sind jedem pflanzlichen Stoffwechsel eigen. Hierbei handelt es sich z.B. um Proteine, Zucker, Stärke und Fette. Vom chemisch-technologischen Standpunkt aus sind allerdings die sekundären Extraktstoffe weitaus interessanter, da regional einige von ihnen in der Vergangenheit als Rohstoff für die chemische Industrie Bedeutung erlangt haben. Diese Stoffe sind nicht jedem pflanzlichen Stoffwechsel eigen, sondern vielmehr für bestimmte Arten, Gattungen oder Familien charakteristisch. Einer der wichtigsten Vertreter dieser Gruppierung sind die Gerbstoffe. Bei Gerbstoffen handelt es sich um polyphenolische Verbindungen, die in vielen Pflanzenfamilien anzutreffen sind. Sie lassen sich aus der Rinde, dem Holz, den Früchten und andern Pflanzenteilen zahlreicher Holzgewächse in unterschiedlichen Mengen gewinnen. In der Regel besitzt die Rinde einen höheren Gerbstoffgehalt. Die pflanzlichen Gerbstoffe werden

auch als Tannine bezeichnet. Die in der Natur vorkommenden Tannine können in kondensierte und hydrolysierbare Tannine unterteilt werden (vgl. z.B. ROFFAEL UND DIX 1989). Diese Einteilung nach FREUDENBERG (1920) basiert auf der chemischen Konstitution der Gerbstoffe und klassifiziert diese ihrem Verhalten nach beim Erhitzen mit Mineralsäure (OKUM 1999).

Die hydrolysierbaren Tannine sind Kondensationsprodukte von Polyphenolen mit Zuckern oder zuckerähnlichen Stoffen und lassen sich hydrolytisch abbauen (ROFFAEL, DIX, SCHNEIDER 2001). Die kondensierten Gerbstoffe sind enzymatisch weitgehend resistent. Sie werden durch Reaktion mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure ausgefällt (Stiasny-Reaktion) und bilden bei Einwirkung von Säuren hochmolekulare, wasserunlösliche Kondensationsprodukte (ROFFAEL UND DIX 1989).

Die hydrolysierbaren Tannine besitzen nicht oder nur kaum die Eigenschaft, mit Formaldehyd unlösliche Kondensationsprodukte zu bilden (ROFFAEL, DIX, SCHNEIDER 2001); ihre Bedeutung für die Leimharzherstellung ist daher sehr gering. Sie können sogar die Verleimung erschweren. So gilt das Holz von *Eucalyptus pilularis* aufgrund der enthaltenen hydrolysierbaren Tannine (Ellagtannine) als schwer verleimbar (DIX 1987). Auch Untersuchungen über die Eignung von Eichenholz als Rohstoff für Spanplatten zeigen, dass sich der altersabhängige Gehalt an hydrolysierbaren Tanninen auf die Verleimung auswirkt (ROFFAEL UND RAUCH 1974).

Die besondere Eigenschaft der kondensierten Tannine, mit Vernetzungsmitteln (üblicherweise Formaldehyd), insbesondere im schwach alkalischen Bereich, zu reagieren, entspricht der Reaktion von Phenol mit Formaldehyd (ROFFAEL 1997). Auf diese Weise lassen sich heißhärtende Leimharze herstellen, die als Bindemittel für die Herstellung von Holzwerkstoffen eingesetzt werden können. Sie werden überwiegend aus tropischen und subtropischen Hölzern und Rinden gewonnen. In Brasilien, Indien und Südafrika werden sie aus Akazien- bzw. Mimosarinde, in Argentinien, Paraguay und Bolivien aus Quebrachoholz sowie in tropischen Küstengebieten aus Mangrovenrinde gewonnen (ROFFAEL, DIX, SCHNEIDER 2001). Weltweite Verwendung erfahren vorwiegend Mimosaeextrakte und Quebrachoextrakte, Extrakte anderer Baumarten werden in der Regel in den Wirtschaftsräumen verarbeitet, in denen sie gewonnen werden. Die Produktion von kondensierten Tanninen liegt weltweit bei ca. 300.000 Tonnen/Jahr (ROFFAEL, DIX, SCHNEIDER 2001).

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse über die Verleimung mit Tanninen zeigen, dass Tanninformaldehydharze als Bindemittel unter bestimmten Beleimungs- und Pressbedingungen zu Span- und Faserplatten führen, die jedem Vergleich mit auf der Basis von Phenolformaldehydharz hergestellten Platten standhalten (ROFFAEL 1976b). In Australien wird seit 1969 die Verwendung von Tanninharzen für die Herstellung von Spanplatten, die erhöhten klimatischen Beanspruchungen ausgesetzt werden, industriell praktiziert (ROFFAEL UND SCHÄFER 1998). Seit den 70er Jahren haben die natürlichen Polyphenole als Rohstoff für die Herstellung von Bindemitteln immer größere Attraktivität erfahren, wobei unter anderem die damals drastisch gestiegenen Rohölpreise diese Entwicklung forcierten. Hinzu kommt die allgemein hohe Akzeptanz beim Verbraucher für Produkte natürlichen Ursprungs. Innerhalb Europas werden nur in der Bundesrepublik Deutschland Tannine als Bindemittel eingesetzt. Sie werden von der Firma Lud. Kuntz bei der Produktion von Spanplatten und von der Firma Kronospan bei der Fertigung mitteldichter Faserplatten (MDF) eingesetzt.

Die derzeit zur Verfügung stehenden Tannine, vorwiegend aus Quebrachoholz und Mimosarinde, müssen in Form von Pulver teuer aus dem Ausland importiert werden. Da der Preis der Tannine auf dem Weltmarkt an den des US-Dollars gekoppelt ist, sind die Preise für Tannine gewissen Schwankungen unterworfen. In Deutschland kommt für die Bereitstellung von Tanninen hauptsächlich die Fichtenrinde in Frage. Die ökologischen und ökonomischen Vorteile des Einsatzes von Tanninen aus einheimischen nachwachsenden Rohstoffen haben zu zahlreichen Veröffentlichungen über den Einsatz von Extrakten verschiedener einheimischer Baumarten geführt. Am Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Georg-August-Universität Göttingen und dem Fraunhofer-Institut für Holzforschung – Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) – wurden im Rahmen eines von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Forschungsvorhabens (DBU-Projekt AZ 03934) Untersuchungen im Labormaßstab mit dem Ziel durchgeführt, aus der Rinde einheimischer Fichten kondensierte Tannine zu gewinnen und diese als Bindemittel für die Herstellung von Span- und Faserplatten einzusetzen. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Herstellung von Spanplatten, je nach dem herzustellenden Plattentyp (V20 und V100), 40 % (V20) bzw. 20 % (V100) des Quebracho-Tannins durch Fichtenrindenextraktstoffe ersetzt werden können. Im Falle von mitteldichten

Faserplatten wurde das Quebracho-Tannin zu 100 % ersetzt, ohne dass die physikalisch-technologischen Eigenschaften der hergestellten Platten (V20-Typ) eine messbare Beeinträchtigung erfahren haben.

Die Holzwerkstoffindustrie stellt strenge Anforderungen an die Klebstoffe. Diese sind ein günstiges Preis/Leistungs-Verhältnis, hohe Reaktivität, Umweltverträglichkeit und konstante Eigenschaften. Dem werden natürliche Bindemittel nicht in allen Punkten gerecht (ROFFAEL 1998). Um die hohen Ansprüchen zu erfüllen, wurden zahlreiche Untersuchungen zur Verbesserung der Verleimungseigenschaften von Tannin-Formaldehyd-Harzen durch die Zugabe von natürlichen oder synthetischen Additiven durchgeführt.

Eine erfolgreiche Variante stellt die Kombination von Tanninen mit Stärke da. Die Feuchtebeständigkeit der Stärkeverleimung wird verbessert und die Viskosität der Tanninflotte nimmt ab (ROFFAEL, DIX, SCHNEIDER 2001). Darüber hinaus wird die Lagerfähigkeit des Bindemittels verlängert und die notwendige Presszeit verkürzt (DIX, LOTH, ROFFAEL 1997). Tannin-Stärke-Spanplatten sind inzwischen in Deutschland im Handel erhältlich (ANONYMUS 2003).

Die Festigkeit und die Wasserbeständigkeit von Holzwerkstoffen, insbesondere bei Spanplatten, können durch die Verstärkung der polyphenolischen Extrakte durch Phenolharze oder Diisocyanat erreicht werden (DIX UND MARUTZKY 1988). Durch die Kombination von 70 % *Pinus halepensis* Extrakten mit 30 % PMDI konnten Spanplatten mit hoher Feuchtebeständigkeit hergestellt werden. Insbesondere die Dickenquellung wurde durch den PMDI-Zusatz verbessert (GRIGORIOU 1997). Durch Anwendung von PMDI als Koreaktant lassen sich Tannine auch ohne Zugabe von Formaldehyd vernetzen. Dieser Weg wurde in Chile für die Herstellung von Spanplatten mit Tannin aus *Pinus radiata* beschrieben und bei der Herstellung von Sperrholz angewendet (Pizzi ET AL. 1995). Die Festigkeit, insbesondere die Nassfestigkeit, wird jedoch auch bei der Verleimung von Sperrholz mit Diisocyanat und Rindenextraktlösungen durch die Zugabe von Paraformaldehyd erheblich verbessert (DIX 1987). Die Polykondensation von alkalischen *Pinus pinaster* Extrakten mit Resolen für die Verwendung als Bindemittel in der Furnierindustrie ergaben ebenfalls viel versprechende Ergebnisse (VAZQUEZ ET AL. 1989). Im Labor konnte bei der Sperrholzverleimung das Phenolharz auch zu 80 % durch Fichtenextrakte und zu 60 % durch Kiefernextrakte ersetzt werden mit

ausreichender Festigkeit der Platten. Ab 20 % Ersatz verschlechtert sich jedoch die Nassfestigkeit (DIX UND MARUTZKY 1988), was auf den hohen Alkaligehalt in dem Bindemittel zurückgeführt werden kann (DIX UND MARUTZKY 1985c). Tannin-Phenol-Mischungen wurden im Labor auch für die Herstellung von OSB-Platten verwendet. Dabei zeigte sich, dass sowohl die Trocken- als auch die Nassquerzugfestigkeit der OSB/3- und OSB/4-Qualitäten erreicht werden können. Lediglich die Dickequellung macht unter wirtschaftlichen Produktionsbedingungen Schwierigkeiten (HASENER 2001).

Tannine können des Weiteren durch Zugabe von anorganischen Katalysatoren vernetzt werden (Pizzi ET AL. 1995). Die hierfür erforderlichen Presszeiten sind relativ lang und für die Praxis unannehmbar (ROFFAEL 1997). Es kommt hinzu, dass mit diesem Verfahren keine Platten mit hoher Feuchtebeständigkeit (V100-Verleimung) hergestellt werden können (ROFFAEL, DIX, SCHNEIDER 2001).

WINGHAM (2004) meldete ein Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels auf der Basis von Tannin zum Patent an (WO 2004/058843A1), das die Zugabe von Melamin beinhaltet. Das Melamin oder seine Derivate dient dabei als Stabilisator derart, dass es den Formaldehyd bindet und erst unter der thermischen Einwirkung in der Heißpresse zur Reaktion freigibt. Gegenüber anderen Tannin-Formaldehyd-Harzen hat dies den Vorteil, dass das Bindemittel fertig abgemischt lagerfähig ist. Herkömmliche Tanninharze können nach der Zugabe von Formaldehyd nur äußerst begrenzt bevorratet werden. Darüber hinaus vernetzt sich das Melamin mit Formaldehyd zu hydrolyseresistenten Verbindungen, die die Verleimungsgüte des Bindemittels verbessern können (ROSAMAH 2003).

Auch wenn durch die intensive Forschungstätigkeit und zahlreiche Patentanmeldungen Fortschritte bei der Verleimung mit natürlichen Polyphenolen erzielt wurden, bedarf die Verarbeitung von Tanninbindemittelfloten besonderer Sorgfalt bei der Handhabung. Auf Grund der Viskosität kann es zu Schwierigkeiten bei den Dosierpumpen und den Düsen bei einer Pressluftverdüsung kommen. Verunreinigungen in Rohrleitungen mit anderen Bindemitteln können Verklumpungen verursachen (STASHEVSKI UND DEPPE 1973). Darüber hinaus ist die Gewährleistung konstanter Eigenschaften der Tanninflotten mit Unsicherheiten behaftet, da die Rinde einen ausgesprochen heterogenen Rohstoff darstellt. Daher unterliegen die Zusammensetzung bzw. die Eigenschaften der Bindemittel auf Basis von Tanninen

gewissen Schwankungen. Der Bast und die Borke unterscheiden sich erheblich in ihrem Gerbstoffgehalt. Die Innenrinde der Eiche weist nach BURMESTER und KIESLICH (1986) einen doppelt so hohen Gehalt an Ethanolextrakten auf als die Außenrinde. Der Bast enthält überwiegend farblose, niedermolekulare Gerbstoffe, die bei der Borkenbildung in dunkle hochmolekulare Phlobaphene übergehen. Dementsprechend ist die Borke reich an hochmolekularen, wasserunlöslichen Tanninen (GRABMANN 1958). Mit zunehmender Borkenbildung nimmt demnach der Anteil an löslichen Gerbstoffen in der Rinde ab. Bis zu einem Alter von etwa 100 geht dies mit mäßiger Geschwindigkeit vonstatten, darauf folgend deutlich rascher (STATHER 1951). Die Bildung der Borke ist auch standortabhängig. Nicht nur, dass die Borkenbildung auf guten Böden später einsetzt und einen geringeren Umfang einnimmt, der Bast ist auch gerbstoffreicher (BERGMANN ET AL. 1931). Gute, tiefgründige Böden mit genügend Feuchtigkeit ergeben bessere Gerbstoffrinde als steinige, karge Standorte (STATHER 1951). Der Gerbstoffgehalt der Rinde steigt im Allgemeinen mit der Vitalität der Bäume (STATHER 1951). Des Weiteren zeigt Rinde jahreszeitlich bedingt sehr unterschiedliche Eigenschaften (GROSS 1988). Durch die einsetzende Vegetationsperiode nimmt der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen zu. Der Gerbstoffgehalt ist im Winter ebenso hoch wie in der Saftzeit (GRABMANN 1958), jedoch ergeben sich durch Schwankungen im Gehalt der Nichtgerbstoffe Unterschiede in der Extraktstoffzusammensetzung. Der Gerbstoffgehalt in Pflanzen ist zum Teil auch genetisch bedingt, so dass Bäume unter denselben äußeren Bedingungen unterschiedliche Gerbstoffgehalte mit verschiedenen Zusammensetzungen haben können (ENDERS ET AL. 1962).

Grundsätzlich unterscheiden sich die Rinden verschiedener Baumarten auch in ihrer Struktur und ihrem chemischen Aufbau. Demzufolge weisen auch die Extrakte deutliche Unterschiede auf. So verfügen die Extrakte verschiedener Baumarten über unterschiedliche Formaldehydreaktivitäten (PRASETYA UND ROFFAEL 1991) und die polyphenolischen Extrakte unterscheiden sich in ihrem Vernetzungsverhalten (ROFFAEL, DIX, SCHNEIDER 2002). Dies kann sich beim Einsatz als Bindemittel auf die physikalisch-technologischen Eigenschaften der hergestellten Werkstoffe auswirken. Im Vergleich zu den Rinden tropischer Baumarten und Kiefernarten wärmerer Klimazonen werden bei Rinden einheimischer Nadelhölzer mit Wasser als Lösungsmittel meist geringere Ausbeuten an Tanninen erzielt. Die Polyphenole liegen hier vorwiegend als hochkondensierte, wasserunlösliche Phlobaphene vor

(DIX, OKUM, ROFFAEL 1999). Dies betrifft sowohl die einheimische Fichte (*Picea abies*) als auch die Kiefern (*Pinus sylvestries*), die vergleichsweise niedrigere Extraktstoffgehalte und Stiasny-Zahlen ergeben. Wobei die Fichte gegenüber der Kiefer wiederum sowohl eine höhere Ausbeute als auch eine höhere Reaktivität aufweist (YAZAKI UND COLLINS 1994a). Fichte hat einen Gerbstoffgehalt von 9 bis 13 % und einen hohen Anteil an nichtgerbenden Bestandteilen (GRABMANN 1958). DIX und MARUTZKY (1987) erzielten mit alkalischen Extraktionen und einer Nachbehandlung der Extrakte eine Ausbeute bei der Fichte von 35 % und bei der Kiefer bis zu 26 % mit einem Polyphenolgehalt in den Extrakten von 50 – 60 %.

Die in der Fichte und Kiefer als hochkondensierte, wasserunlösliche Phlobaphene vorliegenden Polyphenole bedürfen verschärfter Extraktionsbedingungen (DIX UND MARUTZKY 1987). Die Extraktion von Kiefern- und Fichtenrinde mit organischen Lösungsmitteln erreicht Ausbeuten von 29 % (Kiefer) bzw. 36 % (Fichte) mit hohen Stiasny-Zahlen, Kiefer 60, Fichte 60 – 70 (DIX UND MARUTZKY 1987). Tannine der Fichte weisen ein relativ geringes Molekulargewicht auf, was für die Verwendung als Bindemittel von Vorteil ist (WEISSMANN 1985a), da die entsprechend kleinen Moleküle die nötige Beweglichkeit haben, um sich zu hochmolekularen Kondensationsprodukten zu vernetzen (WAGENFÜHR 1989). Die Gerbstoffe der Fichtenrinde bestehen zum wesentlichen Teil aus einem Gemisch niedermolekularer Glucoside (GRABMANN 1958). Die Fichtenrindenextrakte weisen eine vergleichsweise geringe Vernetzungsdichte auf, was sich negativ auf die Feuchtebeständigkeit und die Dickenquellung auswirkt (ROFFAEL, DIX, SCHNEIDER 2002). Die Fichtenrinde benötigt demnach mehr Formaldehyd, um ausreichend vernetzt zu werden (DIX, OKUM, ROFFAEL 1999).

Die Lärchenrinde verfügt ebenfalls über große Mengen an löslichen Bestandteilen. Die Ausbeute an Wasserextrakten ist mit weniger als 20 % jedoch vergleichsweise gering, mit einem Anteil an reaktiven Polyphenolen nach Stiasny von im Mittel unter 50 %. Durch die Extraktion mit NaOH oder Ethanol kann die Ausbeute und die Stiasny-Zahl deutlich erhöht werden. Lärchenrindenextrakte weisen wegen des hohen Gehaltes an pektinartigen Kohlehydraten jedoch eine außergewöhnlich hohe Viskosität auf (WEISSMANN 1985).

In der Rinde von *Abies nordmanica* erreichten HAFIZOGLU und HOLMBOM (1995) durch eine sukzessive Extraktion einen Anteil an löslichen Bestandteilen von 50 %. Bezüglich der Zusammensetzung der Extrakte konnten sie in Heißwasserextrakten

der Rinde älterer Bäume einen höheren Anteil an reaktiven Bestandteilen (Stiasny-Zahl 62) nachweisen als in der Rinde jüngerer Bäume (Stiasny-Zahl 25,8).

Zu den unterschiedlichen Eigenschaften der Extrakte verschiedener Baumarten sowie innerhalb einer Art oder sogar in ein und demselben Stamm kommt hinzu, dass verschiedene Holzarten auf Tannin-Formaldehydharze als Bindemittel unterschiedlich ansprechen. JUNG und ROFFAEL (2002) zeigten erhebliche Unterschiede in der Acidität von Spänen der Holzarten Buche, Eiche, Fichte und Kiefer, was sich auf die Aushärtung des Bindemittels auswirken kann. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass auch synthetische Bindemittel auf verschiedene Holzarten unterschiedlich reagieren können.

Zu den Schwankungen der Eigenschaften der Rinde selbst kommen Unterschiede hinzu, die durch den Verarbeitungsprozess bedingt werden. Dies beginnt bereits mit der Lagerung der Rinde. Die niedermolekularen Gerbstoffe des Bastes gehen bei Lagerung, Trocknung oder auch bei der Extraktion selbst in hochmolekulare Phlobaphene über. Dieser Vorgang wird durch rindeneigene Enzyme herbeigeführt und hat oxidativen Charakter. Phenoloxidasen verknüpfen Phenol zu Chinonen, die weitere Kohlenstoffverbindungen addieren können, so dass hochmolekulare Produkte entstehen. Durch Enzymgifte oder Sauerstoffabschluss lässt sich dieser Vorgang unterbinden. Dies bedeutet, dass sich abhängig von den Lagerungsbedingungen der Rinde vor ihrer Extraktion große Unterschiede in den Extrakteigenschaften ergeben können. Bei kleineren Rindenpartikeln wird dieser Effekt durch die größere Oberfläche, die große Zahl an beschädigten Zellen und die damit verbesserte Sauerstoffversorgung noch verstärkt (GRABMANN 1958). Die Bildung von Phlobaphenen während der Extraktion kann beispielsweise durch Blockieren der Kondensation durch geringe Zusätze an stark nukleophilen Reagenzien, unter anderem Harnstoff, verringert werden. Dies erhöht die Ausbeute und verbessert die Verleimungseigenschaften der Extrakte (ROFFAEL ET AL. 1999, SEALY-FISHER UND PIZZI 1992). Nach der Extraktion können die Extraktbrühen ebenfalls bei ihrer Lagerung enzymatische und oxidative Veränderungen erfahren (STATHER 1951). Dies lässt sich jedoch durch Luftabschluss oder hohe Stoffgehalte reduzieren.

Die Extraktion selbst kann ebenfalls starken Einfluss auf die Extraktstoffmengen und deren Zusammensetzungen nehmen. Die Extraktionsprodukte unterscheiden sich

abhängig von den angewendeten physikalischen und chemischen Bedingungen und den verwendeten Lösungsmitteln erheblich voneinander.

So ist die Ausbeute an Extraktstoffen umso höher, je kleiner die Rindenpartikel sind (ENDERS ET AL. 1962; YAZAKI 1985a). In Laboruntersuchungen konnte durch Zerkleinern der Rinde auf $< 0,1$ mm die Ausbeute in wässriger NaOH-Lösung von Pinus pinaster Rinde gegenüber einer Partikelgröße von 1 – 2 mm von 15 % auf 50 % erhöht werden (VAZQUEZ ET AL. 2001). Darüber hinaus wird der Anteil an Polyphenolen in den Extrakten mit steigender Partikelgröße niedriger, was nach VAZQUEZ ET AL. (2001) durch einen höheren Diffusionswiderstand erklärt werden kann (VAZQUEZ ET AL. 2001). Das Diffusionsgefälle zwischen den Rindenzellen und dem Lösungsmittel ist die Grundlage der Auswaschung von Inhaltsstoffen. Bei einem hohen Anteil an Lösungsmittel im Verhältnis zur Rinde ist die Extraktstoffkonzentration in der Flüssigphase vergleichsweise gering und damit das Diffusionsgefälle hoch. Daher steigt die Ausbeute an löslichen Inhaltsstoffen und insbesondere an polyphenolischen Extraktstoffen mit zunehmendem Lösungsmittelanteil im Flottenverhältnis (GÜNTHER 2003). Des Weiteren verändert die Temperatur, die beim Auslaugen der Rinde angelegt wird, die Extraktstoffe. Für die Lederindustrie erfolgt die Gewinnung von Gerbmitteln meist zwischen 80 °C und 100 °C (ENDERS ET AL. 1962). Bei niedrigeren Temperaturen werden im Allgemeinen mehr Nichtgerbstoffe als Gerbstoffe ausgezogen. Steigt die Temperatur über 100 °C kondensieren einige Gerbstoffe, andere zersetzen sich, wobei die Empfindlichkeit der Tannine gegenüber Temperatur sehr unterschiedlich ist (ENDERS ET AL. 1962).

Neben den physikalischen Parametern spielen die chemischen Bedingungen eine entscheidende Rolle. In den durch die Rohstoffe gegebenen Grenzen können die Eigenschaften der Extrakte beispielsweise über die Veränderung des pH-Wertes beeinflusst werden. Mit steigender NaOH-Menge, die der Extraktion zugegeben wird, erhöht sich auch der pH-Wert. Neben einer Erhöhung der Ausbeute bewirkt dies auch eine Veränderung der Zusammensetzung der Extrakte (YAZAKI UND AUNG 1988). Der Abbau von Kohlenhydraten in der Rinde während der Extraktion wird beim alkalischen Aufschluss reduziert (VAZQUEZ ET AL. 1986). Nach KLEINERT (1969) kommt es zu einer Stabilisierung der Hemicellulosen im schwach alkalischen pH-Bereich. Eine nachträgliche Alkalibehandlung von Extrakten führt jedoch zu einer Zerstörung der Zuckerbestandteile (FREUDENBERG 1920)

Die Reaktivität bzw. Kondensationsfähigkeit der Tannine ist ebenfalls abhängig von dem pH-Wert (LAKS UND HEMINGWAY 1987). Im alkalischen pH-Bereich steigt die Reaktivität der Extrakte und die Gelierzeit nimmt ab (GRIGORIOU 1997). Die für die Verwendung als Bindemittel wichtige Reaktivität der Extrakte gegenüber Formaldehyd lässt sich auf diese Weise über den pH-Wert leicht einstellen (VAZQUEZ ET AL. 2001). Die hohe Reaktivität der Polyphenole im alkalischen Bereich kann jedoch zu Veränderungen der chemischen Struktur führen und die verleimungsrelevanten Eigenschaften nachteilig beeinflussen (DIX UND MARUTZKY 1987). So steigt durch Anheben des pH-Wertes auch die Viskosität der Lösungen (GRIGORIOU 1997, DIX UND MARUTZKY 1987). Dies kann zu den bereits erwähnten Schwierigkeiten bei Dosierpumpen führen (STASHEVSKI UND DEPPE 1973).

Bei der Extraktion mit NaOH wird ein beträchtlicher Teil des Alkali in der Rinde gebunden, so dass auch die Eigenschaften der extrahierten Rinde erheblich verändert werden können (CHEN ET AL. 1991), was insbesondere durch den Natriumeintrag zu Problemen bei der Verwendung im Gartenbau führen kann.

Bezüglich der Extrakteigenschaften ist es jedoch auch von Bedeutung, mit welchen Agenzien der pH-Wert eingestellt wird. So ist beispielsweise die Reaktivität von Natriumcarbonat-Extrakten gegenüber Formaldehyd im Vergleich zu anderen alkalischen Lösungsmitteln gering. Extrakte mit NaOH weisen gegenüber Natriumsulfit-Extrakten eine hohe Reaktivität auf. Bei der Zugabe von Formaldehyd zu alkalischen Extrakten kommt es jedoch zur Cannizzaro-Reaktion, wobei der Formaldehyd zu einem Methylalkohol und einer Carbonsäure (Ameisensäure) disproportioniert wird (CHEN ET AL. 1991). CHEN UND CHIA (1989) zeigte, dass die verschiedenen Alkali auch unterschiedliche katalytische Wirkung auf die Cannizzaro-Reaktion haben können.

Durch die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln lassen sich neben den wasserlöslichen Gerbstoffen weitere erhebliche Mengen wasserunlöslicher Produkte (Phlobaphene) auswaschen (GRABMANN 1958). Für die Gewinnung von Polyphenolen aus Rinde ist das für den Holzaufschluss entwickelte Organosolv-Verfahren (Aufschluss mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch und weiteren Katalysatoren) sowohl für die Kiefer als auch für die Fichte geeignet (DIX UND MARUTZKY 1987). Bei der Herstellung von Spanplatten mit Phenol oder PMDI-modifizierten Fichten- und Kiefernextrakten ergaben die Extrakte mit organischen Lösungsmitteln allerdings

eine niedrigere Festigkeit als jene mit wässrigen Lösungsmitteln (DIX UND MARUTZKY 1985c). Die wasserunlöslichen Ethanolextrakte lassen sich beim Erhitzen mit Sulfit in wasserlösliche Gerbstoffe umwandeln (GRABMANN 1958). Alternativ kann die Löslichkeit der Phlobaphene durch Sulfitierung während der Extraktion erhöht werden. Bei der Gerbung von Leder haben die durch Sulfitierung gelösten Phlobaphene bei schnellerem Eindringvermögen eine den reinen Wasserextrakten vergleichbare Gerbwirkung (ENDERS ET AL. 1960). Eine Behandlung der Extrakte mit Natriumsulfit oder Natriumbisulfit erhöht die Löslichkeit der Polyphenole und reduziert die Viskosität (DIX UND MARUTZKY 1987). Die Sulfitierung bewirkt eine signifikante Reduktion des Molekulargewichts der Extrakte, was die Abnahme der Viskosität bewirkt (FECHTAL UND RIEDL 1993). Die unlöslichen Bestandteile in den Extrakten sind höher polymerisiert und verursachen dadurch die höhere Viskosität. So kann auch die hohe Viskosität von alkalischen Hochausbeuteextrakten durch Sulfitierung der unlöslichen Extraktbestandteile reduziert werden (YAZAKI UND COLLINS 1994b). YAZAKI UND COLLINS (1994b) reduzierten die Viskosität weiter, durch Mischen der alkalischen Extrakte nach der Sulfitierung mit sauren Heißwasserextrakten. Ligninsulfonate aus Abfallstoffen der Zellstoffindustrie in Form von Sulfitablauge eignen sich ebenfalls als Beimischung zur Verringerung der Viskosität von Tanninlösungen (ROFFAEL UND MIRTZSCH 1983). KIM UND MAINWARING (1996) stellten an *Pinus radiata* Extrakten fest, dass die Viskosität der Extrakte durch die Zugabe von NH_3 und Na_2SO_3 reduziert werden kann, wobei NH_3 -Extrakte bei der Reaktion mit Paraformaldehyd zur Bildung von Gel neigen. GRIGORIOU (1997) reduzierte die Viskosität von *Pinus halepensis* Extrakten durch die Zugabe von Äthanol und Rühren sowie Erwärmen. Die vorübergehende Reduktion der Viskosität unter dem Einfluss mechanischer Kräfte ist eine bekannte Eigenschaft (Thixotropie) mancher kolloider Stoffe. Die störenden unlöslichen Bestandteile der Extrakte können auch durch Zentrifugation entfernt werden (YAZAKI UND COLLINS 1994b), was sich nicht nur positiv auf die Viskosität auswirkt, sondern auch die Reaktivität verbessert. Um einen Verlust an Polyphenolen durch das Abscheiden der unlöslichen Fraktion zu vermeiden, können diese separat einer Sulfitierung unterzogen werden und nachfolgend den löslichen Extrakten erneut beigemischt werden (YAZAKI UND COLLINS 1994b). Weitere mechanische Behandlungsverfahren sind die Ultra- und Mikrofiltration. Durch sie kann der Gehalt an Nichtgerbstoffen reduziert werden sowie die Tannine aufkonzentriert werden (YAZAKI 1985b). Nachteil ist jedoch, dass auch hier niedermolekulare Phenole ins

Filtrat gelangen. Dies bedeutet, dass gegenüber Formaldehyd reaktive Moleküle verloren gehen (WAGENFÜHR 1989).

Durch eine mikrobiologische Behandlung von Extrakten aus Fichten- und Lärchenrinde konnten Teile der Kohlenhydrate in den Extrakten abgebaut und ebenfalls der Gehalt an „Nichtgerbstoffen“ reduziert werden (SCHMIDT, AYLA, WEIßMANN 1984). Hierfür wurden Bakterien und Pilze mit einer Herkunft aus lignocellulosischen Substraten mit der Fähigkeit zum Abbau von Pektin und Hemicellulosen verwendet. Die Mikroorganismen müssen die Kohlenhydrate abbauen, dürfen jedoch nicht die Polyphenole angreifen. Dies ist insofern schwierig, als die biozide Wirkung der Polyphenole das Wachstum der Mikroorganismen hemmt. Dennoch konnte mit einigen Arten durch die Behandlung von Fichtenrindenextrakten eine Zunahme der Stiasny-Zahl erreicht werden. Dies bedeutet, dass Nichtgerbstoffe abgebaut wurden. In Laborversuchen mit Lärchenextrakten konnte die Stiasny-Zahl von etwa 75 auf fallweise 109 angehoben werden. Die verbesserten Extrakteigenschaften spiegelten sich auch in einer Verbesserung der Verleimungsgüte wider (SCHMIDT UND WEIßMANN 1986). Praktisch lassen sich diese Behandlungen jedoch nur schwer realisieren, da beispielsweise die lange Behandlungsdauer von mehreren Tagen und die schwere Reproduzierbarkeit der Vorgänge für die Praxis zu uneffektiv sind (WAGENFÜHR 1989). Als Alternative stellte WAGENFÜHR 1989 eine Behandlung der Extrakte mit einem Enzym vor. Dies bewirkte das Ausflocken der Pektinstoffe, die sich als Sediment absetzten und abgetrennt werden konnten.

3 Ergebnisse

3.1 Eigenschaften von extrahierter Rinde

Über die Extraktion von Rinden liegt ein umfangreiches Schrifttum vor. Sowohl für die Gerbereichemie als auch für die Holzwerkstoffindustrie wurden zahlreiche Rindenarten mit unterschiedlichen Lösungsmitteln ausgelaugt. Das Interesse galt dabei überwiegend den Extrakten, wie und mit welcher Ausbeute die Inhaltstoffe gewonnen werden können und welche Eigenschaften sie haben. Der Einfluss der Extraktion auf die Rinde wurde nur fallweise untersucht. Daher liegen keine ausreichenden Erfahrungen vor, die eine Beurteilung einer möglichen Verwendung von extrahierten Rinden zulassen. Hinzu kommt, dass die Eigenschaften des Rindenrückstandes durch die eingesetzten Lösungsmittel und die verwendeten Extraktionsbedingungen beeinflusst werden können, woraus sich eine Vielzahl zu berücksichtigender Variationen ergibt. Welchen grundsätzlichen Einfluss die Extraktion von Fichtenrinde mit Wasser, wie sie für die Gewinnung von Tanninen durchgeführt wird, auf ihre Eigenschaften hat, soll in den nachfolgenden Untersuchungen dargestellt werden. Hierfür wurde Rinde auf < 15 mm zerkleinert und in einem Schwenk-Autoklaven bei 130 °C mit Wasser für eine Stunde extrahiert. Das Flottenverhältnis (kg atro Rinde : kg Wasser) betrug 1 : 4. Die Extrakte wurden auf ihren Feststoffgehalt, den pH-Wert, die Pufferkapazität und den Gehalt an reaktiven Polyphenolen untersucht. Darüber hinaus wurden die extrahierte und die frische (unextrahierte) Rinde vergleichend auf einige physikalische und chemische Eigenschaften hin untersucht.

3.1.1 Extrakteigenschaften

Die Extraktion der Rinde erfolgte mit der Zielsetzung, technologisch und wirtschaftlich interessante Extrakte herzustellen. Um die Faktoren, die die Eigenschaften der extrahierten Rinde beeinflussen, gering zu halten, wurde auf die Zugabe von Additiven zur Extraktion verzichtet. Die Eigenschaften der hergestellten Extrakte sind in Tabelle 3.1.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1.1: Eigenschaften von Fichtenrindenextrakten (Extraktionsmittel: Wasser; Extraktionstemperatur: 130 °C; Extraktionsdauer 60 Minuten; Flottenverhältnis: 1 : 4)

Parameter	Messwert
Ausbeute (% Feststoff bezogen auf atro Rinde)	27,68
Feststoff (% bezogen auf Lösung)	6,92
Stiasny-Zahl	52,63
pH-Wert	4,41
alkalische Pufferkapazität (mmol NaOH/100 g Feststoff)	31,11

Die Eigenschaften der Extrakte sind als gut zu beurteilen. Die Ausbeute erreicht annähernd 30 % mit einem Anteil von mehr als 50 % reaktiver Bestandteile. Eine Steigerung der Ausbeute und der Stiasny-Zahl ist nur durch die Zugabe von Additiven zur Extraktion zu erreichen. Berücksichtigt man, dass die Extraktion einstufig durchgeführt wurde, ist die Stoffdichte der Extraktlösung von 6,92 % als hoch einzustufen. Der pH-Wert von 4,41 und die alkalische Pufferkapazität mit 31,11 mmol NaOH/100 g Feststoff entsprechen den Angaben aus der Literatur. Auf Grund der Ergebnisse kann die hergestellte extrahierte Rinde als repräsentativ für Extraktionsverfahren mit Wasser ohne chemische Zusätze angesehen werden.

3.1.2 Physikalische Eigenschaften von extrahierter Fichtenrinde

Die Größenverteilung der Rindenpartikel ist für deren physikalische Eigenschaften maßgeblich verantwortlich. Darüber hinaus werden bei der Kompostierung die Bedingungen in der Miete erheblich von der Größe der Rindenstücke beeinflusst. Insbesondere das Porenvolumen ist hiervon betroffen, was den Strömungswiderstand für Gase in dem Material und damit die Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen bestimmt. Des Weiteren sind die Intensität des Abbaus und die Eigenschaften des Substrates von den Partikelgrößen abhängig. Feinere Fraktionen haben eine größere Oberfläche und unterliegen einem intensiveren Abbau. In Abbildung 3.1.1 ist die Verteilung der verwendeten Fraktionen vor und nach der Extraktion dargestellt.

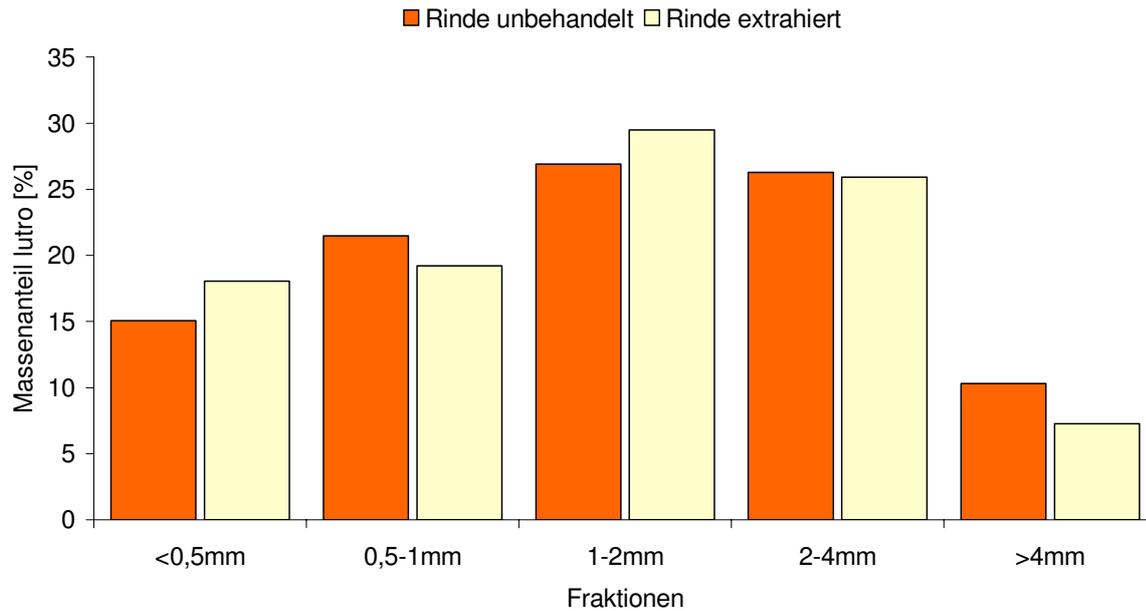


Abbildung 3.1.1: Verteilung der Fraktionen frischer und extrahierter Fichtenrinde (Extraktionsmittel: Wasser, Flottenverhältnis 1 : 4, Extraktionstemperatur: 130 °C, Dauer 1 h)

Die Ergebnisse zeigen, dass die Extraktion nur geringen Einfluss auf die Partikelgröße hat. Tendenziell ist eine Verschiebung zu den feineren Fraktionen zu erkennen. Dies schlägt sich insbesondere in der größten (>4 mm) und in der feinsten (<0,5 mm) Fraktion nieder. Die thermohydrolytische Behandlung der Rinde führt demnach bei dem angewendeten Extraktionsverfahren im Schwenkautoklaven nur in geringem Umfang zum Zerfall bzw. zur Zerstörung von Rindenpartikeln. Bei einer intensiveren mechanischen Einwirkung auf die Rindenlohe bei der Extraktion, was für die Erhöhung der Ausbeute von Interesse sein kann, ist jedoch mit einer stärkeren Abnahme der Partikelgrößen zu rechnen.

Die Schüttdichte nimmt durch das Auswaschen der Inhaltsstoffe ab. Die extrahierte Rinde weist gegenüber der frischen Rinde etwa 20 % weniger Trockenmasse pro Kubikmeter auf. Dies kann zum einen auf die Reduktion der Massen durch das Auswaschen der Inhaltsstoffe zurückgeführt werden, zum anderen bewirkt die Extraktion eine Quellung der Rinde.

Die maximale Wasserkapazität gibt an, wie viel Wasser die Rinde gegen die Schwerkraft in ihrem Gewebe halten kann. Für den Einsatz von Rinde im Gartenbau ist diese Größe von Bedeutung, da Rindenumus beispielsweise in sandigen Böden mit hohem Großporenanteil zur Erhöhung der Wasserkapazität eingebracht wird. Bei

Substraten für Topfpflanzen bedeutet eine hohe Wasserkapazität einen geringeren Pflegeaufwand, da nach einer Bewässerung mehr Wasser bevorratet werden kann. Die maximale Wasserkapazität der Rinde wird durch das Volumen der inter- und intrazellularen Hohlräume bestimmt. Aus Tabelle 3.1.2 ist ersichtlich, dass die Wasserkapazität durch die Extraktion zunimmt. Dies ist womöglich durch das Auswaschen der Inhaltsstoffe bedingt. Die Extraktstoffe sind zum Teil in den Zellwänden eingelagert. Durch ihre Extraktion wird das Volumen der Hohlräume vergrößert, was eine Zunahme der möglichen Wasserfüllung bewirkt.

Tabelle 3.1.2: Physikalische Eigenschaften von frischer Rinde und extrahierter Rinde (Extraktionsmittel: Wasser; Extraktionstemperatur: 130 °C; Extraktionsdauer 60 Minuten; Flottenverhältnis: 1 : 4)

Parameter	Messwert	
	frische	extrahiert
Volumengewicht atro (g/l)	217,8	178,5
Wasserkapazität [% Wassergehalt bezogen auf atro Rinde]	232,7	288,6
Wasserrückhaltevermögen [% Wassergehalt bezogen auf atro Rinde]	130,8	113,4

Das Wasserrückhaltevermögen (WRV) gibt die Menge an Wasser in der Rinde an, nachdem sie in einer Zentrifuge der 3000fachen Erdbeschleunigung ausgesetzt wurde. Das Wasserrückhaltevermögen in Fichtenrinde ist deutlich höher als das des Holzes. SCHÄFER (1996) ermittelte für Fichtenspäne ein WRV-Wert zwischen 80 % und 90 %, abhängig von dem Zeitpunkt des Einschlages. Die Rinde weist Werte zwischen 113 % und 130 % auf. Die Differenz des Wasserrückhaltevermögens steht in Übereinstimmung mit der Fasersättigungsfeuchte. Nach KOLTZENBURG (1985) hat Fichtenrinde einen Fasersättigungsbereich von über 60 % Feuchte. Der des Holzes liegt bei 25 % bis 30 % Feuchte. Des Weiteren stellten STANDKE und SCHNEIDER (1981) fest, dass die Sorptionsisotherme des Fichtenbastes oberhalb von 90 % relativer Luftfeuchtigkeit sehr steil ansteigt. Bei einer relativen Luftfeuchte von 100 % betrug der Feuchtigkeitsgehalt des Bastes 101 % bis 105 %. Diese extrem hohen Feuchtigkeitswerte sind vorwiegend auf das Vorhandensein von wasserlöslichen Zuckern in den Bastanteilen zurückzuführen (STANDKE UND SCHNEIDER 1981).

Demnach weist Rinde im Vergleich zum Holz eine höhere Affinität gegenüber Wasser auf.

Das Wasserrückhaltevermögen nimmt jedoch durch die Extraktion ab. Dies wird wahrscheinlich durch das Auswaschen von löslichen Kohlenhydraten und den Abbau der Hemicellulosen verursacht. Die Hemicellulosen sind weitaus hydrophiler als die Cellulose und das Lignin, was zu einer stärkeren Fixierung des Wassers in den Zellwänden führt. Durch die thermohydrolytische Behandlung der Rinde werden die Hemicellulosen teilweise abgebaut und das Wasserrückhaltevermögen sinkt.

3.1.3 Chemische und biologische Eigenschaften von extrahierter Fichtenrinde

Der pH-Wert ist sowohl für technologische als auch für biologische stoffliche Anwendungen der Rinde von großer Bedeutung. So gehört die Acidität zu den wichtigsten verleimungsrelevanten Eigenschaften von lignozellulosischen Stoffen. Der pH-Wert hat auch auf den Abbau durch holzerstörende Mikroorganismen einen erheblichen Einfluss (PARAMESWARAN UND ROFFAEL 1985). Daher werden der biologische Prozess der Überführung von frischer Rinde in Rindenumus sowie die Eigenschaften des fertigen Rindensubstrates ebenfalls wesentlich durch den pH-Wert beeinflusst. Aus Tabelle 3.1.3 ist ersichtlich, dass die Extraktion mit Wasser zu einer geringen Absenkung des pH-Wertes führt. Die thermohydrolytische Behandlung führt bei der Extraktion durch den Abbau von Hemicellulosen zur Bildung von Säuren, die den pH-Wert reduzieren. Die alkalische Pufferkapazität wird bei der Wasserextraktion leicht angehoben, was der Veränderung des pH-Wertes entspricht.

Durch die Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan werden die wasserunlöslichen Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Fette, herausgelöst. Tabelle 3.1.3 zeigt eine geringe Abnahme der mit Ethanol-Cyclohexan extrahierbaren Inhaltsstoffe durch den Aufschluss der Rinde zur Gewinnung von Tanninen. Die Polyphenole lassen sich zu großen Teilen auch mit geeigneten organischen Lösungsmitteln extrahieren, woraus die Abnahme der Ethanol-Cyclohexan-Extrakte resultieren kann.

Tabelle 3.1.3: chemische Eigenschaften von frischer Rinde und extrahierter Rinde (Extraktionsmittel: Wasser; Extraktionstemperatur: 130 °C; Extraktionsdauer 60 Minuten; Flottenverhältnis: 1 : 4)

Parameter	Messwert	
	frische	extrahiert
pH-Wert	4,67	4,38
Pufferkapazität (mmol NaOH/100 g Feststoff)	3,38	4,74
Ethanol-Cyclohexan-Extraktion	6,55	5,67
Ligningehalt (Ligninrückstand nach Halse 1926)	38,21	40,83
Pentosengehalt	10,3	8,7
Silikatfreier Aschegehalt (% bezogen auf atro Rinde)	4,82	4,23
Silikatgehalt	2,05	0,71

Die Feststellung, dass die hydrophoben Inhaltsstoffe bei der Heißwasserextraktion weitgehend in der Rinde verbleiben, ist als positiv zu bewerten. Anderenfalls würden sie den Gehalt an Nichtgerbstoffen in den Extrakten erhöhen und die Reaktivität gegenüber Formaldehyd reduzieren. Dies würde ihre Eignung als Bindemittelzusatz negativ beeinträchtigen. Die aus den hydrophoben akzessorischen Bestandteilen resultierenden Eigenschaften der Rinde werden voraussichtlich nicht beeinflusst. Bei der Verwertung als Bestandteil in Holzwerkstoffen betrifft dies beispielsweise das Verhalten gegenüber Feuchtigkeit und insbesondere die Abgabe von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC).

Dem Lignin kommt bei der Kompostierung von Rinde große Bedeutung zu. Es ist für die Mikroorganismen nur schwer abbaubar und sorgt für eine hohe biologische Beständigkeit des Rindenumus. Wegen des hohen Extraktstoffgehaltes ist die Bestimmung des Lignins in frischer Rinde problematisch (PARAMESWARAN ET AL. 1975). Es ist deshalb exakter, in diesem Zusammenhang von „Ligninrückstand“ (HALSE 1926) zu sprechen. Die Ergebnisse in Tabelle 3.1.3 zeigen, dass der Ligningehalt, gemessen als Ligninrückstand nach Halse (1926), durch die Extraktion

steigt. Das gegen den thermohydrolytischen Abbau weitgehend resistente Lignin reichert sich ähnlich wie bei der Fermentierung an.

Entgegen dem Verhalten des Lignins wird der Gehalt an Pentosanen durch die Extraktion reduziert. Dies kann auf den thermohydrolytischen Abbau der Hemicellulosen zurückgeführt werden. Der niedrige pH-Wert der Extrakte kann den Abbau zusätzlich verstärken. Berücksichtigt man die Reduktion der Rindenmasse durch das Auswaschen der löslichen Bestandteile, geht die absolute Menge an Pentosanen um ca. 30 % zurück. Die Abnahme des Pentosangehaltes steht in Übereinstimmung mit der Diskussion der Veränderung des Wasserrückhaltevermögens durch die Extraktion.

Der Gehalt an mineralischen Bestandteilen der Rinde wird durch den Aufschluss reduziert (Tabelle 3.1.3). Die Differenzierung zwischen Aschegehalt und Silikaten macht deutlich, dass überwiegend Silikate ausgewaschen werden. Dies kann mit der Ausspülung von Verunreinigungen begründet werden, die dem Rundholz bei der Ernte zugetragen wurden.

Die mineralischen Bestandteile sind von großem Interesse, da sie nicht nur die Nährstoffe beinhalten, sondern mit den Spurenelementen auch die Schwermetalle umfassen. Die Nährstoffe sind für die Aktivität der Mikroorganismen während der Rotte von Bedeutung und bestimmen die Eigenschaften des Rindenumus bzw. des hergestellten Substrates. Der Gehalt an Schwermetallen unterliegt Grenzwerten, wobei insbesondere das Cadmium durch eine Herabsetzung der zulässigen Konzentration in jüngster Vergangenheit zu teilweise erheblichen Schwierigkeiten führt. Der Gehalt an Schwermetallen von frischer und extrahierter Rinde ist in Tabelle 3.1.4 gegenübergestellt. Die Schwermetalle liegen unter den maximal zulässigen Konzentrationen und werden durch die Extraktion mit Wasser nur geringfügig beeinflusst. Demzufolge kommt es zu keiner Anreicherung von unerwünschten Stoffen, die den Verkauf der Rinde erschweren könnten. Auch das Cadmium erreicht mit 1,44 mg/kg den Grenzwert von 1,5 mg/kg nicht. Von Interesse ist, dass der Cadmiumgehalt durch die Extraktion sogar leicht abnimmt. Für die Verwertung der Rinde im Gartenbau kann dies von großem Vorteil sein, denn Rinden, die den

Grenzwert überschreiten, verlieren ihren Wert als Rohstoff für den Gartenbau und müssen entsorgt werden.

Tabelle 3.1.4: Gehalt an Schwermetallen von frischer Rinde und extrahierter Rinde (Extraktionsmittel: Wasser; Extraktionstemperatur: 130 °C; Extraktionsdauer 60 Minuten; Flottenverhältnis: 1 : 4)

Schwermetalle	Gesamtgehalt (mg/kg atro Rinde)	
	frische Rinde	extrahierte Rinde
Blei (Pb)	< 5,00	< 5,00
Cadmium (Cd)	1,44	1,38
Chrom (Cr)	< 5,00	< 5,00
Kupfer (Cu)	9,00	10,00
Nickel (Ni)	< 5,00	< 5,00
Quecksilber (Hg)	0,10	0,08
Zink (Zn)	192,00	191,00

Ein Vergleich der Nährstoffe in frischer und extrahierter Rinde ist in Tabelle 3.1.5 dargestellt. Der Gesamtstickstoffgehalt wird durch die Extraktion mit Wasser nicht beeinflusst. Im Pflanzen- und Gartenbau stellt der Stickstoffhaushalt einen zentralen Punkt bei der Beurteilung der Rinde dar. Der fertige Rindenumus sollte einen Gesamtstickstoffgehalt von 1 % in der Trockenmasse aufweisen, um eine mikrobielle Bindung von mineralischem Stickstoff auszuschließen (GRANTZAU 1989). Demzufolge ist mit 0,62 % bzw. 0,63 % die vorhandene Menge an Stickstoff für die Verwertung als Humus zu gering. Die Werte entsprechen jedoch den Angaben aus der Literatur (MARUTZKY UND ROFFAEL 1977). Bei einer Kompostierung wird üblicherweise die geringe Stickstoffmenge durch die Zugabe von Harnstoff angehoben. Der Gehalt an Phosphat und Calcium nimmt durch die Extraktion nur leicht ab, der Kalium- und Magnesiumgehalt reduziert sich dementsprechend um annähernd 30 %.

Tabelle 3.1.5: Gesamtgehalt an Nährstoffen von frischer Rinde und extrahierter Rinde (Extraktionsmittel: Wasser; Extraktionstemperatur: 130 °C; Extraktionsdauer 60 Minuten; Flottenverhältnis: 1 : 4)

Nährstoff	Gesamtgehalt (Gew.-% bezogen auf atro Rinde)	
	frische Rinde	extrahierte Rinde
Stickstoff (N)	0,62	0,63
Phosphor (P ₂ O ₅)	0,15	0,13
Kalium (K ₂ O)	0,26	0,19
Magnesium (MgO)	0,30	0,20
Calcium (CaO)	2,16	2,12

Der Gesamtgehalt der Nährstoffe lässt noch keine Aussage über die von Pflanzen nutzbaren Nährstoffmengen zu, da die Elemente nicht in beliebiger Form von den Pflanzen aufgenommen werden können. Die pflanzenverfügbaren Nährstoffe sind in Tabelle 3.1.6 dargestellt.

Tabelle 3.1.6: Gehalt an pflanzenverfügbaren Nährstoffen (CAT-Methode) von frischer Rinde und extrahierter Rinde (Extraktionsmittel: Wasser; Extraktionstemperatur: 130 °C; Extraktionsdauer 60 Minuten; Flottenverhältnis: 1 : 4)

Nährstoff	Gehalt (mg/l)	
	Frische Rinde	extrahierte Rinde
NH ₄	1	1
NO ₃	1	1
P ₂ O ₅	15	30
K ₂ O	307	156
Salz	240	280

Auch hier zeigt sich, dass der Stickstoffhaushalt bei der Extraktion mit Wasser unbeeinflusst bleibt. Wie auch der Gesamtstickstoffgehalt verändert sich die Menge an vorhandenem Ammonium und Nitrat nicht. Das Phosphat erfährt eine Anreicherung, so dass der Gehalt in der extrahierten Rinde doppelt so hoch ist wie in der frischen Rinde. Dennoch ist die Menge an verfügbarem Phosphat relativ gering.

Die Menge an Salzen nimmt ebenfalls zu, jedoch in deutlich geringerem Umfang. Der Kaliumgehalt verhält sich entgegengesetzt und wird durch die Extraktion etwa halbiert, da Kaliumsalze wasserlöslich sind.

Der Nährstoffgehalt von Substraten kann durch die Zuführung von Dünger pflanzenspezifisch eingestellt werden, die Dynamik des Stickstoffhaushaltes kann jedoch nicht ohne weiteres kontrolliert werden. Frische Rinde bindet in der Regel pflanzenverfügbaren Stickstoff und kann auf diese Weise die Pflanzen beeinträchtigen. Diese N-Immobilisierung kann durch eine Fermentierung abgebaut werden. Beurteilt wird die N-Dynamik durch einen Brutversuch. Hierbei wird dem Rindenmaterial Stickstoff in pflanzenverfügbarer Form, Ammonium und Nitrat, zugegeben. Nach einer Bestimmung der Stickstoffmengen wird die Probe im Brutschrank für 7 Tage und für 14 Tage gelagert. Zu den jeweiligen Entnahmezeitpunkten wird der Gehalt an Ammonium und Nitrat bestimmt. Auf diese Weise kann ausgehend von dem Anfangswert festgestellt werden, um welchen Betrag der pflanzenverfügbare Stickstoff abnimmt. Werden weniger als 100 mg N/l gebunden, spricht man von einem stabilen N-Haushalt. In Abbildung 3.1.2 ist die Stickstoffimmobilisierung der frischen Rinde abgebildet.

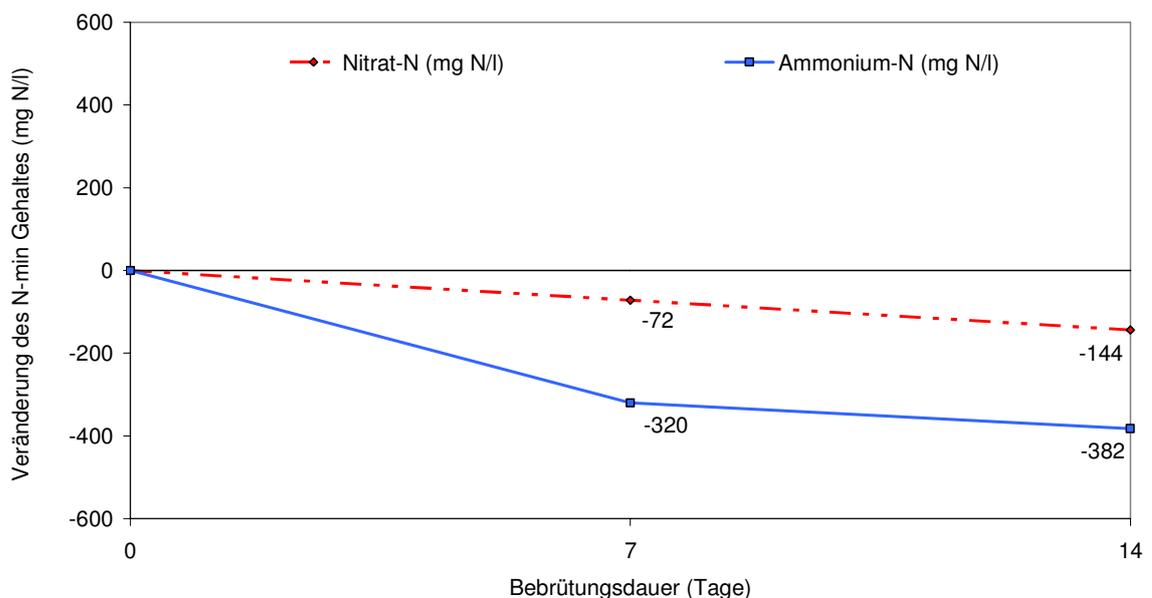


Abbildung 3.1.2: Stickstoffimmobilisierung in frischer Rinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Die verfügbare Menge an Ammoniumionen nimmt stärker ab als die des Nitrats. Nach 14 Tagen Bebrütung werden 382 mg/l Ammonium-N und nur 144 mg/l Nitrat-N gebunden. Das Nitrat wird über 14 Tage mit gleich bleibender Geschwindigkeit fixiert. Dem entgegen nimmt die Intensität des Ammoniumverbrauchs mit fortschreitendem Versuchsverlauf ab. Die Summe des gebundenen Stickstoffes nach 14 Tagen beträgt 526 mg/l. Dies liegt weit über der tolerierbaren Menge von 100 mg/l, so dass die Rinde als nicht N-stabil eingestuft werden muss. Durch die Extraktion mit Wasser wird die N-Bindung auf 326 mg/l reduziert (Abbildung 3.1.3). Damit hat das Material immer noch keinen ausgeglichenen Stickstoffhaushalt, dennoch ist es für die Verwertung als Humus als vorteilhaft anzusehen.

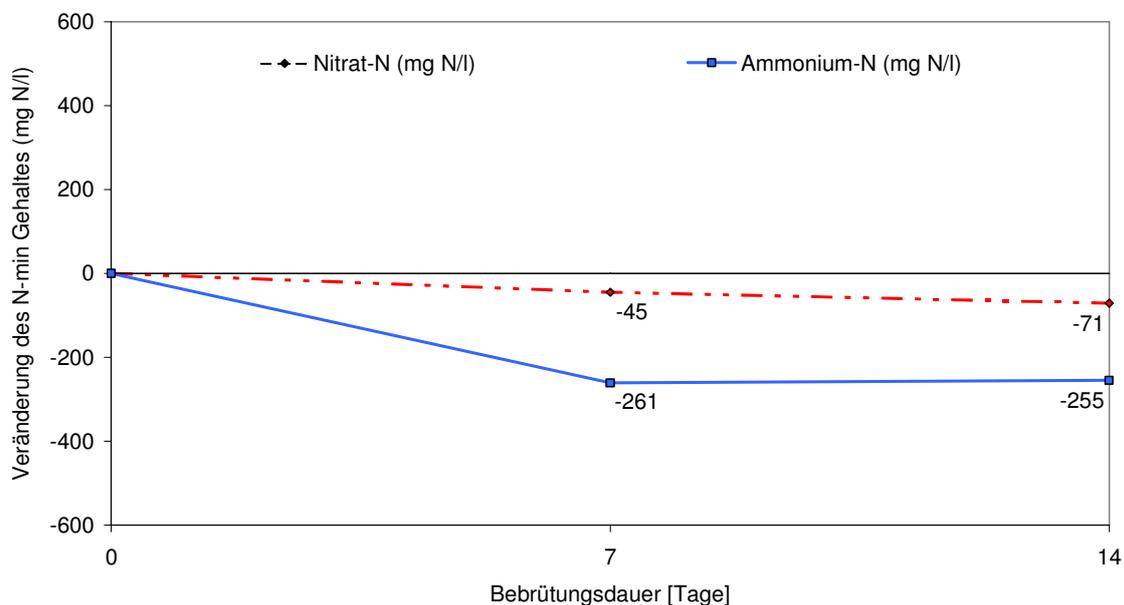


Abbildung 3.1.3: Stickstoffimmobilisierung in extrahierter Rinde (Extraktionsmittel: Wasser; Extraktionstemperatur: 130 °C; Extraktionsdauer 60 Minuten; Flottenverhältnis: 1 : 4) unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Das Verhältnis zwischen fixiertem Nitrat- und Ammoniumstickstoff entspricht dem der frischen Rinde. Darüber hinaus weist die extrahierte Rinde zu Beginn einen stärkeren Ammoniumverbrauch auf als in der zweiten Hälfte des Brutversuchs, während das Nitrat mit konstanter Geschwindigkeit gebunden wird.

Neben dem geringen Stickstoffgehalt der Rinde sind die Gerbstoffe bei der Anwendung der Rinde im Pflanzenbau problematisch. Sie können Schäden an der Vegetation verursachen und müssen durch Fermentation ab- bzw. umgebaut

werden. Durch die Extraktion sind erhebliche Teile der phytotoxischen Polyphenole aus der Rinde entfernt worden. Wie sich dies auf die keimhemmende Wirkung von Rinde auswirkt, ist nachfolgend untersucht worden.

In Anlehnung an ZECH ET AL. (1993) wurde ein Keimversuch nach Zucconi durchgeführt. Hierbei wird von dem Rindenmaterial ein Kaltwasserextrakt mit dem Flottenverhältnis 1 : 5 (Trockenmasse : Wasser) gewonnen. In einer Petrischale mit Deckel werden auf doppellagigem Zellstoff 30 Kressesamen ausgelegt. Nach der Zugabe von 4 ml der Rindenextrakte in die Petrischalen wurden die Proben bei 25 °C für 48 Stunden im Dunklen gelagert. Nach dieser Zeit wurden die Zahl der gekeimten Samen sowie deren Wurzellängen bestimmt. Aus diesen Zahlen lässt sich der „germination index“ (GI) nach Zucconi berechnen:

$$\text{GI} = \text{Anzahl gekeimter Samen (\%)} \times \text{Wurzellänge (\%)} / 100$$

Die Prozentwerte beziehen sich auf Versuche mit Wasser als Blindwert. Es wird von Keimhemmung gesprochen, wenn der „germination index“ einen Wert unter 60 erreicht. Die Ergebnisse der Versuchsanordnung mit frischer und extrahierter Rinde sind nachfolgend dargestellt.

Tabelle 3.1.7: Keimindex (GI) nach Zucconi (ZECH ET AL. 1993) von frischer und extrahierter Rinde (Extraktionsmittel: Wasser; Extraktionstemperatur: 130 °C; Extraktionsdauer 60 Minuten; Flottenverhältnis: 1 : 4)

	Blindwert	frische Rinde	extrahierte Rinde
Gekeimte Samen	29	4	27
Wurzellänge	23,6	7,0	15,2
germination index	100	3,6	60,6

Tabelle 3.1.7 zeigt die starke keimhemmende Wirkung von frischer Rinde. Nur 4 der 30 Samen sind gekeimt und weisen ein geringes Wurzelwachstum auf. Der daraus resultierende Keimindex beträgt 3,6. Nach der Extraktion überschreitet die Rinde den Grenzwert 60 mit einem Wert von 60,6 und ist damit als nicht keimhemmend einzustufen. Eine Extraktion der Rinde reduziert demnach die Wirkung von pflanzenschädlichen Inhaltsstoffen. Für die Verwendung als Humus oder Substrat ist

dies von großem Vorteil. Als Mulchmaterial verliert sie jedoch große Teile ihrer unkrauthemmenden Wirkung.

3.1.4 Zusammenfassung der Eigenschaften von extrahierter Fichtenrinde

Durch die Extraktion mit Wasser bei 130 °C erfahren die Rindenpartikel eine leichte Zersetzung, so dass die Verteilung der Fraktionen leicht zu den feineren Größen verschoben wird. Das Volumengewicht (atro) der Rinden reduziert sich, die Wasserkapazität nimmt demgegenüber zu. Der pH-Wert nimmt durch die Behandlung leicht ab, die alkalische Pufferkapazität erhöht sich dementsprechend. Der Gehalt an Ethanol-Cyclohexan-Extrakten wird nur geringfügig durch eine vorherige Heißwasserextraktion verringert. Die hydrophoben Inhaltsstoffe bleiben demnach weitgehend erhalten. Bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Rinde ist eine gewisse Anreicherung des Lignins nach der Extraktion zu beobachten, während der Gehalt an Pentosanen abnimmt. Der Gehalt an mineralischen Bestandteilen nimmt ebenfalls ab, wobei der reine Aschegehalt keiner wesentlichen Veränderung unterliegt, der Silikatgehalt jedoch deutlich verringert wird. Wie auch der Aschegehalt werden die Schwermetalle überwiegend von der Extraktion wenig beeinflusst. Bei dem Gesamtgehalt der Nährstoffe ist eine gewisse Auswaschung von Nährstoffen zu beobachten, was sich jedoch unterschiedlich auf die Menge der pflanzenverfügbaren Nährstoffe auswirkt. Die Dynamik des Stickstoffhaushaltes wird durch die Extraktion ebenfalls beeinflusst. Nach der Extraktion wird im Brutversuch weniger Stickstoff gebunden als in frischer Rinde. Darüber hinaus wird durch die Extraktion die keimhemmende Wirkung der Rinde weitgehend beseitigt.

3.2 Untersuchungen zur Verwendung von Rindenextrakten

Für eine industrielle Verwendung der Rindeninhaltsstoffe als Bindemittelzusatz in der Holzwerkstoffindustrie ist eine hohe Ausbeute an Extraktstoffen und ein hoher Anteil an gegenüber Formaldehyd reaktiven Stoffen in den Extrakten notwendig. Für die Wirtschaftlichkeit der Extraktion ist des Weiteren ein möglichst hoher Feststoffgehalt in der Extraktlösung anzustreben, da dies die Kosten für das Aufkonzentrieren der Extraktbrühe reduziert. In den nachfolgend dargestellten Untersuchungen wurde Fichtenrinde im halbtechnischen Maßstab extrahiert und die Extrakte für die Verwendung als Bindemittelbestandteil aufbreitet. Die verschiedenen Rinden wurden nach der Extraktion weiteren Untersuchungen zu ihrer stofflichen Verwendung zugeführt. Die Extraktion erfolgte in vier für die Industrie interessanten Varianten (Tabelle 3.2.1).

Tabelle 3.2.1: Extraktionsvarianten im halbtechnischen Maßstab

Variante	Extraktionsgut	Extraktionsmittel (bezogen auf atro Rinde)
I	Fichtenrinde	Wasser
II	Fichtenrinde	Wasser + 2 % Harnstoff
III	Fichtenrinde	Wasser + 1,5 % NaOH
IV	Fichtenrinde : gebrauchte Faserplatten	Wasser

Die Variante I mit Wasser als Lösungsmittel stellt die Grundlage der übrigen Varianten dar. Sie verursacht zwar die geringsten Kosten, erbringt jedoch auch eine geringere Ausbeute und Reaktivität der Extrakte. Gegenüber den in Kapitel 3.1 dargestellten Untersuchungen wurde hier im halbtechnischen Maßstab gearbeitet, woraus sich andere Extraktionsbedingungen ergeben. Die Zugabe von Harnstoff (Variante II) bewirkt durch die Zersetzung des Harnstoffes zu Ammoniak während der Extraktion einen Anstieg des pH-Wertes und damit eine Verbesserung der Löslichkeit der Tannine sowie eine Reduktion der Viskosität der hergestellten Leimflotte durch den verbleibenden Harnstoff. Variante III ist für die Gewinnung der Extrakte das ökonomischste Verfahren, da durch die Extraktion mit Natriumhydroxid hohe Ausbeuten mit einem hohen Anteil an reaktiven Bestandteilen erreicht werden. Die Zugabe von gebrauchten Faserplatten (MDF) verfolgt das Ziel, das Bindemittel der

MDF bei der Extraktion zu hydrolysieren. Die freiwerdenden Harnstoff-Formaldehydderivate sollen vergleichbar dem Harnstoff die Extrakteigenschaften verbessern und zugleich selbst als Bindemittelbestandteil dienen.

Die verschiedenen Extraktionen erfolgten in einer Pilotanlage unter den in Tabelle 3.2.2 aufgeführten Bedingungen.

Tabelle 3.2.2: Extraktionsbedingungen im halbtechnischen Maßstab

Anzahl der Extraktionsstufen	3
Flottenverhältnis (atro Festphase : Flüssigphase)	1 : 7
Extraktionstemperatur	115 °C
Extraktionsdauer	> 1 h



Abbildung 3.2.1: Pilotanlage für die Extraktion von Rinde im halbtechnischen Maßstab (Gesamtfassungsvermögen 900 Liter)

Nachfolgend sind die chemischen Eigenschaften der vier Extraktvarianten und ihr Verhalten als Bindemittelbestandteil bei der Herstellung von Spanplatten dargestellt.

3.2.1 Chemische Eigenschaften der Extrakte

In Tabelle 3.2.3 sind die Ausbeute, die Reaktivität der Extrakte gegenüber Formaldehyd (Stiasny-Zahl) sowie der pH-Wert und die Pufferkapazität dargestellt.

Die Ausbeute an Extraktstoffen liegt bei allen Varianten deutlich unter 20 %, was als sehr gering zu beurteilen ist. Als Ursache sind technische Gründe anzunehmen. Die Pilotanlage, in der die Extraktionen durchgeführt wurden, arbeitet mit statischen Extraktionsreaktoren, in denen keine Durchmischung der Rindenlohe erfolgt. Dies führt zu einem deutlichen Rückgang der Ausbeute.

Die Extraktion mit Wasser im Flottenverhältnis 1 : 7 (atro Rinde : Wasser) ergibt die geringste Ausbeute, mit Natriumhydroxid wird die größte Menge an Extraktstoffen ausgewaschen. Das NaOH beeinflusst auch die Reaktivität der Extraktlösungen gegenüber Formaldehyd positiv. Die Wasserextrakte weisen die geringste Stiasny-Zahl auf, mit NaOH wird ein Wert von annähernd 50 erreicht. Sowohl bezüglich der Ausbeute als auch der Reaktivität liegen die Varianten mit der Zugabe von Harnstoff oder gebrauchten Faserplatten (MDF) dazwischen, wobei die Variante IV mit MDF-Zusatz der Harnstoffvariante leicht überlegen ist.

Tabelle 3.2.3: Eigenschaften von Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbtechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Parameter	Wasser	Harnstoff	NaOH	gebrauchte MDF
Ausbeute (% Feststoff bezogen auf atro Rinde)	11,5	14,3	18,6	15,2
Stiasny-Zahl	37,2	38,6	48,14	42,2
pH-Wert	4,11	6,14	6,74	6,33
Alkalische Pufferkapazität (mmol NaOH/100 g Feststoff)	39,8	12,3	4,2	6,2

Die Löslichkeit und Reaktivität bzw. Kondensationsfähigkeit der Tannine werden stark vom pH-Wert beeinflusst und steigen im schwach alkalischen pH-Bereich an (DIX UND MARUTZKY 1987, LAKS UND HEMINGWAY 1987). Die Wasserextrakte haben einen sauren pH-Wert, die übrigen Varianten nähern sich dem schwach alkalischen Bereich. Dabei steigt der pH-Wert von den Harnstoff- über die MDF-Extrakte an. Die

NaOH-Extraktion ergibt den höchsten pH-Wert. Entsprechend dem Schrifttum werden mit steigendem pH-Wert auch mehr reaktive Extraktstoffe gelöst (vgl. OKUM 1999).

Daraus lässt sich ableiten, dass die Extraktion mit Wasser industriell wenig interessant ist und eine NaOH-Extraktion gut geeignet erscheint. Die Verwendung von Harnstoff oder gebrauchten MDF bei der Extraktion der Rinde kann Bedeutung erlangen, wenn sich daraus Vorteile für die Verwertung des Extraktionsrückstandes ergeben.

3.2.2 Verleimungsrelevante Eigenschaften von Fichtenrindenextrakten

Bei der Herstellung von Holzwerkstoffen ist in der Regel eine möglichst hohe Stoffdichte der Bindemittelflotte erwünscht, um den Wassereintrag zu begrenzen. Tannin-Formaldehyd-Harze verfügen über eine vergleichsweise hohe Viskosität, was den technisch möglichen Feststoffgehalt der Bindemittelflotte herabsetzt. Fichtenrindenextrakte weisen auf Grund des hohen Anteils an Nichtgerbstoffen gegenüber herkömmlichen Quebracho- oder Mimosantanninen eine noch höhere Viskosität auf. Nachfolgend ist der Einfluss der verschiedenen Extraktionsvarianten auf die Viskosität dargestellt. Für die Messungen wurden Abmischungen aus 70 % Quebrachotannin und 30 % Fichtenrindenextrakten mit einem Feststoffgehalt von 30 % verwendet. Die Lösungen wurden auf einen pH-Wert von 8 eingestellt und bei 20 °C, 30 °C und 40 °C auf die Viskosität untersucht.

Aus der Abbildung 3.2.2 wird deutlich, dass insbesondere bei niedriger Temperatur die Viskosität der Tanninflotte durch die Zugabe von Fichtenrindenextrakten deutlich angehoben wird. Auf einen Anstieg der Temperatur reagieren die Fichtenextrakte jedoch deutlich intensiver mit einem Absinken der Viskosität als die Quebrachotannine, so dass der negative Einfluss geringer wird.

Die Extrakte aus dem Rinden-Faser-Gemisch weisen gegenüber den anderen Extraktionsvarianten eine deutlich geringere Viskosität auf und erreichen durch Anheben der Temperatur sogar Werte unterhalb derer des Quebrachotannins.

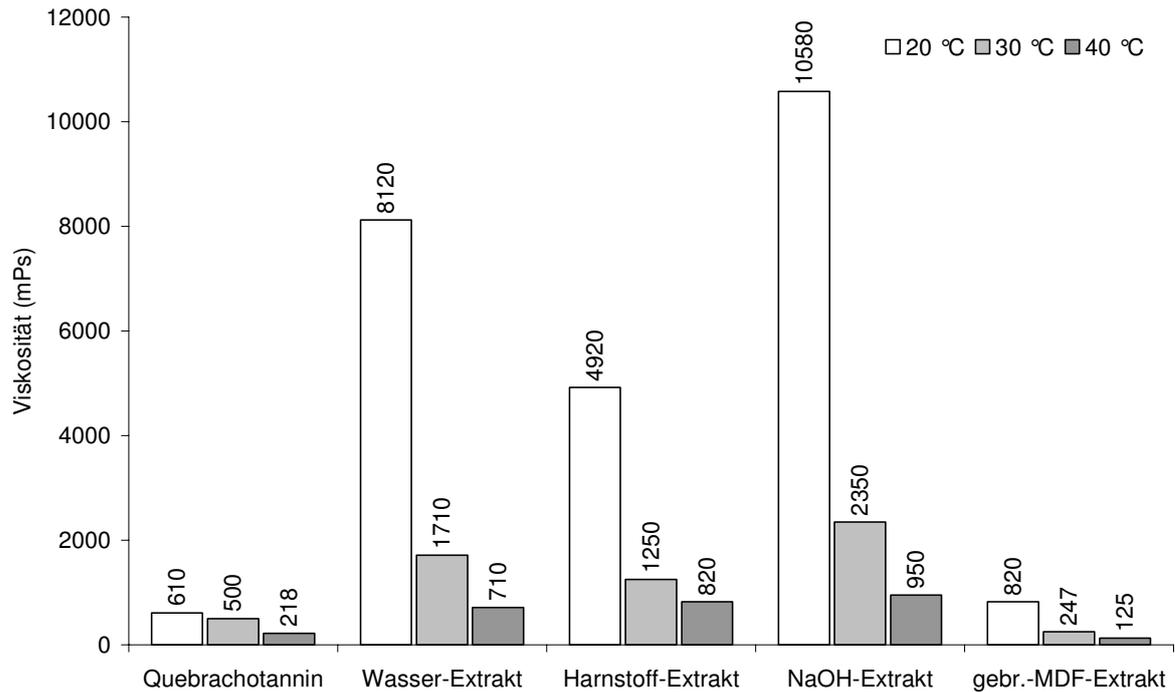


Abbildung 3.2.2: Viskosität (mPs) von Tanninformaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbertechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Die Extraktion mit Harnstoff bewirkt ebenfalls eine Herabsetzung der Viskosität gegenüber der reinen Wasserextraktion. Der Harnstoff kann die Bildung von Phlobaphenen während der Extraktion durch Blockieren der Kondensation verringern, was unter anderem zu einer Reduktion der Viskosität führt (DIX, OKUM, UND ROFFAEL 1999; SEALY-FISHER UND PIZZI 1992). Die hohe Reaktivität der Polyphenole im alkalischen pH-Bereich kann demgegenüber zu Veränderungen der chemischen Struktur führen und die verleimungsrelevanten Eigenschaften nachteilig beeinflussen (DIX UND MARUTZKY 1987). So steigt meist durch Anheben des pH-Wertes auch die Viskosität der Lösungen (GRIGORIOU 1997; DIX UND MARUTZKY 1987). Dies ist auch in Abbildung 3.2.2 bei den NaOH-Extrakten zu erkennen.

Neben der Viskosität, die die Handhabung der Bindemittelflotte beeinflusst, lässt die Gelierzeit Rückschlüsse auf die Härtungsgeschwindigkeit des Bindmittels und die notwendigen Presszeiten zu. Der Einfluss der Fichtenrindenextrakte auf die Gelierzeit ist in Abbildung 3.2.3 dargestellt. Die Extrakte wurden auch hier zu 30 % mit Quebrachotannin gemischt und fallweise mit 30 % und 45 % Feststoffgehalt verwendet.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Dauer bis zum Gelieren der Bindemittelflotte durch die Fichtenrindenextrakte zunimmt. Abhängig von dem Feststoffgehalt, verhalten sich die einzelnen Extraktionsvarianten unterschiedlich. Bei 30 % Feststoffgehalt weisen die NaOH-Extrakte die höchste Reaktionsgeschwindigkeit auf, dicht gefolgt von den Rinden-Faserplatten-Extrakten. Die Reduktion der Gelierzeit im alkalischen pH-Bereich durch den Anstieg der Reaktivität ist aus dem Schrifttum bekannt (GRIGORIOU 1997). Der Harnstoff wirkt sich bei 30 % Feststoff sehr nachteilig auf die Gelierzeit aus. Bei einer Erhöhung der Stoffdichte in der Bindemittelflotte wird der negative Einfluss des Harnstoffes geringer. Bei einer Stoffdichte von 45 % weisen die Wasserextrakte eine relativ hohe Reaktionsgeschwindigkeit auf, die NaOH- und Harnstoffextrakte weisen geringfügig längere Gelierzeiten auf. Durch die Zugabe der gebrauchten Faserplatten stellt sich bei der höheren Feststoffkonzentration eine deutlich langsamere Gelierzeit ein.

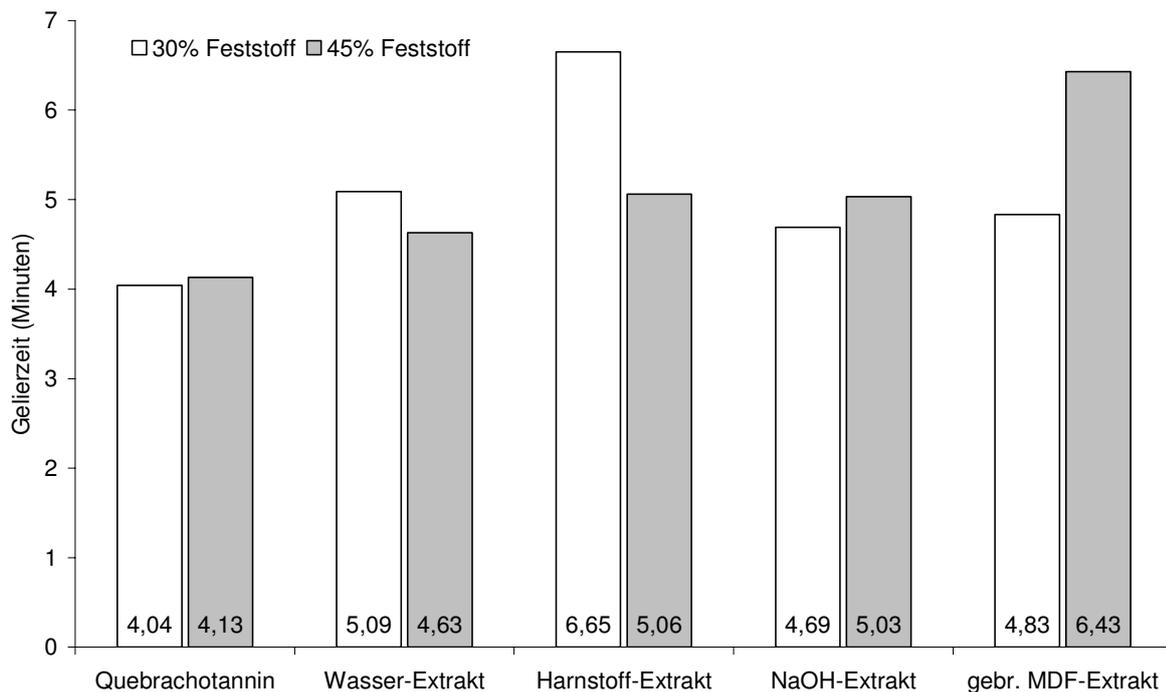


Abbildung 3.2.3: Gelierzeit (Minuten) von Tannin-formaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbertechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

3.2.3 Verwendung von Fichtenrindenextrakten als Bindemittelbestandteil für die Herstellung von Spanplatten

Die Viskosität und die Gelierzeit eines Bindemittels beeinflussen den Fertigungsprozess von Holzwerkstoffen, lassen jedoch keine Aussage über Eigenschaften der hergestellten Platten zu. Die physikalisch-technologischen Eigenschaften der Produkte geben letztendlich den Ausschlag bei der Beurteilung eines Bindemittels. Daher sind nachfolgend Tannin-Formaldehyd-Harze mit einem Anteil von 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt und als Bindemittel für Spanplatten eingesetzt worden. Die Herstellungsbedingungen sind in Tabelle 3.2.4 dargestellt. Die Platten wurden klimatisiert und auf ihre physikalisch-technologischen Eigenschaften untersucht sowie die Abgabe von Formaldehyd bestimmt.

Tabelle 3.2.4: Herstellungsbedingungen von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tanninformaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbtechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Spanmaterial	Industriemittelschichtspäne
Plattenformat	41 mm x 41 mm (besäumt)
Plattendicke	18 mm, ungeschliffen
Plattenquerschnitt	Einschichtig
Soll-Rohdichte	750 kg/m ³
Bindemittel	Tanninformaldehydharz 70 % Quebrachotannin 30 % Fichtenextrakt
Bindemittelmenge	12 % Feststoff Bindemittel bezogen auf atro Span
Vernetzungsmittel	Formaldehyd
Vernetzungsmittelmenge	10 % bez. auf Feststoff Bindemittel
Hydrophobierungsmittel	--
Presstemperatur	195 °C
Pressenschließzeit	30 s
Presszeitfaktor	25 s/mm

Die Bindemitteldosierung und die Rohdichte wurden relativ hoch gewählt, da sich das Tannin insbesondere bei Spanplatten für erhöhte Anforderungen eignet. In den Anwendungsbereichen von Harnstoff-Formaldehyd-Harz sind Bindemittel auf der Basis von Tannin durch den höheren Preis nicht konkurrenzfähig. Als Substitut für die teureren Phenol-Formaldehyd-Harze werden Tannine bereits industriell eingesetzt.

Die Sollrohddichte wurde von allen Varianten annähernd erreicht. Bei der Harnstoffvariante und bei der Zugabe von gebrauchten Faserplatten liegt die Rohddichte geringfügig niedriger.

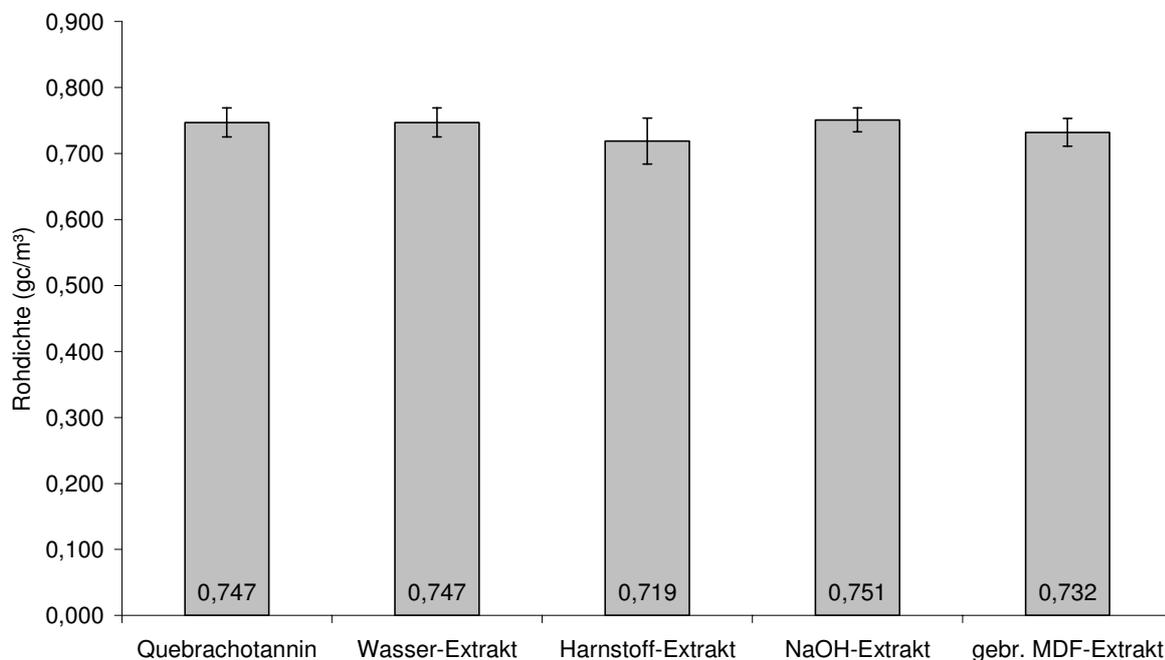


Abbildung 3.2.4: Rohdichte (kg/m^3) von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tanninformaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbertechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

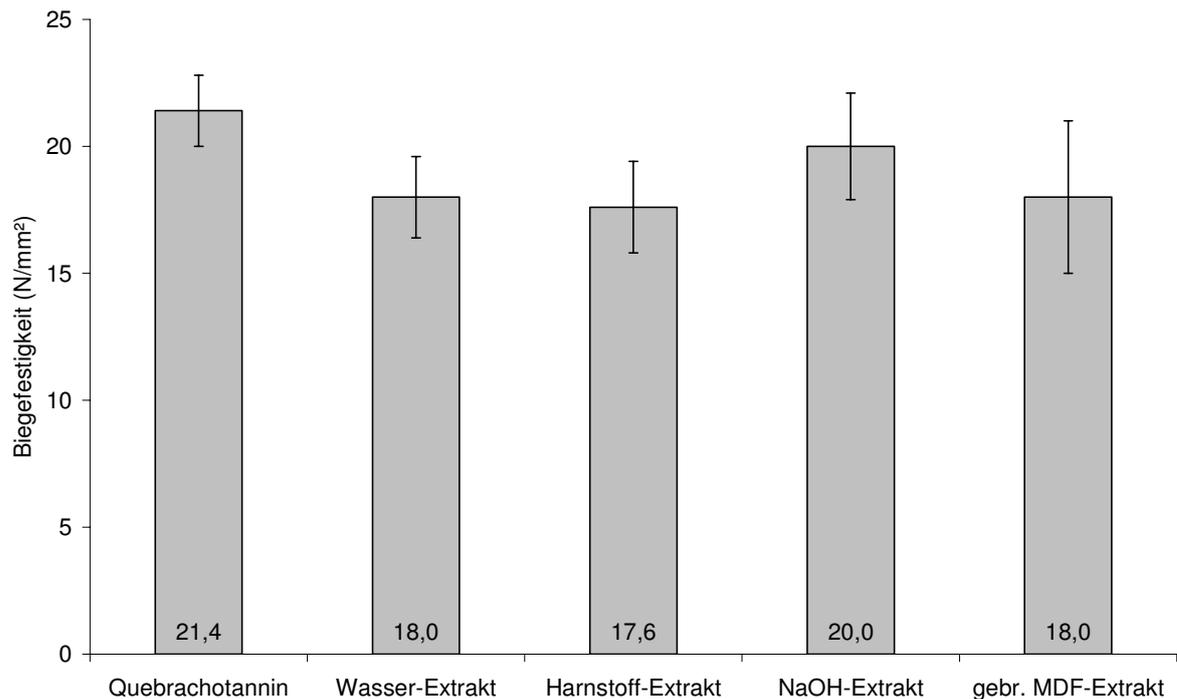


Abbildung 3.2.5: Biegefestigkeit (N/mm²) von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tannin-formaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbertechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Die Biegefestigkeit der Platten ist in Abbildung 3.2.5 dargestellt. Die Substitution des Quebrachotannins durch die Fichtenrindenextrakte führt zu einer Abnahme (ca 10 – 15 %) der Biegefestigkeit. Bei den NaOH-Extrakten ist nur ein geringer Rückgang der Festigkeit zu verzeichnen. Die Festigkeit bei den übrigen Extraktionsvarianten liegt deutlich darunter. Zwischen der Wasser-, der Harnstoff- und der gebr. MDF-Variante sind keine Unterschiede zu erkennen.

Die hohe Festigkeit der NaOH-Extrakte zeigt sich auch bei der Querkzugfestigkeit (Abbildung 3.2.6). Die Beimischung der mit Natriumhydroxid hergestellten Fichtenrindenextrakte führt zu keinem nennenswerten Rückgang der Querkzugfestigkeit. Die Harnstoffextrakte verschlechtern die Querkzugfestigkeit deutlich, die Wasser- und gebr. MDF-Varianten führen zu einem geringen Festigkeitsverlust.

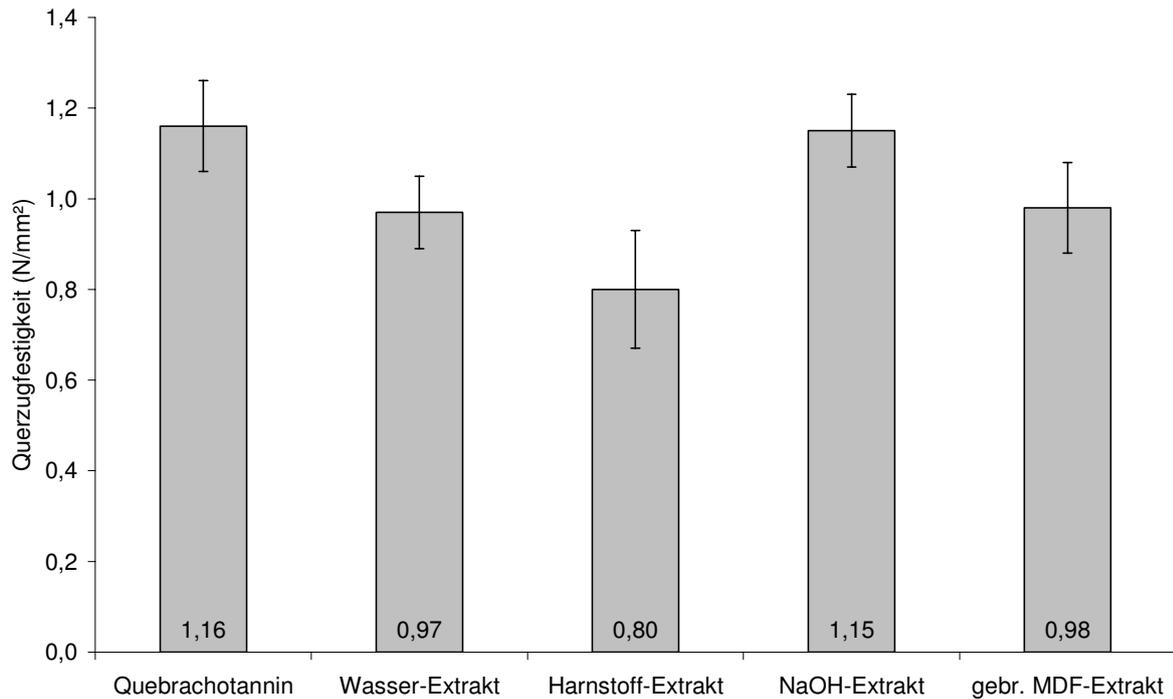


Abbildung 3.2.6: Querzugfestigkeit (N/mm²) von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tanninformaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbertechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Es kann festgehalten werden, dass sowohl die Biegefestigkeit als auch die Querzugfestigkeit generell auf sehr hohem Niveau liegen und durch die Verwendung von Extrakten der Fichtenrinde, die mit Natriumhydroxid hergestellt wurden, kaum Veränderungen erfahren haben.

Die guten Eigenschaften der NaOH-Extrakte zeigen sich auch bei der Dickenquellung (Abbildung 3.2.7). Die Zugabe der Wasser- und Harnstoffextrakte zur Bindemittelflotte bewirkt eine leichte Zunahme der Dickenquellung. Die Extraktionsvariante mit gebrauchten Faserplatten, aber insbesondere die Platten mit NaOH-Extrakten im Bindemittel, führen zu einer geringeren Dickenquellung als jene Plattenvarianten, die ausschließlich mit Quebrachotannin als Bindemittel hergestellt wurden. Bei den Ergebnissen ist zu berücksichtigen, dass bei der Herstellung der Platten kein Hydrophobierungsmittel eingesetzt wurde.

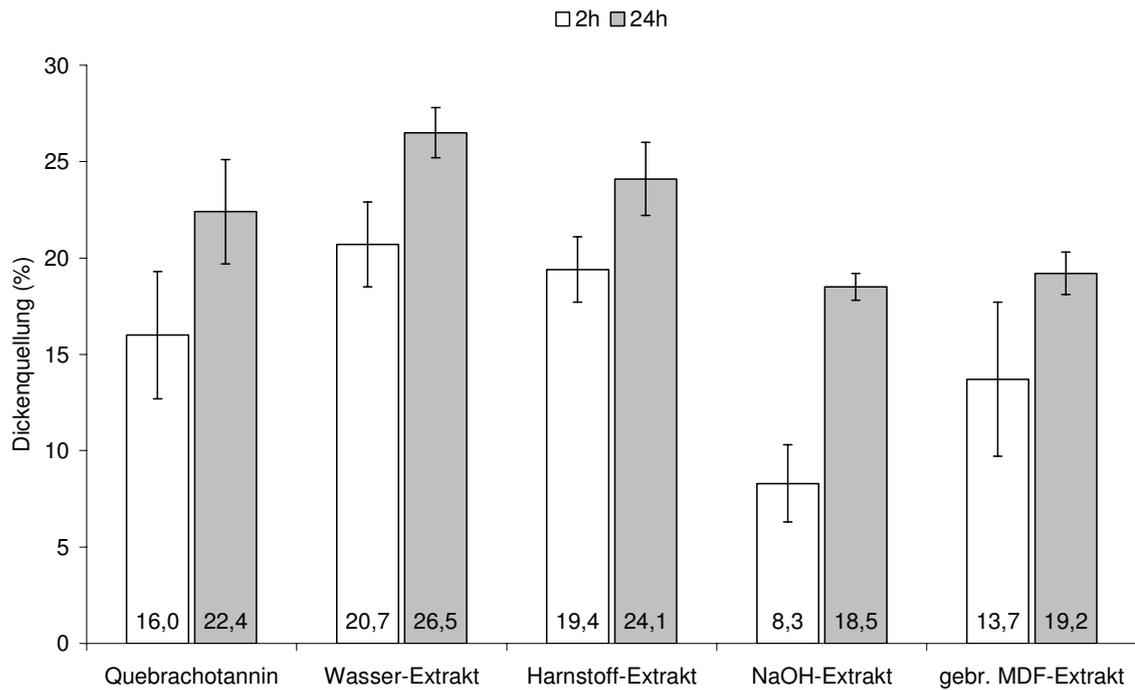


Abbildung 3.2.7: Dickenquellung (%) nach 2 h und 24 h Wasserlagerung von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tannin-formaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbertechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

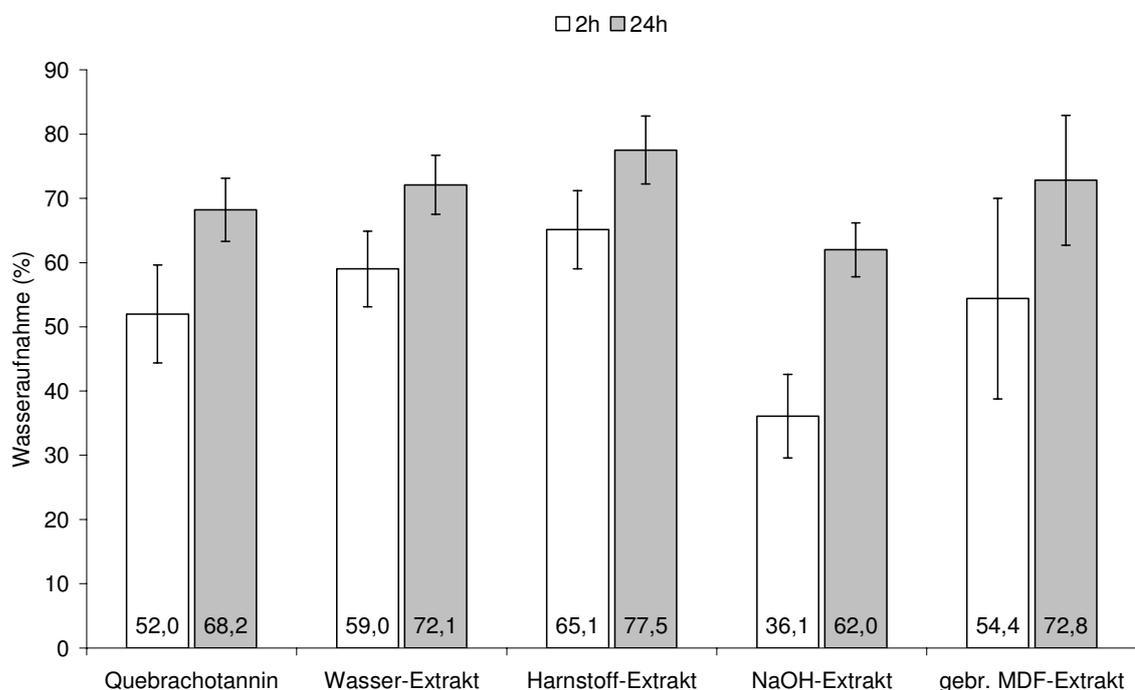


Abbildung 3.2.8: Wasseraufnahme (%) nach 2 h und 24 h Wasserlagerung von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tannin-formaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbertechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Bei der in Abbildung 3.2.8 dargestellten Wasseraufnahme hebt sich die Extraktion mit Natriumhydroxid noch deutlicher von den übrigen Extraktionsvarianten ab. Während Fichtenrindenextrakte, die mit Wasser, Harnstoff oder mit der Zugabe von gebrauchten Faserplatten hergestellt wurden, eine Zunahme der aufgenommenen Menge an Wasser verursachen, weisen die NaOH-Extrakte eine geringere Wasseraufnahme auf als die reinen Quebrachotannin-Platten.

Bei der Messung der Kochquerzugfestigkeit, die bei Platten für höhere Ansprüche ein wichtiger Parameter ist, zeigt sich erneut die negative Wirkung der Verleimung mit Harnstoff-Extrakten (Abbildung 3.2.9). Die Zugabe der gebrauchten Faserplatten wirkt sich ebenfalls nachteilig auf die Kochquerzugfestigkeit aus. Die NaOH-Extrakte ergeben eine deutlich bessere Feuchtebeständigkeit. Die Kochquerzugfestigkeit der mit Wasserextrakten hergestellten Platten erreicht annähernd die Festigkeit der Referenzplatte.

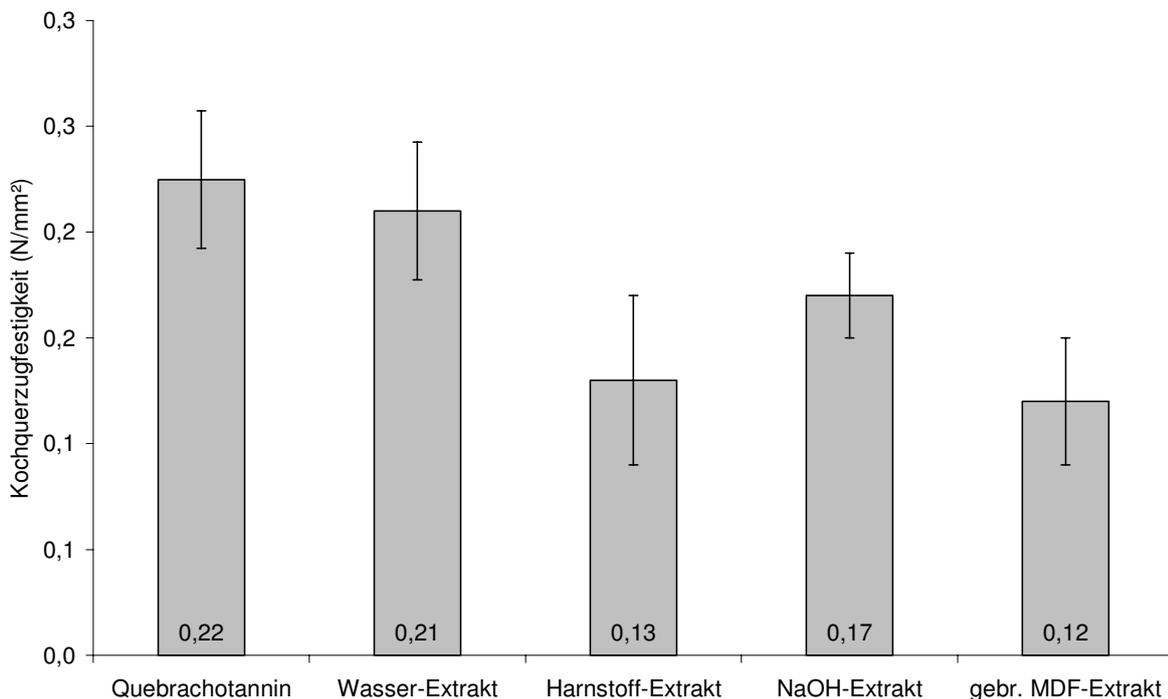


Abbildung 3.2.9: Kochquerzugfestigkeit von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tanninformaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbertechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Neben den physikalisch-technologischen Eigenschaften kann auch die Formaldehydabgabe der Platten durch die Verwendung der verschiedenen Rindenextrakte beeinflusst werden. Der Gehalt an formaldehydreaktiven Stoffen in den Extrakten ist hierbei von Bedeutung. Des Weiteren können die Additive, die der Extraktion zugegeben wurden, mit dem Formaldehyd reagieren. Die Formaldehydabgabe, ermittelt nach der Flaschenmethode (EN 717-3) nach 3 h und 24 h, ist in Abbildung 3.2.10 dargestellt. Die Formaldehydabgabe der Platten ist vergleichsweise hoch. Dies kann zum einen mit der hohen Bindemitteldosierung von 12 % Bindemittel-Feststoff bezogen auf atro Späne, zum anderen mit der Bindemittelrezeptur begründet werden. Es wurde kein Harnstoff oder andere Additive, die die Formaldehydabgabe reduzieren, zugegeben.

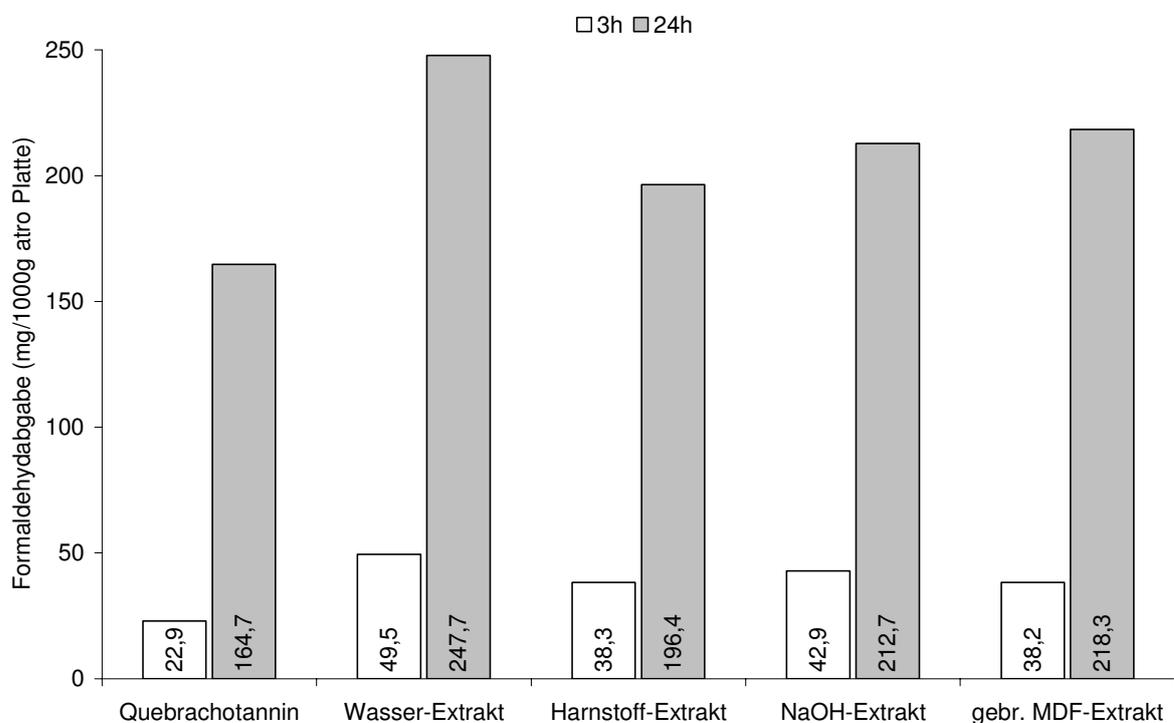


Abbildung 3.2.10: Formaldehydabgabe von einschichtigen Spanplatten verleimt mit Tannin-formaldehydharz mit 30 % Fichtenrindenextrakten hergestellt im halbtechnischen Maßstab in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Die Substitution des Quebrachotannins zu 30 % durch Fichtenrindenextrakt verursacht eine Erhöhung der Formaldehydabgabe. Dies kann mit dem geringeren Anteil der gegenüber Formaldehyd reaktiven Bestandteile in den Fichtenrindenextrakten begründet werden. Die Platten, die mit Wasser-Extrakten als Bindemittelbestandteil hergestellt wurden, weisen die höchste Formaldehydabgabe

auf. Die verwendeten Extrakte weisen eine vergleichsweise geringe Stiasny-Zahl auf (vgl. Tabelle 3.2.3). Der Anteil an formaldehydreaktiven Bestandteilen in den Extrakten ist entsprechend niedriger, was einen geringeren Anteil an irreversibel gebundenem Formaldehyd in den Platten zur Folge haben kann. Die Platten mit Harnstoff-Extrakt weisen eine vergleichbare Stiasny-Zahl auf, dennoch ist die abgegebene Menge an Formaldehyd deutlich niedriger. Dies kann auf den Harnstoff und dessen Abbauprodukte zurückgeführt werden, die den freien Formaldehyd teilweise binden können. Durch die Zugabe von gebrauchten Faserplatten zur Extraktion der Rinde und die Hydrolyse des Bindemittels während des Aufschlusses sind in den Extrakten ebenfalls Harnstoffderivate vorzufinden. Dies scheint zur Reduktion der Formaldehydabgabe der Platten beizutragen (Abbildung 3.2.10). Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass das hydrolysierte Bindemittel aus den gebrauchten Faserplatten auch zusätzlichen Formaldehyd in die Platten mit einbringt. Die geringere Formaldehydabgabe der Platten, hergestellt mit NaOH-Extrakten, gegenüber den Platten mit Wasser-Extrakten als Bindemittelbestandteil kann durch die höhere Stiasny-Zahl der NaOH-Extrakte begründet sein (vgl. Tabelle 3.2.3). Durch den höheren Anteil an formaldehydreaktiven Bestandteilen in den Extrakten wird auch mehr Formaldehyd bei der Herstellung der Platten gebunden.

3.2.4 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Verwendung von Fichtenrindenextrakten

Frische Fichtenrinde wurde im halbtechnischen Maßstab extrahiert. Neben Wasser als Lösungsmittel wurde fallweise Harnstoff (2 % bezogen auf atro Rinde), Natriumhydroxid (1,5 % bezogen auf atro Rinde) sowie gebrauchte Harnstoffharzgebundene Faserplatten (30 % atro Platte bezogen auf atro Rinde) zugegeben. Die Extrakte wurden auf ihre Eignung als Bindemittelzusatz untersucht.

Bezüglich der Ausbeute und der Reaktivität zeigt die Extraktion mit Natriumhydroxid die besten Resultate. Die Extraktion mit Harnstoff wirkt sich positiv auf die Viskosität aus, insbesondere die Extrakte aus dem Rinden-Faser-Gemisch weisen eine vergleichsweise geringe Viskosität auf. Die Gelierzeit der Bindemittelflotte wird durch die Zugabe von Fichtenrindenextrakten verlängert. Abhängig von dem Feststoffgehalt, verhalten sich die einzelnen Extraktionsvarianten unterschiedlich.

Durch die Substitution von 30 % Quebrachotannin durch Fichtenrindenextrakte bei der Herstellung von einschichtigen, mit Tannin-Formaldehyd-Harz gebundenen Spanplatten wurden sowohl die Biegefestigkeit als auch die Querkzugfestigkeit leicht reduziert, wobei die mechanischen Festigkeitseigenschaften allgemein sehr hoch waren. Einzig die mit Natriumhydroxid hergestellten Extrakte beeinträchtigten die Festigkeit der Platten nur unwesentlich. Die Extraktionsvarianten mit gebrauchten Faserplatten, aber insbesondere die Platten mit NaOH-Extrakten im Bindemittel führen zu einer geringeren Dickenquellung als jene Plattenvarianten, die ausschließlich mit Quebrachotannin als Bindemittel hergestellt wurden. Die Wasser- und Harnstoffextrakte bewirkten einen leichten Anstieg der Dickenquellung. Mit den Wasser-Extrakten konnte jedoch eine hohe Kochquerkzugfestigkeit erreicht werden. Die teilweise Substitution des Quebrachotannins durch die mit Wasser hergestellten Rindenextrakte verursacht eine deutliche Erhöhung der Formaldehydabgabe, was mit dem geringeren Anteil formaldehydreaktiver Bestandteile in den Extrakten begründet werden kann. Die Formaldehydabgabe wurde durch die Zugabe von Harnstoff zur Extraktion der Fichtenrinde deutlich reduziert.

3.3 Verhalten von extrahierter Rinde bei der Herstellung von Spanplatten

Neben dem Einsatz im Gartenbau findet die Rinde auch eine gewisse Verwendung in der Holzwerkstoffindustrie. In der Vergangenheit wurden Platten ausschließlich aus Rinde hergestellt, die jedoch meist nur eine geringe Festigkeit aufwies. Ein erhöhter Rindenanteil bis etwa 30 – 40 % ist technisch möglich, wurde jedoch aus wirtschaftlichen Gründen bisher nicht industriell realisiert (ANONYMUS 2004). Ein Rindenanteil von ca. 10 %, insbesondere in der Mittelschicht von dreischichtigen Platten, wird praktiziert. Insofern ist die Veränderung des Verhaltens der Rinde bei der Herstellung von Spanplatten durch die Extraktion von Interesse.

In den nachfolgend dargestellten Untersuchungen wurden einschichtige Spanplatten hergestellt, mit einem variierenden Anteil an frischer sowie extrahierter Rinde. Die Extraktion erfolgte wie in Kapitel 3.1 mit Wasser in einem Schwenk-Autoklaven bei 130 °C für eine Stunde mit einem Flottenverhältnis (kg atro Rinde : kg Wasser) von 1 : 4.

Die Gegenüberstellung von frischer bzw. unextrahierter und extrahierter Rinde soll die Bedeutung der Rindenextraktstoffe auf die Eigenschaften von Holzwerkstoffen, insbesondere auf die Emissionen, veranschaulichen. Die Platten wurden alle unter den gleichen Bedingungen hergestellt. Dies ist insofern von Bedeutung, als die Rinde eine höhere Dichte aufweist als das Holz. Mit einer Darrdichte zwischen 600 und 700 kg/m³ (KOLTZENBURG 1985, VOLZ 1974) liegt die Fichtenrinde etwa 30 % über dem verwendeten Fichtenholz. Daraus ergibt sich bei dem Pressvorgang ein sinkender Verdichtungsgrad mit steigendem Rindenanteil. Dies kann sich bedeutend auf die Eigenschaften der Platten auswirken. Die Herstellungsbedingungen sind in Tabelle 3.3.1 dargestellt.

Tabelle 3.3.1: Herstellungsbedingungen von einschichtigen Spanplatten mit verschiedenen Anteilen an frischer Rinde und extrahierter Rinde

Spanmaterial	Industriemittelschichtspäne, frische Fichtenrindenspäne, extrahierte Fichtenrindenspäne
Plattenformat	41 mm x 41 mm (besäumt)
Plattendicke	18 mm, ungeschliffen
Plattenquerschnitt	Einschichtig
Soll-Rohdichte	680 kg/m ³
Bindemittel	Kauritec 405 Melaminverstärktes UF-Harz (<5% Melamin)
Bindemittelmenge	7 % Feststoff Bindemittel bez. auf atro Span
Härter	Ammoniumsulfat
Härtermenge	3,4 % bez. auf Feststoff Bindemittel
Hydrophobierungsmittel	Hydrowax 560
Hydrophobierungsmittelmenge	1,25 % bez. auf atro Span
Presstemperatur	200 °C
Pressenschließzeit	30 s
Presszeitfaktor	12 s/mm

Die hergestellten Platten wurden auf ihre physikalisch-technologischen Eigenschaften untersucht. Die Abgabe an Formaldehyd wurde nach der Flaschenmethode (EN 717-3) bestimmt. Darüber hinaus wurden an den Spanplatten

fallweise die Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) nach 24 h Lagerung in einer 1 m³-Prüfkammer gemessen. Ferner wurden die flüchtigen Säuren nach der Flaschenmethode in Verbindung mit der Ionenchromatographie ermittelt.

3.3.1 Physikalisch-technologische Eigenschaften von Spanplatten mit erhöhtem Rindenanteil

Die Rohdichten der Platten liegen überwiegend im Bereich der Soll-Rohdichte von 680 kg/m³ (Abbildung 3.3.1). Die Platten, bei deren Herstellung extrahierte Rinde verwendet wurde, weisen tendenziell eine etwas geringere Rohdichte auf.

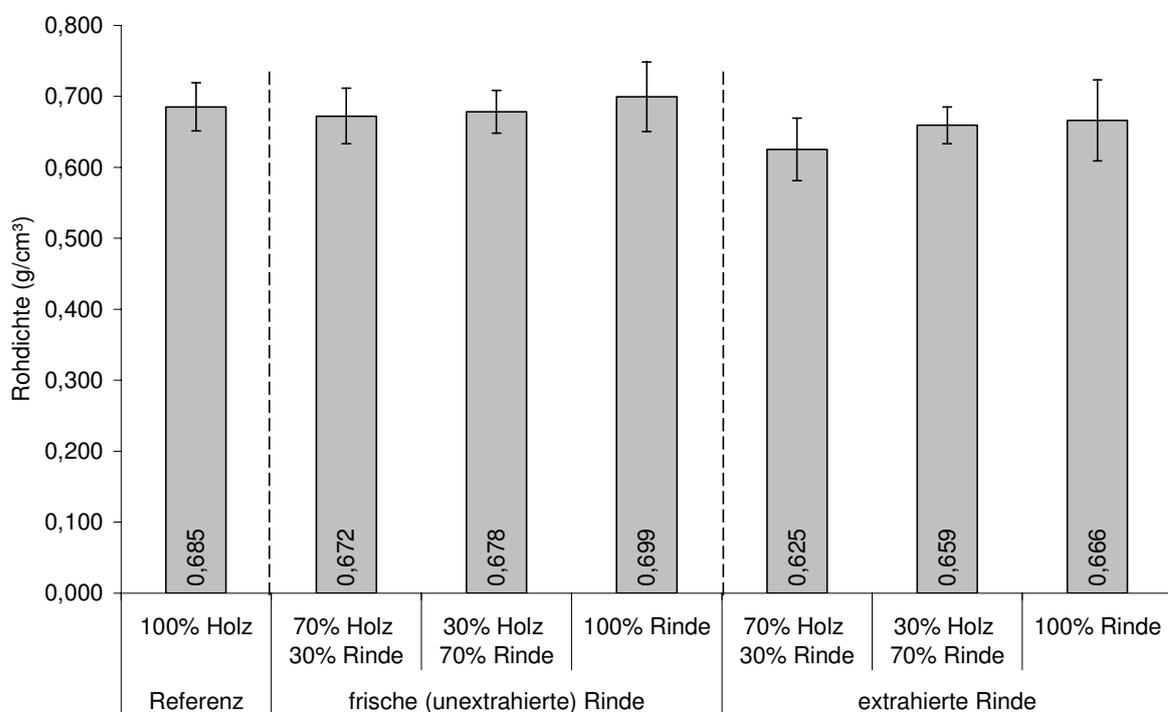


Abbildung 3.3.1: Rohdichte (g/cm³) von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde

In Abbildung 3.3.2 ist die Biegefestigkeit der Platten abhängig von dem Rindenanteil dargestellt. Es zeigt sich, dass die Festigkeit mit zunehmendem Rindenanteil erheblich abnimmt. Über die Abnahme der Biege- und Querkzugfestigkeit von Rindenplatten gegenüber Platten aus Holz berichteten VOLZ (1973) und ROFFAEL (1976a). Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse, dass die vorangegangene Extraktion der Rinde die Biegefestigkeit der Platten zusätzlich verschlechtert.

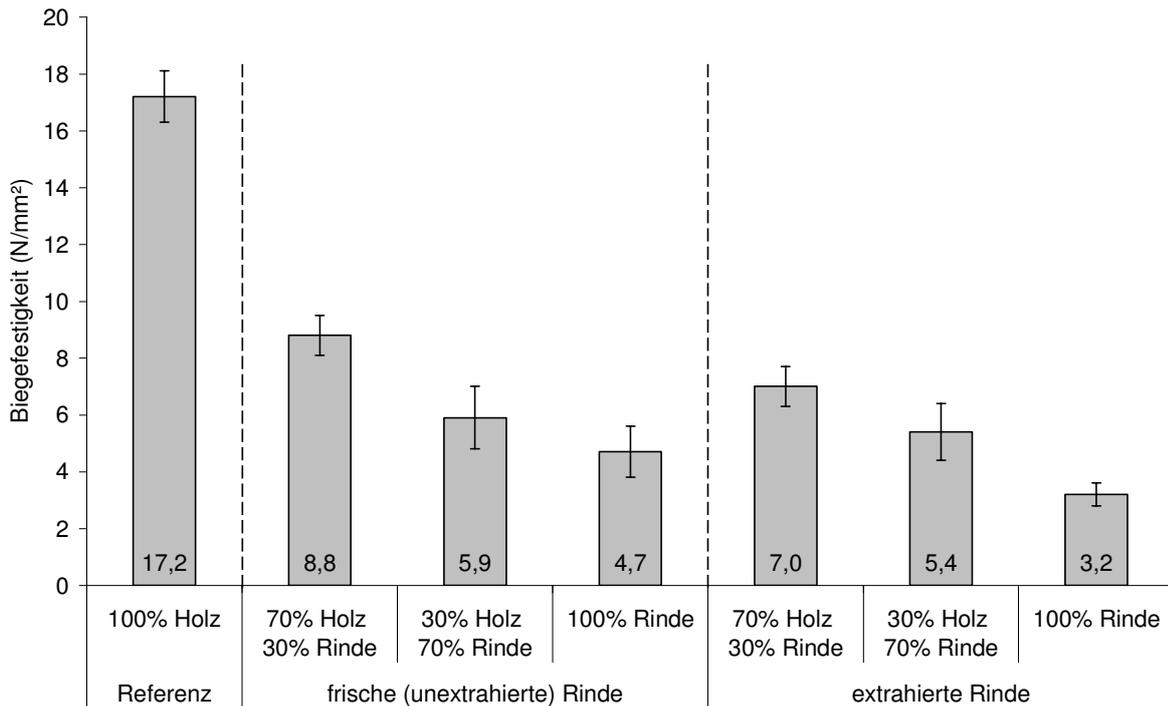


Abbildung 3.3.2: Biegefestigkeit (N/mm²) von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde

Die Beeinträchtigung der Festigkeit durch die Extraktion der Rinde zeigt sich auch bei der Querkzugfestigkeit der hergestellten Platten. Die Abnahme der Querkzugfestigkeit ist womöglich darauf zurückzuführen, dass die Polyphenole, die die Holz-zu-Holz-Bindungen fördern, durch die Extraktion weitgehend entfernt werden. Während die Biegefestigkeit mit zunehmendem Rindenanteil stetig abnimmt, ist bei der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene schon bei einem Rindenanteil von 30 % ein erheblicher Rückgang der Festigkeit gegenüber der Referenzplatte, ausschließlich aus Holz, zu verzeichnen. Mit darüber hinaus steigendem Rindenanteil nimmt die Querkzugfestigkeit nur noch geringfügig ab.

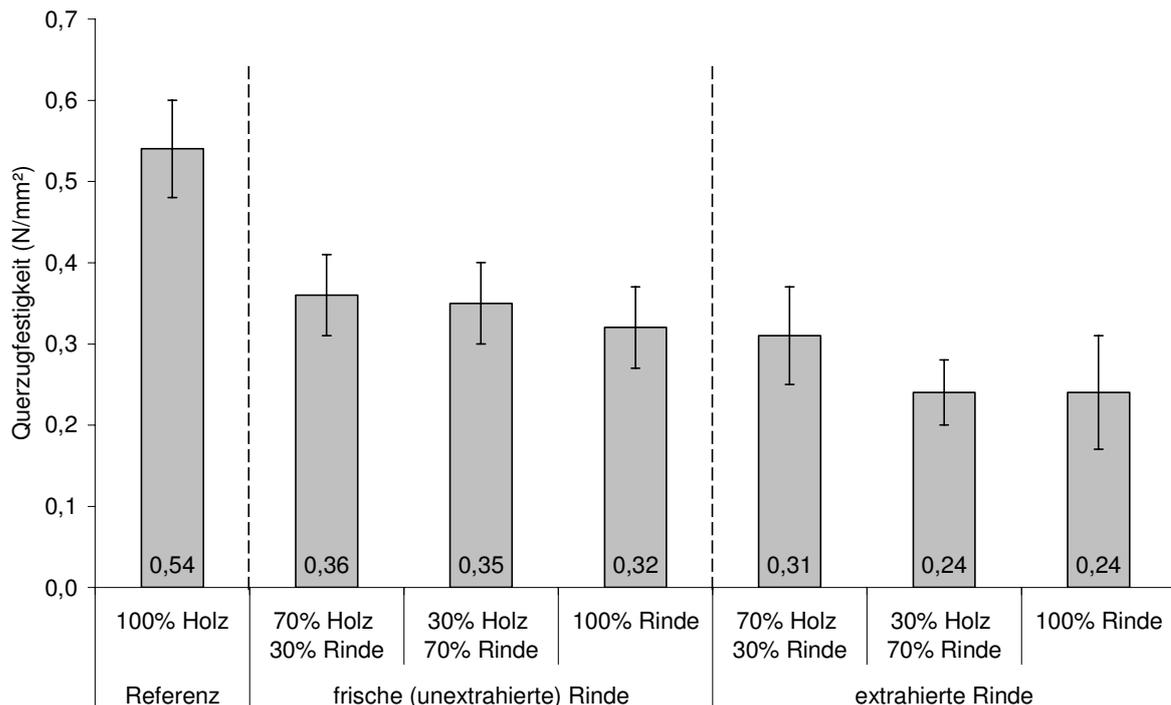


Abbildung 3.3.3: Querzugfestigkeit (N/mm²) von einschichtigen UF-Harzgebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 %, 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde

In der Literatur wird für die Rinde neben dem Nachteil der geringen Festigkeit die niedrige Dickenquellung oft als Vorteil bei der Herstellung von Holzwerkstoffen angeführt (DEPPE UND HOFFMANN 1971, ANONYMUS 2000). Die Dickenquellung der hergestellten Spanplatten ist in Abbildung 3.3.4 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Rinde zu den Holzspänen eine erhebliche Abnahme der Dickenquellung bis zu 40 % bewirkt. Platten, die ausschließlich aus Rinde hergestellt wurden, weisen jedoch eine höhere Dickenquellung auf als Platten, die ausschließlich aus Holzspänen gefertigt wurden. Dies ist womöglich auf das relativ ungünstige Verleimungsverhalten der Rinde gegenüber dem des Holzes zurückzuführen. Diesbezüglich besteht zwischen der frischen und der extrahierten Rinde kein signifikanter Unterschied. Dies steht in Übereinstimmung mit der Feststellung, dass der Anteil an hydrophoben Inhaltsstoffen in der Rinde (Tabelle 3.1.3) durch die angewendete Wasserextraktion nur geringfügig beeinflusst wird.

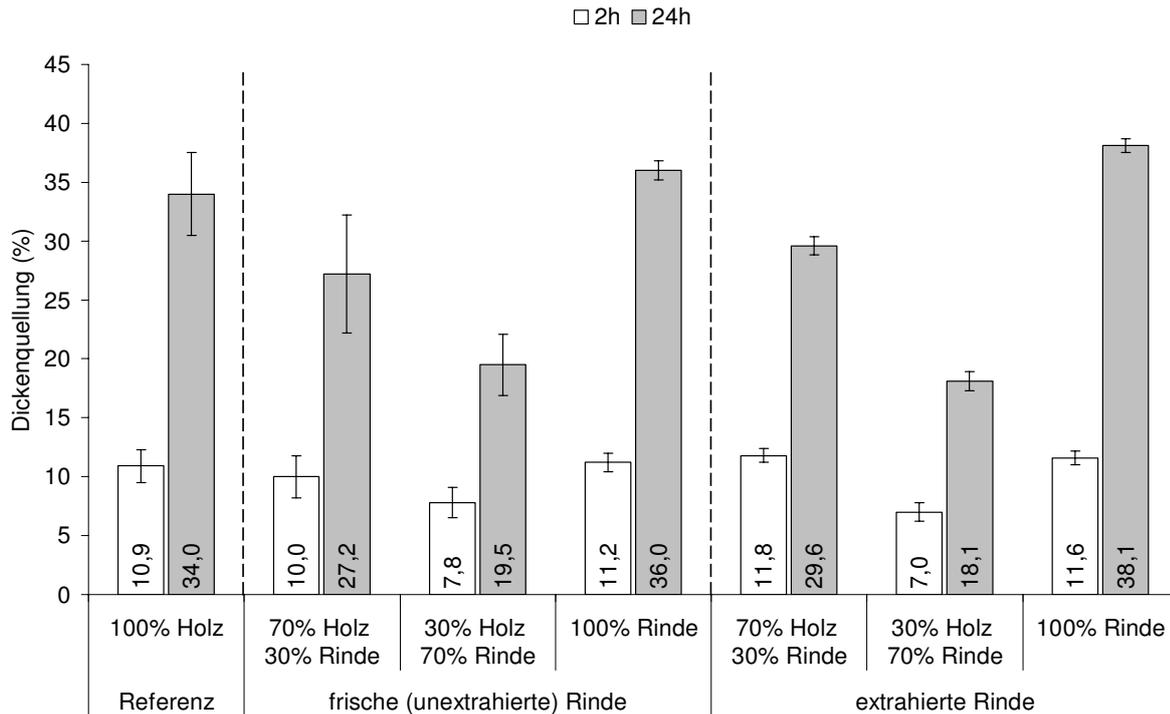


Abbildung 3.3.4: Dickenquellung (%) nach 2 h und 24 h Wasserlagerung von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde

Bei der Wasseraufnahme nimmt die Menge des aufgenommenen Wassers konsequent mit steigendem Rindenanteil ab (Abbildung 3.3.5). Im Unterschied zu der Dickenquellung weisen folglich die Platten aus 100 % Rinde die niedrigste Wasseraufnahme auf. Wegen der Hydrophobie der Rinde zum einen und ihrer relativ ungünstigen Verleimung zum anderen nehmen Platten aus 100 % Rinde wenig Wasser auf, quellen jedoch stärker. Wie auch bei der Dickenquellung sind bei der Wasseraufnahme keine eindeutigen Unterschiede zwischen der frischen und der extrahierten Rinde festzustellen. Das Verhalten der Rinde bzw. von daraus hergestellten Platten gegenüber Wasser wird vorwiegend durch die hydrophoben Extraktstoffe, insbesondere durch den Suberingehalt, bestimmt. Diese Extraktstoffe bleiben von der Heißwasserextraktion anscheinend weitgehend unbeeinflusst.

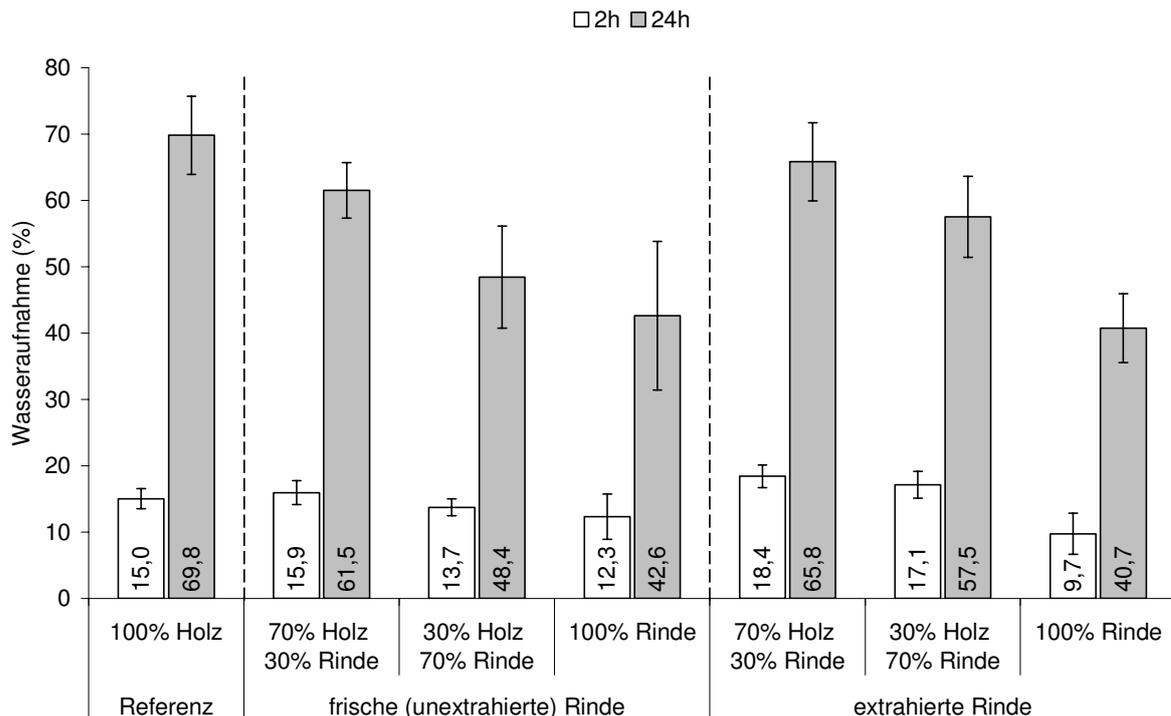


Abbildung 3.3.5: Wasseraufnahme (%) nach 2 h und 24 h Wasserlagerung von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde

Neben der Aufnahme von Wasser bei direkter Wasserlagerung ist das Sorptionsverhalten bei unterschiedlichen relativen Luftfechtigkeiten von Interesse, da dies die Dimensionsstabilität im Gebrauch beeinflusst. Rinde, insbesondere der Bast, weist eine sehr hohe Wasseraufnahme bei hoher Luftfeuchtigkeit auf (ROFFAEL UND DIX 1988). ROFFAEL UND SCHNEIDER (1979) zeigten, dass ein steigender Rindenanteil bei der Herstellung von Spanplatten ebenfalls mit einer höheren Ausgleichsfeuchte einhergeht. Die Lagerung der hergestellten Platten bei 35 %, 65 % und 85 % rel. Luftfeuchtigkeit ergeben für die frische Rinde die gleichen Ergebnisse. Mit zunehmendem Rindenanteil steigt die Ausgleichsfeuchte. Durch die Extraktion der Rinde vor der Verarbeitung zu Platten wird die Zunahme der Ausgleichsfeuchte der Spanplatten mit steigendem Rindenanteil reduziert. Unabhängig von dem Rindenanteil bleibt die Ausgleichsfeuchte weitgehend konstant. Dies kann auf das Auswaschen von wasserlöslichen Zuckern bei der Extraktion zurückgeführt werden. Die Hygroskopizität der Rinde wird maßgeblich von dem Vorhandensein dieser wasserlöslichen Zucker beeinflusst (STANDKE UND SCHNEIDER 1981).

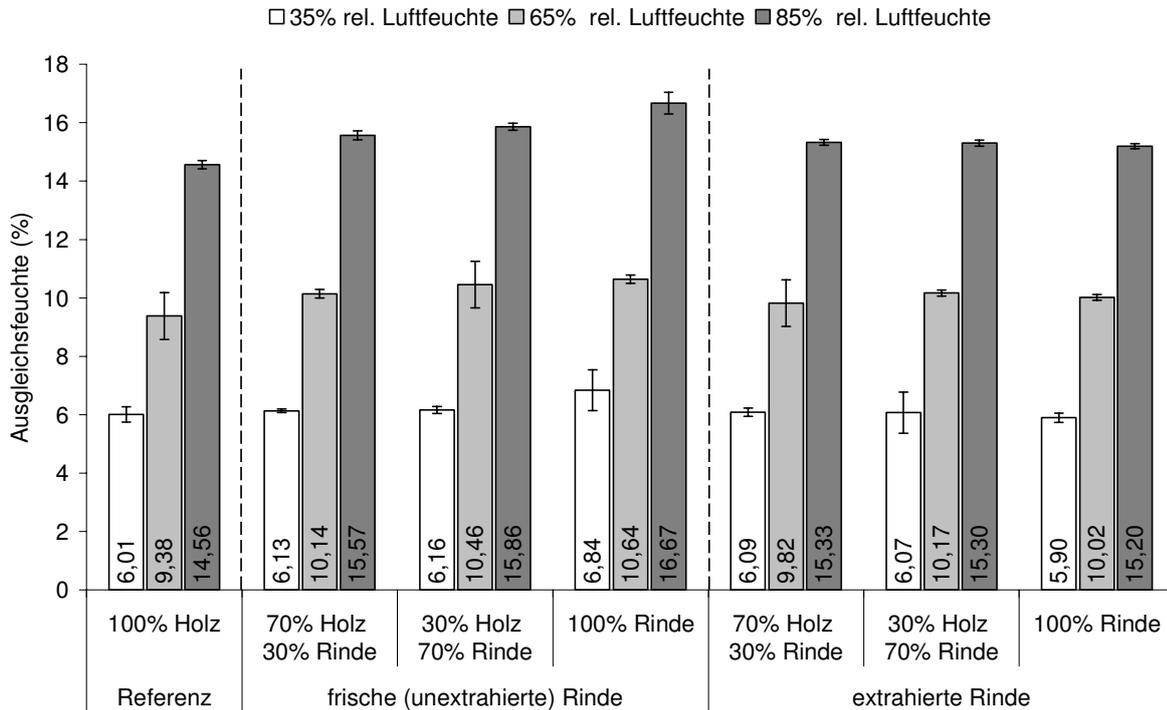


Abbildung 3.3.6: Ausgleichsfeuchte (%) nach Klimatisierung bei 35 %, 65 % und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit von einschichtigen UF-Harzgebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde

Bei der Verarbeitung von Holz und Holzwerkstoffen wirkt sich ein hoher Aschegehalt negativ auf die Standzeit von Schneidwerkzeugen aus (BOEHME 1987, BOEHME UND MÜNZ 1987). Daher müssen Holzwerkstoffhersteller oft auf Kundenanforderungen bezüglich des Gehaltes an mineralischen Bestandteilen Rücksicht nehmen. Der hohe Aschegehalt von Rinde kann hierbei Probleme verursachen. Der Aschegehalt der hergestellten Spanplatten ist in Abbildung 3.3.7 dargestellt. Erwartungsgemäß steigt die Menge an anorganischen Bestandteilen mit zunehmendem Rindenanteil erheblich an. Auch durch die Extraktion der Rinde vor der Verarbeitung stellt sich keine Reduktion des Aschgehaltes in den Spanplatten ein. Bei entsprechenden Kundenanforderungen bezüglich des Aschegehaltes, die teilweise bei einem maximal zulässigen Wert von 1 % liegen, kann dies zum limitierenden Faktor für den Einsatz von Rinde bei der Holzwerkstoffherstellung werden.

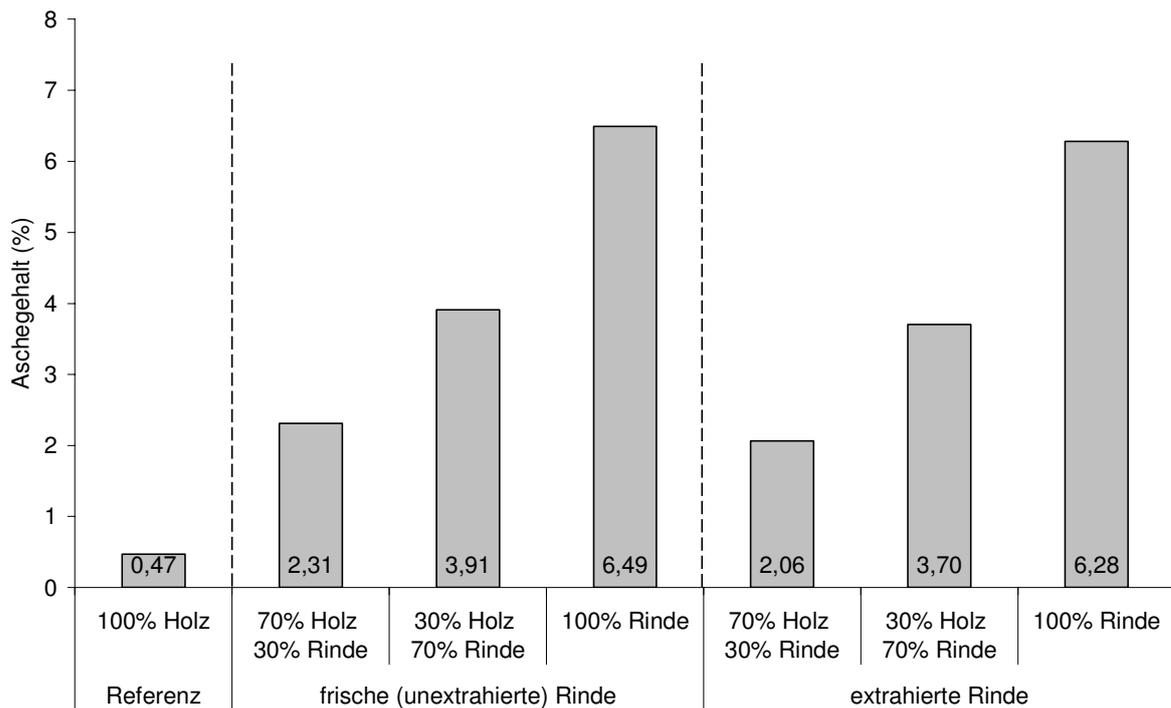


Abbildung 3.3.7: Aschegehalt (%) von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 %, 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde

3.3.2 Emissionen aus Spanplatten mit erhöhtem Rindenanteil

Die Rinde nimmt, Literaturangaben entsprechend, erheblichen Einfluss auf das Emissionsverhalten von Holzwerkstoffen. Insbesondere die gegenüber Formaldehyd reaktiven Bestandteile können sich auf die nachträgliche Formaldehydabgabe positiv auswirken bzw. die Formaldehydabgabe verringern (ROFFAEL 1976a, PRASETYA UND ROFFAEL 1991). Die Formaldehydemission der hergestellten Platten, gemessen nach der Flaschenmethode (EN 717-3) nach 3 h und 24 h, ergeben für alle Spanplatten mit Rinde geringe Mengen an abgegebenem Formaldehyd, die im Bereich von E1-Platten liegen (Abbildung 3.3.8).

Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit denen von ROFFAEL (1976b), welche zeigen, dass mit steigendem Rindenanteil in den Platten die Abgabe an Formaldehyd abnimmt. Hervorzuheben ist, dass die Extraktion der Rinde keine Erhöhung der Formaldehydemissionen bewirkt. Daraus kann der Rückschluss gezogen werden, dass die Wirkung der Rinde als Formaldehydfänger anscheinend nicht allein auf die

löslichen Polyphenole zurückzuführen ist. Die Fichtenrinde verfügt über große Mengen an formaldehydreaktiven nicht löslichen bzw. nicht extrahierbaren Bestandteilen, die eine Reduktion der Formaldehydabgabe bewirken können.

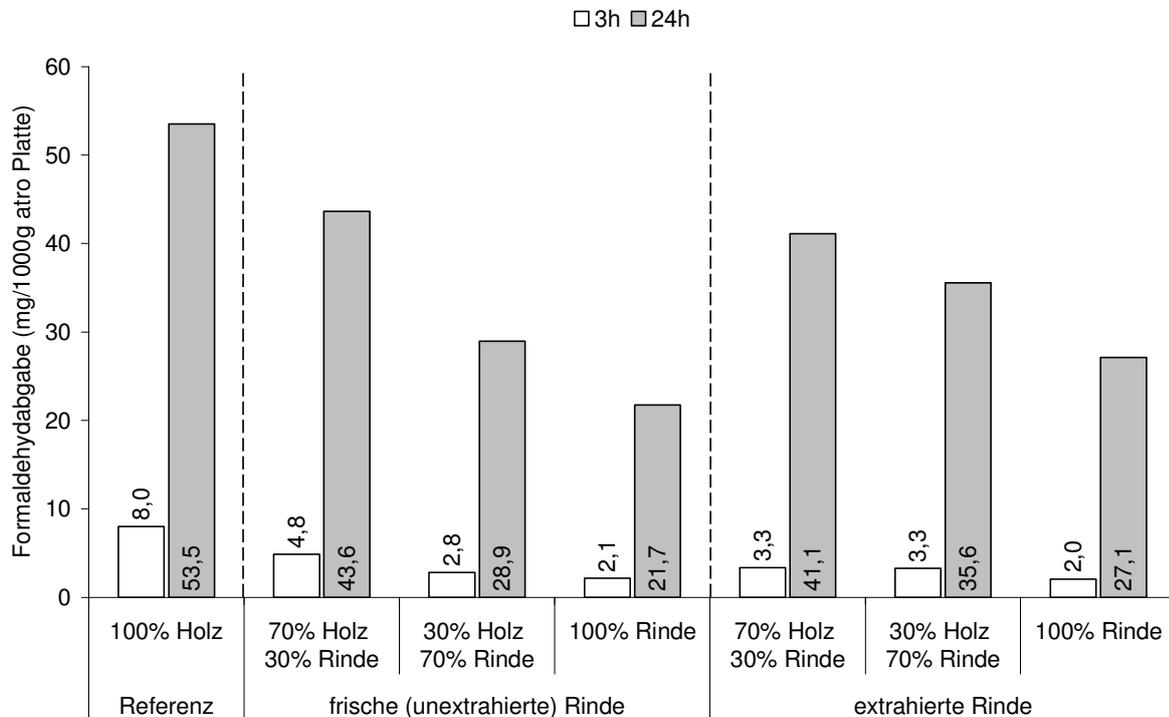


Abbildung 3.3.8: Formaldehydabgabe, ermittelt nach der Flaschenmethode (EN 717-3), von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten in Abhängigkeit von dem Rindenanteil (30 %, 70 %, 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde

Neben der Formaldehydabgabe ist der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) erhebliches Interesse zuteil geworden. Die Menge an VOC und deren chemische Zusammensetzung in Holzwerkstoffen werden überwiegend von dem verwendeten Holz bestimmt. Das Bindemittel stellt vergleichsweise keine bedeutende Quelle für VOC dar, es nimmt aber indirekt durch die Wechselwirkung mit dem Holz bzw. mit dessen Zerkleinerungsprodukten wie Spänen und Fasern deutlichen Einfluss (RISHOLM-SUNDMAN 2002).

Im Holz sind vor allem die Inhaltsstoffe, auch Extraktstoffe genannt, für die Emissionen verantwortlich. Bereits geringe Schwankungen im Extraktstoffgehalt von Holz können erhebliche Unterschiede bei den Emissionen von flüchtigen organischen

Verbindungen aus Holz verursachen (vgl. z.B. DIX, ROFFAEL UND SCHNEIDER 2004). Es fehlt an Ergebnissen von systematischen Untersuchungen darüber, welchen Einfluss extraktstoffreiche Rinden, wie die der Fichte, auf die VOC-Abgabe haben.

Der Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) hat Grundlagen für die einheitliche, gesundheitliche Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) von Bauprodukten auf der Basis eines Bewertungsschemas erarbeitet. Das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) in Berlin hat das Bewertungsschema für die Zulassung von schwerentflammenden Bodenbelägen zur Verwendung in Aufenthaltsräumen verbindlich gemacht. Eine Ausweitung der Anwendung auf andere Bodenbeläge wird derzeit diskutiert (QUITT 2005).

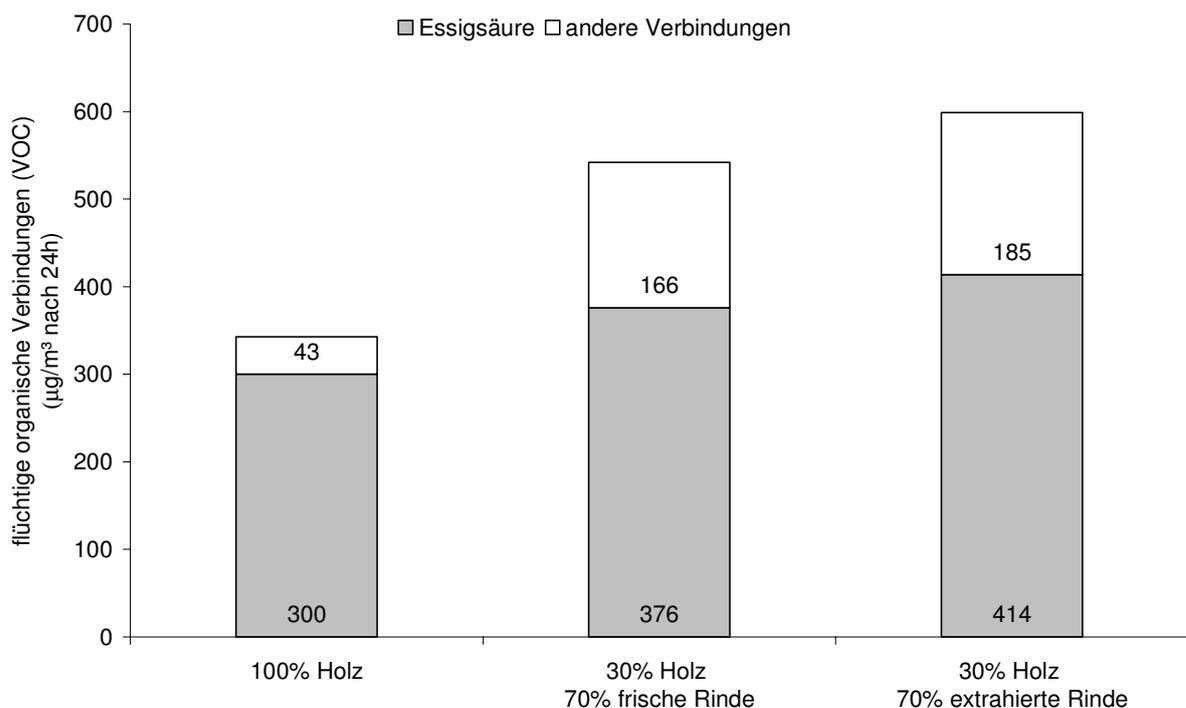


Abbildung 3.3.9: Abgabe von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) von einschichtigen UF-Harz-gebundenen Spanplatten aus 100 % Holz und mit 70 % Rindenanteil, differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde

Die vorliegenden Messungen der VOC-Emissionen erfolgten an ausgewählten Spanplattenvarianten. Neben der Referenzplatte wurde jeweils eine Platte mit frischer und extrahierter Rinde (30 % Rindenanteil) untersucht. Alle drei Varianten weisen niedrige VOC-Emissionen auf (Abbildung 3.3.9).

Tendenziell haben die VOC-Emissionen durch die Zugabe von Rinde leicht zugenommen. Der Einfluss der Extraktion der Rinde scheint auf die VOC-Emission gering zu sein. Der Anteil der Essigsäure an den VOC ist sehr hoch. Daher ist zusätzlich die Abgabe von flüchtigen organischen Säuren (Ameisen- und Essigsäure) aus allen Plattenvarianten, ermittelt nach der Flaschenmethode (24 h) und ionenchromatographischer Bestimmung der Acetat- und Formationen, dargestellt (Abbildung 3.3.10).

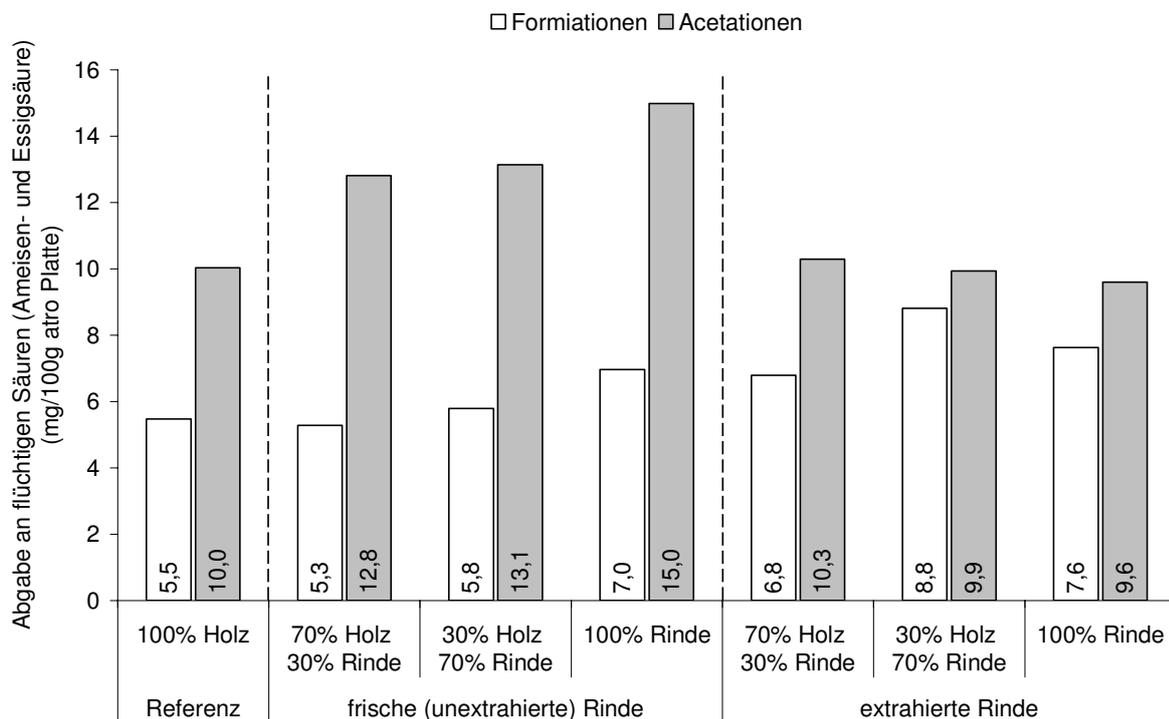


Abbildung 3.3.10: Abgabe von flüchtigen Säuren berechnet als Formiat- und Acetationen in mg/100 g atro Platte von einschichtigen UF-Harzgebundenen Spanplatten in Abhängigkeit vom Rindenanteil (30 %, 70 % 100 %) und differenziert nach frischer (unextrahierter) Rinde und extrahierter Rinde

Die Menge an emittierten flüchtigen organischen Säuren steigt mit zunehmendem Anteil an frischer Rinde. Insbesondere die Abgabe von Essigsäure nimmt zu. Eine Auswertung der von ROFFAEL (1989 und 1990) durchgeführten Untersuchungen zur Abgabe von Essigsäure aus Holzspanplatten und Rindenplatten lässt den Schluss zu, dass Rindenplatten weitaus höhere Essigsäureabgaben aufweisen als Holzspanplatten. Darüber hinaus zeigte ROFFAEL (1990), dass insbesondere die Fichtenrinde die Ursache für die Freisetzung von flüchtigen Säuren sein kann. In

Spanplatten gab die Fichtenrinde mehr Ameisen- und Essigsäure ab als die Rinde der Kiefer und Buche. Durch die Extraktion der Rinde ist ein deutlicher Rückgang der Abgabe von Essigsäure aus den Spanplatten zu erkennen. Die Essigsäure kann während des Herstellungsprozesses der Spanplatten durch die Abspaltung von Acetylgruppen von den Hemicellulosen gebildet werden (KHOO UND ROFFAEL 1990). Durch die Extraktion kommt es bereits im Vorfeld zu einem teilweisen Abbau der Hemicellulosen. Gegenüber den Holzspänen und gegenüber der frischen Rinde verursacht allerdings die extrahierte Rinde in den Spanplatten eine geringfügige Zunahme der Emission von Ameisensäure, die den hydrolysebedingten Abbauprodukten der Hemicellulosen entstammen könnte (HENNECKE UND ROFFAEL 2005).

3.3.3 Zusammenfassung des Verhaltens von extrahierter Rinde bei der Herstellung von Spanplatten

Bei der Verwendung von frischer (nicht extrahierter) Fichtenrinde in Spanplatten zeigt sich, dass die mechanischen Festigkeitseigenschaften (Biegefestigkeit, Querkzugfestigkeit) mit steigendem Rindenanteil abnehmen. Durch die Extraktion der Rinde werden sie zusätzlich verschlechtert. Bei Spanplatten, die unter Verwendung von frischer Rinde in Abmischung mit Holzspänen hergestellt wurden, ist demgegenüber teilweise eine erhebliche Verbesserung der Dickenquellung und eine deutliche Reduktion der Wasseraufnahme zu verzeichnen. Die Extraktion der Rinde hat hierauf keinen nennenswerten Einfluss.

Die Abgabe an Formaldehyd sinkt mit steigendem Rindenanteil in den Platten. Dieser Einfluss wird durch die Rindenextraktion nicht aufgehoben. Die Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) der Spanplatten wird durch die Rinde tendenziell gering erhöht. Eine differenzierte Betrachtung der Abgabe von flüchtigen Säuren, ermittelt nach der Flaschenmethode, zeigt einen Anstieg der emittierten Essigsäure durch die Verarbeitung von frischer Fichtenrinde. Die unter Einsatz extrahierter Rinde gefertigten Spanplatten geben weniger Essigsäure ab, die Abgabe von flüchtiger Ameisensäure ist gegenüber den unter Verwendung von frischer Rinde hergestellten Platten jedoch geringfügig höher.

3.4 Untersuchungen zur Extraktion von Fichtenrinde mit stickstoffhaltigen Additiven

Eine hochwertige stoffliche Verwertung von Fichtenrinde ist ihr Einsatz als Substratausgangsmaterial im Gartenbau. Der relativ geringe Stickstoffgehalt bzw. das weite C:N-Verhältnis von ca. 80 : 1 (MEINKEN 1985) führt zu einer Bindung von pflanzenverfügbarem Stickstoff. Der Stickstoffbedarf der an dem Abbau beteiligten Mikroorganismen ist größer als der Stickstoffgehalt der Rinde, so dass als Dünger zugeführter Stickstoff in der Biomasse fixiert wird. Ohne die Beseitigung der stickstoffimmobilisierenden Eigenschaft durch entsprechende Kompostierung würde der Einsatz von Rinde als Humus oder Substratausgangsmaterial zu einer Reduktion des pflanzenverfügbaren Stickstoffes mit den entsprechenden Mangelerscheinungen an der Vegetation führen (GRANTZAU 1990).

Um den Ausgleich des Stickstoffhaushaltes der Rinde zu beschleunigen ist es üblich, bei der Kompostierung der Rinde Harnstoff zuzugeben. MEINKEN (1985) empfiehlt die Zugabe von 1 kg Stickstoff pro m³ Rinde in Form von Harnstoff (ca. 2 kg). In dem fertigen Rindenumus sollte ein Gesamtstickstoffgehalt von 1 % in der Trockenmasse erreicht werden (GRANTZAU 1990).

Die Untersuchungsergebnisse in Kapitel 3.2 haben gezeigt, dass bei der Gewinnung von Tanninen aus Fichtenrinde die Zugabe von Harnstoff und gebrauchten Faserplatten zur Extraktion verleimungsrelevante Eigenschaften der Rindenextrakte, insbesondere die Viskosität, der aufkonzentrierten Lösungen im technisch relevanten Konsistenzbereich positiv beeinflusst. Dies steht in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur (vgl. DIX, OKUM, ROFFAEL 1999). Welchen Einfluss die Extraktion mit stickstoffhaltigen Additiven auf die Rinde hat, wurde bisher nicht untersucht.

In der Vergangenheit wurden bereits zahlreiche Verfahren entwickelt, die zum Ziel hatten, organische Materialien, insbesondere auch lignozellulose Stoffe, mit Stickstoff anzureichern (BOLLEN UND GLENNIE 1961, FISCHER ET AL. 1994). FLAIG (1970) zeigte in umfangreichen Untersuchungen die Vorzüge von mit Ammoniak behandeltem Ligninsulfonat als organischen Stickstoffdünger mit lang anhaltender Wirkung.

In den nachfolgend dargestellten Versuchen wurden die Auswirkungen der Extraktion von Fichtenrinde mit Harnstoff auf die Extrakte und die Rinde untersucht. Besonderes Augenmerk galt dabei dem Stickstoffhaushalt der extrahierten Rinden. Des Weiteren wurden an Stelle von Harnstoff als Stickstoffquelle Dimethylolharnstoff,

Ammoniak und gebrauchte aminoplastgebundene Faserplatten zur Extraktion der Rinde beigegeben. Gebrauchte UF-gebundene Holzspanplatten geben unter hydrolytischen Bedingungen einen erheblichen Anteil ihres Stickstoffes ab (FRANKE UND ROFFAEL 1998a). Darüber hinaus wurde im Rahmen der Untersuchungen von FRANKE UND ROFFAEL (1998b) festgestellt, dass ein Teil des Harnstoffes in Ammoniak durch Hydrolyse umgewandelt wird. UF-Harz-gebundene Faserplatten verfügen ebenfalls über löslichen Harnstoff (ROFFAEL UND KRAFT 2005). Das Harnstoffformaldehydharz lässt sich auch unter den angewendeten Extraktionsbedingungen hydrolysieren, so dass große Mengen an Stickstoff freigesetzt werden. Frische Holzfasern werden bereits als strukturgebendes Material in Substraten eingesetzt. Es ist ebenfalls bekannt, dass stickstoffhaltige aminoplastgebundene Recycling-Spanplatten das Torfsubstrat als Vegetationsmedium teilweise ersetzen können (MARUTZKY 1995). Holzfasern verfügen bei der Verwendung in Substraten über hervorragende Eigenschaften (MAKAS ET AL. 2000). Das nach der Extraktion für die Gewinnung von Tanninen anfallende Rinden-Faser-Gemisch erscheint deshalb für den Garten- und Pflanzenbau sehr interessant. Das Überangebot an Stickstoff in Faserplatten einerseits und der geringe Stickstoffgehalt der Rinde andererseits bieten durch den gemeinsamen thermohydrolytischen Aufschluss gute Voraussetzungen für die Herstellung eines hochwertigen Materials zur Bodenverbesserung oder als Substratausgangsstoff.

3.4.1 Extraktionen von Rinde mit Harnstoff und Harnstoffformaldehyd-Polymeren

In den nachfolgenden Untersuchungen wurde frische Fichtenrinde mit Wasser, 1%iger und 2%iger Harnstofflösung extrahiert. Die Extraktionstemperatur betrug fallweise 90 °C, 110 °C und 130 °C für eine Dauer von 60 Minuten. Es wurde in einem Schwenkautoklaven mit einem Flottenverhältnis Feststoff zu Flüssigphase von 1 : 5 extrahiert.

Abbildung 3.4.1 zeigt den Einfluss von Harnstoff auf die Ausbeute bei der Extraktion von Fichtenrinde bei verschiedenen Temperaturen. Die Ausbeute steigt im Allgemeinen sowohl mit zunehmender Temperatur als auch mit der Menge des zugegebenen Harnstoffes. Dies ist möglicherweise auf den Anstieg des pH-Wertes

durch den Harnstoff zurückzuführen. Im schwach alkalischen pH-Bereich erhöht sich die Löslichkeit der Polyphenole.

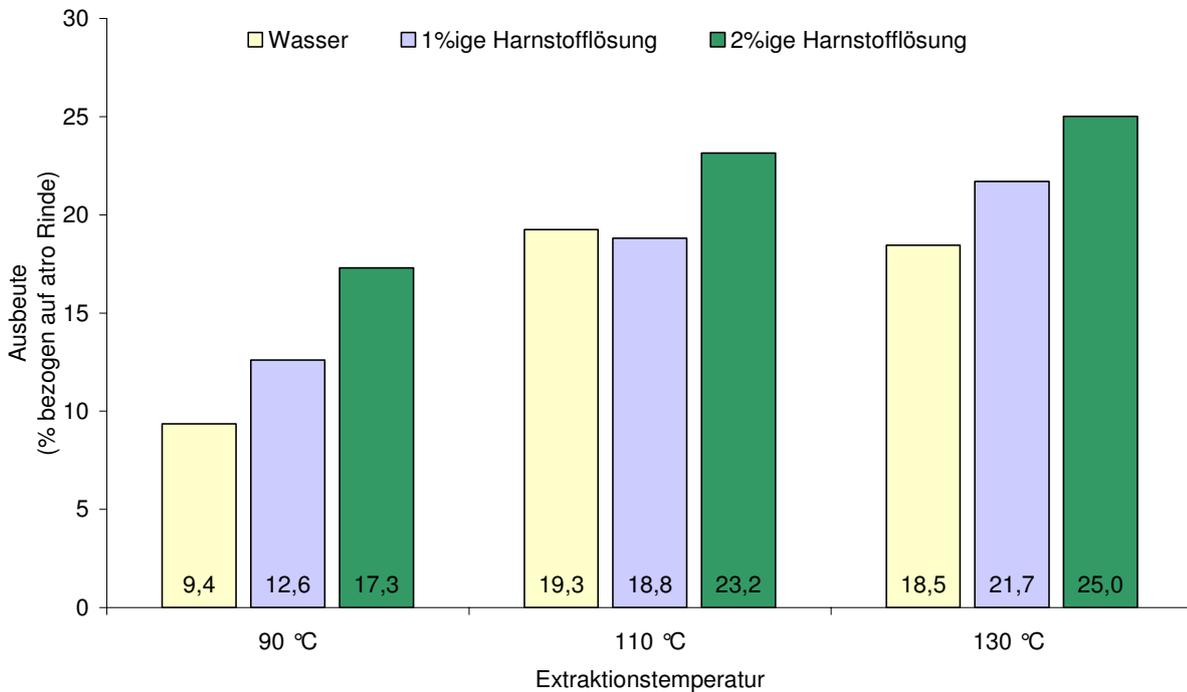


Abbildung 3.4.1: Ausbeute an Extraktstoffen [% bezogen auf atro Rinde] aus Fichtenrinde, extrahiert mit Wasser, 1%iger Harnstofflösung und 2%iger Harnstofflösung in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C und 130 °C)

Der pH-Wert der Fichtenrindenextrakte wird durch die Zugabe von Harnstoff erhöht (Abbildung 3.4.2). Bei 90 °C ist nur ein geringer Anstieg zu verzeichnen, bei 130 °C nimmt der pH-Wert durch den Harnstoff deutlich zu. Dies lässt sich auf den vermehrten Abbau des Harnstoffes zu Ammoniak bei höheren Temperaturen gemäß folgender Umsetzung zurückführen.



Der pH-Wert der Extraktionsflüssigkeit nimmt demnach mit steigender Extraktionstemperatur in Anwesenheit von Harnstoff zu. Dies erhöht die Löslichkeit der Tannine und damit auch die Ausbeute.

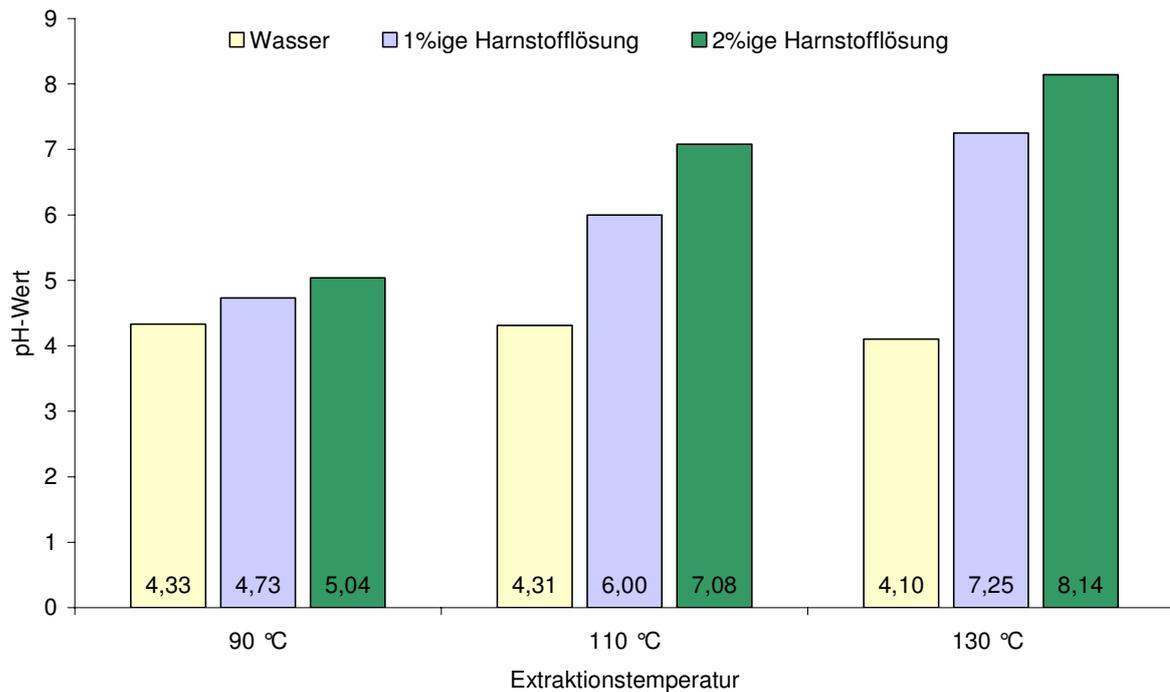


Abbildung 3.4.2: pH-Wert in Extrakten aus Fichtenrinde, extrahiert mit Wasser, 1%iger Harnstofflösung und 2%iger Harnstofflösung in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C und 130 °C)

Interessant ist ebenfalls die Feststellung, dass sich bei der Extraktion mit Wasser die Erhöhung der Extraktionstemperatur von 90 °C auf 130 °C negativ auf die Stiasny-Zahl auswirkt, während die Extraktion mit Harnstoff die Reaktivität erhöht (Abbildung 3.4.3). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass mit Erhöhung der Temperatur, in Anwesenheit von Harnstoff, der pH-Wert erhöht wird und hierdurch mehr reaktive Polyphenole extrahiert werden. Bei der Extraktion mit Wasser sinkt demgegenüber der pH-Wert durch eine Temperaturerhöhung. Eine Abnahme des pH-Wertes führt zu stärkerem Abbau von Polysacchariden, die nicht oder kaum mit dem Formaldehyd reagieren. Es kommt hinzu, dass bei niedrigen pH-Werten eine gewisse Selbstkondensation der extrahierten Polyphenole nicht völlig auszuschließen ist.

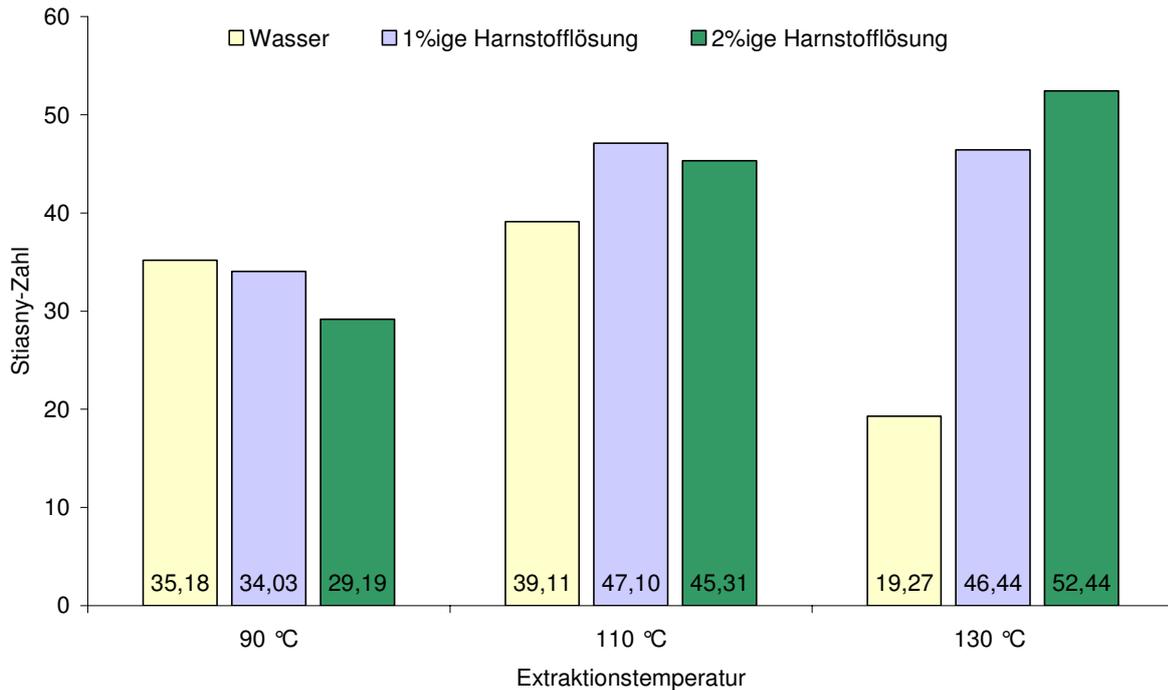


Abbildung 3.4.3: Reaktivität gegenüber Formaldehyd nach Stiasny von Extrakten aus Fichtenrinde, extrahiert mit Wasser, 1%iger Harnstofflösung und 2%iger Harnstofflösung in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C und 130 °C)

Durch den höheren pH-Wert der Harnstoffextrakte werden anscheinend vermehrt hochmolekulare reaktive Polyphenole gebildet, die eine hohe Reaktivität gegenüber Formaldehyd aufweisen. Darüber hinaus werden die Hemicellulosen im schwach alkalischen pH-Bereich stabilisiert (KLEINERT 1969; KRAUSE 1969). Die Extraktion mit Harnstoff ist demnach für die Gewinnung von Tanninen bezüglich Ausbeute und Reaktivität gegenüber der Wasserextraktion von großem Vorteil.

Für den Stickstoffhaushalt der Rinde ist von entscheidender Bedeutung, wie viel Stickstoff die Rinde bei der Extraktion aufnimmt und bindet. Um dies zu beurteilen, wurde Fichtenrinde mit Wasser bei 130 °C extrahiert und verschiedene Mengen an Harnstoff zugegeben. Die Rinden wurden nach der Extraktion abgeschleudert und ein Teil der Rinde mit Wasser gespült. Die extrahierten Rinden wurden sowohl gespült als auch nicht gespült auf ihren Gesamtstickstoffgehalt nach Kjeldahl untersucht. Auf diese Weise kann der Anteil an fixiertem Stickstoff in der Rinde dargestellt werden.

Bei Temperaturen bis 130 °C werden nur relativ geringe Mengen des als Harnstoff zugegebenen Stickstoffes in der Rinde fixiert (Abbildung 3.4.4).

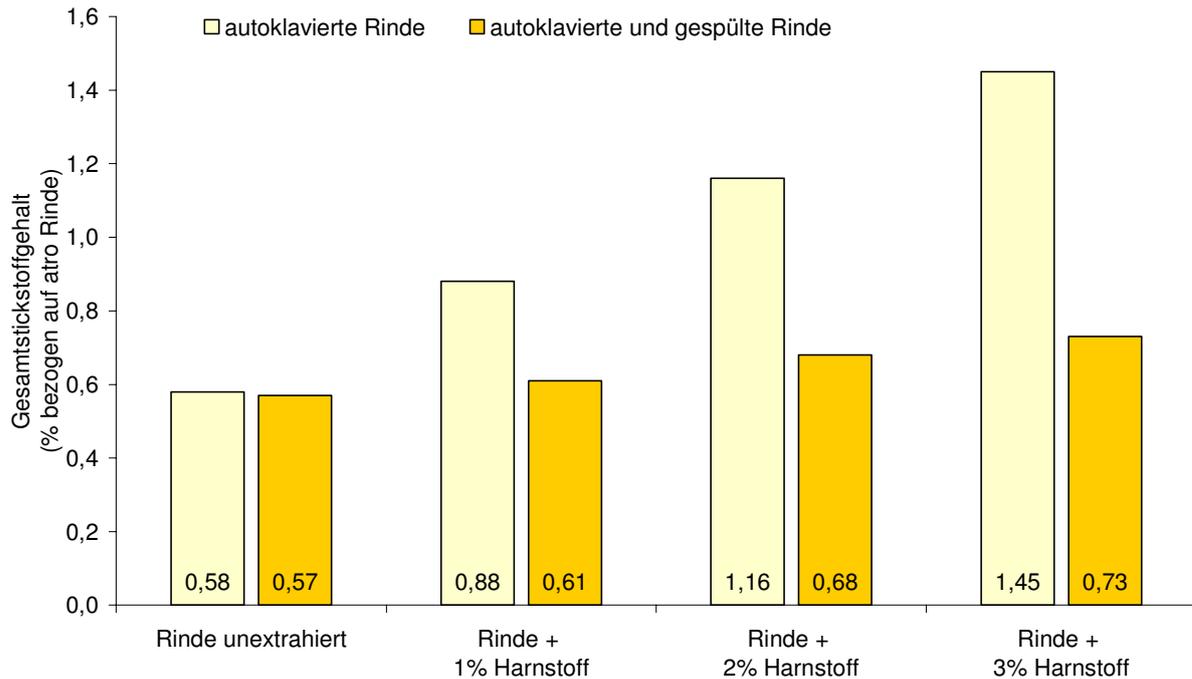


Abbildung 3.4.4: Stickstoffgehalt [% bezogen auf atro Rinde] von Fichtenrinde vor und nach dem Aufschluss mit 1 %, 2 % und 3 % Harnstoff [bezogen auf atro Rinde] bei 130 °C für 3 h, differenziert nach mit Wasser ausgewaschener und nicht ausgewaschener Rinde

Die Rinde nimmt während der thermohydrolytischen Behandlung zwar beträchtliche Mengen des Stickstoffes auf, jedoch ist dieser nur zu einem geringen Anteil fest in der Rinde gebunden. Die Stickstoffaufnahme und Fixierung steigt mit zunehmender Menge an angebotenenem Stickstoff.

In den nachfolgend dargestellten Untersuchungsergebnissen sollte durch Erhöhung der zugegebenen Harnstoffmengen und durch eine Anhebung der Extraktionstemperatur die Stickstoffaufnahme der Rinde während der Extraktion gesteigert werden. Die Extraktionstemperatur betrug 130 °C und 150 °C, der Harnstoff wurde in Mengen von 3 % und 6 % bezogen auf atro Rinde zugegeben (Abbildung 3.4.5).

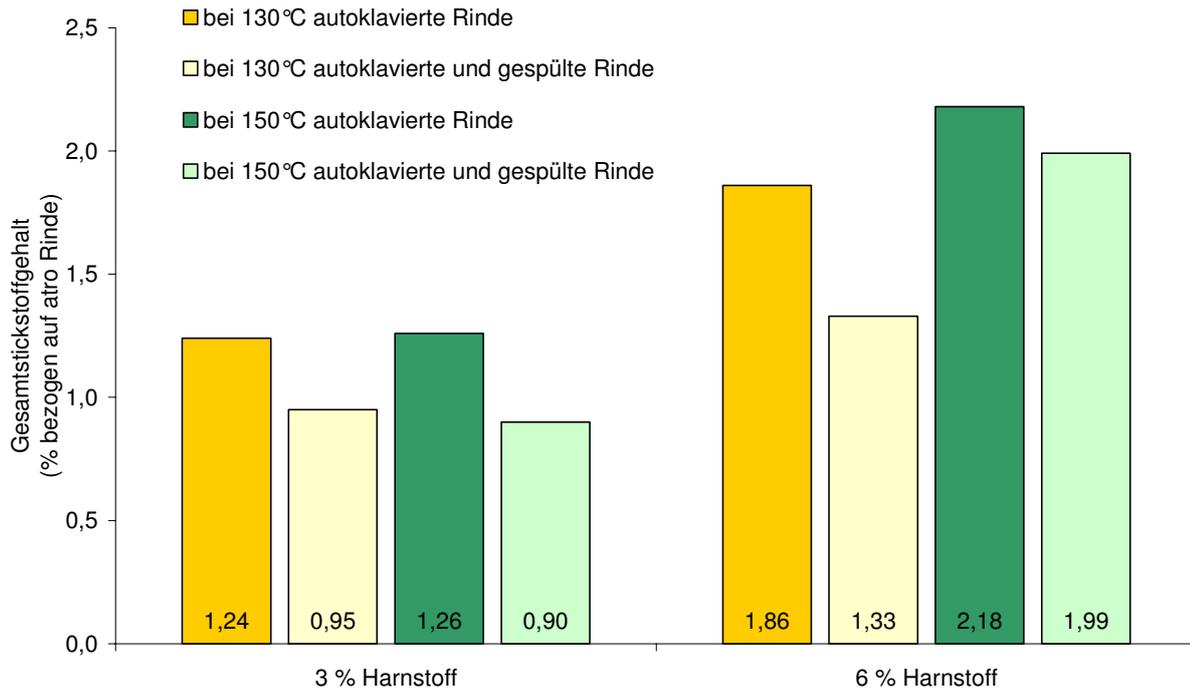


Abbildung 3.4.5: Gesamtstickstoffgehalt nach Kjeldahl in Fichtenrinde, extrahiert mit Wasser unter der Zugabe von 3 % sowie 6 % Harnstoff bezogen auf atro Rinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (130 °C und 150 °C) und differenziert nach ausgewaschener und nicht ausgewaschener Rinde

Es wird deutlich, dass bei der Extraktion mit 3 % Harnstoff (bezogen auf atro Rinde) die Temperatur unbedeutenden Einfluss auf die Stickstoffaufnahme hat. Der durch den Aufschluss zugeführte Stickstoff ist zu großen Teilen nicht fixiert und kann ausgewaschen werden. Bei der Erhöhung der zugegebenen Harnstoffmenge auf 6 % (bezogen auf atro Rinde) steigt der Stickstoffgehalt der Rinde deutlich an. Die höhere Temperatur bewirkt hier auch eine deutlich vermehrte Fixierung von Stickstoff in der Rinde.

Neben der Menge des zugegebenen Stickstoffes und der Temperatur kann die Stickstoffaufnahme der Rinde durch die Wahl der Stickstoffquelle beeinflusst werden. Mit dem Ziel, ein für den Garten- und Pflanzenbau interessantes Material zu erhalten, sollte durch den Aufschluss von Fichtenrinde mit Dimethylolharnstoff die Menge des in der Rinde fixierten Stickstoffes erhöht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass der Anteil an nicht auswaschbarem Stickstoff in der Rinde deutlich erhöht werden konnte (Abbildung 3.4.6). Anscheinend reagiert der Dimethylolharnstoff mit den in der Rinde vorhandenen Polyphenolen und erhöht hierdurch die Menge an fixiertem Stickstoff.

Eine solche Reaktion kann nucleophil erfolgen durch Anlagerung von Methylolgruppen des Dimethylolharnstoffes an den Phenolkern der Polyphenole im Sinne einer Lederer-Manasse-Reaktion, entsprechend der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd im schwach alkalischen pH-Bereich (ROFFAEL 1973).

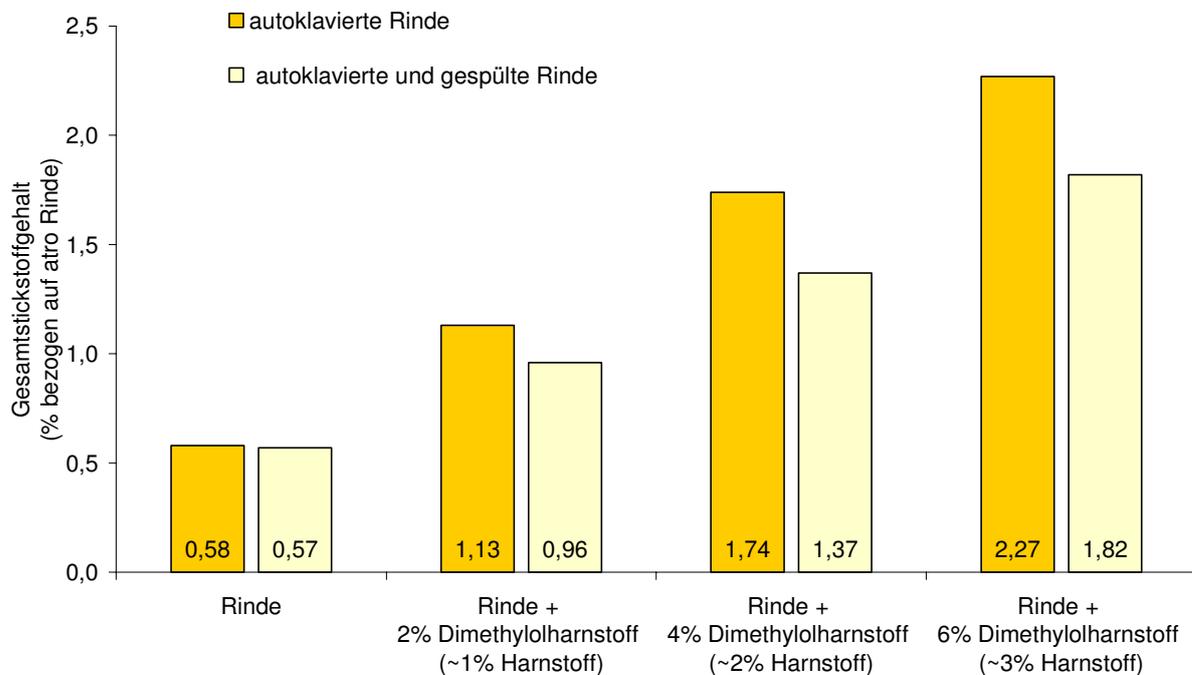


Abbildung 3.4.6: Stickstoffgehalt [% bezogen auf atro Rinde] von Fichtenrinde vor und nach dem Aufschluss mit 2 %, 4 % und 6 % Dimethylolharnstoff [bezogen auf atro Rinde] bei 130 °C für 3 h, differenziert nach mit Wasser ausgewaschener und nicht ausgewaschener Rinde

Dimethylolharnstoff, als Vorkondensat zwischen Harnstoff und Formaldehyd, führt zwar zu einem hohen Anteil an gebundenem Stickstoff in der Rinde, ist aus wirtschaftlichen Gründen als Extraktionsadditive jedoch ungeeignet. Als Alternative bieten sich gebrauchte, mit Harnstoffharz als Bindemittel gebundene Holzspan- und -faserplatten als Stickstoffquelle an. Durch den gemeinsamen Aufschluss von Fichtenrinde mit UF-gebundenen Holzwerkstoffen sollen der bei der Hydrolyse des Bindemittels frei werdende Harnstoff und seine Derivate, insbesondere seine Kondensate mit Formaldehyd, positiv auf die Extraktion einwirken. Über den Stickstoffeintrag hinaus erschließt sich damit ein günstiger Rohstoff für Pflanzensubstrate. Substrate sind auf Torf als Grundlage oder Beimischung angewiesen, wegen der positiven physikalischen Eigenschaften. Holzfasern aus

Hackschnitzeln sind dem Torf in den physikalischen Eigenschaften annähernd gleichwertig, jedoch teuer in der Herstellung (RAECKL 1995). Durch den Aufschluss von gebrauchten Faserplatten können Holzfasern kostengünstig bereitgestellt werden.

Der Stickstoffaustausch zwischen den gebrauchten Faserplatten und der Rinde ist im Nachfolgenden dargestellt. Im ersten Schritt wurden Rinde-MDF-Gemische in abgestuften Mischungsverhältnissen extrahiert und die Rinde sowie das Fasermaterial getrennt voneinander auf ihren Stickstoffgehalt untersucht. Im zweiten Schritt wurde durch Spülen mit Wasser der auswaschbare Teil des Stickstoffes in den auf diese Weise gewonnenen Rinden und Fasern ermittelt.

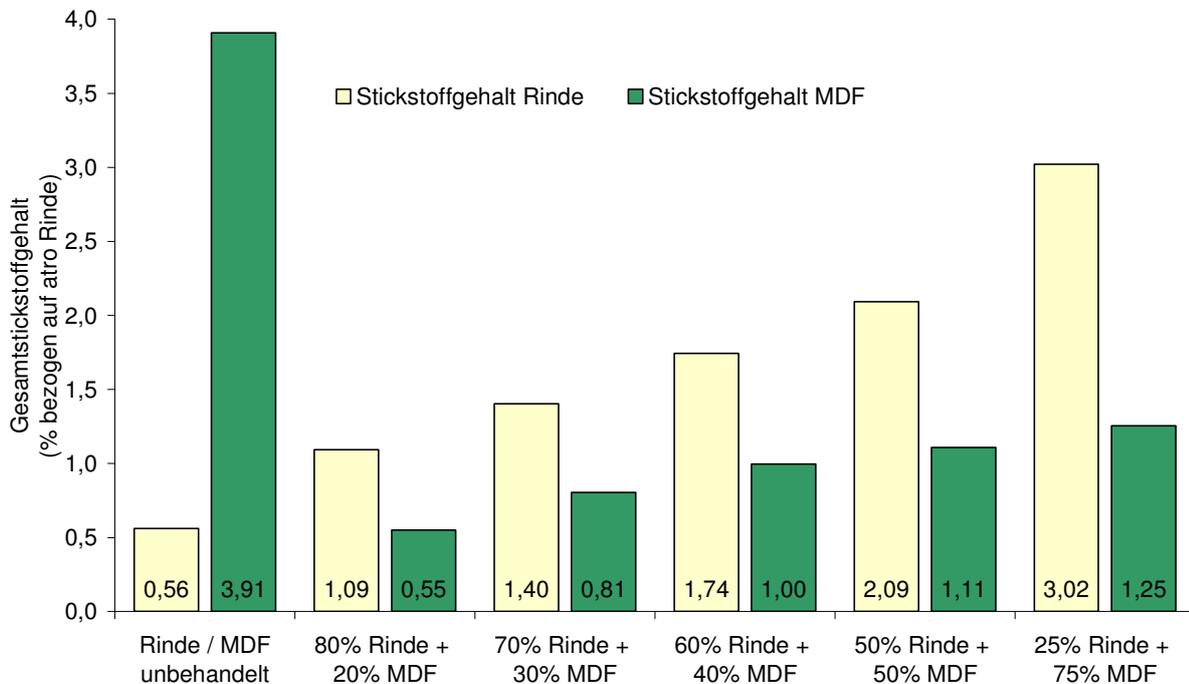


Abbildung 3.4.7: Gesamtstickstoffgehalt nach Kjeldahl von Fichtenrinde und gebrauchten Fasern nach gemeinsamer Extraktion in Wasser bei 130 °C in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (Rinde : gebrauchte Faserplatten)

Die Abbildung 3.4.7 bestätigt die Erwartung, dass große Mengen des Stickstoffes aus dem Bindemittel der Faserplatten in die Rinde transferiert werden. Der Stickstoffgehalt der Rinde steigt in Abhängigkeit der zugesetzten Menge an MDF-Material an. Die Fasern geben auch bei einem Mischungsanteil von 75 % an MDF

große Mengen ihres Stickstoffes ab. Wie groß der Anteil an fixiertem Stickstoff in der Rinde ist, zeigt die Abbildung 3.4.8.

Der durch den Aufschluss mit MDF-Material aufgenommene Stickstoff ist zum überwiegenden Teile nicht auswaschbar. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit dem Aufschluss von Rinde unter der Zugabe von Dimethylolharnstoff. Es kommt demnach zu einer Umverteilung des Stickstoffhaushaltes zwischen dem Fasermaterial und der Rinde mit einem großen Teil an fixiertem Stickstoff in der Rinde.

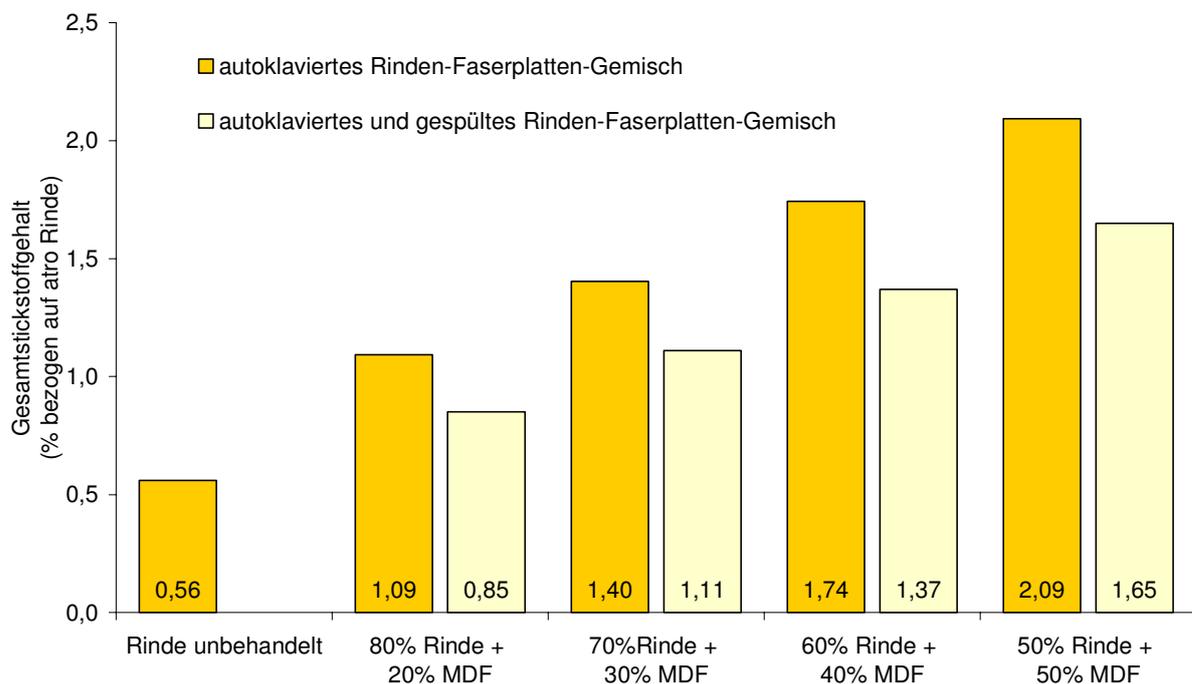


Abbildung 3.4.8: Gesamtstickstoffgehalt nach Kjeldahl von Fichtenrinde nach gemeinsamer Extraktion mit gebrauchten Faserplatten in verschiedenen Mischungsverhältnissen in Wasser bei 130 °C differenziert nach auswaschbarem und fixiertem Stickstoff

Neben der Eignung des Extraktionsrückstandes ist die Eigenschaft des Extraktes für eine praktische Relevanz der Extraktionsvariante von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grund wurden Fichtenrinden gemeinsam mit gebrauchten Faserplatten extrahiert. Die Extraktionstemperatur betrug 130 °C für eine Dauer von 60 Minuten mit einem Flottenverhältnis (Feststoff : Flüssigphase) 1 : 5. Als Vergleich wurde unter den gleichen Bedingungen eine Extraktion mit reiner Fichtenrinde durchgeführt. Die Extrakte wurden auf ihre Ausbeute, den pH-Wert und die Stiasny-Zahl untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4.1 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass sich der Feststoffgehalt der Extraktionsbrühe und die Extraktstoffausbeute von Fichtenrinde durch die Zugabe von gebrauchten harnstoffharzgebundenen Faserplatten erhöhen lassen. Der pH-Wert wird durch das hydrolysierte Bindemittel der Faserplatten deutlich angehoben. Wie bei dem Einsatz von Harnstoff bei der Extraktion von Fichtenrinde zeigt sich auch hier der positive Einfluss eines höheren pH-Wertes. Die Reaktivität der Extrakte nach Stiasny wird durch die Zugabe von Gebraucht faserplatten erheblich verbessert.

Tabelle 3.4.1: Eigenschaften von Extrakten aus Fichtenrinde und aus Rinde mit 25 % Gebraucht faserplatten (MDF) (Extraktionsmittel: Wasser; Extraktionstemperatur: 130 °C; Extraktionsdauer 60 Minuten; Flottenverhältnis: 1 : 5)

Parameter	Rinde	75 % Rinde 25 % MDF
Ausbeute (%Feststoff bezogen auf atro Rinde)	14,0	23,0
Feststoff (% bezogen auf Lösung)	2,8	4,6
Stiasny-Zahl	19,30	37,25
pH-Wert	4.49	7,78
alkalische Pufferkapazität (mmol NaOH/100 g Feststoff)	30,44	--

Es kann festgehalten werden, dass die Zugabe von gebrauchten Faserplatten zur Extraktion von Rinde das Extraktionsergebnis verbessert. Dies betrifft sowohl die Extrakteigenschaften als auch die Eigenschaften des Extraktionsrückstandes.

3.4.2 Extraktion von Fichtenrinde mit Ammoniak

Die positive Wirkung des Harnstoffs bei der Extraktion von Rinde wurde auf die vermehrte Hydrolyse des Harnstoffes zu Ammoniak bei erhöhter Temperatur und den damit verbundenen Anstieg des pH-Wertes zurückgeführt. Wie sich die direkte Zugabe von Ammoniak auf die Extrakte und den Rindenrückstand nach der Extraktion auswirkt, ist Gegenstand der nachfolgend dargestellten Untersuchungen. Fichtenrinde wurde bei 90 °C, 110 °C, 130 °C und bei 150 °C für 60 Minuten extrahiert. Als Extraktionsmedium wurde bei jeder Temperatur 1 %, 2 %, 3 % und 4 % Ammoniak bezogen auf atro Rinde in wässriger Lösung verwendet sowie jeweils

eine Referenzextraktion mit Wasser durchgeführt. An der Rinde wurden nach der Extraktion der gesamte aufgenommene sowie der nicht auswaschbare Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Die Extrakte wurden auf ihren Feststoffgehalt bzw. ihre Ausbeute, ihre Reaktivität gegenüber Formaldehyd nach der Methode von Stiasny sowie ihren pH-Wert und ihre Pufferkapazität untersucht.

In Abbildung 3.4.9 ist die Ausbeute an Extraktstoffen aus Fichtenrinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur und der zugegebenen Ammoniakmenge dargestellt.

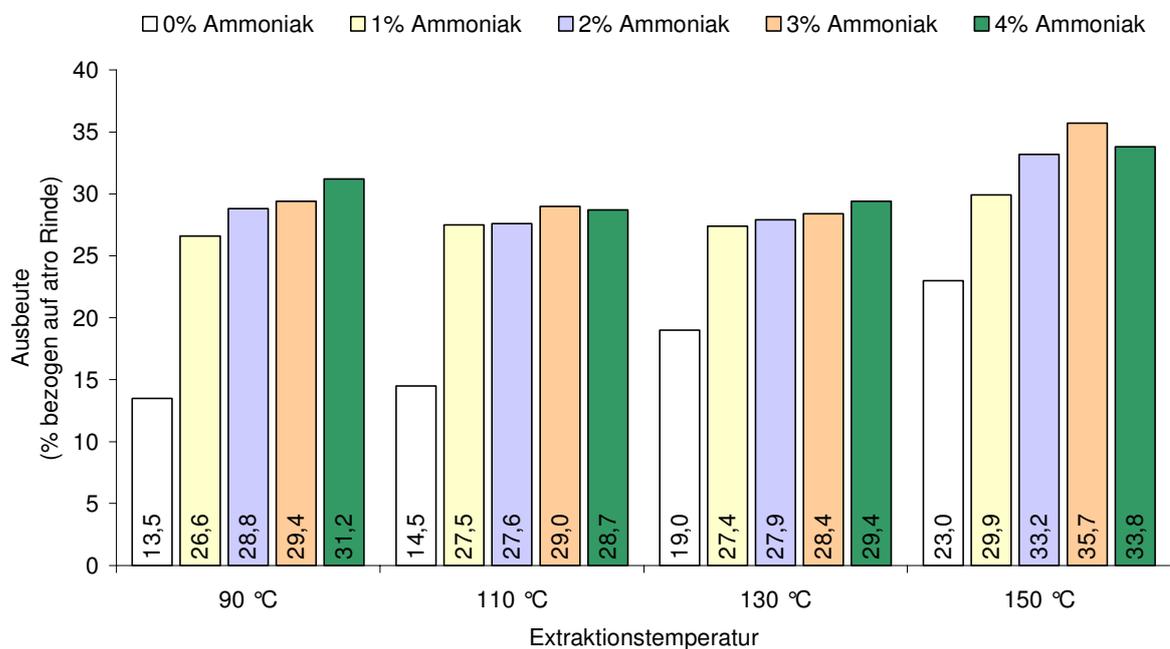


Abbildung 3.4.9: Ausbeute an Extraktstoffen aus Fichtenrinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C, 130 °C und 150 °C), differenziert nach der Menge an zugegebenem Ammoniak (0 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % bezogen auf atro Rinde)

Die Referenzextraktion mit 0 % Ammoniak zeigt einen deutlichen Anstieg der Ausbeute mit zunehmender Temperatur. Dies entspricht der Literatur (OKUM 1999). Im Vergleich zu den Wasserextraktionen führt die Zugabe von Ammoniak zu einem erheblichen Anstieg der Ausbeute. Bei 90 °C wurde durch das Ammoniak mehr als die doppelte Menge an Extraktstoffen entzogen. Die Erhöhung der zugegebenen Menge an Ammoniak über 1 % bewirkt nur eine geringe Zunahme der Ausbeute. Des

Weiteren ist zu erkennen, dass eine Temperaturerhöhung von 90 °C auf 150 °C ebenfalls nur eine geringe Zunahme der Ausbeute bewirkt.

Bezüglich der Reaktivität gegenüber Formaldehyd ist bei der Extraktion mit Wasser ohne Ammoniak kein signifikanter Einfluss der Extraktionstemperatur zu erkennen (Abbildung 3.4.10).

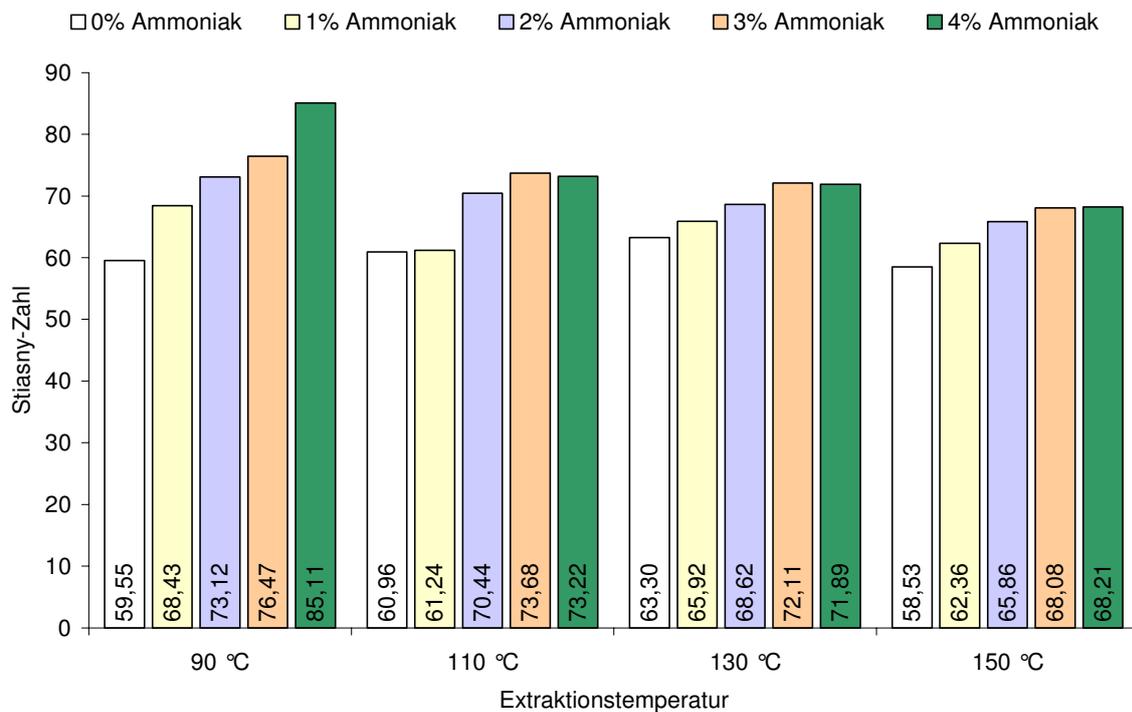


Abbildung 3.4.10: Reaktivität gegenüber Formaldehyd nach der Stiasny-Methode von Extrakten aus Fichtenrinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C, 130 °C und 150 °C), differenziert nach der Menge an zugegebenem Ammoniak (0 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % bezogen auf atro Rinde) in der wässrigen Extraktionslösung

Im Allgemeinen nimmt die Reaktivität der Extrakte gegenüber Formaldehyd durch das Ammoniak zu. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Stiasny-Zahl der Ammoniak-Extrakte geringfügig ab. Die Erhöhung der zugegebenen Menge an Ammoniak führt zu einer Verbesserung der Reaktivität. Insbesondere bei 90 °C ist ein deutlicher Anstieg der Stiasny-Zahl mit zunehmender Menge an Ammoniak zu erkennen. Dies kann durch die in Abbildung 3.4.11 dargestellten pH-Werte begründet werden. Bei 90 °C und steigender Ammoniakmenge werden die höchsten pH-Werte erreicht.

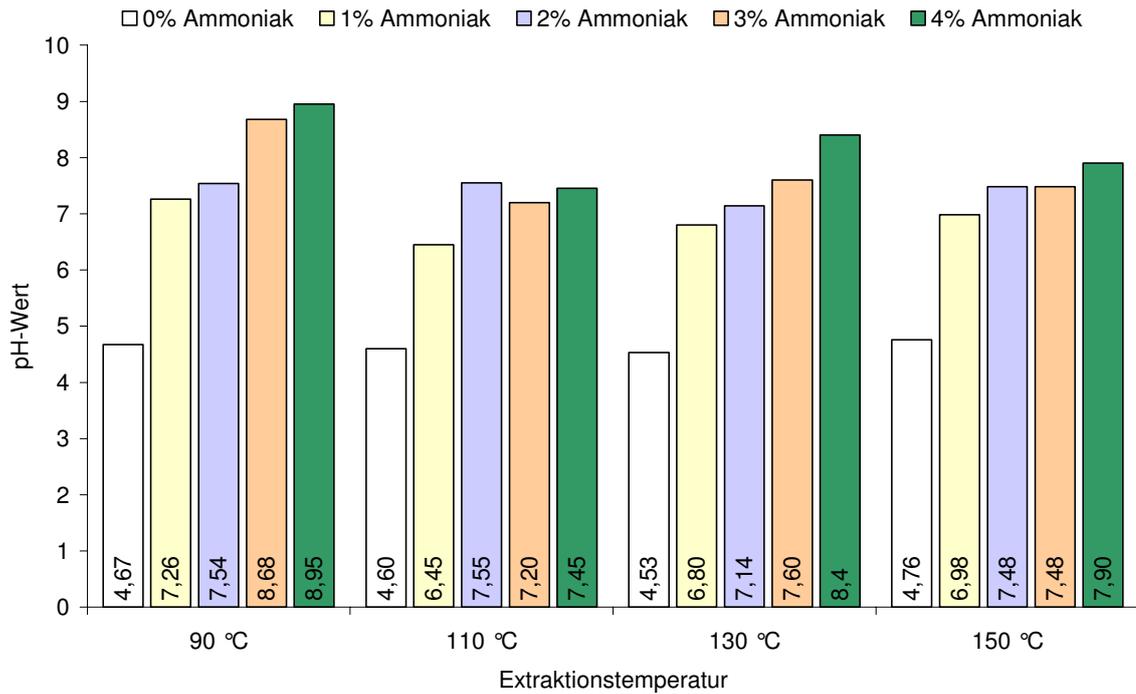


Abbildung 3.4.11: pH-Wert von Extrakten aus Fichtenrinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C, 130 °C und 150 °C), differenziert nach der Menge an zugegebenem Ammoniak (0 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % bezogen auf atro Rinde) in der wässrigen Extraktionslösung

Bei höheren Temperaturen stellen sich tendenziell niedrigere pH-Werte ein. Dies wird womöglich durch die vermehrte Bildung von Säuren verursacht. Die Pufferkapazität verhält sich dem pH-Wert entsprechend. Die Ammoniak-Extrakte weisen überwiegend alkalische pH-Werte auf, so dass das Puffervermögen gegen Säure gemessen wird. Mit zunehmender Menge an zugegebenem Ammoniak steigt die Pufferkapazität gegen Säure. Bei steigender Extraktionstemperatur nimmt die Pufferkapazität ab.

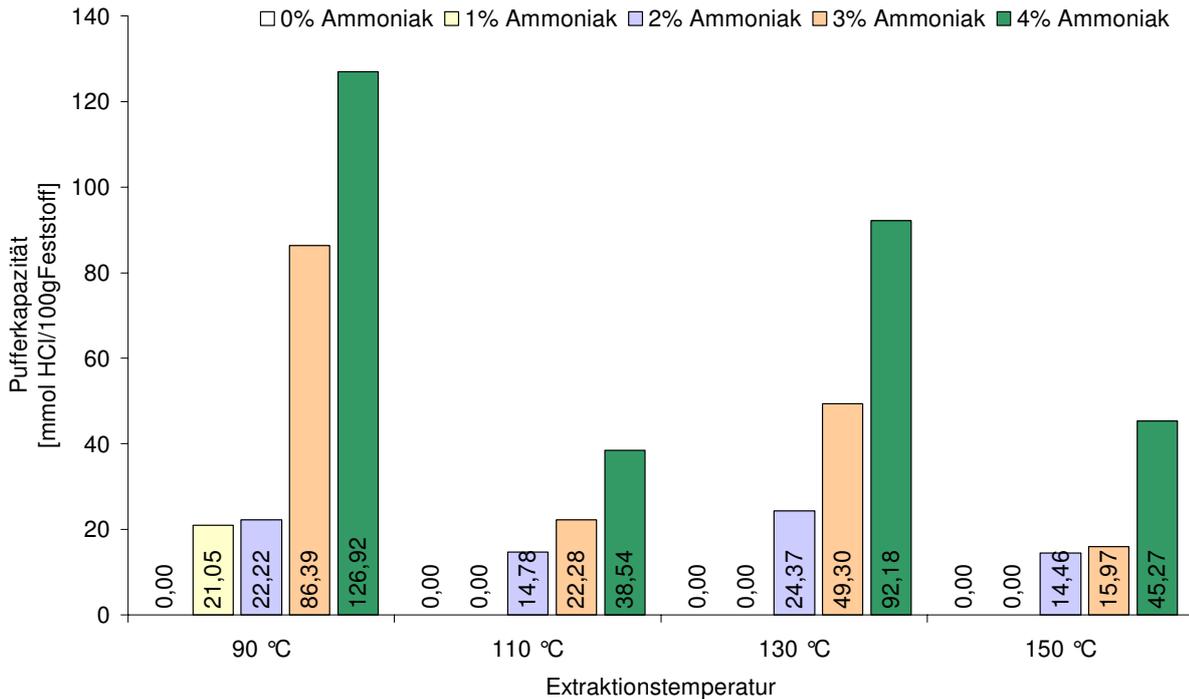


Abbildung 3.4.12: Pufferkapazität gegen Salzsäure von Extrakten aus Fichtenrinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C, 130 °C und 150 °C), differenziert nach der Menge an zugegebenem Ammoniak (0 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % bezogen auf atro Rinde) in der wässrigen Extraktionslösung

In Abbildung 3.4.13 sind die bei der Ammoniakextraktion in der Rinde aufgenommenen Mengen an Stickstoff dargestellt. Der Stickstoffgehalt steigt durch die Behandlung mit Ammoniak deutlich an. Der absorbierte Stickstoff ist zum großen Teil nicht auswaschbar. Es ist jedoch ersichtlich, dass eine Erhöhung des Stickstoffangebotes über 1 % Ammoniak bezogen auf atro Rinde hinaus den Stickstoffgehalt der Rinde nicht erhöht. Ebenso führt eine Erhöhung der Temperatur zu keiner Steigerung der N-Fixierung.

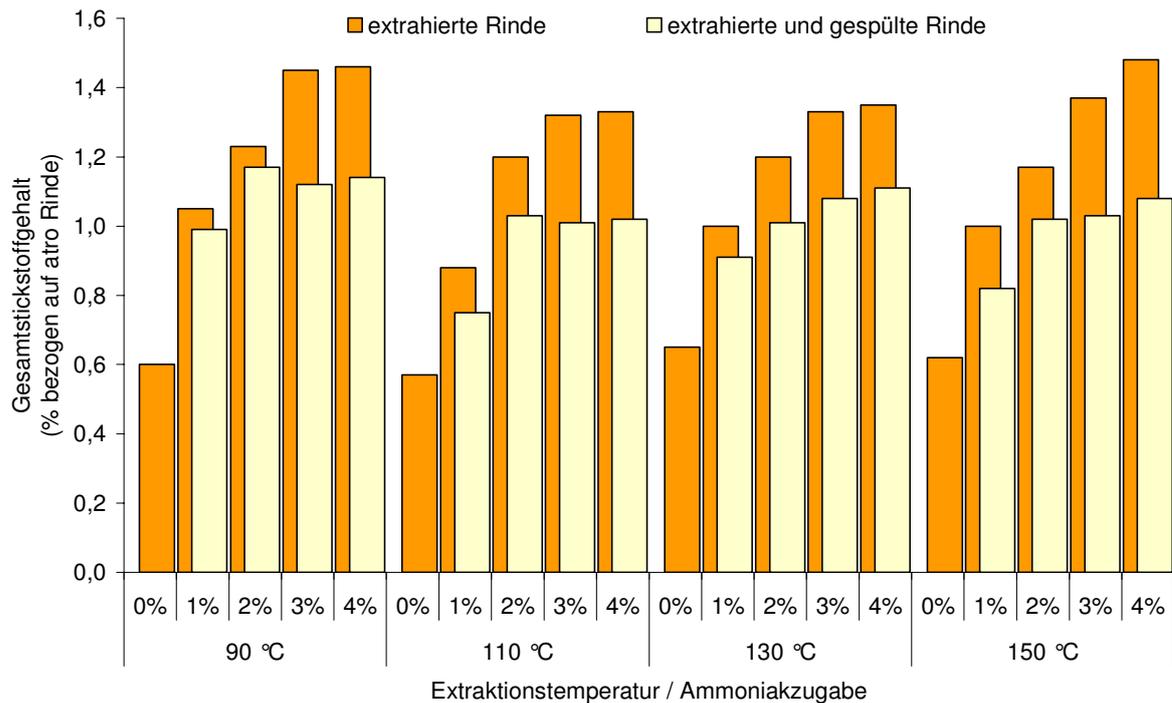


Abbildung 3.4.13: Gesamtstickstoffgehalt nach Kjeldahl in Fichtenrinde, extrahiert mit Wasser unter der Zugabe von 1 %, 2 %, 3 % und 4 % Ammoniak bezogen auf atro Rinde in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur (90 °C, 110 °C, 130 °C und 150 °C) und differenziert nach ausgewaschener und nicht ausgewaschener Rinde

Durch die Extraktion von Rinde mit Ammoniak lassen sich bei niedriger Temperatur sehr gute Extraktionsergebnisse erzielen. Die Extrakte weisen bei 90 °C eine hohe Ausbeute bei außergewöhnlich hoher Reaktivität gegenüber Formaldehyd auf. Der Rindenrückstand weist einen deutlich erhöhten Stickstoffgehalt auf, der jedoch auch bei den Extraktionen mit Harnstoff oder gebrauchten Faserplatten erreicht wird.

3.4.3 Einfluss der Extraktion mit wässriger Lösung von Harnstoff und Harnstoffformaldehyd-Polymeren auf die Stickstoffdynamik von Rinde

In dem Kapitel 3.1 wurde bereits gezeigt, dass die Extraktion mit Wasser Einfluss auf die Dynamik des Stickstoffhaushaltes nehmen kann. Die Extraktion mit stickstoffhaltigen Additiven verändert den Gesamtgehalt an Stickstoff in der Rinde deutlich. Wie sich dies auf den pflanzenverfügbaren Stickstoff und auf die Stickstoffimmobilisierung der Rinde auswirkt, wird nachfolgend in Brutversuchen dargestellt.

Tabelle 3.4.2: Gehalt an pflanzenverfügbarem Stickstoff (CAT-Methode) von frischer Rinde und extrahierter Rinde (Extraktionsmittel: Wasser/Harnstoff; Extraktionstemperatur: 130 °C; Extraktionsdauer 60 Minuten; Flottenverhältnis: 1 : 4)

Variante		mineralischer Stickstoffgehalt (mg N/l)		N ges. (mg N/l)
Extraktionsgut	Extraktionsmittel	NH ₄ -N	NO ₃ -N	
Rinde	--	1	1	834
Rinde	Wasser	2	1	905
Rinde	Harnstoff (2 % bezogen auf atro Rinde)	288	56	1988
Gebrauchte Faserplatten	--	78,3	7	9148
Gebrauchte Faserplatten	Wasser	39,9	6,2	1782
Rinde-Faserplatten-Gemisch (75:25)	Wasser	261	32	2189

Der Gehalt an mineralischem Stickstoff wird durch die Extraktion der Rinde mit Harnstoff erhöht, insbesondere der Gehalt an Ammonium-Stickstoff nimmt zu. Gebrauchte Faserplatten weisen im Verhältnis zur ihrem hohen Gesamtstickstoffgehalt wenig pflanzenverfügbaren Stickstoff auf. Hierbei liegt der mineralische Stickstoff über 90 % als Ammoniumionen vor. Durch die Extraktion mit Wasser werden große Teile des stickstoffhaltigen Bindemittels ausgewaschen. Dies bewirkt eine Abnahme des Gesamtstickstoffgehaltes um etwa 80 %. Auch der

pflanzenverfügbare Stickstoff nimmt ab, jedoch betrifft dies nahezu ausschließlich die Ammoniumionen. Bei der Extraktion des Rinden-Faser-Gemisches zeigt sich wieder der Synergieeffekt zwischen der hohen Stickstoffaffinität der Rinde und dem Stickstoffüberangebot der gebrauchten Faserplatten. Obwohl das Gemisch nur 25 % Faserplatten enthält, ist der Gesamtstickstoffgehalt nach der Extraktion deutlich höher als bei der Extraktion von reinen gebrauchten MDF. Dies spiegelt den Transfer des Stickstoffs aus dem Bindemittel der Platten in die Rinde und die damit verbundene Fixierung wieder. Von Bedeutung ist, dass damit auch eine deutliche Erhöhung des pflanzenverfügbaren Stickstoffes einhergeht. MOLITOR (2000) berichtete von übermäßiger Stickstofffreisetzung bei der Verwendung von gebrauchten Spanplatten als Substratbestandteil. Dies machte die gemeinsame Kompostierung der Recyclingspäne mit Stickstoff zehrenden Materialien notwendig. Insofern ist der Austausch zwischen der Stickstoff bindenden Rinde und dem Stickstoff abgebenden Recyclingmaterial während der Extraktion von enormem Vorteil.

Die verwendete Rinde zeigt vor der Extraktion eine Bindung von mineralischem Stickstoff von insgesamt 403,3 mg N/l in 14 Tagen (Abbildung 3.4.14). Damit übersteigt es den Toleranzbereich von maximal 100 mg N/l deutlich. Das Material verfügt demnach erwartungsgemäß über einen nicht stabilen N-Haushalt. Der Verbrauch an Ammoniumionen ist dabei größer als der der Nitrationen. Ein typisches Bild für nicht kompostierte Rinde.

Die Extraktion mit Wasser verändert die Dynamik des N-Haushaltes der Rinde nur geringfügig (Abbildung 3.4.15). Die Bindung von mineralischem Stickstoff liegt bei dem wasserextrahierten Material mit 371 mg N/l leicht unter der der unbehandelten Rinde. Die N-Fixierung wird, wie auch in dem vorangegangenen Kapitel 3.1 dargestellt, durch die Wasserextraktion leicht reduziert. Das Material ist jedoch noch deutlich als nicht stickstoffstabil zu beurteilen. Das Verhältnis zwischen verbrauchten Nitrationen und fixierten Ammoniumionen ist gegenüber der unbehandelten Rinde leicht zu den Ammoniumionen hin verschoben.

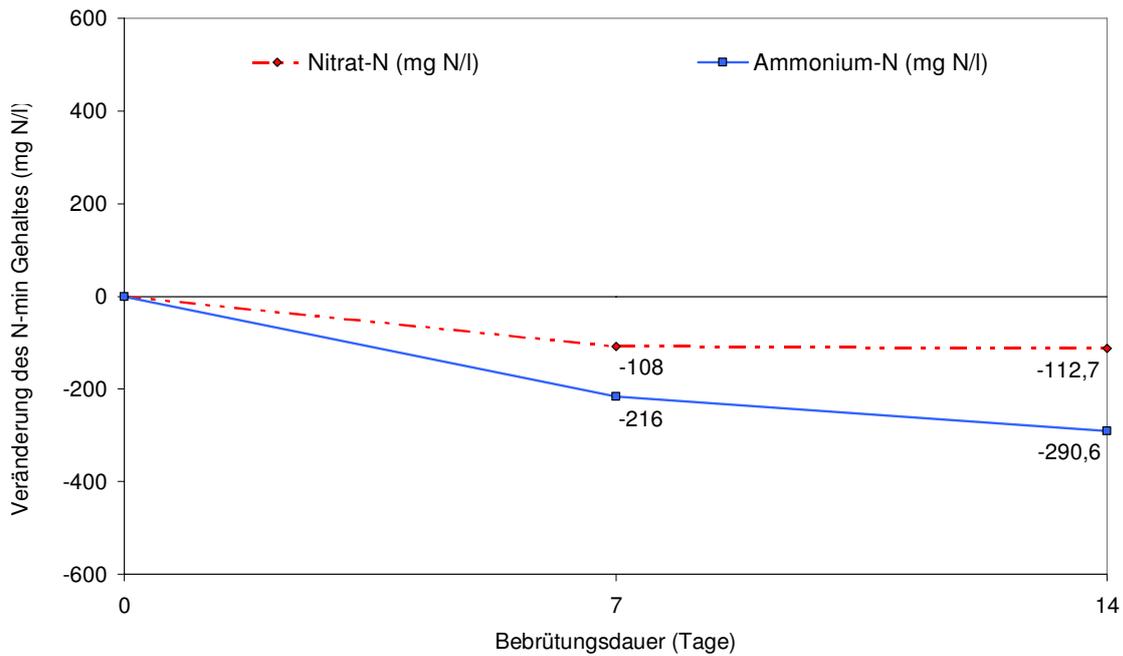


Abbildung 3.4.14: Stickstoffimmobilisierung in frischer Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

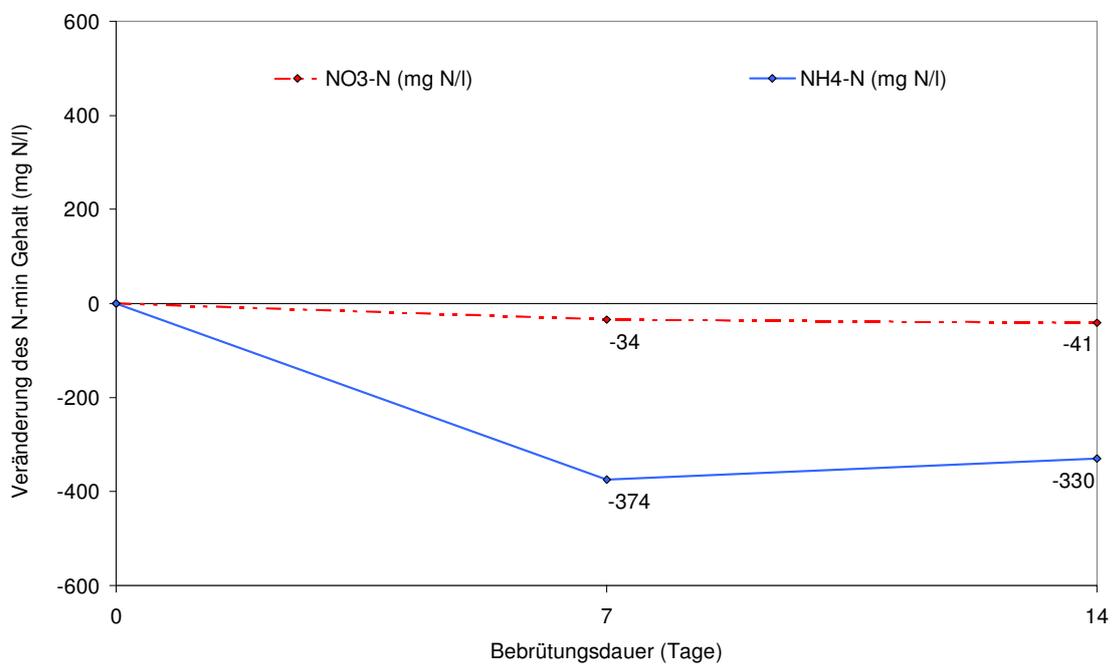


Abbildung 3.4.15: Stickstoffimmobilisierung in mit Wasser extrahierter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Abbildung 3.4.16 zeigt, dass die Extraktion mit Harnstoff die Menge an gebundenem Stickstoff auf 260 mg N/l senkt. Damit weist diese Variante eine deutlich geringere

Stickstofffixierung auf. Der N-Haushalt ist jedoch immer noch als nicht stabil einzustufen.

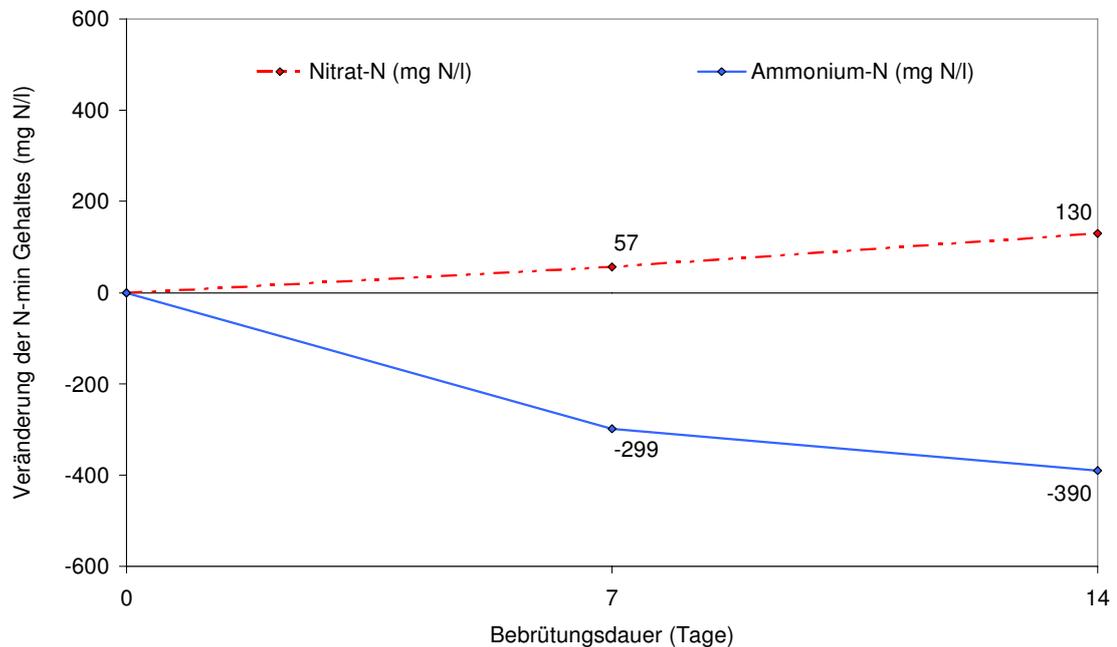


Abbildung 3.4.16: Stickstoffimmobilisierung in mit Harnstoff extrahierter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Die Bindung von Ammonium-N erfährt keine wesentliche Änderung. Die Reduktion der gesamten Stickstoffbindung wird durch die Freisetzung von Nitrat erreicht. Der Nitratgehalt steigt über die Dauer der Bebrütung an. Es findet demnach eine Nitrifizierung statt. Ammoniumionen werden zu Nitrationen oxidiert, ohne dass es zu einer Fixierung von Stickstoff kommt. Dieser Prozess wird im Wesentlichen durch Bakterien der Gattung *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* vollzogen. Die Aktivität jener Mikroorganismen setzt bei schwach alkalischen pH-Werten ein. Bei $\text{pH} < 6$ nimmt die Nitrifikation deutlich ab (KUNTZE ET AL. 1994). Frische und mit Wasser extrahierte Fichtenrinden weisen einen pH-Wert zwischen 5 und 6 auf. Die Aktivität der Nitrifikation betreibenden Bakterien ist hier gering. Durch die Extraktion mit Harnstoff steigt der pH-Wert über 6. Aus diesem Grund ist vermutlich bei dieser Rinde eine Nitrifikation zu beobachten.

Zerkleinertes Faserplattenmaterial weist eine Gesamtbindung an mineralischem Stickstoff in Brutversuchen von 264 mg N/l auf (Abbildung 3.4.17). Dieser Wert liegt unter den Stickstofffixierungen der extrahierten Rinden. Im Verlauf der Bebrütung ist

eine starke Abnahme des Nitratgehaltes zu verzeichnen, während der Ammoniumgehalt zwischenzeitlich sogar zunimmt.

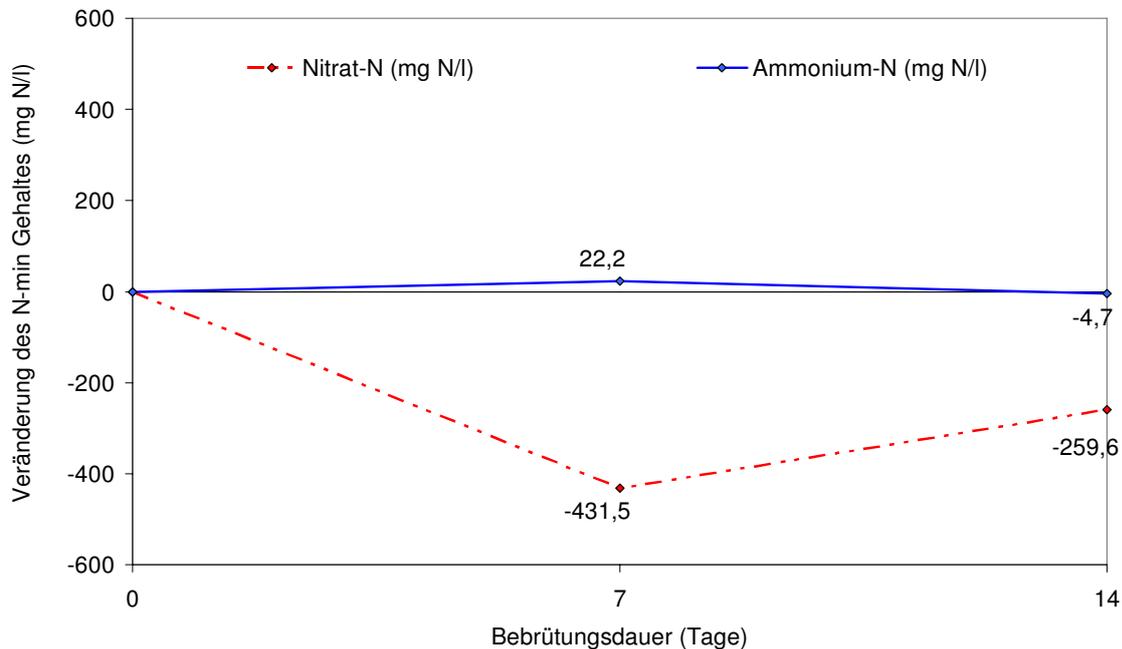


Abbildung 3.4.17: Stickstoffimmobilisierung in zerkleinerten gebrauchten Faserplatten unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Durch den Aufschluss mit Wasser wird die N-Dynamik des Fasermaterials deutlich verändert (Abbildung 3.4.18). Die vorzerkleinerten Faserplatten wurden bei 130 °C für 60 Minuten mit einem Flottenverhältnis (Festphase : Flüssigphase) 1 : 10 aufgeschlossen. Die gesamte N-Bindung während des Brutversuches ist durch die Extraktion auf 322 mg N/l angestiegen. Entgegen dem unbehandelten Faserplattenmaterial ist die N-Bindung in den ersten 7 Tagen der Bebrütung gering und steigt dann deutlich an. Die Abnahme des Nitrat-Stickstoffes ist hier ebenfalls höher als die Reduktion des Ammonium-N. Der Unterschied zwischen den beiden Kurven wurde durch die thermohydrolytische Behandlung verringert.

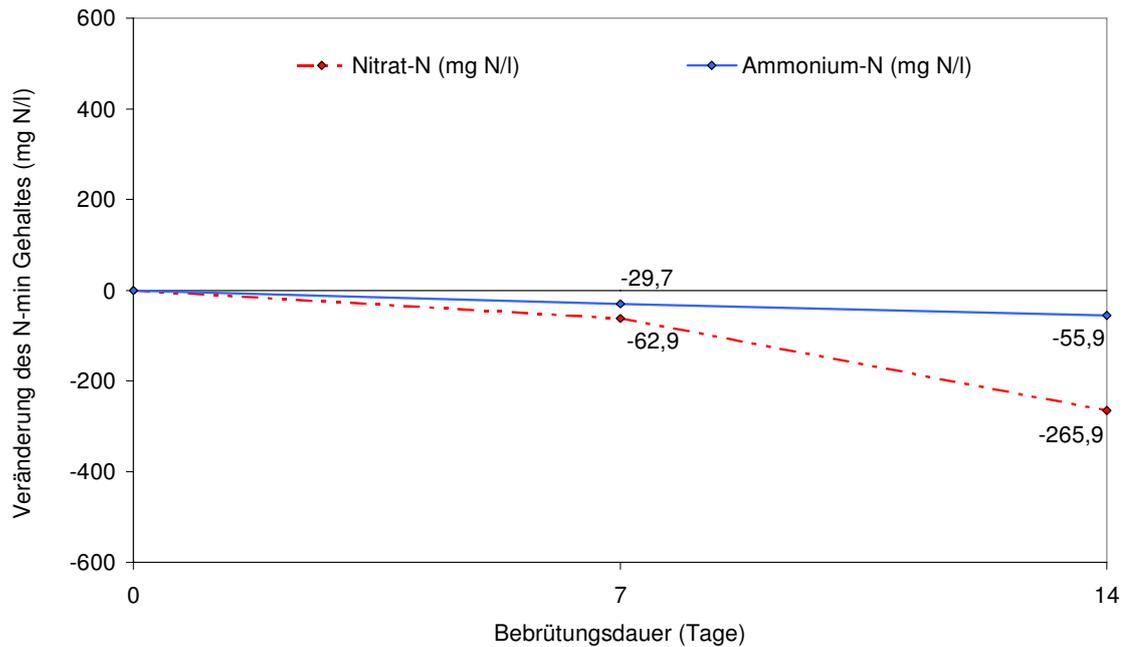


Abbildung 3.4.18: Stickstoffimmobilisierung in mit Wasser extrahierten, zerkleinerten Faserplatten unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Die Bebrütungen von mit Wasser extrahierten Rinden-Faser-Gemischen (75 % Rinde : 25 % Faserplatte) zeigen eine deutlich höhere N-Fixierung als die reinen Rindenvarianten. Die gesamte N-Bindung beträgt 784 mg N/l (Abbildung 3.4.19). Dies bedeutet, es wird extrem viel Stickstoff fixiert. Den überwiegenden Teil macht dabei der Ammonium-N aus. MEINKEN (1985) zeigte, dass die Menge des verfügbaren Stickstoffes die Rate der Stickstofffixierung beeinflusst. Die durch das Bindemittel bedingten großen Mengen an Stickstoff in dem Material scheinen auch hier zu einer vermehrten Fixierung von Stickstoff zu führen. Interessant ist die Feststellung, dass nach 7 Tagen bereits nahezu 90 % des Stickstoffes fixiert wurde.

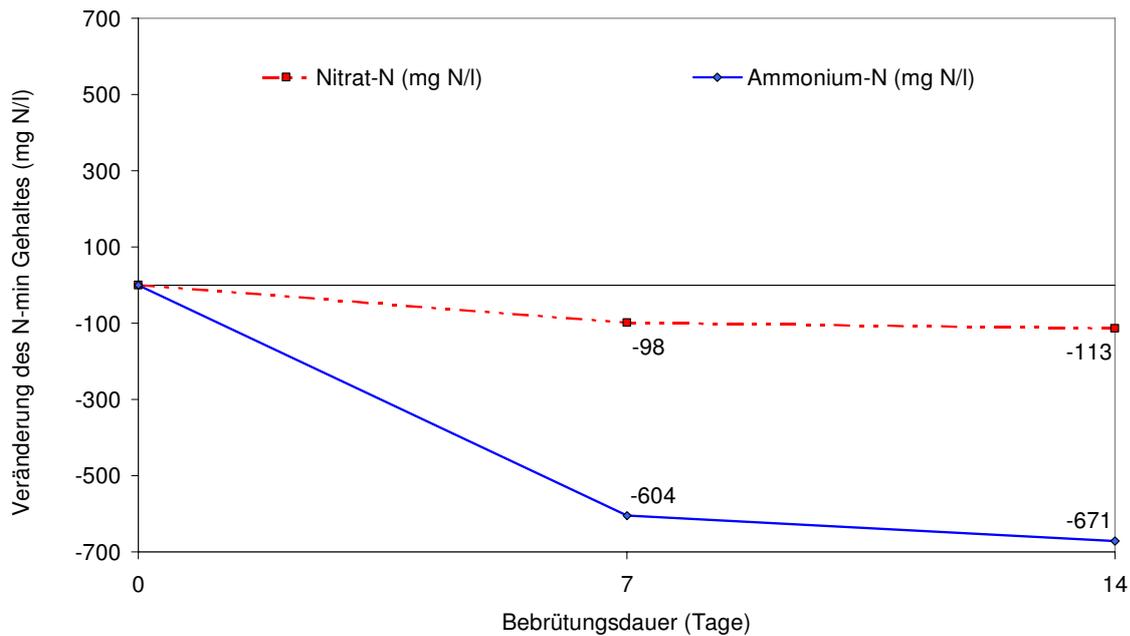


Abbildung 3.4.19: Stickstoffimmobilisierung in einem mit Wasser extrahierten Fichtenrinde-Faserplatten-Gemisch (Mischungsverhältnis 75 : 25) unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 14 Tagen

Die N-Bindung scheint bei den extrahierten Mixturen aus Rinde und gebrauchten Holzwerkstoffen gegenüber reiner Rinde deutlich beschleunigt vorstatten zu gehen.

3.4.4 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Extraktion von Fichtenrinde mit stickstoffhaltigen Additiven

Die Zugabe von Harnstoff oder harnstoffhaltigen Gebraucht-Faserplatten zur Extraktion erhöht die Ausbeute und steigert die Reaktivität der Extrakte gegenüber Formaldehyd. Darüber hinaus wird Stickstoff in der Rinde gebunden. Die Extraktion von Rinde mit Ammoniak führt bereits bei niedrigen Temperaturen zu einer hohen Extraktstoffausbeute mit sehr hoher Reaktivität gegenüber Formaldehyd. Der mit dem Ammoniak eingebrachte Stickstoff ist ebenfalls überwiegend nicht auswaschbar. Die Dynamik des N-Haushaltes erfährt durch die Extraktion der Rinden mit stickstoffhaltigen Additiven zwar positive Veränderungen, eine vollständige Stabilisierung stellt sich jedoch nicht ein.

3.5 Untersuchungen zur Kompostierung von extrahierter Rinde

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Rinde durch die Extraktion Veränderungen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften erfährt. Für die Verwertung als Humus oder Substratausgangsstoff ist die Stickstoffimmobilisierung eine zentrale Eigenschaft. Die Ergebnisse der Untersuchungen haben gezeigt, dass die Stickstoffdynamik der Rinde durch die Extraktion ebenfalls beeinflusst wird, es stellt sich jedoch kein stabiler N-Haushalt ein. Daher ist für die Herstellung eines hochwertigen Materials für den Garten- und Pflanzenbau eine Lagerung der Rinde notwendig. Während des Rotteprozesses wird die Stickstoff bindende Eigenschaft durch die mikrobielle Aktivität beseitigt.

In den nachfolgend dargestellten Untersuchungen wurde Fichtenrinde im halbtechnischen Maßstab extrahiert und für eine Rotte gelagert. Die extrahierten Rinden entstammen den bereits in Kapitel 3.2 beschriebenen Extraktionen im halbtechnischen Maßstab (Tabelle 3.5.1).

Tabelle 3.5.1: Extraktionsvarianten im halbtechnischen Maßstab

Variante	Extraktionsgut	Extraktionsmittel (bezogen auf atro Rinde)
I	Fichtenrinde	Wasser
II	Fichtenrinde	Wasser + 2 % Harnstoff
III	Fichtenrinde	Wasser + 1,5 % NaOH
IV	Fichtenrinde : gebrauchte Faserplatten	Wasser

Die Extraktion mit Wasser als Lösungsmittel (Variante I) ist für industrielle Extraktionen das einfachste Verfahren, da die Verwendung von Additiven entsprechende Vorrichtungen für die Dosierung und Einbringung der Substanzen notwendig macht und das erforderliche Know-how verfügbar sein muss. Der Ausbeute und Reaktivität der Extrakte sind jedoch bei der Extraktion mit Wasser Grenzen gesetzt. Durch die Zugabe von Harnstoff (Variante II) werden die Extrakteigenschaften verbessert und die Rinde erfährt einen Stickstoffeintrag (vgl. Kapitel 3.4), der sich auf die Verwertung im Gartenbau positiv auswirken kann. Die Extraktion mit Natriumhydroxid (Variante III) ist für die Verwendung der Extrakte das wirtschaftlichste Verfahren. Es bedarf jedoch der Überprüfung, dass in der

extrahierten Rinde keine pflanzenschädlichen Mengen an Natrium zurückbleiben. Bei Variante IV wurden der Rinde zur Extraktion gebrauchte Faserplatten (MDF) zugegeben. Dies verbessert durch die Hydrolyse des Bindemittels das Extraktionsergebnis und die Eignung der Extrakte als Bindemittelbestandteil. Die Rinde verfügt nach der Extraktion durch die Reaktion der Stickstoffverbindungen aus dem Bindemittel mit den Rindenbestandteilen über einen erhöhten Stickstoffgehalt, mit der entsprechenden Perspektive für den Gartenbau (vgl. Kapitel 3.4). Darüber hinaus können mit diesem Verfahren Holzfasern für den Gartenbau kostengünstig bereitgestellt werden. Torf wird zunehmend durch ökologisch vorteilhafte Rohstoffe wie Holzfasern ersetzt. Neben Gründen des Ressourcenschutzes verfügen Holzfasern über hervorragende Eigenschaften (MAKAS ET AL. 2000). Die Herstellung der Faserstoffe erfolgt üblicherweise im Extruder, was mit hohen Kosten verbunden ist. Bei dem Aufschluss von gebrauchten Faserplatten bedient man sich eines Abfallstoffes als Ausgangsmaterial und verwendet mit der Extraktion ein technisch einfaches Aufbereitungsverfahren. Über die Verwertung von gebrauchten UF-Harzgebundenen Spanplatten als Wuchsmedium für Pflanzen berichtete MARUTZKY bereits 1995. Ein entsprechendes Kultursubstrat wurde 2001 zum Patent angemeldet (DE-OS 10141792A1). Bei der Verwendung von bindemittelhaltigen Spänen stellte die Stickstofffreisetzung ein Problem dar, das durch die gemeinsame Kompostierung mit N-zehrenden Materialien, wie unbehandelte Späne, beseitigt werden musste (MOLITOR 2000). Der Einsatz von gebrauchten Faserplatten im Gartenbau wurde bisher nicht systematisch untersucht, jedoch sind in Faserplatten die vorhandenen Mengen an Stickstoff höher, da bei ihrer Herstellung mehr Bindemittel verwendet wird. Gegenüber dem von MOLITOR (2000) beschriebenen Vorgehen erfolgt bei der gemeinsamen Extraktion der gebrauchten Faserplatten mit der Rinde bereits während der Extraktion ein Stickstofftransfer (siehe Kapitel 3.4).

Fasern aus Frischholz verfügen wie die Rinde über die Eigenschaft, Stickstoff zu immobilisieren (SCHARPF UND GRANTZAU 1990). In verschiedenen Verfahren, beispielsweise der Firma TOREAS (BAUMANN UND PENNINGSFELD 1991) oder BLIENINGER (BLIENINGER 1992), werden dem Zerfaserungsprozess Additive zugegeben, die das entstehende Holzfasermaterial ohne weitere Fermentierung mit gebrauchsfertigen Eigenschaften ausstattet. Inwieweit ein extrahiertes Rinden-Faser-Gemisch im Gartenbau eingesetzt werden kann, ist deshalb von großem Interesse.

Die verschiedenen Extraktionen erfolgten in einer Pilotanlage unter den in Tabelle 3.3.2 aufgeführten Bedingungen.

Die Eigenschaften der Extrakte der verschiedenen Varianten und deren Eignung als Bindemittelbestandteil bei der Herstellung von Spanplatten sind in Kapitel 3.2 ausführlich dargestellt.

3.5.1 Lagerungsversuch

Die Rotte des extrahierten Materials erfolgte in „Kompostierboxen“. In Anlehnung an die Kompostierversuche von MEINKEN (1985) wurde die Wärmeentwicklung in Großmieten durch eine Isolierung der Boxen simuliert. Für diesen Zweck wurden Kisten aus beschichteten Schalungsplatten gefertigt, mit einem Volumen von etwa 2 m³. Die Seitenwände sind doppelwandig mit einer Styroporzwischenlage. Dies soll eine angemessene Wärmeentwicklung ermöglichen, um die Lagerungsbedingungen in einer Großmiete nachzuempfinden. Die Boxen wurden im Freien aufgestellt und sind gegen Regeneintritt durch einen ca. 5 cm abgesetzten Deckel geschützt. Ein ausreichender Gasaustausch wurde, wie bei der Versuchsanordnung von MEINKEN (1985), durch eine diskontinuierliche Belüftung mit Pressluft gewährleistet.

Die Extraktion bei Temperaturen über 100 °C könnte durch Abtöten der Mikroorganismen zu einer Sterilisierung der Rinde führen und zum Ausbleiben einer biologischen Aktivität führen. Das Vorhandensein einer angemessenen Population an Mikroorganismen wurde durch Beimpfen der extrahierten Rinde mit 20 Liter handelsüblichem Rindenumus pro Kompostierbox gewährleistet. Darüber hinaus wurden bei der mit Wasser und bei der mit Natriumhydroxid extrahierten Rinde 2 kg/m³ Harnstoff zugegeben. Bei der Harnstoff-Variante und bei der Extraktion mit gebr. Faserplatten wurde auf die Stickstoffzugabe verzichtet, da hier bereits während der Extraktion ein Stickstoffeintrag erfolgte. Die mit Wasser extrahierte Rinde wurde wegen ihres niedrigen pH-Wertes zusätzlich mit 600 g/m³ Calciumcarbonat (CaCO₃) abgepuffert.



Abbildung 3.5.1: Isolierte Kompostierbox für die Lagerung von Rinde im halbertechnischen Maßstab

Für die Beurteilung der biologischen Aktivität und des Fortschreitens des Rotteprozesses wurde die Temperatur in den Kisten ermittelt. In jeder Rottebox wurden fünf Temperatursensoren in verschiedenen Bereichen des Innenraums dauerhaft eingebracht. Über die Ermittlung des Stromwiderstandes konnte die anliegende Temperatur der einzelnen Sensoren abgelesen werden. Für die Beurteilung der Temperatur wurde aus den fünf Sensoren ein Mittelwert gebildet. Der Verlauf der Temperaturentwicklung ist in Abbildung 3.5.2 dargestellt.

Die Rotte von frischer Rinde wird durch eine Initialphase eingeleitet, in der die Mikroorganismen leicht verwertbare Stoffe, wie einfache Zucker, Amino- und Fettsäuren, abbauen. Hierbei werden Temperaturen von 50 – 60 °C überschritten.

Bei den extrahierten Rinden kommt es zu keiner nennenswerten Temperaturentwicklung. Lediglich bei der mit Wasser extrahierten Rinde ist ein geringer Anstieg der Temperatur zu erkennen. Wie die Untersuchungen in Kapitel 3.1 gezeigt haben, verfügt die verwendete Rinde über einen geringen Phosphatgehalt, der für die Kompostierung zum limitierenden Faktor werden kann. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass große Teile der leichtverfügbaren Nährstoffe und energiereichen Verbindungen bei der Extraktion ausgewaschen wurden. Daher wurden auf Grund des Ausbleibens einer zufriedenstellenden mikrobiellen Aktivität der Rinde nach 30 Tagen 1000 g/m³ eines Mehrnährstoffdüngers (4 – 5 % N, 1 – 2 % P₂O₃, 1 – 2 % K₂O) zugegeben. Darauf folgend konnte bei allen Varianten ein signifikanter Temperaturanstieg beobachtet werden.

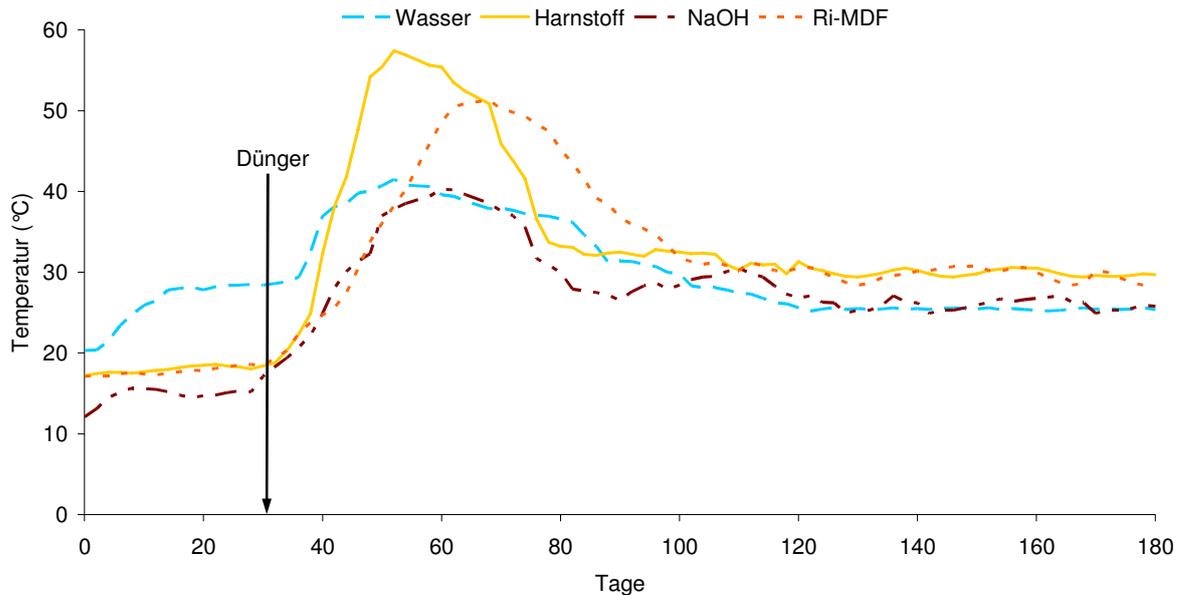


Abbildung 3.5.2: Temperaturentwicklung während der Lagerung extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Die mit Wasser und die mit Natriumhydroxid extrahierten Rinden weisen einen vergleichbaren Verlauf der Temperaturentwicklung auf. Bei den Rinden, deren Extraktion Harnstoff zugegeben wurde, sind in der Rottebox deutlich höhere Temperaturen gemessen worden. Im Maximum wurden hier 57 °C überschritten. Das extrahierte Gemisch aus Rinde und gebrauchten Faserplatten erreicht mit einer leichten zeitlichen Verzögerung eine etwas geringere Temperatur (50 °C). Die übrigen Rindenvarianten erreichten Temperaturen von etwa 40 °C. Die hohe biologische Aktivität der Harnstoff-Variante und auch der Rinden-MDF-Variante kann auf den Stickstoffeintrag während der Extraktion zurückgeführt werden. Obwohl der Stickstoffgehalt bei den Extraktionsvarianten ohne Stickstoff durch die Zugabe von Harnstoff vor dem Beginn der Rotte angeglichen wurde, scheint die Zugabe des Harnstoffes zur Extraktion für die Aktivität der Mikroorganismen vorteilhaft zu sein.

Im Ganzen beurteilt bleibt die Temperaturentwicklung hinter der einer regulären Rotte von frischer Rinde zurück. Sowohl die Höhe der Temperaturmaxima als auch die Zeitspanne, über die die erhöhte Temperatur aufrechterhalten wird, ist geringer. Zum Teil kann der Versuchsaufbau zwar die Bedingungen einer Großmiete nachempfinden, muss jedoch nur als halbtechnischer Maßstab angesehen werden. Darüber hinaus zeigt sich jedoch auch, dass die verschiedenen Extraktionen auf die Temperaturentwicklung und damit auf den Ablauf des Rotteprozesses Einfluss

nehmen. Die verhaltene biologische Aktivität könnte derart gedeutet werden, dass die Extraktion die Initialphase der klassischen Kompostierung zum Teil vorwegnimmt und der Abbau der extrahierten Rinde gewissermaßen direkt bzw. schneller mit der Reifephase beginnt.

3.5.2 Physikalische Eigenschaften von extrahierter und gelagerter Rinde

Die frische Rinde weist eine Trockenmasse von 196,5 g/l auf. Die für die Extraktion mechanisch vorzerkleinerten Faserplatten ergeben mit 112,6 g/l eine deutlich niedrigere Schüttdichte. Durch die Extraktion nimmt das Volumengewicht der Rinden deutlich ab. Dies kann jedoch nur zum Teil auf das Auswaschen der Inhaltstoffe zurückgeführt werden. Entsprechend der Ausbeute liegt die extrahierte Masse unter 20 %. Der Rückgang der Trockenmasse pro Liter ist wesentlich höher und wird überwiegend durch die Veränderung der Struktur bzw. das Quellen der Rindenpartikel verursacht. Unmittelbar nach der Extraktion weist die Rinde einen Wassergehalt zwischen 300 % und 400 % bezogen auf atro Rinde auf. Gegenüber der frischen Rinde hat sich demnach die aufgenommene Menge an Wasser mehr als verdoppelt. Im Verlauf der Lagerung hat sich der Wassergehalt reduziert und wurde auf einem Niveau von etwa 80 % der maximalen Wasserkapazität durch Wasserzugabe gehalten. Dies entspricht einer Feuchte von etwa 280 % bezogen auf atro Rinde. Der Rückgang der Feuchte führt zu einem Schwinden der Rindenpartikel. Dies zeigt sich an der Zunahme der Masse durch die Lagerung. Nach der Lagerung erreichen die Rindenvarianten ein Volumengewicht zwischen etwa 220 g/l und 170 g/l. Die Mischung aus Rinde und Fasern verändert ihr Volumengewicht während der Lagerung nur geringfügig. Der Faseranteil scheint die Schwankungen, die durch die Rinde verursacht werden, auszugleichen. Unterscheiden sich die Extraktionsvarianten direkt nach der Extraktion nur geringfügig, so sind nach der Lagerung deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Schüttdichte nimmt von der Wasser-extrahierten Variante über die Harnstoff- und Natriumhydroxid-Variante bis zur Rinde-Faser-Mischung ab. Dies verhält sich entgegengesetzt zur Wasserkapazität.

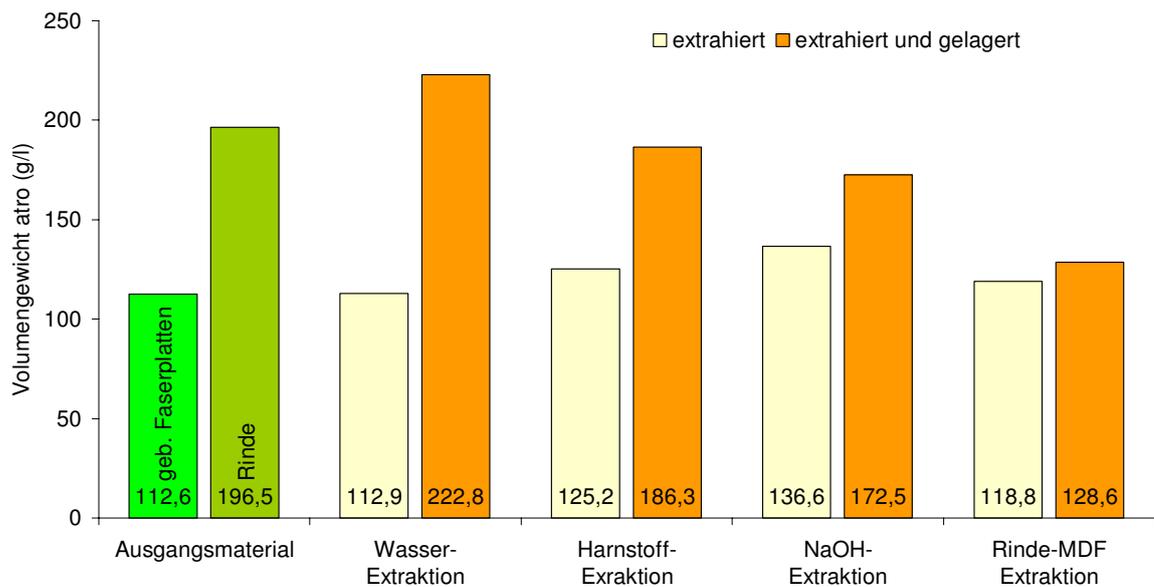


Abbildung 3.5.3: Volumengewicht (trocken) [g/l] von frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Für den Einsatz von Rinde im Garten- und Pflanzenbau ist eine hohe Wasserkapazität vorteilhaft. An den unbehandelten Ausgangsmaterialien wird der Nachteil der Rinde als Substratbestandteil deutlich. Gegenüber dem Fasermaterial kann die Rinde weniger als die Hälfte an Wasser aufnehmen. Eine niedrige Wasserkapazität erhöht den Pflegeaufwand der Pflanzenkulturen, da eine häufigere Bewässerung notwendig ist.

Aus Abbildung 3.5.4 ist ersichtlich, dass die Wasserkapazität durch die Extraktion steigt. Die während des Aufschlusses alkalisch wirkenden Zusatzstoffe, der Harnstoff und das Natriumhydroxid, verstärken die Zunahme. Das Faser-Rinden-Gemisch weist die höchste Wasserkapazität auf. Obwohl die Fasern nur zu einem Anteil von 30 Gew.-% zugegeben wurden, führen sie zu einer erheblichen Verbesserung der Wasserkapazität. Durch die Kompostierung nimmt die Fähigkeit aller Rindenvarianten, Wasser aufzunehmen, um etwa 20 % ab. Dies kann auf den Abbau von hygroskopisch wirkenden Kohlenhydraten durch die Mikroorganismen begründet sein. Die Wasserkapazität, insbesondere der NaOH-Rinde und der Rinden-Faser-Variante, sind jedoch auch nach der Lagerung deutlich höher als die von frischer Rinde.

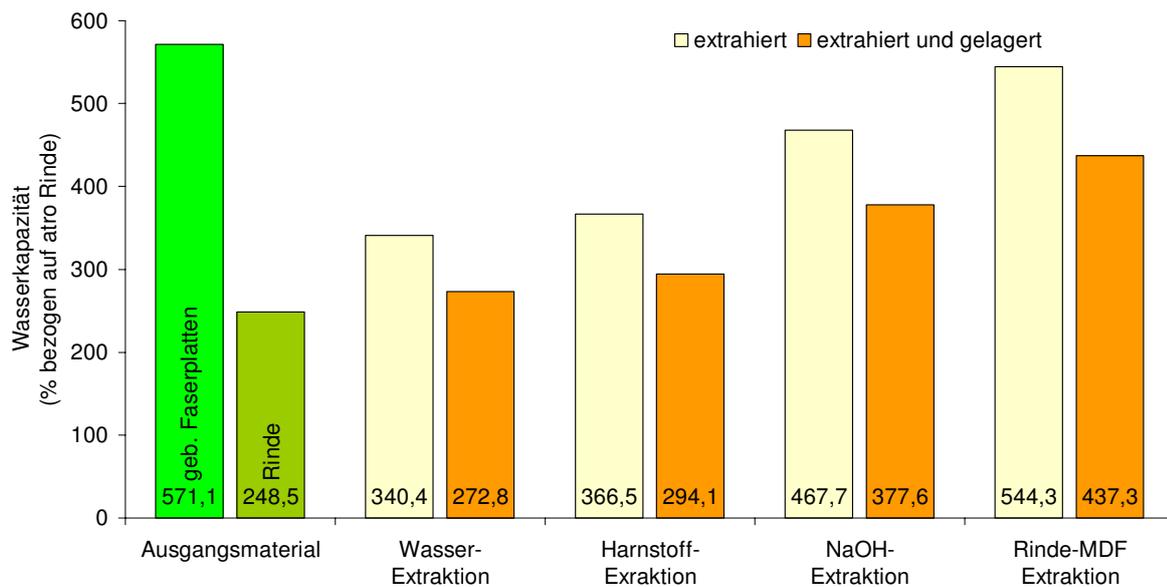


Abbildung 3.5.4: Wasserkapazität [% Wassergehalt bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Die verschiedenen Extraktionszusätze nehmen auch Einfluss auf das Wasserrückhaltevermögen (WRV) der Rinde. Die frische Rinde weist ein deutlich höheres Wasserrückhaltevermögen (WRV) auf als das Fasermaterial. Durch die Extraktion wird der WRV-Wert der Rinde reduziert. Dies kann durch den Abbau der hydrophilen Hemicellulosen verursacht werden. Das Wasser tritt anscheinend mit den Hemicellulosen in chemische Wechselwirkung, was sich auf das Wasserrückhaltevermögen auswirkt.

Durch die thermohydrolytische Behandlung der Rinde werden die Hemicellulosen teilweise abgebaut und das Wasserrückhaltevermögen sinkt. Die Extraktion mit Natriumhydroxid hat jedoch keine negative Auswirkung auf den WRV-Wert. Dies ist womöglich auf die Quellwirkung von Natriumhydroxid auf die Cellulose der Rinde zurückzuführen. Es ist bekannt, dass die Cellulose nach Einwirkung von Natriumhydroxid im schwachalkalischen Bereich einen höheren WRV-Wert aufweist (JAYME UND BÜTTEL 1966).

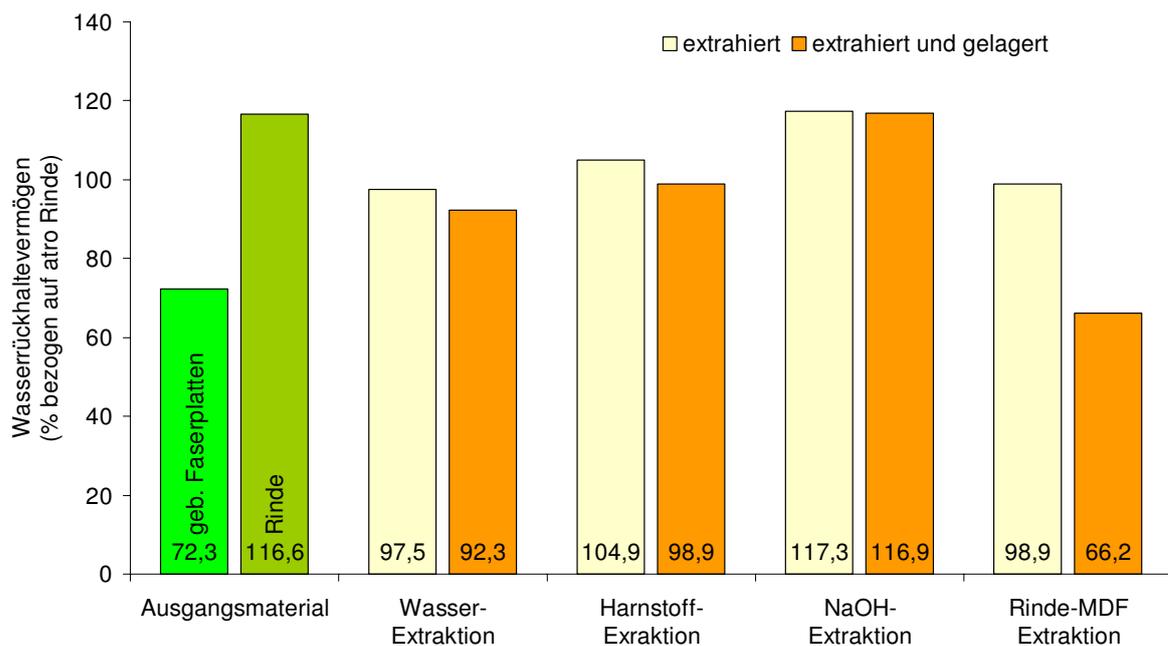


Abbildung 3.5.5: Wasserrückhaltevermögen [% Wassergehalt bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Wie auch bei der Wasserkapazität nimmt das Wasserrückhaltevermögen von dem wasserextrahierten Material über die mit Harnstoff behandelte Rinde zu dem Extraktionsrückstand aus den Natriumhydroxidextraktionen zu. Die Zugabe von alkalisch wirkenden Stoffen während der Extraktion erhöht demnach allgemein die Affinität gegenüber Wasser. Das geringere Wasserrückhaltevermögen der Fasern wirkt sich bei dem extrahierten Rinden-Faser-Gemisch nicht aus. Erst nach der Lagerung stellt sich gegenüber den Varianten, die ausschließlich Rinde beinhalten, eine deutliche Abnahme ein. Bei der Wasser- und der Harnstoff-extrahierten Rinde wird der WRV-Wert durch die Kompostierung leicht reduziert. Dies könnte durch einen fortschreitenden Abbau der Hemicellulosen durch die Mikroorganismen bewirkt worden sein. Die mit NaOH extrahierte Rinde weist bezüglich des Wasserrückhaltevermögens keine Veränderung durch die Kompostierung auf.

3.5.3 Chemische Eigenschaften von extrahierter und gelagerter Rinde

Die Prozesse des biologischen Rindenabbaus und die Eigenschaften des Rindensubstrates werden wesentlich durch den pH-Wert beeinflusst. Welchen Einfluss die Extraktion mit den verschiedenen Lösungen auf den pH-Wert der Rinde hat, zeigt Abbildung 3.5.6.

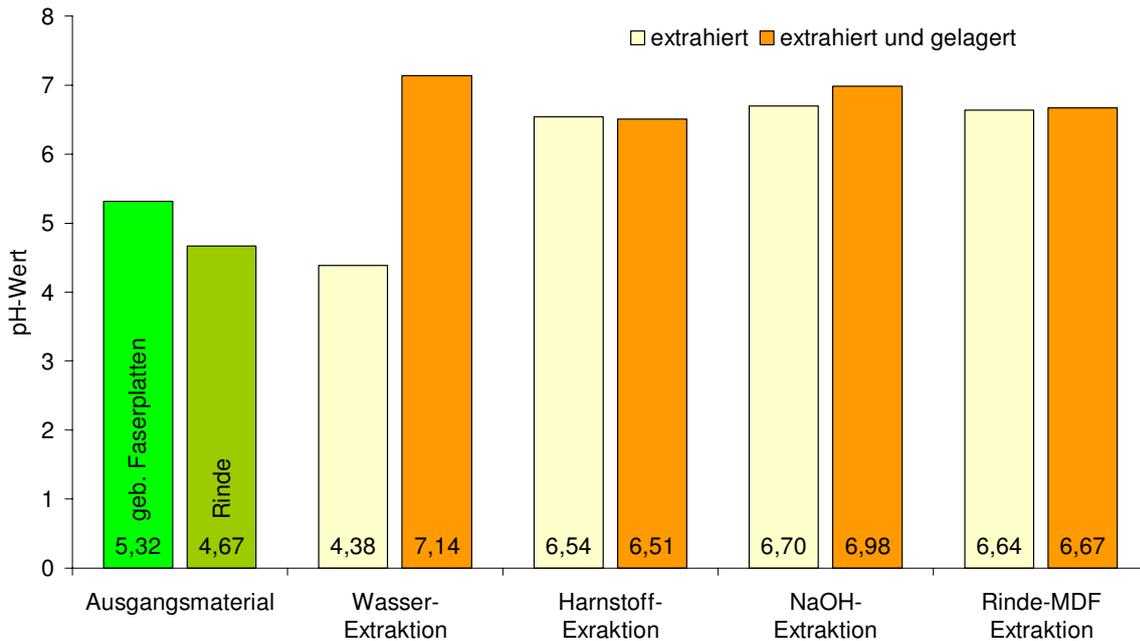


Abbildung 3.5.6: pH-Wert frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Frische Rinde verfügt über einen vergleichsweise niedrigen pH-Wert. Durch die Extraktion mit Wasser wird er zusätzlich abgesenkt. Dies kann auf die Bildung von Säuren zurückgeführt werden, insbesondere Ameisen- und Essigsäure, die bei dem thermohydrolytischen Abbau der Rinde während der Extraktion zusätzlich entstehen können (siehe Kapitel 3.1). Der niedrige pH-Wert der Wasser-extrahierten Rinde kann die mikrobielle Aktivität der Rottlagerung hemmen. Daher wurde der pH-Wert zu Beginn der Lagerung mit CaCO_3 angehoben. Daraufhin stellte sich ein pH-Wert von 6,93 ein. Der relativ starke Anstieg des pH-Wertes durch die Kalkung kann auf die niedrige Pufferkapazität der extrahierten Rinde zurückgeführt werden (siehe Abbildung 3.5.7). Die Extraktionen mit Harnstoff, Natriumhydroxid und mit der Zugabe von gebrauchten Faserplatten bewirken einen Anstieg des pH-Wertes

gegenüber der frischen Rinde. Dies ist auf das Vorhandensein bzw. die Bildung von basischen Verbindungen zurückzuführen. Das Natriumhydroxid ist selbst alkalisch, bei der Kochung mit Harnstoff entsteht Ammoniak als Hydrolyseprodukt des Harnstoffes. Der gleiche Vorgang läuft bei der Hydrolyse des Bindemittels der gebrauchten Faserplatten ab. Durch die Lagerung verändert sich der pH-Wert der Rinden nur unwesentlich. Der starke Anstieg bei der Wasser-extrahierten Rinde ergibt sich durch die Kalkung der Rinde.

Neben dem pH-Wert ist das Puffervermögen der Rinde bezüglich des pH-Wertes von Bedeutung, da konstante acide Bedingungen für die Nährstoffverfügbarkeit und das Wachstum der Pflanzen wichtig sind. In Abbildung 3.5.7 ist die alkalische Pufferkapazität dargestellt.

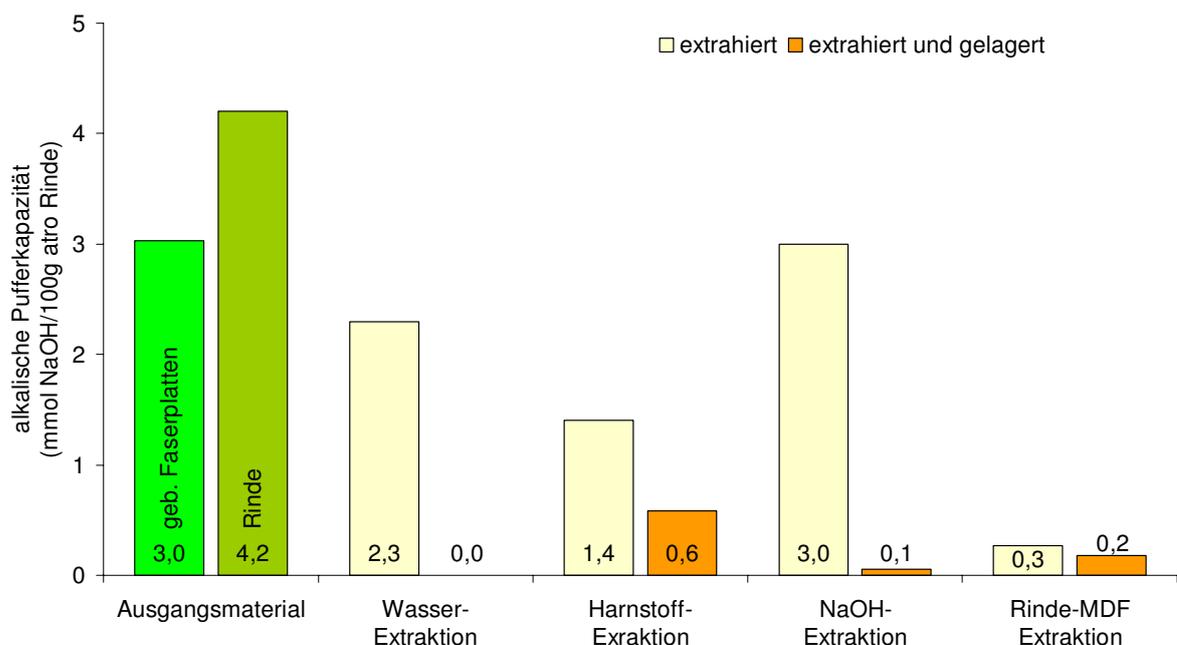


Abbildung 3.5.7: Pufferkapazität frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Es zeigt sich, dass die Extraktion der Rinde zu einer Abnahme ihres basischen Puffervermögens führt. Trotz der Reduktion des pH-Wertes durch die Extraktion mit Wasser nimmt auch die Pufferkapazität gegenüber NaOH ab. Dies kann damit begründet werden, dass insbesondere die Extraktstoffe, die nach der Extraktion nur noch bedingt vorhanden sind, über ein hohes Puffervermögen verfügen. Die

gebildete Essigsäure vermag zwar den pH-Wert der Rinde etwas zu verringern, weist jedoch keine hohe Pufferkapazität gegenüber Alkali auf. Die Rinden, die mit den verschiedenen Zusätzen extrahiert wurden, weisen entsprechend den pH-Werten sehr geringe alkalische Pufferkapazitäten auf. Trotz annähernd gleicher pH-Werte sind jedoch deutliche Unterschiede in den Pufferkapazitäten zu erkennen. Die mit Natriumhydroxid extrahierte Rinde weist überraschenderweise die höchste alkalische Pufferkapazität auf. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass durch die Extraktion mit Natriumhydroxid hoch polymerisierte Polyphenole in Lösung gehen, die eine hohe Acidität aufweisen. Durch die Lagerung der Rinde wird das Puffervermögen bei allen Varianten deutlich reduziert.

Die Abbildung 3.5.8 zeigt die Veränderung des Gehaltes an mit Ethanol-Cyclohexan extrahierbaren Inhaltsstoffen durch den Aufschluss der Rinde zur Gewinnung von Tanninen. Allgemein nimmt deren Anteil in der Rinde durch die verschiedenen Extraktionen ab.

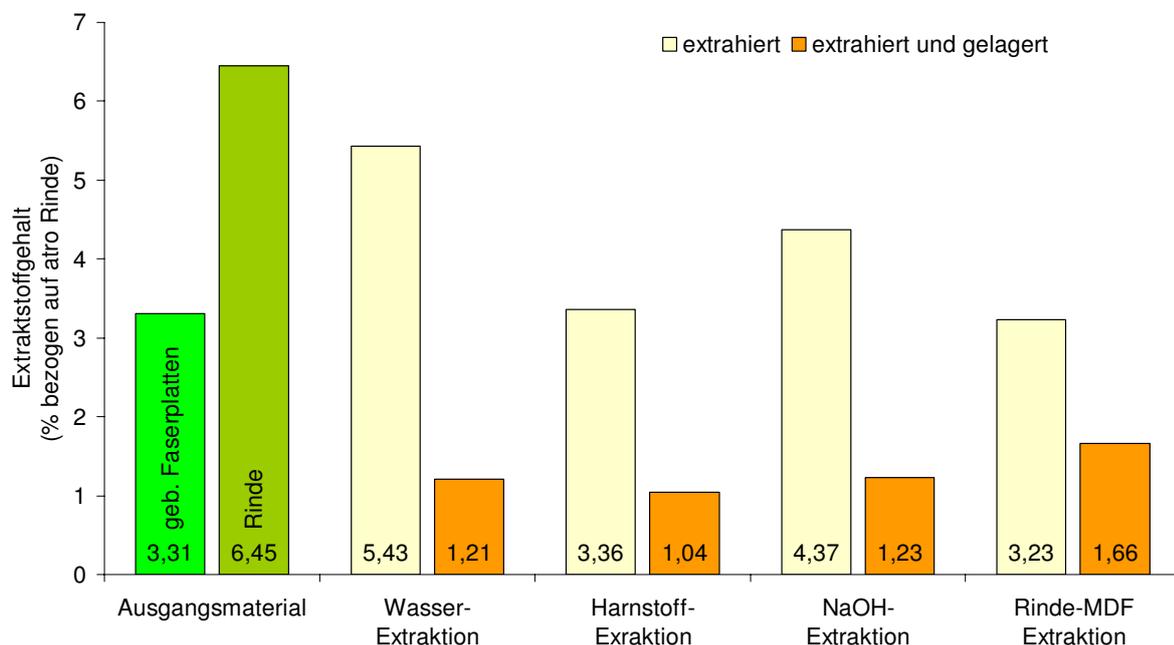


Abbildung 3.5.8: Gehalt an mit Ethanol-Cyclohexan extrahierbaren Inhaltsstoffen [% bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbertechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Bei der Extraktion mit Wasser ist der Rückgang jedoch nur gering. Dies wurde in Kapitel 3.1 bereits diskutiert. Eine stärkere Abnahme ist bei der Verwendung von Harnstoff zu verzeichnen. Die Zugabe gebrauchter Faserplatten bewirkt ebenfalls einen deutlich niedrigeren Gehalt an Ethanol-Cyclohexan-Extrakten in dem Material, was jedoch zu großen Teilen auf den geringeren natürlichen Gehalt an hydrophoben Inhaltsstoffen der Holzfasern zurückgeführt werden kann. Bei der Natriumhydroxid-Extraktion verbleiben gegenüber der Harnstoff- und der Rinden-MDF-Extraktion mehr Ethanol-Cyclohexan-lösliche Bestandteile in der Rinde. Im Verlauf der Lagerung wird der Gehalt an extrahierbaren Inhaltsstoffen deutlich reduziert. Eine Abnahme der löslichen Bestandteile während der Rotte stellte auch WILHELM (1975) in seinen Untersuchungen dar. Der Ab- bzw. Umbau der akzessorischen Bestandteile in der Rinde ist ein zentraler Punkt des Rotteprozesses. Die verschiedenen Extraktionsvarianten unterscheiden sich nach der Lagerung nur geringfügig in ihrem Gehalt an Ethanol-Cyclohexan-Extrakten.

Neben den löslichen Bestandteilen erfahren auch die Hauptkomponenten der Zellwände in der Rinde Veränderungen. (Abbildung 3.5.9)

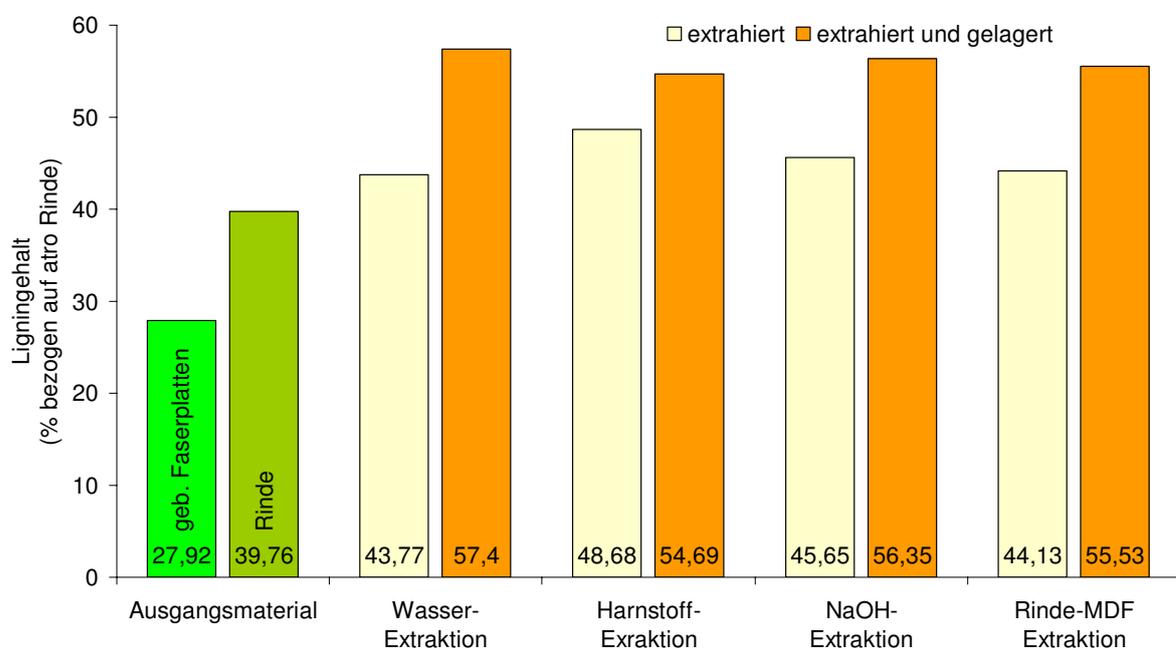


Abbildung 3.5.9: Ligninrückstand [% bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Dabei kommt dem Lignin besondere Bedeutung zu. Es ist für die Mikroorganismen nur schwer abbaubar, so dass sich während der Kompostierung eine prozentuale Anreicherung des Lignins einstellt. Ein hoher Gehalt an Lignin im Ausgangsmaterial gewährleistet einen geringen Masseverlust durch den mikrobiologischen Abbau und eine hohe Stabilität der Struktur. Im fermentierten Rindenkompost sorgt es für eine biologische Beständigkeit. Die daraus resultierende Langzeitwirkung von Rindenumus ist im Gartenbau eine geschätzte Eigenschaft. Der gegenüber dem Holzfasermaterial hohe Gehalt an „Lignin“ im Ausgangsmaterial kann auf die Beeinträchtigung des gemessenen Ligninrückstandes durch die Extraktstoffe zurückgeführt werden (PARAMESWARAN ET AL. 1975). Es zeigt sich, dass der „Ligningehalt“ durch die Extraktion der Rinde zunimmt. Dies trifft auf alle angewendeten Extraktionsvarianten zu. Ähnlich der Fermentierung kommt es zu einer Anreicherung des Lignins. Während es zur Auswaschung von löslichen Bestandteilen und zum Abbau von anderen Zellwandkomponenten kommt, bleibt das Lignin vergleichsweise unbeeinflusst. Dadurch steigt der Anteil an Lignin in der extrahierten Rinde an. Die hohe Beständigkeit des Lignins gegenüber mikrobiellem Abbau zeigt sich auch anhand der Lagerung der extrahierten Rinden. Nach dem Rotteprozess steigt der „Ligningehalt“ bzw. der Ligninrückstand nach Halse bei allen Rindenvarianten auf deutlich über 50 % an.

Der Pentosengehalt ist in Abbildung 3.5.10 dargestellt. Die frische Rinde weist zu dem Holzfasermaterial keinen Unterschied im Gehalt an Pentosanen auf. Während der „Ligningehalt“ durch die Extraktion ansteigt, nimmt der Pentosengehalt hierdurch ab. Durch die thermohydrolytische Behandlung kommt es folglich zu einem Abbau der Pentosane. Das Extraktionsmittel hat hierbei keinen Einfluss, der Pentosengehalt liegt bei allen Varianten auf demselben Niveau. Der Abbau setzt sich bei Rottelagerung fort. Durch den biologischen Abbau wird der Pentosengehalt zusätzlich deutlich reduziert. Insbesondere die mit Harnstoff extrahierte Rinde erfährt einen starken Rückgang der vorhandenen Pentosane. Dies steht in Korrelation mit der anhand der Temperatur ermittelten biologischen Aktivität. Die Variante mit der höchsten Temperaturentwicklung, die Harnstoff-Variante, weist auch den stärksten Abbau von Pentosanen auf.

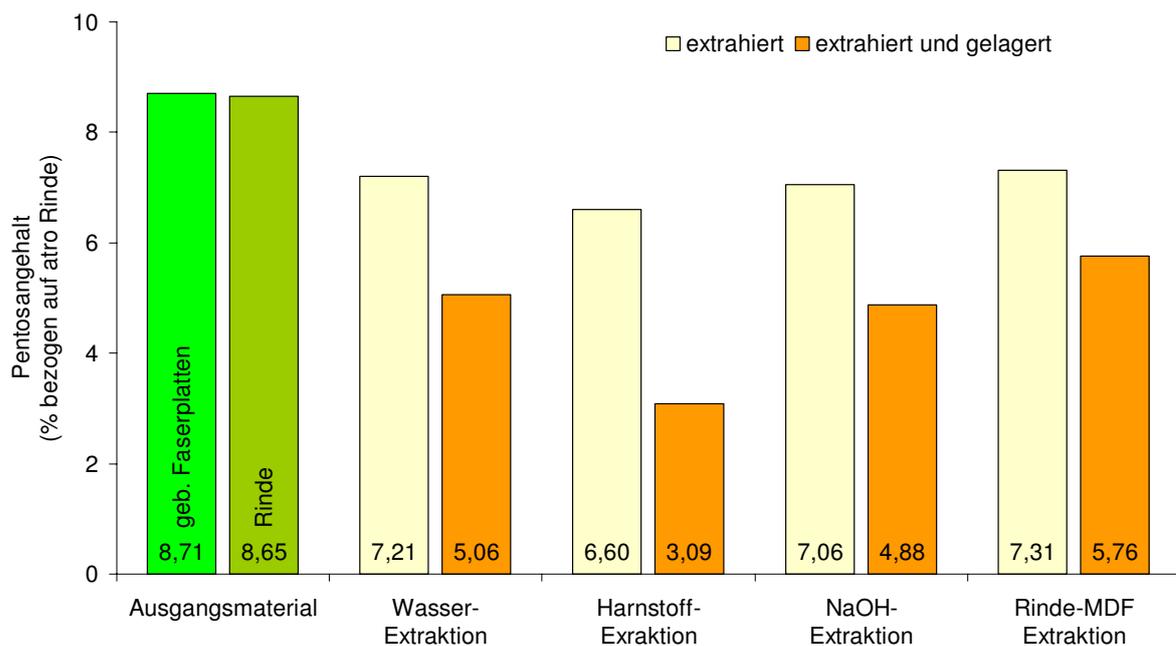


Abbildung 3.5.10: Gehalt an Pentosanen [% bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

In Abbildung 3.5.11 sind die mineralischen Bestandteile der Rinden dargestellt. Die frische Rinde weist gegenüber den gebrauchten Holzfasern einen sehr hohen Gehalt an Asche und Silikaten auf. Bei der Beurteilung der Ergebnisse sollte berücksichtigt werden, dass große Teile der anorganischen Bestandteile von Verunreinigungen der Rinde stammen, die durch die Ernte und den Transport des Rundholzes entstehen. Daher können starke Schwankungen zwischen den Rinden auftreten.

Die Extraktionen haben nur geringen Einfluss auf den Asche- und Silikatgehalt. Tendenziell ist eine leichte Abnahme der mineralischen Bestandteile infolge der Extraktionen zu beobachten. Das extrahierte Rinden-Faser-Gemisch weist auf Grund des geringen Asche- und Silikatgehalts der Fasern einen niedrigeren Anteil an anorganischen Bestandteilen auf. Ausgenommen der mit Harnstoff extrahierten Rinde sind nach der Rottelagerung höhere Gehalte an mineralischen Bestandteilen in der Rinde festzustellen. Bei der Harnstoff-Rinde wird der Anstieg des Aschegehaltes durch einen Rückgang des Silikatgehaltes ausgeglichen. Eine Zunahme des Aschegehaltes im Lauf der Fermentation von Rinde beschrieben bereits ZECH ET AL. (1993). Ein Grund dafür kann der Abbau von organischer Substanz sein, wodurch sich die mineralischen Bestandteile anreichern. Dieser

Prozess der Mineralisation führte bei den Untersuchungen von ZECH ET AL. (1993) zu einer Erhöhung des Aschegehaltes um bis zu 13 %. Dies entspricht einem Gewichtsverlust der Rinde durch den Abbau von organischer Substanz von etwa 30 %. Darüber hinaus wurde den extrahierten Rinden ein mineralischer Nährstoffdünger zugegeben, so wie der mit Wasser extrahierten Rinde Calciumcarbonat für die Korrektur des pH-Wertes.

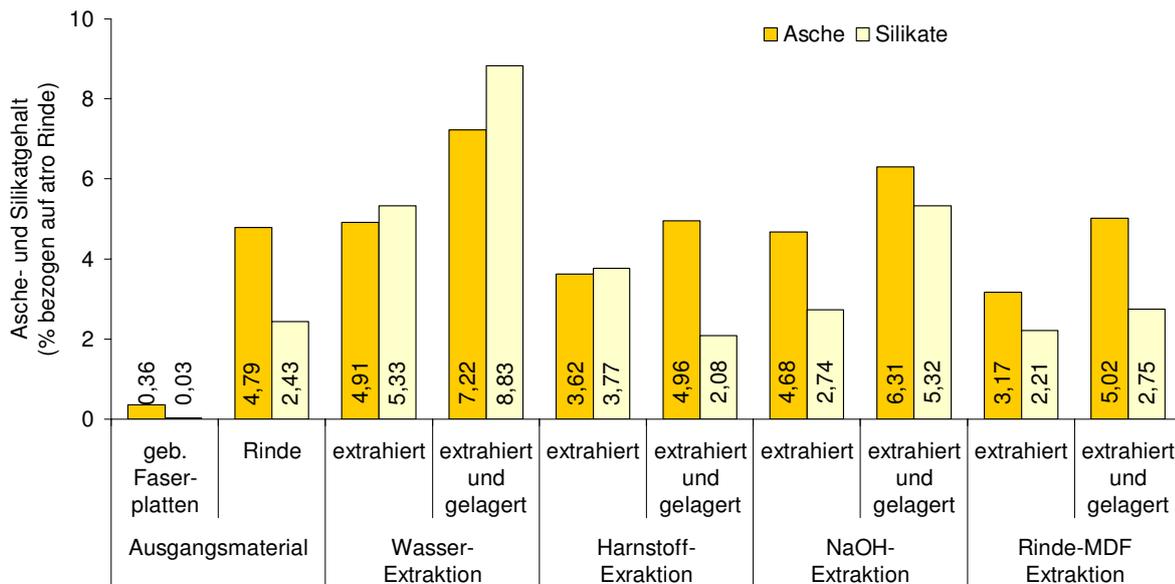


Abbildung 3.5.11: Asche- und Silikatgehalt [% bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbertechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit des Extraktionsmittels (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Von den Nährstoffen ist der verfügbare Stickstoff für das Wachstum von Pflanzen von übergeordneter Bedeutung. Dabei ist eine Unterversorgung ebenso nachteilig wie ein Überangebot. Die pflanzenverfügbare Menge an Stickstoff muss den Bedürfnissen der Vegetation angepasst sein. Darüber hinaus liegt der Stickstoff in unterschiedlichen Verbindungen vor, kann jedoch nur in mineralischer Form, als Ammonium- oder Nitrat-Stickstoff, von den Pflanzen aufgenommen werden. Daher ist eine genau Kenntnis des Stickstoffhaushaltes eines Substrates für den gewerblichen Pflanzenbau unerlässlich. Die Rinde hat die Eigenschaft, pflanzenverfügbaren Stickstoff zu immobilisieren. Während des biologischen Abbaus wird auf Grund des weiten C:N-Verhältnisses der Rinde pflanzenverfügbarer Stickstoff verbraucht. Beim Einsatz frischer Rinde als Substrat für Pflanzen würde durch die einsetzende mikrobielle Aktivität der pflanzenverfügbare Stickstoff in dem Substrat bzw. der

Mikrobenmasse fixiert. Pflanzen würden demzufolge unter Stickstoffmangel leiden. Dies kann zu Wuchsdepressionen bis hin zum Absterben der Pflanzen führen. Die Stickstoffimmobilisierung kann durch Kompostierung unter der Zugabe von Harnstoff als Stickstoffquelle vermindert oder beseitigt werden. Die Stickstoffthematik ist ein zentraler Punkt der Verwertung von Rinde im Garten- und Pflanzenbau. Nachfolgend ist der Gesamtstickstoffgehalt nach Kjeldahl der verschiedenen Rinden dargestellt.

Bei den nativen Ausgangsmaterialien zeigt sich die in Kapitel 3.4 diskutierte Diskrepanz in dem Gesamtgehalt an Stickstoff zwischen frischer Rinde und gebrauchten Faserplatten. Die Rinde weist einen sehr geringen N-Gehalt auf, der die beschriebene Fixierung von zugegebenem Stickstoff durch die Mikroorganismen zur Folge hat. Die Faserplatten beinhalten wegen des stickstoffhaltigen Bindemittels große Mengen an Stickstoff. Dies kann zu unkontrollierter Bildung von mineralischem Stickstoff führen und Schädigungen der Vegetation verursachen (MOLITOR 2000). Sowohl die Extraktion der Rinde mit Wasser als auch mit Natriumhydroxid verändert den Gehalt an Stickstoff nicht. Durch die Behandlung mit Harnstoff und durch die Zugabe von gebrauchten Faserplatten erfolgt demgegenüber eine Anhebung des Stickstoffgehaltes. Dieser Vorgang wurde in Kapitel 3.4 ausführlich beschrieben.

Die Rinden verfügen nach der Lagerung über große Mengen an Stickstoff. Die Wasser- und die NaOH-Variante weisen mehr als 1,9 % Stickstoff auf. Die mit Harnstoff extrahierte Rinde erreicht annähernd 1,6 %. Lediglich das Rinden-MDF-Gemisch weist mit etwa 1 % einen etwas niedrigeren N-Gehalt auf. Den mit Wasser und den mit Natriumhydroxid extrahierten Rinden wurde entsprechend der Kompostierung von frischer Rinde zu Beginn des Lagerungsversuchs 1 kg N/m³ in Form von Harnstoff zugegeben. Auf Grund der geringen Volumendichte der Rinde unmittelbar nach der Extraktion entspricht dies bezogen auf die Rindenmasse etwa 0,8 % und begründet die hohen Stickstoffgehalte nach der Lagerung. Zusätzlich wurde allen Rindenvarianten durch den verabreichten Mehrnährstoffdünger Stickstoff zugegeben. Bei der mit Harnstoff extrahierten Rinde könnte dies zu dem höheren Stickstoffgehalt nach der Lagerung beigetragen haben, obwohl hier kein zusätzlicher Harnstoff zugegeben wurde. Das extrahierte Gemisch aus den bindemittelhaltigen, gebrauchten Holzfasern und der Rinde zeigt keine wesentliche Veränderung der vorhandenen Mengen an Stickstoff. Dem Material wurde zwar ebenfalls Stickstoff durch die Beimischung des Düngers zugegeben, es ist jedoch offenbar in etwa gleichem Umfang zum Verlust von Stickstoff gekommen. Während der biologisch

aktiven Phase mit der erhöhten Temperatur in der Rottekiste konnte ein deutlicher, stechender Geruch festgestellt werden. Aus dem hydrolysierten Bindemittel der Faserplatten wurde folglich bei der Kompostierung Ammoniak gebildet, das ausgasete und zu einem Verlust an Stickstoff führte. Eine Phase der Ammoniakfreisetzung bei der Kompostierung von gebrauchten Spanplatten beschrieb auch MOLITOR (2000).

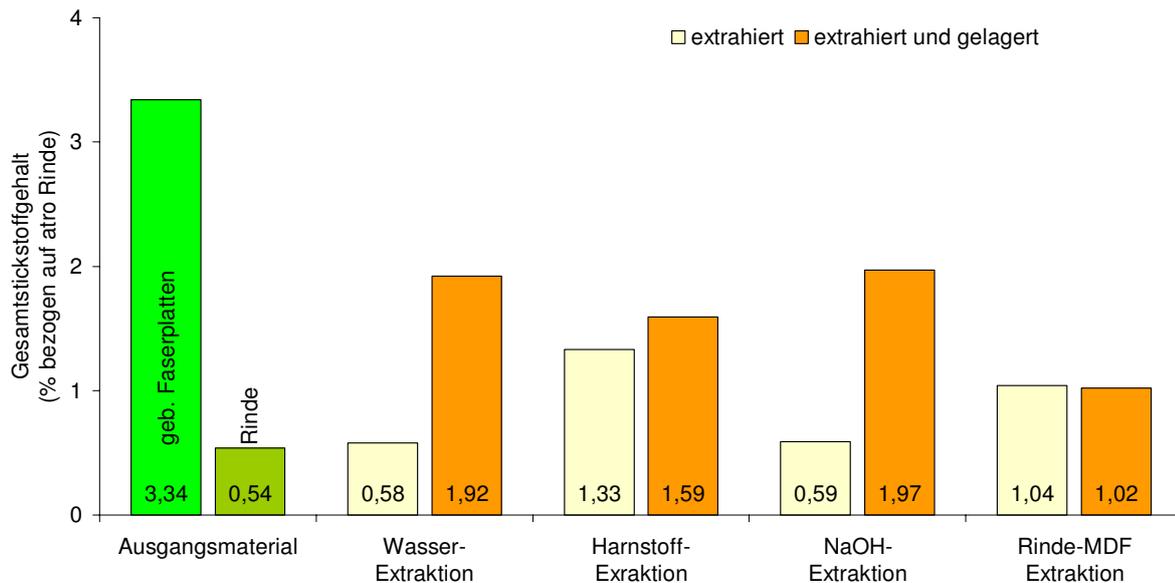


Abbildung 3.5.12: Gesamtstickstoff nach Kjeldahl [% bezogen auf atro Rinde] frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zugabe)

Wie sich die im Lagerversuch relativ hohen Mengen an vorhandenem Stickstoff und die Unterschiede zwischen den verschiedenen Varianten auf die verfügbaren Mengen an mineralischem Stickstoff auswirken, ist in Abbildung 3.5.13 dargestellt.

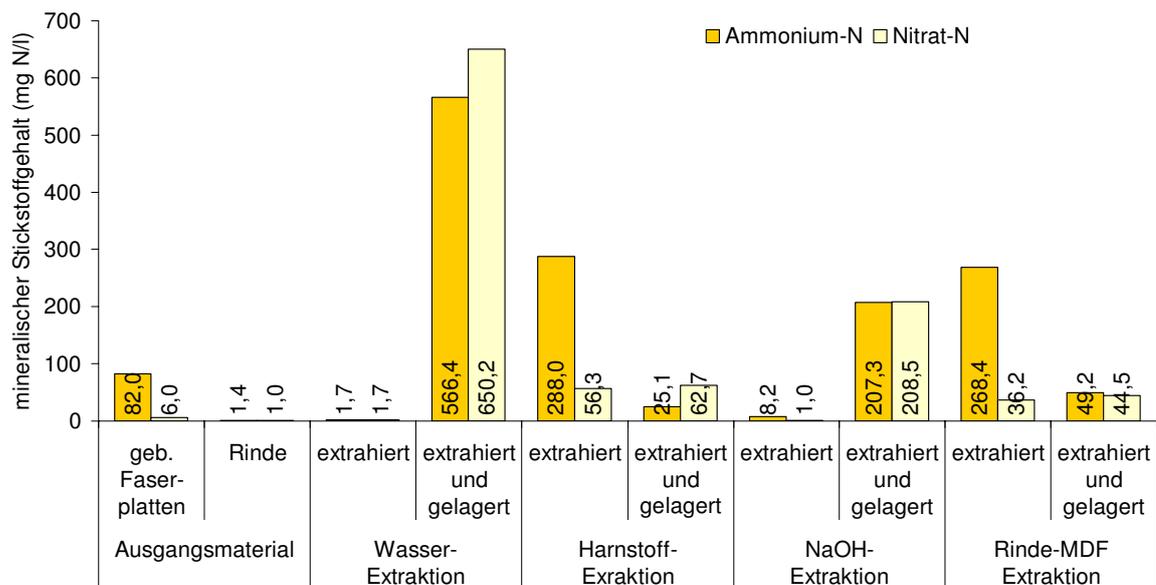


Abbildung 3.5.13: Gehalt an pflanzenverfügbarem mineralischem Stickstoff [mg N/l] in unbehandelter und im halbertechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid)

Bei einem Vergleich der unbehandelten Materialien bezüglich der vorhandenen Mengen an mineralischem Stickstoff zeigt sich wieder der vernachlässigbar geringe Gehalt an Ammonium und Nitrat in frischer Rinde, wohingegen die gebrauchten Faserplatten durch das Bindemittel bereits über einen gewissen Gehalt an Ammonium-Ionen verfügen. Bei der Herstellung von mitteldichten Faserplatten wird Ammoniumsulfat als Härter eingesetzt. Entsprechend dem Gesamtstickstoffgehalt beeinflussen die Wasser- und die Natriumhydroxid-Extraktionen auch den mineralischen Stickstoffgehalt nicht. Durch die Extraktion mit Harnstoff und durch die Zugabe von gebrauchten Faserplatten steigt der mineralische Stickstoffgehalt in der Rinde in annähernd gleichen Umfang an. Dies bedeutet, dass sowohl der Harnstoff als auch das Bindemittel durch die Hydrolyse während der Extraktion bereits pflanzenverfügbaren Stickstoff bilden. Beide Varianten zeigen auch eine deutliche Abnahme des Ammonium- und Nitratgehaltes durch die Lagerung der Rinde. Damit unterscheidet sich der mineralische Stickstoffgehalt deutlich von dem Gesamtstickstoffgehalt. Die Gesamtmenge an Stickstoff bei den beiden Varianten bleibt während der Lagerung der Rinde unverändert bzw. wird bei der Harnstoff-Extraktion durch die Düngung sogar erhöht. Der vorhandene bzw. der gebildete Ammonium-N und Nitrat-N werden offensichtlich von den Mikroorganismen

verbraucht und organisch gebunden. Die mit Wasser und die mit Natriumhydroxid extrahierten Rinden weisen nach der Lagerung einen höheren Gehalt an mineralischem Stickstoff auf. Folglich wurde der überwiegend als Harnstoff zugegebene Stickstoff zu größeren Teilen zu Ammonium und Nitrat umgewandelt. Obwohl beide Varianten der Rinde annähernd den gleichen Gesamtstickstoffgehalt nach der Lagerung aufweisen, ist die Menge an vorhandenem Ammonium-N und Nitrat-N in der Wasser-extrahierten Rinde nach der Rotte deutlich höher. Der mineralische Stickstoffgehalt hat sich hier gewissermaßen angereichert. Er macht hier etwa die Hälfte des gesamten vorhandenen Stickstoffs aus. Die niedrigeren pflanzenverfügbaren Stickstoffmengen in der NaOH-extrahierten Rinde können sowohl durch weniger gebildetes Ammonium und Nitrat aus dem zugegebenen Harnstoff verursacht sein als auch auf einen höheren Verbrauch an mineralischem Stickstoff während der Rotte zurückgeführt werden.

Die bei der Temperaturmessung ermittelte höhere biologische Aktivität der mit Harnstoff extrahierten Rinde und auch die des Rinden-MDF-Gemisches spiegelt sich in einem höheren Verbrauch an mineralischem Stickstoff bei der Rotte wider. Die mit Wasser und die mit Natriumhydroxid extrahierten Rinden mit der geringeren gemessenen maximalen Temperatur verfügen nach der Rotte über große Mengen an Ammonium und Nitrat, was die Vermutung zulässt, dass weniger Stickstoff organisch gebunden wurde.

5.5.4 Stickstoffdynamik von extrahierter und gelagerter Rinde

Neben dem absoluten Gehalt an pflanzenverfügbarem Stickstoff ist dessen Dynamik von entscheidender Bedeutung. Die verschiedenen Rindenvarianten weisen aufgrund ihrer unterschiedlichen biologischen Aktivität deutliche Unterschiede in ihren N-Haushalten auf. Nachfolgend ist die Fixierung von mineralischem Stickstoff der verschiedenen Rinden in Brutversuchen dargestellt. Nach der Zugabe einer definierten Menge Ammoniumnitrat ist der Rückgang des Ammonium- und Nitratgehaltes vom Tag 0 bis zum Tag 14 der Bebrütung gemessen worden. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

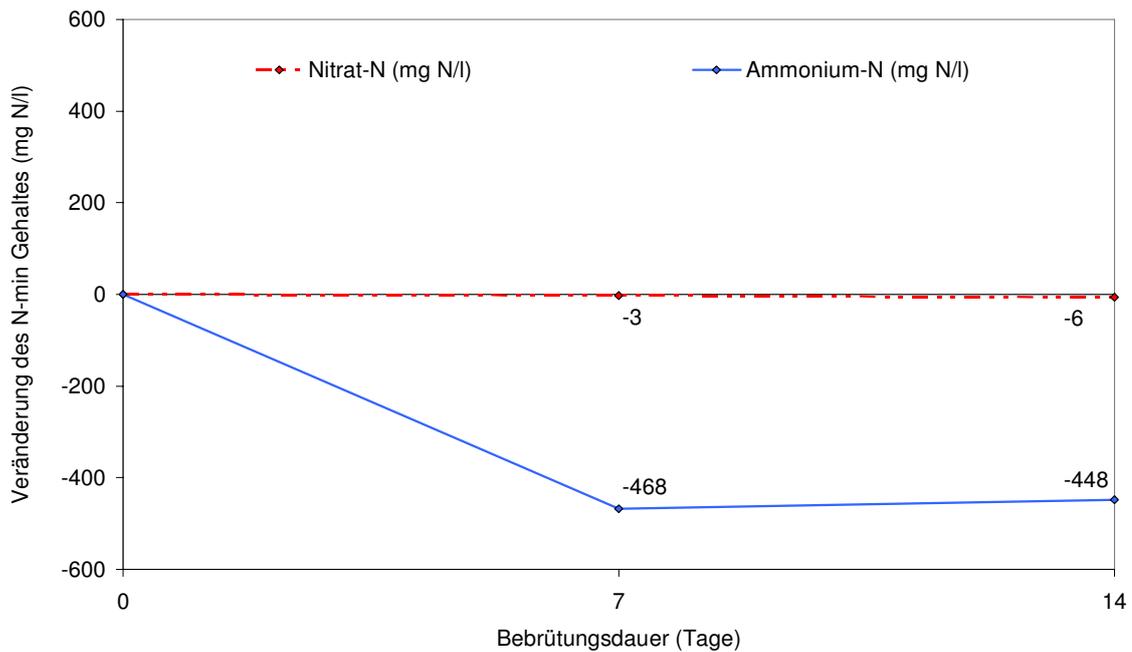


Abbildung 3.5.14: Stickstoffimmobilisierung in zerkleinerten Faserplatten unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Das durch mechanischen Aufschluss von Faserplatten gewonnene Material zeigt im Brutversuch lediglich eine Fixierung von Ammoniumionen. Der Gehalt an Nitrat-N bleibt weitgehend unverändert. Die Menge an gebundenen Ammoniumionen ist relativ hoch. Interessant ist, dass der Ammoniumionengehalt nach der ersten Messung (7 Tage) weitgehend konstant bleibt. Dies kann bedeuten, dass entweder in der zweiten Hälfte der Bebrütung keine weitere mikrobielle Bindung von Stickstoff erfolgt oder aus dem Fasermaterial bzw. dem Bindemittel Stickstoffverbindungen freigegeben werden. Die Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen lassen vermuten, dass gebrauchte Faserplatten über einen gewissen Gehalt an Ammoniumionen verfügen und unter hydrolytischen Bedingungen, wie sie auch bei der Bebrütung herrschen, größere Mengen an Ammonium- und Nitrationen freisetzen können. Daher liegt die Vermutung nahe, dass in der zweiten Hälfte der Versuchsdauer weiterhin eine Bindung von Stickstoff erfolgt, diese jedoch durch die Freisetzung von Ammonium- und möglicherweise Nitrationen aus dem Bindemittel ausgeglichen wird.

Frische Rinde vermag keinen mineralischen Stickstoff freizusetzen, so dass sich eine kontinuierliche Festlegung des zugegebenen Ammoniumnitrats ergibt (Abbildung 3.5.15).

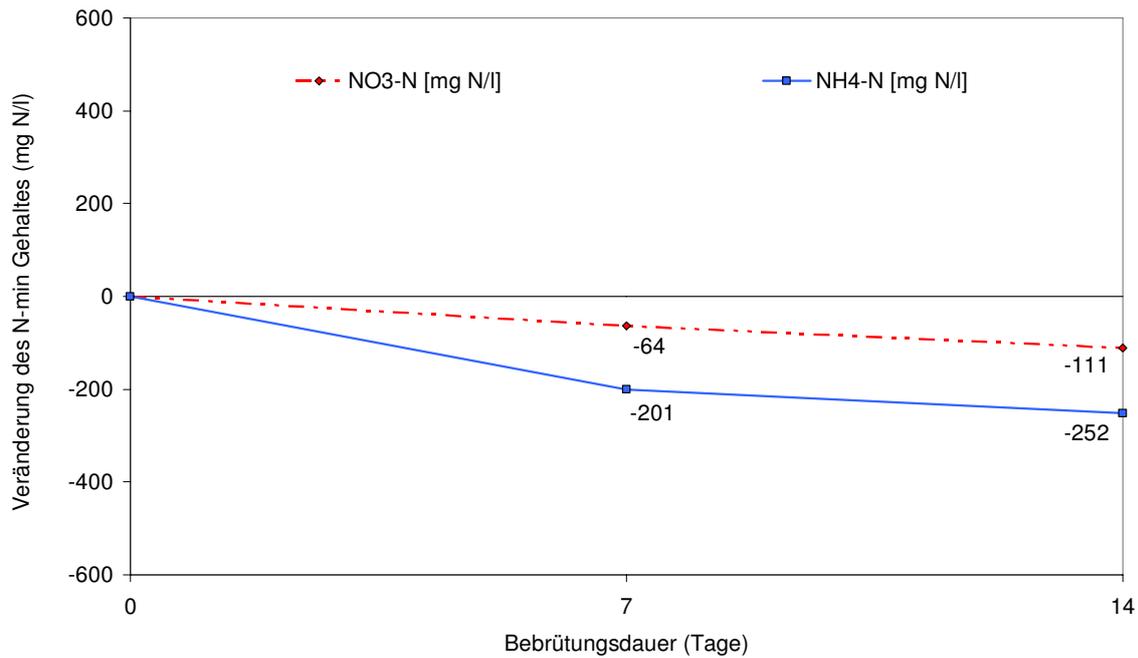


Abbildung 3.5.15: Stickstoffimmobilisierung in frischer Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Insgesamt bindet die frische Rinde 363 mg N/l in 14 Tagen. Damit übersteigt es den Toleranzbereich von maximal 100 mg N/l deutlich. Das Material verfügt demnach erwartungsgemäß über einen nicht stabilen N-Haushalt. Der Verbrauch an Ammoniumionen ist dabei größer als der der Nitrationen. Ein typisches Bild für nicht kompostierte Rinde.

Die Extraktion mit Wasser verändert die Dynamik des N-Haushaltes der Rinde nur gering (Abbildung 3.5.16). Über die gesamte Versuchsdauer werden 479 mg/l N fixiert. Gegenüber der frischen Rinde ist bei der vorliegenden Variante eine Zunahme der N-Immobilisierung zu verzeichnen.

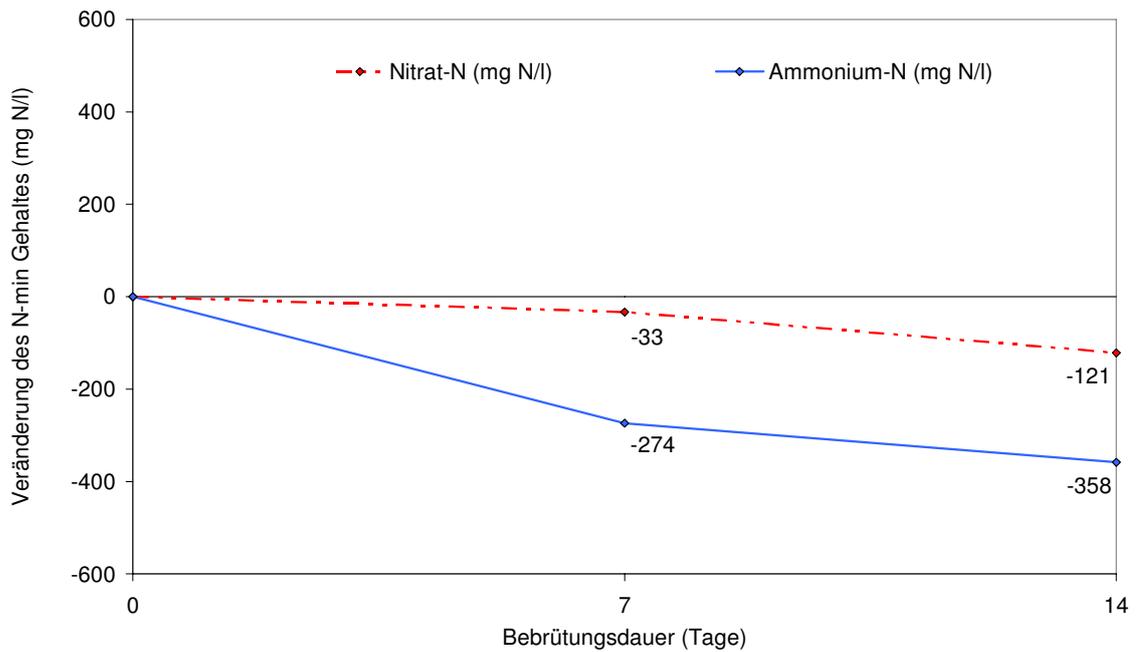


Abbildung 3.5.16: Stickstoffimmobilisierung in mit Wasser extrahierter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Das Verhalten der wasserextrahierten Rinde nach der Lagerung ist in Abbildung 3.5.17 dargestellt.

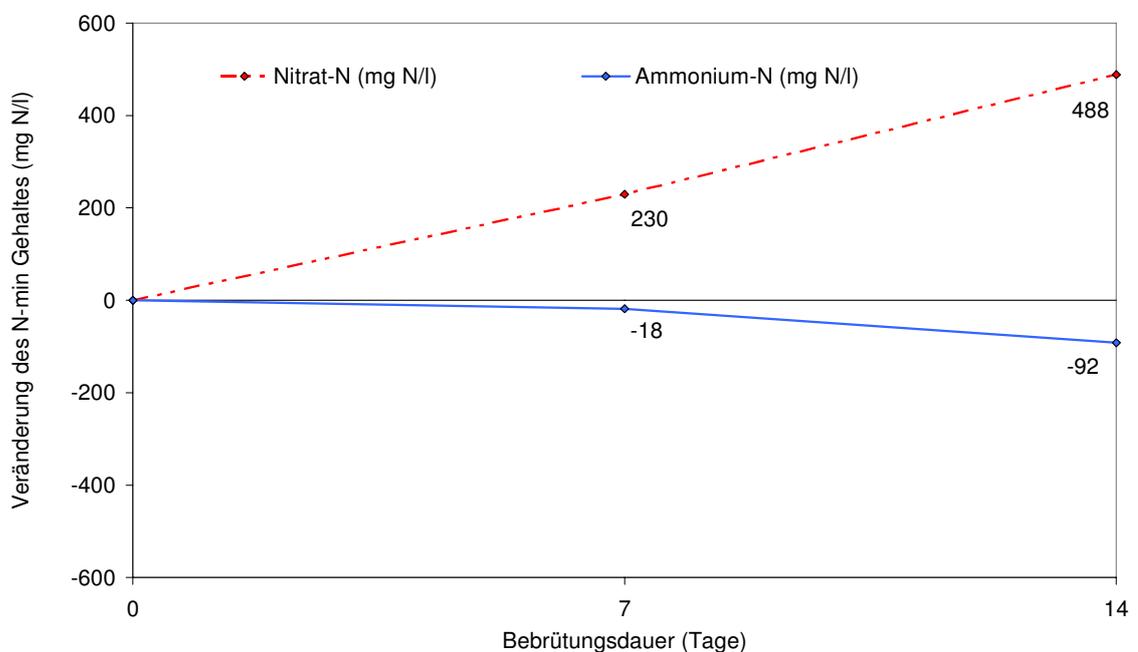


Abbildung 3.5.17: Stickstoffimmobilisierung in mit Wasser extrahierter und gelagerter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Es zeigt sich, dass lediglich geringe Mengen an Ammoniumionen gebunden werden und dass Nitrat in großen Mengen freigesetzt wird. Folglich findet eine intensive Nitrifizierung statt, Ammonium wird durch Mikroorganismen zu Nitrat oxidiert, ohne dass es zu einer organischen Bindung von Stickstoff kommt. Der Prozess der Nitrifizierung wurde bereits in Kapitel 3.4 bei mit Harnstoff extrahierter Rinde festgestellt und diskutiert. Es bleibt festzuhalten, dass in der gelagerten Rinde nur wenig Stickstoff während der Bebrütung fixiert wird, es jedoch unter den Bedingungen des Brutversuchs zu einer intensiven Umsetzung des Stickstoffs und zur Bildung von Nitrat kommt.

In Abbildung 3.5.18 ist die Bebrütung der mit Harnstoff extrahierten Rinde nach der Extraktion dargestellt.

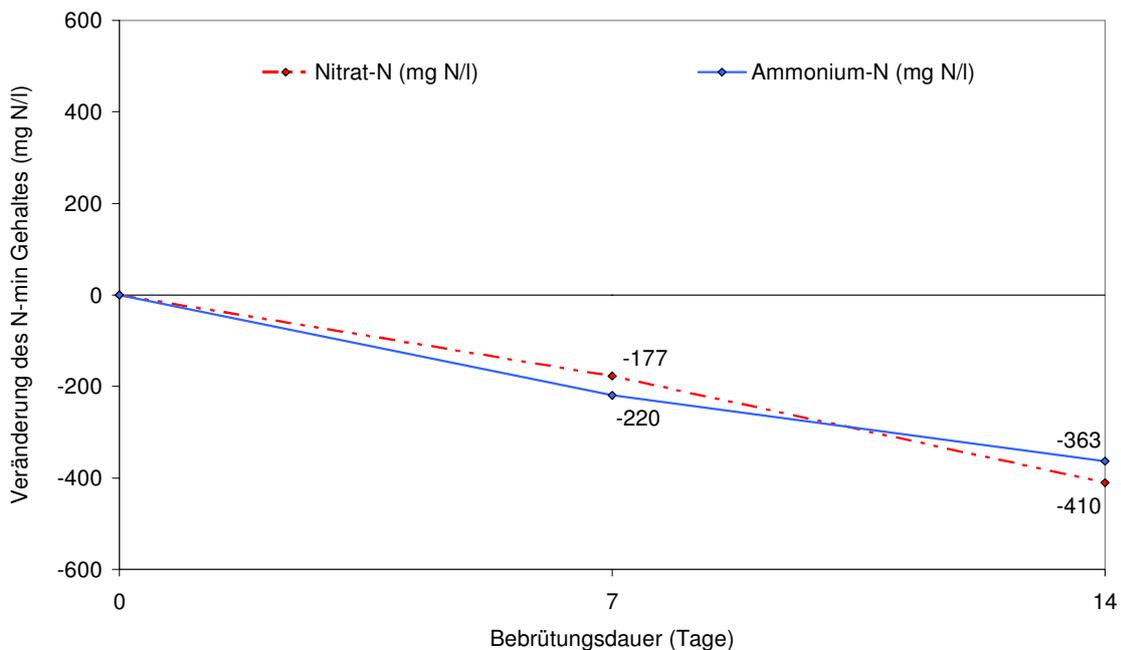


Abbildung 3.5.18: Stickstoffimmobilisierung in mit Harnstoff extrahierter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass in der mit Harnstoff extrahierten Rinde außergewöhnlich viel Stickstoff gebunden wird. Die Summe der fixierten Menge über die Dauer von 14 Tagen beträgt 1046 mg N/l. Entgegen frischer Rinde wird hier der Ammonium-N in gleichem Umfang wie der Nitrat-N gebunden. Die durch die Harnstoffextraktion bewirkte Erhöhung des Stickstoffgehaltes (siehe Abbildung 3.5.12 und 3.5.13) bewirkt keine Stabilisierung des N-Haushaltes. MEINKEN (1985) zeigt,

dass die im Brutversuch fixierte Menge an Stickstoff durch die verfügbare Menge beeinflusst werden kann. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein erhöhtes Stickstoffangebot auch zu einer Zunahme der Bindung von mineralischem Stickstoff führen kann.

Die N-Dynamik der Harnstoff-extrahierten Rinde nach der Lagerung ist in der nachfolgenden Abbildung 3.5.19 dargestellt.

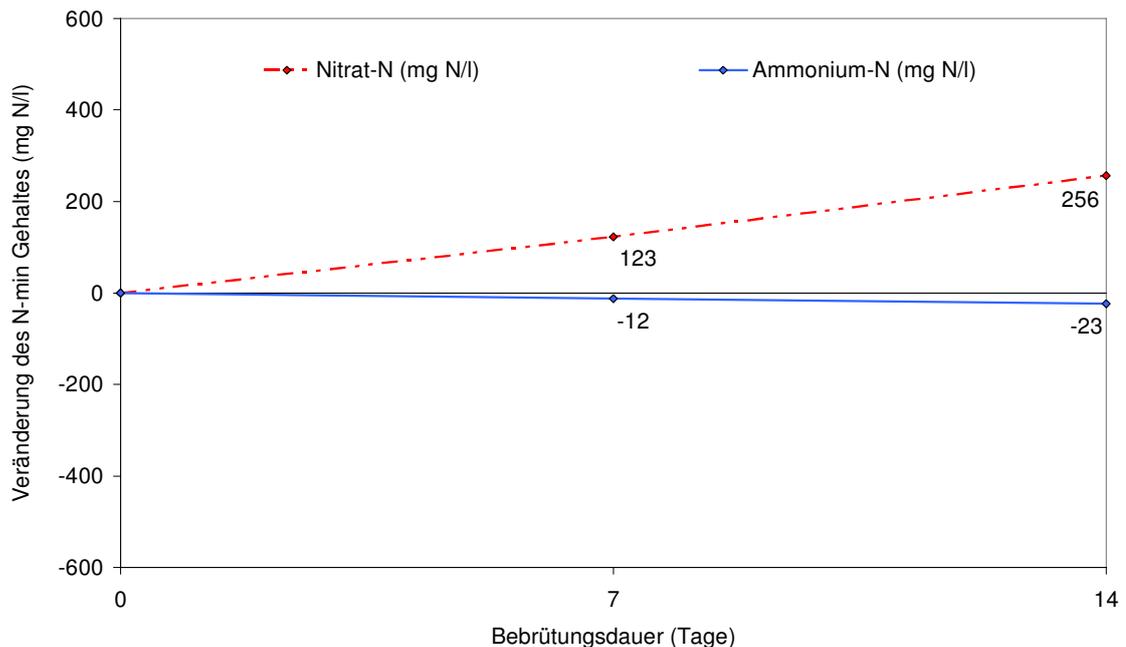


Abbildung 3.5.19: Stickstoffimmobilisierung in mit Harnstoff extrahierter und gelagerter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der mit Wasser extrahierten Rinde nach der Lagerung. Der Ammonium-N bleibt weitgehend stabil, es stellt sich nur eine Abnahme von 23 mg/l ein. Der Nitratgehalt nimmt zu. Es findet demzufolge ebenfalls eine Nitrifizierung statt. Die gebildete Menge an Nitrat-N ist jedoch deutlich geringer als bei der Wasser-extrahierten Rinde (vgl. Abbildung 3.5.17). Dies entspricht dem in Abbildung 3.5.13 dargestellten niedrigeren Gehalt an mineralischem Stickstoff in dem Material.

Die mit Natriumhydroxid extrahierte Rinde weist nach der Extraktion mit 432 mg N/l ebenfalls eine intensive N-Immobilisierung auf. Dabei wird der Stickstoff zum größten Teil als Ammoniumionen verbraucht. Im Lauf der Bebrütung zeigt sich, dass in den

ersten 7 Tagen nahezu ausschließlich Ammonium-N gebunden wird, in der zweiten Hälfte hingegen auch der Nitrat-N fixiert wird und der Gehalt an Ammoniumionen sogar wieder leicht ansteigt.

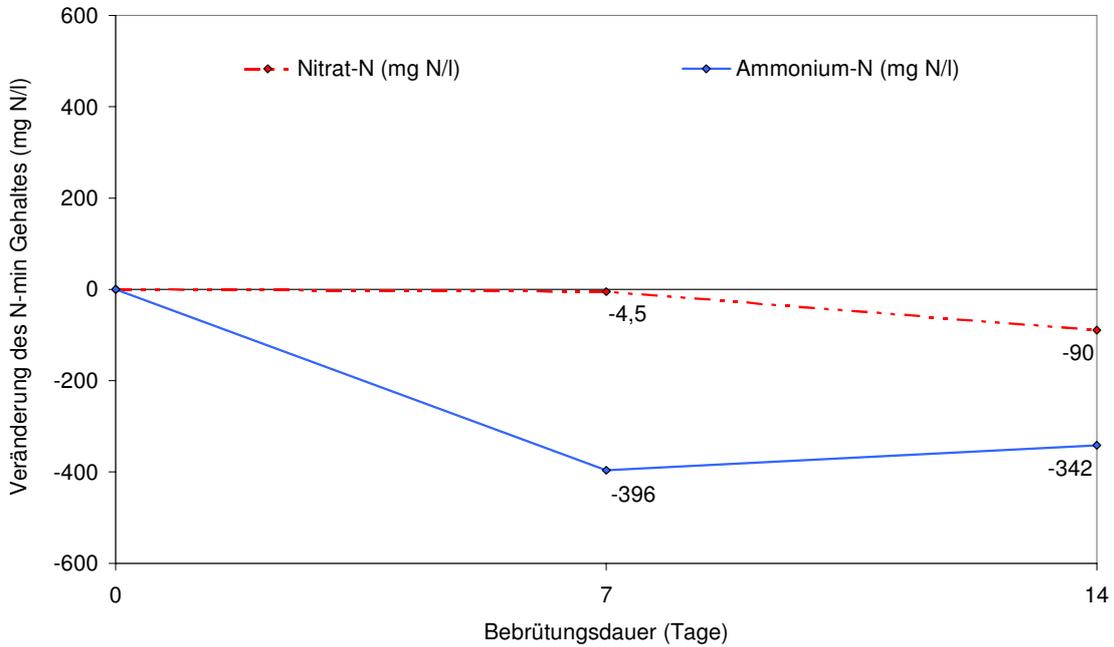


Abbildung 3.5.20: Stickstoffimmobilisierung in mit Natriumhydroxid extrahierter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

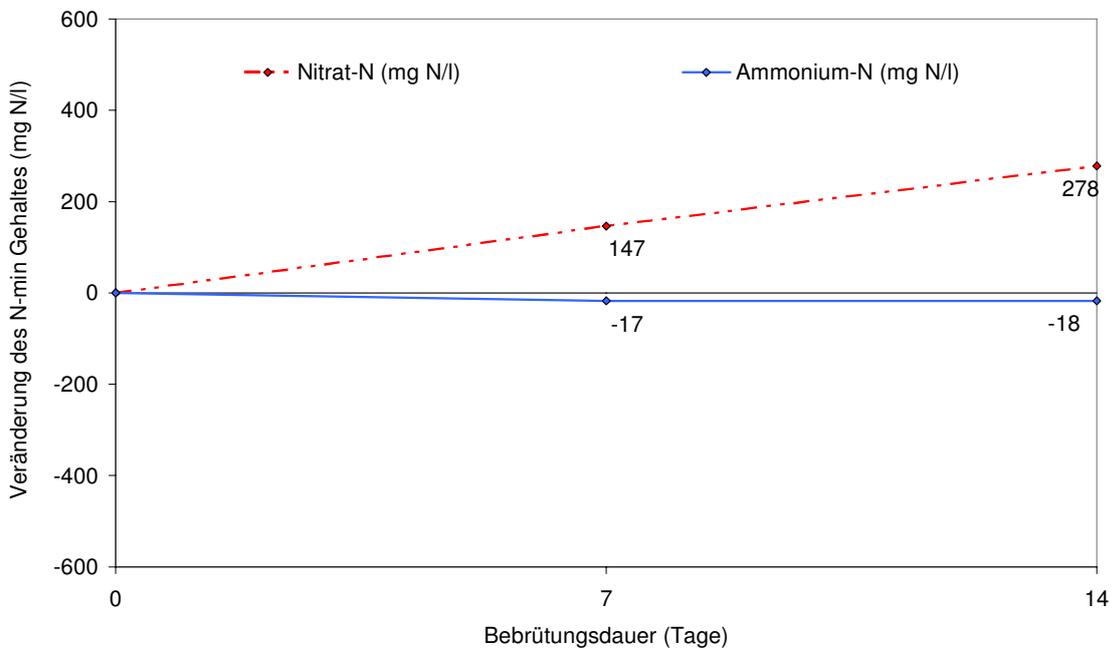


Abbildung 3.5.21: Stickstoffimmobilisierung in mit Natriumhydroxid extrahierter und gelagerter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Das bei den Wasser- und Harnstoff-Varianten beobachtete Verhalten der extrahierten und gelagerten Rinden bezüglich der N-Dynamik setzt sich in ähnlicher Weise auch bei der NaOH-Variante fort. Der Gehalt an Ammonium-N unterliegt nur geringen Veränderungen, während im Verlauf der Bebrütung der Nitratgehalt ansteigt.

Das extrahierte Gemisch aus Rinde und gebrauchten Faserplatten weist eine hohe N-Fixierung von 723 mg N/l auf. Dies entspricht den Ergebnissen der Harnstoff-extrahierten Rinde. Beide Varianten weisen einen hohen Gehalt an Stickstoff nach der Extraktion auf und zeigen im Brutversuch eine intensive Immobilisierung. Dies wurde bei der Darstellung des Brutversuchs der Harnstoff-Variante bereits erläutert. Entgegen der mit Harnstoff behandelten Rinde erfolgt jedoch bei dem Rinden-MDF-Gemisch die N-Festlegung überwiegend auf Kosten des Ammonium-N.

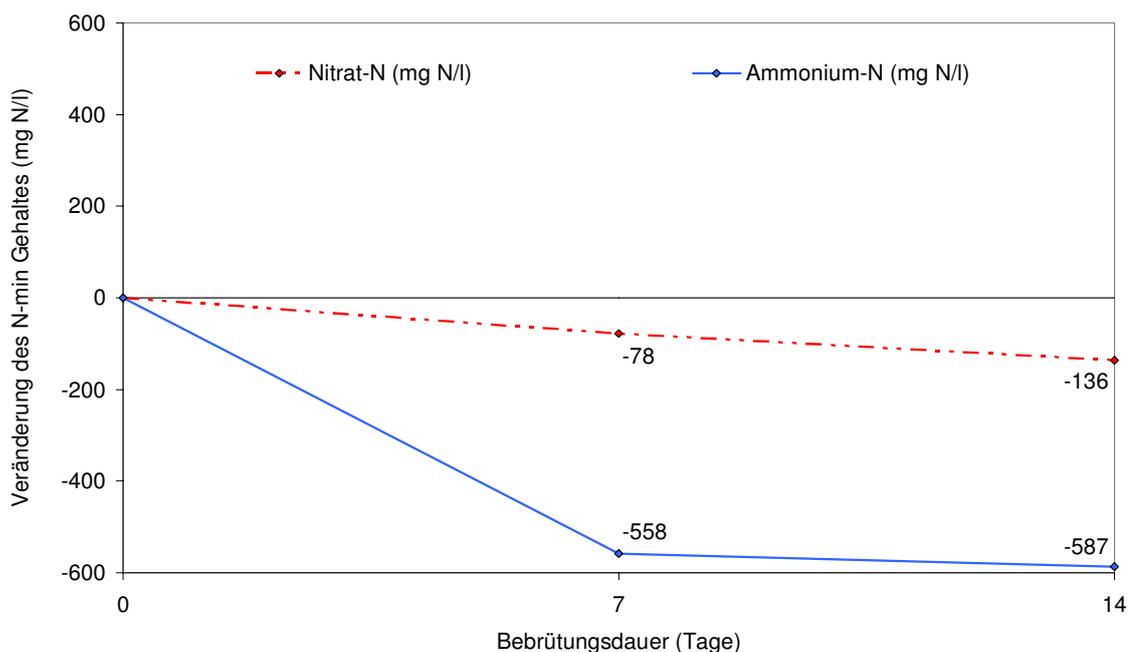


Abbildung 3.5.22: Stickstoffimmobilisierung in mit MDF-Zusatz extrahierter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Nach der Lagerung verhält sich das Material entsprechend den bereits beschriebenen Varianten. Der Ammoniumionengehalt bleibt weitgehend unverändert und der als Nitraten vorliegende Stickstoff nimmt zu.

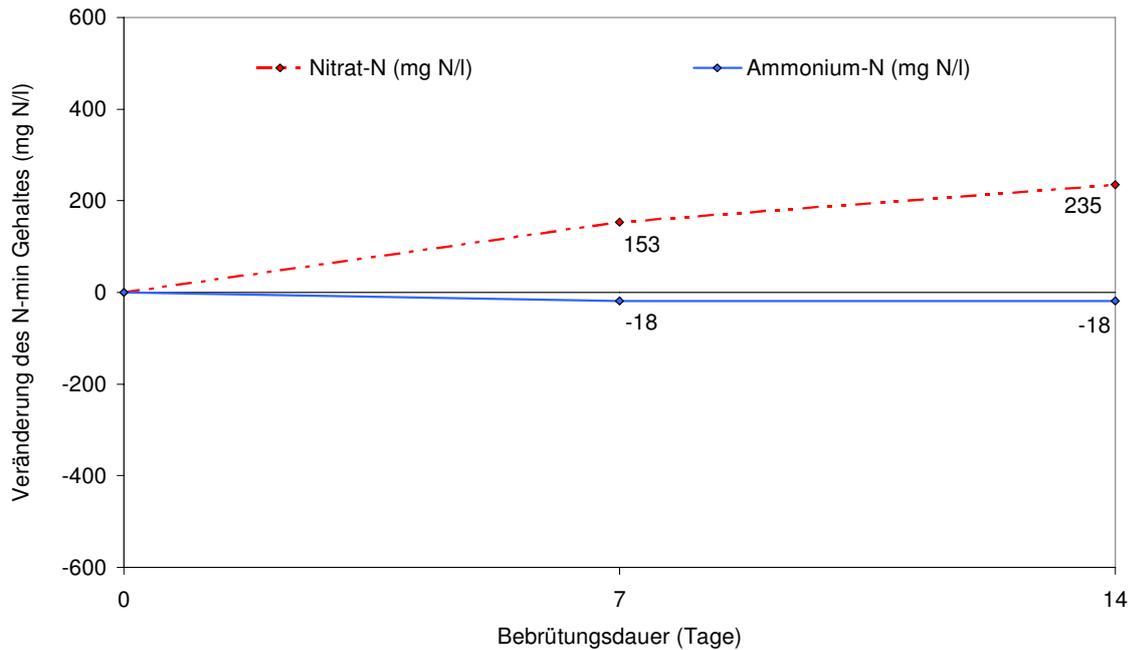


Abbildung 3.5.23: Stickstoffimmobilisierung in mit MDF-Zusatz extrahierter und gelagerter Fichtenrinde unter definierten Bedingungen über eine Dauer von 7 und 14 Tagen

Bezüglich der Dynamik des Stickstoffhaushaltes bestehen zwischen den verschiedenen Rindenvarianten nach der Extraktion deutliche Unterschiede. Alle Varianten weisen jedoch eine erhebliche Bindung von pflanzenverfügbarem Stickstoff auf. Die Intensität und das Verhältnis von verbrauchtem Nitrat und Ammonium sind unterschiedlich.

Nach der Lagerung der Rinde weisen alle Varianten einen weitgehend stabilen Gehalt an Ammonium-N auf. Der als Nitrat verfügbare Stickstoff nimmt grundsätzlich zu. Insbesondere die mit Wasser extrahierte Rinde, die absolut betrachtet auch einen hohen Gehalt an mineralischem Stickstoff aufweist, bildet im Brutversuch große Mengen an Nitrat. Als Ursache kann die hohe Dosierung des Düngers und die geringe biologische Aktivität in den extrahierten Rinden während der Lagerung vermutet werden. Die Menge des zugegebenen Düngers wurde nach dem Volumen des Schüttgutes festgelegt. Wie die Bestimmung der Volumenmasse gezeigt hat (Abbildung 3.5.3), enthält die extrahierte Rinde direkt nach der Extraktion jedoch deutlich weniger Trockenmasse pro Liter als frische Rinde. Dies ist möglicherweise auf das Quellen der Rinde durch die Extraktion zurückzuführen. Bezogen auf die Rindenmasse wurde demzufolge deutlich mehr Dünger zugegeben als üblich.

3.5.5 Keimhemmung von extrahierter und gelagerter Rinde

Der Einfluss der verschiedenen Extraktionen und der Lagerung der Rinde auf ihre keimhemmende Wirkung ist nachfolgend anhand des Keimtests mit Kresse nach Zucchini (ZECH ET AL.1993) dargestellt. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, wird hierbei von dem Rindenmaterial ein Kaltwasserextrakt gewonnen und für die Bewässerung von 30 Kressesamen auf einem Zellstoff in einer Petrischale verwendet. In Relation zu einem Blindwert mit Wasser wurden die Zahl der gekeimten Samen sowie deren Wurzellängen in einen Keimindex, den „germination index“ (GI) nach Zucchini, umgerechnet. Dabei wird von Keimhemmung gesprochen, wenn der Keimindex einen Wert von 60 unterschreitet.

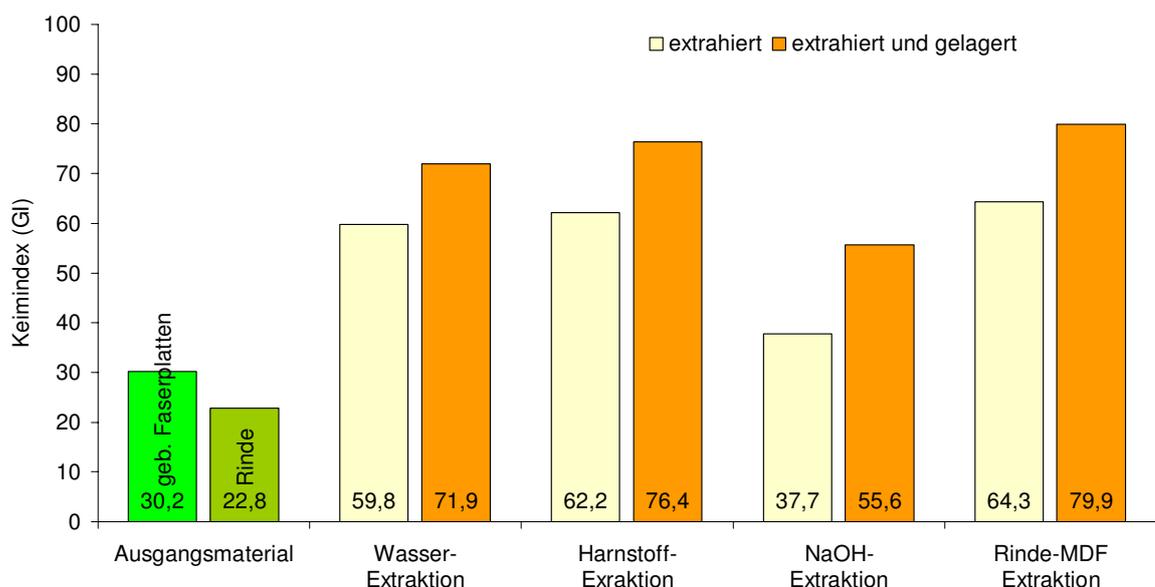


Abbildung 3.5.24: Keimindex (GI) nach Zucchini (ZECH ET AL. 1993) frischer und im halbertechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Aus Abbildung 3.5.24 ist zu erkennen, dass sowohl das unbehandelte Fasermaterial aus mechanisch zerkleinerten Faserplatten als auch die frische Rinde über eine erhebliche Keimhemmung verfügen. Die mit Wasser, Harnstoff und unter der Zugabe von gebrauchten Faserplatten extrahierten Rinden unterscheiden sich weder direkt nach der Extraktion noch nach der Lagerung. Nach der Extraktion ist die Keimhemmung der Rinden beseitigt. Durch die Lagerung verbessert sich der

Keimindex zusätzlich. Eine Ausnahme stellt die Extraktion mit Natriumhydroxid dar. Hier wird die Keimhemmung nicht vollständig beseitigt. Es kann jedoch angenommen werden, dass in diesem Fall die negative Wirkung des Natriumhydroxids, insbesondere die Natriumionen, zum Tragen kommt. Bestätigt wird diese Annahme durch eine Wiederholung des Keimversuches an Fichtenrinde, die mit NaOH extrahiert wurde. Entgegen der vorangegangenen Serie wurde das extrahierte Rindenmaterial vor dem Keimversuch mit Wasser gespült. Als Ergebnis ergab sich ein Keimindex von 63,8, womit auch dieses Material keine Keimhemmung aufweist. Die Nachteile bezüglich des Keimindexes einer Extraktion der Rinde mit Natriumhydroxid lassen sich durch Spülen der Rinde nach der Extraktion beseitigen. Dies stellt für industrielle Extraktionen keinen unmittelbaren Nachteil dar, denn für die Rückgewinnung der in der Rinde verbleibenden Zuschlagsstoffe ist bei der Extraktion bereits eine entsprechende Spülphase vorgesehen.

3.5.6 Keimpflanzenversuche mit Chinakohl von extrahierter und gelagerter Rinde

Die Eignung der verschiedenen extrahierten Rinden als Pflanzensubstrat wurde zusätzlich durch einen Keimpflanzentest mit Chinakohl beurteilt. Hierfür wurde Chinakohl auf einer Mischung aus 40 % des jeweiligen Rindenmaterials und 60 % eines handelsüblichen Torfkultursubstrates angesetzt. Nach dreiwöchiger Kultivierung wurde die Keimrate ermittelt und die gebildete Pflanzenmasse bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Keimrate des Chinakohls durch die Zugabe von Rinde wenig beeinflusst wird (Abbildung 3.5.25). Sowohl die frische Rinde als auch die extrahierten Rinden unterscheiden sich nur geringfügig von der Referenzprobe mit Torfkultursubstrat. Tendenziell wird die Keimrate durch die Extraktion der Rinde erhöht. Dies kann auf eine Reduktion des Gehaltes an keimhemmenden Inhaltsstoffen in der Rinde durch die Extraktion zurückgeführt werden. Die verschiedenen Extraktionsmittel zeigen in ihrer Wirkung auf die Keimrate des Chinakohls keine signifikanten Unterschiede. Durch die Lagerung der extrahierten Rinden wird die Keimrate leicht reduziert, wobei das Extraktionsmittel hier ebenfalls keinen maßgeblichen Einfluss hat.

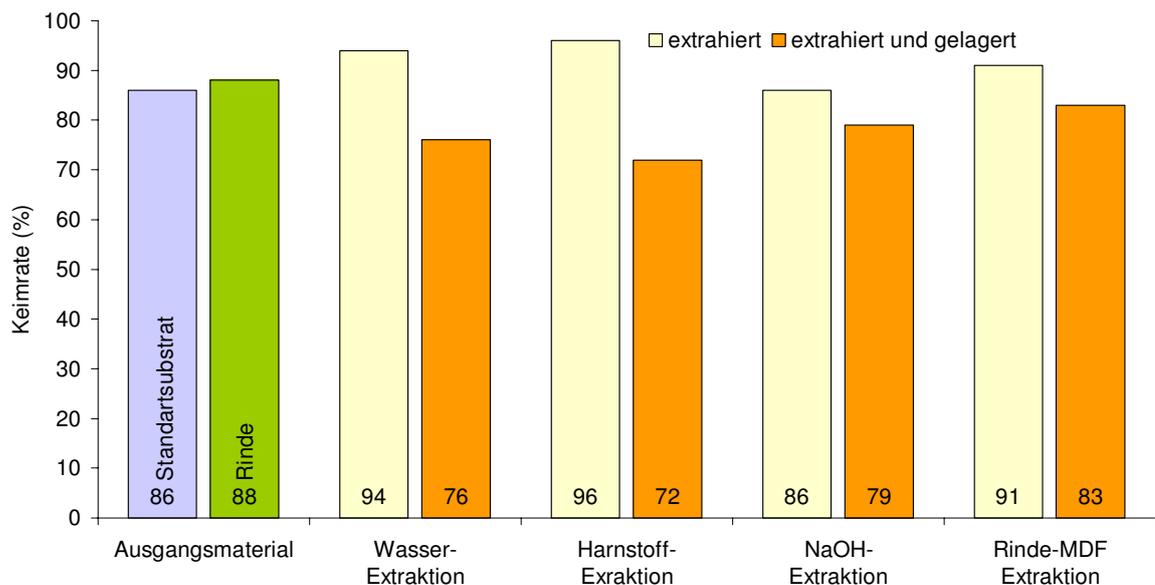


Abbildung 3.5.25: Keimrate (%) im Keimpflanzentest mit Chinakohl von frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Während die Keimrate nur geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Rindenvarianten aufzeigt, ergibt sich bei der Ermittlung der geernteten Pflanzenmasse eine deutliche Differenzierung (Abbildung 3.5.26). Im Vergleich zum Standardsubstrat reduziert sich die Wuchsleistung durch die Beimischung von frischer Rinde um etwa 30 %. Durch die Verwendung von extrahierter Rinde geht die gebildete Pflanzenmasse um mehr als 70 % bezogen auf die Referenzvariante zurück. Die Rinden, die mit Wasser, NaOH und Harnstoff extrahiert wurden, erreichen nur durchschnittlich etwa 10 g – 20 g Frischmasse je Topf. Ein deutlich intensiveres Wachstum zeigte sich auf dem extrahierten Gemisch aus gebrauchten Faserplatten und Rinde mit durchschnittlich 48,8 g Pflanzenmasse je Topf. Die durchschnittliche Frischmasse der Referenz von 72,1 g/Topf wird jedoch auch hier nicht erreicht. Demnach beeinträchtigt die extrahierte Rinde zwar nicht die Keimung der Samen, das Wachstum des Chinakohls wird jedoch deutlich gehemmt.

Durch die Lagerung der Rinde wird die wachstumshemmende Eigenschaft der extrahierten Rinden beseitigt. Die Substratmischungen aus gelagerter NaOH-extrahierter Rinde und gelagertem extrahiertem Rinden-MDF-Gemisch mit Torfkultursubstrat erbringt die gleiche Wuchsleistung wie das reine Standardsubstrat.

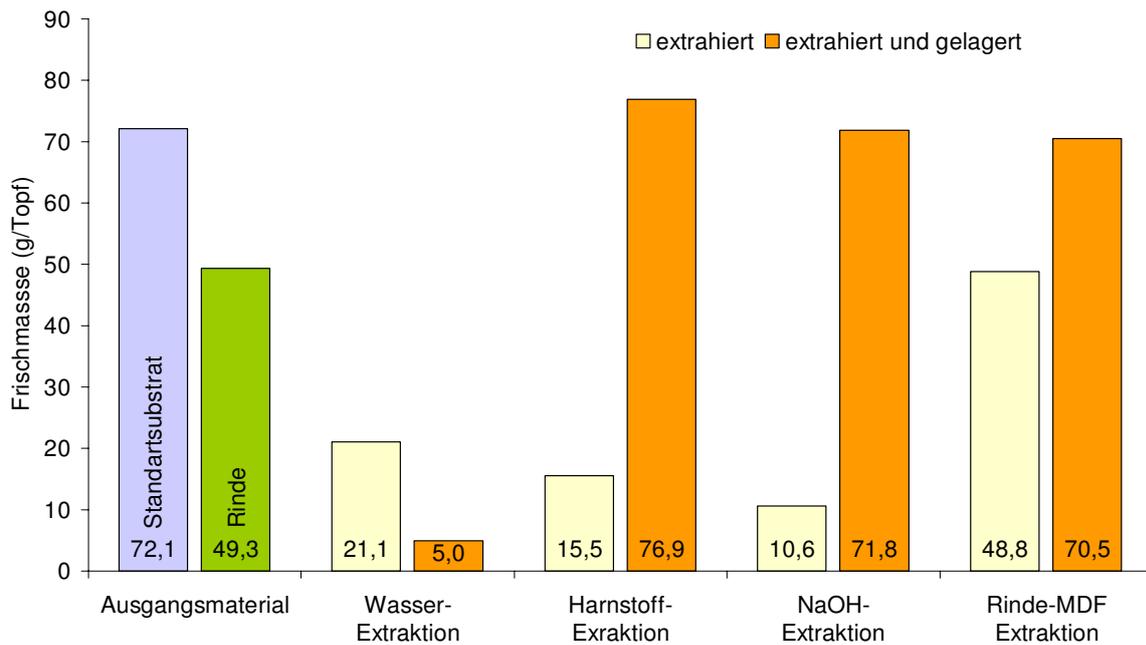


Abbildung 3.5.26: Gebildete frische Pflanzenmasse (FM) im Keimpflanzentest mit Chinakohl von frischer und im halbtechnischen Maßstab extrahierter Fichtenrinde in Abhängigkeit vom Extraktionsmittel (Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid, MDF-Zusatz)

Beim Einsatz Harnstoff-extrahierter Rinde nach deren Lagerung liegt die gebildete Pflanzenmasse sogar 7 % höher als bei der Referenz. Das geringe Wachstum des Chinakohls auf der Wasser-extrahierten Rinde nach der Lagerung kann auf deren hohen Stickstoffgehalt zurückgeführt werden. Die Bestimmung des mineralischen Stickstoffes (Abbildung 3.5.13) zeigte deutlich erhöhte Mengen an Ammonium- und Nitrationen in der Rinde nach der Lagerung. Wie bei der Darstellung der Ergebnisse bereits diskutiert wurde, ist dies auf die Dosierung der Harnstoff- und Düngemittelmenge zurückzuführen. Es ist zu vermuten, dass bei angemessener Nährstoffdosierung die mit Wasser extrahierte Rinde eine mit den übrigen Varianten vergleichbare Wachstumsleistung erbringt.

Soweit der Keimpflanzentest mit Chinakohl eine allgemeingültige Aussage zulässt, zeigt sich, dass extrahierte Rinde nach einer Kompostierung als Substratbestandteil ohne eine Beeinträchtigung des Pflanzenwachstums eingesetzt werden kann. Unmittelbar nach der Extraktion ist die Rinde jedoch nicht als Pflanzensubstrat geeignet. Eine Rotte der extrahierten Rinde scheint zwingend notwendig. Die Dauer der Lagerung war nicht Gegenstand der Untersuchungen. Möglicherweise ist eine kurze Lagerungsdauer für die Beseitigung der Wuchshemmung ausreichend. Die

Reduktion des Pflanzenwachstums kann durch nach der Extraktion in der Rinde verbleibende Polyphenole verursacht werden. Diese liegen in gelöster Form in dem Restwassergehalt der extrahierten Rinde vor und treten in direkte Wechselwirkung mit den Pflanzen. Die gelösten Gerbstoffe lassen sich im Vergleich zu den in den Zellen vorhandenen Inhaltsstoffen relativ leicht durch Oxidation zu pflanzenunschädlichen Verbindungen umwandeln. Dies könnte die benötigte Lagerungsdauer der extrahierten Rinde gegenüber nicht extrahierter Rinde verkürzen.



Referenz



frische Fichtenrinde

Abbildung 3.5.27: Keimpflanzentest mit Chinakohl von Standard Torfkultursubstrat (Referenzmaterial) und frischer Fichtenrinde



Mit Wasser extrahierte Fichtenrinde



Mit Wasser extrahierte und gelagerte Fichtenrinde

Abbildung 3.5.28: Keimpflanzentest mit Chinakohl von im halbtechnischen Maßstab mit Wasser extrahierter Fichtenrinde vor und nach einer Lagerung



Mit Harnstoff extrahierte Fichtenrinde



Mit Harnstoff extrahierte und gelagerte Fichtenrinde

Abbildung 3.5.29: Keimpflanzentest mit Chinakohl von im halbtechnischen Maßstab mit Harnstoff extrahierter Fichtenrinde vor und nach einer Lagerung



Mit Natriumhydroxid extrahierte Rinde



Mit Natriumhydroxid extrahierte und gelagerte Rinde

Abbildung 3.5.30: Keimpflanzentest mit Chinakohl von im halbtechnischen Maßstab mit Natriumhydroxid extrahierter Fichtenrinde vor und nach einer Lagerung



Mit Wasser extrahiertes Gemisch aus gebrauchten Faserplatten und Fichtenrinde

Mit Wasser extrahiertes und gelagertes Gemisch aus gebrauchten Faserplatten und Fichtenrinde

Abbildung 3.5.31: Keimpflanzentest mit Chinakohl von im halbtechnischen Maßstab mit Wasser extrahiertem Gemisch aus 30 Gew-% gebrauchten Faserplatten und 70 Gew-% Fichtenrinde vor und nach einer Lagerung

3.5.7 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Kompostierung von extrahierter Rinde

Frische Fichtenrinde wurde im halbtechnischen Maßstab extrahiert. Neben Wasser als Lösungsmittel wurde fallweise Harnstoff (2 % bezogen auf atro Rinde), Natriumhydroxid (1,5 % bezogen auf atro Rinde) sowie gebrauchte Harnstoffharzgebundene Faserplatten (30 % atro Platte bezogen auf atro Rinde) zugegeben. Die extrahierten Rinden wurden einem Lagerungsversuch unterzogen. Frische Rinde, die extrahierten Rinden unmittelbar nach der Extraktion und die gelagerten Rinden wurden auf einige chemische und physikalische Eigenschaften untersucht und verglichen.

Bei allen Varianten konnte ein signifikanter Temperaturanstieg beobachtet werden, der auf eine erhöhte biologische Aktivität schließen lässt. Die verschiedenen Extraktionen wirkten sich unterschiedlich auf die Temperaturentwicklung aus.

Bei der mit Harnstoff und der mit gebrauchten Faserplatten extrahierten Rinde konnte eine deutlich höhere biologische Aktivität festgestellt werden als bei den übrigen Extraktionsvarianten. Obwohl der Stickstoffgehalt bei den Extraktionsvarianten ohne Stickstoff durch die Zugabe von Harnstoff vor dem Beginn der Rotte angeglichen

wurde, scheint die Zugabe des Harnstoffes zur Extraktion für die Aktivität der Mikroorganismen vorteilhaft zu sein.

Gegenüber frischer Rinde weist die extrahierte Rinde unmittelbar nach der Extraktion deutlich weniger Trockenmasse pro Liter auf. Dies kann zum Teil auf das Auswaschen der Inhaltstoffe, insbesondere aber auf das Quellen der Rindenpartikel zurückgeführt werden. Durch die Lagerung nimmt die Trockenmasse pro Volumeneinheit wieder zu.

Die Wasserkapazität der Rinden nimmt durch die Extraktionen zu. Die während des Aufschlusses alkalisch wirkenden Zusatzstoffe, der Harnstoff und das Natriumhydroxid, verstärken die Zunahme. Das Faser-Rinden-Gemisch weist die höchste Wasserkapazität auf. Durch die Kompostierung nimmt die Fähigkeit der Rinden, Wasser aufzunehmen, um etwa 20 % ab. Die Wasserkapazitäten der extrahierten Rinde, insbesondere der NaOH-Rinde und der Rinden-Faser-Variante, sind jedoch auch nach der Lagerung deutlich höher als die von frischer Rinde.

Frische Rinde verfügt über einen vergleichsweise niedrigen pH-Wert. Durch die Extraktion mit Wasser wird er zusätzlich abgesenkt. Dies kann auf die Bildung von Säuren, insbesondere Essigsäure, bei dem thermohydrolytischen Abbau der Rinde während der Extraktion zurückgeführt werden. Die Extraktionen mit Harnstoff, Natriumhydroxid und unter der Zugabe von gebrauchten Faserplatten bewirken einen Anstieg des pH-Wertes gegenüber der frischen Rinde. Durch die Lagerung verändert sich der pH-Wert der Rinden nur unwesentlich.

Der Gehalt an mit Ethanol-Cyclohexan extrahierbaren Inhaltsstoffe nimmt durch den Aufschluss der Rinde zur Gewinnung von Tanninen nur leicht ab. Im Verlauf der Lagerung wird der Gehalt an extrahierbaren Inhaltsstoffen deutlich reduziert. Die verschiedenen Extraktionsvarianten unterscheiden sich nach der Lagerung nur geringfügig in ihrem Gehalt an Ethanol-Cyclohexan-Extrakten.

Der Ligningehalt in der Rinde nimmt durch die Extraktion zu, unabhängig von der angewendeten Extraktionsvariante. Durch den Rotteprozess steigt der „Ligningehalt“ zusätzlich auf durchschnittlich über 50 % an. Dies ist durch die hohe biologische Beständigkeit des Lignins bedingt. Dementgegen wird der Pentosengehalt durch die Extraktion reduziert, was auf die thermohydrolytische Zersetzung der Pentosane zurückzuführen ist. Der Abbau setzt sich bei der Rottelagerung fort. Insbesondere die mit Harnstoff extrahierte Rinde erfährt einen starken Rückgang der vorhandenen

Pentosane. Dies steht in Übereinstimmung mit der anhand der Temperatur ermittelten hohen biologischen Aktivität.

Der Stickstoffgehalt der Rinde wird weder durch die Extraktion mit Wasser noch mit Natriumhydroxid verändert. Durch die Behandlung mit Harnstoff und durch die Zugabe von gebrauchten Faserplatten erfolgt dementsgegen eine Anhebung des Stickstoffgehaltes. Der erhöhte Stickstoffgehalt bleibt während der Lagerung erhalten. Der Gehalt an mineralischem Stickstoff nimmt jedoch im Verlauf der Rotte ab, was auf die Fixierung durch die Mikroorganismen zurückgeführt werden kann. Es findet folglich eine Umsetzung von pflanzenverfügbarem, mineralischem Stickstoff zu organisch gebundenem Stickstoff statt.

Der mit Wasser und der mit Natriumhydroxid extrahierten Rinde wurde entsprechend der Kompostierung von frischer Rinde zu Beginn des Lagerungsversuchs 1 kg N/m³ in Form von Harnstoff (2 kg Harnstoff) zugegeben. Durch die Lagerung nimmt bei diesen Varianten der Gehalt an mineralischem Stickstoff zu. Folglich wurde der überwiegend als Harnstoff zugegebene Stickstoff zu größeren Teilen zu Ammonium und Nitrat umgewandelt.

Bezüglich der Dynamik des Stickstoffhaushaltes bestehen zwischen den verschiedenen Rindenvarianten nach der Extraktion deutliche Unterschiede. Alle Varianten weisen jedoch eine erhebliche Bindung von pflanzenverfügbarem Stickstoff auf. Die Intensität und das Verhältnis von verbrauchtem Nitrat- und Ammoniumionen sind unterschiedlich. Nach der Lagerung weisen alle Varianten einen weitgehend stabilen Gehalt an Ammonium-N auf. Der als Nitrat verfügbare Stickstoff nimmt im Brutversuch bei allen Varianten zu. Folglich findet eine intensive Nitrifizierung statt, Ammonium wird durch Mikroorganismen zu Nitrat oxidiert, ohne dass es zu einer organischen Bindung von Stickstoff kommt. Insbesondere bei der mit Wasser extrahierten Rinde, die über große Mengen an Stickstoff verfügt, wird viel Nitrat freigesetzt.

Die verschiedenen Extraktionen der Rinde führen sowohl bei dem Keimstest mit Kressesamen nach Zucconi (ZECH ET AL.1993) als auch bei dem Keimtest mit Chinakohl zu einer Reduktion der keimhemmenden Wirkung der Rinde. Eine negative Beeinträchtigung durch die Zugabe von NaOH, wie sie sich bei dem Kresstest andeutete, konnte bei dem Keimpflanzentest mit Chinakohl nicht festgestellt werden. Eine Auswertung der gebildeten Pflanzenmasse beim Chinakohl-Test zeigte, dass die Wuchleistung auf der frisch extrahierten Rinde deutlich

gehemmt ist. Nach der Rotte war diese Hemmung jedoch beseitigt und die mit Harnstoff extrahierte Rinde ergab sogar eine höhere Wachstumsleistung als die Referenz mit Torfkultursubstrat.

4 Zusammenfassung

Sowohl bei der Holzbearbeitung als auch bei der Holzverarbeitung fällt Rinde in großen Mengen als Koppelprodukt an. Trotz zahlreicher Vorschläge im Schrifttum und in der Patentliteratur gilt die stoffliche Verwertung der Rinde als weitgehend ungelöst.

Die polyphenolischen Inhaltsstoffe der Fichtenrinde können durch Extraktion aus der Rinde gewonnen und als Bindemittel und/oder als Bindemittelbestandteil für die Herstellung von Holzwerkstoffen eingesetzt werden. Die Herstellung und Verwendung von Extrakten aus Fichtenrinde als Bindemittel wurde auch bereits industriell erprobt. Die Eigenschaften der nach der Extraktion zurückbleibenden, extrahierten Rinde und deren Verwendung waren bisher jedoch nicht Gegenstand systematischer Untersuchungen. Die vorliegende Arbeit befasst sich zum einen mit der Eignung der unter verschiedenen Randbedingungen gewonnenen Rindenextrakte als Bindemittel und zum anderen mit der stofflichen Verwertung von extrahierter Fichtenrinde.

Rindenextrakte und Ihre Verwendung

Durch die Extraktion mit Wasser bei 130 °C verändern sich einige Eigenschaften der Rinde. Das Volumengewicht (atro) der Rinden wird durch die Extraktion reduziert und die Wasserkapazität nimmt zu. Der pH-Wert der Rinde nimmt durch die Extraktion leicht ab, die alkalische Pufferkapazität der Rinde erhöht sich dementsprechend. Der Gehalt an Ethanol-Cyclohexan-Extrakten in der Rinde wird durch die Extraktion nur geringfügig reduziert. Auch ist eine gewisse Anreicherung des Lignins nach der Extraktion festzustellen, während der Gehalt an Pentosanen (Hemicellulosen) abnimmt. Der Gesamtaschegehalt bleibt weitgehend unverändert, wenn auch der Silikatgehalt deutlich verringert wird. Die Nährstoffe in der Rinde werden durch die Wasserextraktion teilweise ausgewaschen, was sich auf die Menge der pflanzenverfügbaren Nährstoffe auswirkt. Die Dynamik des Stickstoffhaushaltes wird durch die Extraktion ebenfalls beeinflusst. Nach der Extraktion mit Wasser wird im Brutversuch weniger Stickstoff gebunden als in frischer Rinde. Darüber hinaus wird durch die Extraktion die keimhemmende Wirkung der Rinde weitgehend beseitigt.

Im Rahmen der Arbeit wurde die Rinde auch in Anwesenheit von geeigneten Chemikalien im halbertechnischen Maßstab extrahiert. Neben Wasser als

Lösungsmittel wurden fallweise Harnstoff (2 % bezogen auf atro Rinde) und Natriumhydroxid (1,5 % bezogen auf atro Rinde) verwendet. Als Harnstoffquelle wurden auch gebrauchte Harnstoffharz-gebundene Faserplatten (30 % atro Platte bezogen auf atro Rinde) gemeinsam mit der Rinde extrahiert. Die Extrakte wurden auf ihre charakteristischen Eigenschaften und Eignung als Bindemittelzusatz untersucht.

Bezüglich der Ausbeute und der Reaktivität gegenüber Formaldehyd zeigte die Extraktion mit Natriumhydroxid die besten Resultate. Die Extraktion mit Harnstoff wirkt sich positiv auf die Viskosität aus, insbesondere die Extrakte aus dem Rinden-Faser-Gemisch weisen eine vergleichsweise geringe Viskosität auf. Die Gelierzeit einer Bindemittelflotte auf der Basis von Quebrachotannin wurde durch die Zugabe von Fichtenrindenextrakten verlängert. Abhängig von dem Feststoffgehalt verhalten sich die einzelnen Extraktionsvarianten jedoch unterschiedlich.

Durch die Substitution von 30 % Quebrachotannin, das bereits industriell eingesetzt wird, durch wässrige Fichtenrindenextrakte bei der Herstellung von mit Tannin-Formaldehyd-Harz gebundenen Spanplatten wurden sowohl die Biegefestigkeit als auch die Querkzugfestigkeit nur unwesentlich reduziert, wobei die mechanischen Festigkeitseigenschaften allgemein sehr hoch waren. Der Einsatz von Extrakten, hergestellt mit gebrauchten Faserplatten sowie mit NaOH als Additiv, führte zu einer Abnahme der Dickenquellung (Vergütung) der Spanplatten. Die Wasser- und Harnstoffextrakte bewirkten demgegenüber einen leichten Anstieg der Dickenquellung. Mit den Wasserextrakten konnte jedoch eine hohe Kochquerzugfestigkeit erreicht werden. Die Formaldehydabgabe der Platten wird durch den Einsatz von mit Wasser hergestellten Rindenextrakten erhöht. Dies dürfte mit dem geringeren Anteil an gegenüber Formaldehyd reaktiven Bestandteilen in den Extrakten in Zusammenhang stehen. Die Formaldehydabgabe wurde jedoch durch die Zugabe von Harnstoff bei der Extraktion der Fichtenrinde deutlich reduziert.

Stoffliche Verwertung der extrahierten Rinde

Als stoffliche Verwertung der Rinde wurde der Einsatz in Spanplatten untersucht. Bei der Verwendung von frischer (nicht extrahierter) Fichtenrinde in Spanplatten zeigt sich, wie anhand des Schrifttums zu erwarten ist, dass die mechanischen Festigkeitseigenschaften (Biegefestigkeit, Querkzugfestigkeit) mit steigendem Rindenanteil abnehmen. Durch die Extraktion der Rinde werden sie

überraschenderweise zusätzlich verschlechtert. Bei Spanplatten, die unter Verwendung von frischer Rinde in Abmischung mit Holzspänen hergestellt wurden, ist eine Verbesserung (Verringerung) der Dickenquellung und eine Reduktion der Wasseraufnahme zu verzeichnen. Die Extraktion der Rinde hat auf die Dickenquellung keinen nennenswerten Einfluss.

Die Abgabe an Formaldehyd sinkt mit steigendem Rindenanteil in den Platten. Dieser Einfluss bleibt unerwartet nach der Extraktion weitgehend erhalten. Die Emission an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) der Spanplatten wird durch die Rinde geringfügig erhöht. Eine differenzierte Betrachtung der Abgabe an flüchtigen Säuren, ermittelt nach der Flaschenmethode (in Anlehnung an EN 717-3), zeigt einen Anstieg der emittierten Essigsäure durch die Verarbeitung von frischer Fichtenrinde. Die unter Einsatz extrahierter Rinde gefertigten Spanplatten geben weniger Essigsäure ab, die Abgabe an flüchtiger Ameisensäure ist, gegenüber den unter Verwendung von frischer Rinde hergestellten Platten, jedoch geringfügig höher. Anscheinend gehen die freie und die frei werdende Essigsäure während der Extraktion in Lösung.

Verwertung der Rinde im Gartenbau

Die Extraktionen im halbtechnischen Maßstab haben gezeigt, dass die Zugabe von stickstoffhaltigen Additiven zur Extraktion die Eigenschaften der Extrakte als Bindemittel und Bindemittelzusatz verbessern. Aufgrund der großen Bedeutung des Stickstoffhaushaltes der Rinde für den Einsatz im Gartenbau wurde der Einfluss von Extraktionen mit verschiedenen stickstoffhaltigen Stoffen auf die Verwertung der extrahierten Rinde im Gartenbau untersucht. Durch die Zugabe von Harnstoff oder harnstoffhaltigen Gebrauchtfasern bei der Extraktion wird Stickstoff in der Rinde gebunden. Durch die Extraktion mit Ammoniak kann ebenfalls Stickstoff in die Rinde eingebracht werden, der überwiegend nicht auswaschbar ist. Die Dynamik des N-Haushaltes erfährt durch die Extraktion der Rinden mit stickstoffhaltigen Additiven zwar positive Veränderungen, eine vollständige Stabilisierung des Stickstoffhaushaltes stellt sich jedoch nicht ein.

Eine Beurteilung der extrahierten Rinde bezüglich der Eignung für den Garten- und Pflanzenbau erfolgte durch Kompostierungsversuche. Hierfür wurden Rinden einem Lagerungsversuch unterzogen, die zuvor im halbtechnischen Maßstab fallweise mit Wasser, Harnstoff, Natriumhydroxid und unter Einsatz von gebrauchten

Harnstoffharz-gebundenen Faserplatten extrahiert wurden. Die verschiedenen Rinden wurden vor der Extraktion, unmittelbar nach der Extraktion und nach der Lagerung auf einige chemische, biologische und physikalische Eigenschaften untersucht und verglichen. Während der Lagerung entwickeln die mit Harnstoff und die unter Einsatz von gebrauchten Faserplatten extrahierten Rinden eine deutlich höhere biologische Aktivität als die Rinden der übrigen Extraktionsvarianten. Obwohl der Stickstoffgehalt bei den Extraktionsvarianten ohne Stickstoff durch die Zugabe von Harnstoff vor der Rotte angeglichen wurde, scheint die Zugabe von Harnstoff während der bei vergleichsweise hoher Temperatur durchgeführten Extraktion für die Aktivität der Mikroorganismen vorteilhaft zu sein.

Wie in den vorangegangenen Untersuchungen bereits beschrieben, weist extrahierte Rinde gegenüber frischer Rinde unmittelbar nach der Extraktion deutlich weniger Trockenmasse pro Liter auf (geringes Schüttgewicht). Dies kann zum Teil auf das Auswaschen der Inhaltsstoffe, insbesondere aber auf das Quellen der Rindenpartikel zurückgeführt werden. Durch die Lagerung nimmt die Trockenmasse pro Volumeneinheit wieder zu. Die Wasserkapazität der Rinden wird durch die Extraktionen erhöht. Das Faser-Rinden-Gemisch weist die höchste Wasserkapazität auf. Durch die Kompostierung nimmt die Fähigkeit der Rinden, Wasser aufzunehmen, um etwa 20 % ab. Die Wasserkapazitäten der extrahierten Rinde, insbesondere der mit Natriumhydroxid extrahierte Rinde und der Rinden-Faser-Variante, sind jedoch auch nach der Lagerung deutlich höher als die von frischer Rinde.

Der Gehalt an mit Ethanol-Cyclohexan extrahierbaren Inhaltsstoffe in den Rinden nimmt durch die angewendeten Extraktionsverfahren nur leicht ab, wird im Verlauf der Lagerung jedoch deutlich reduziert. Die verschiedenen Extraktionsvarianten unterscheiden sich hierbei nur geringfügig.

Der „Ligninrückstand“ in der Rinde nimmt durch die Extraktion zu, unabhängig von den angewendeten oben erwähnten Extraktionsmethoden. Durch den Rotteprozess steigt der „Ligninrückstand“ zusätzlich auf durchschnittlich über 50 % an. Dies ist durch die hohe biologische Beständigkeit des Lignins bedingt. Im Unterschied hierzu wird der Pentosengehalt durch die Extraktion reduziert und der Abbau setzt sich im Verlauf der Rottelagerung fort. Insbesondere die mit Harnstoff extrahierte Rinde erfährt einen starken Rückgang der vorhandenen Pentosane. Dies steht in Übereinstimmung mit der anhand der Temperatur ermittelten hohen biologischen Aktivität.

Der Stickstoffgehalt der Rinde wird weder durch die Extraktion mit Wasser noch mit Natriumhydroxid verändert. Durch die Behandlung mit Harnstoff und durch die Zugabe von gebrauchten Faserplatten erfolgt jedoch eine deutliche Anhebung des Stickstoffgehaltes. Der erhöhte Gesamtgehalt an Stickstoff bleibt während der Lagerung erhalten, wobei der Gehalt an mineralischem Stickstoff jedoch im Verlauf der Rotte abnimmt. Dies kann auf die Fixierung des Stickstoffes durch die Mikroorganismen zurückgeführt werden. Es findet folglich eine Umsetzung von pflanzenverfügbarem, mineralischem Stickstoff zu organisch gebundenem Stickstoff statt.

Bezüglich der Dynamik des Stickstoffhaushaltes bestehen zwischen den verschiedenen Rindenvarianten nach der Extraktion deutliche Unterschiede. Alle Varianten weisen jedoch eine erhebliche Fixierung von pflanzenverfügbarem Stickstoff auf. Die Intensität und das Verhältnis von verbrauchten Nitrat- und Ammoniumionen sind unterschiedlich. Durch die Lagerung erfolgt eine weitgehende Stabilisierung des Gehaltes an Ammonium-N. Der als Nitrat verfügbare Stickstoff nimmt im Brutversuch bei allen Varianten zu. Ammoniumionen werden durch Mikroorganismen zu Nitraten oxidiert, ohne dass es zu einer organischen Bindung von Stickstoff kommt.

Die verschiedenen Extraktionen der Rinde führen sowohl bei dem Keimstest mit Kressesamen nach Zucconi (ZECH ET AL.1993) als auch bei dem Keimtest mit Chinakohl zu einer Reduktion der keimhemmenden Wirkung der Rinde. Eine Beeinträchtigung durch die Zugabe von NaOH, wie sie sich bei dem Kresstest andeutete, konnte bei dem Keimpflanzentest mit Chinakohl nicht festgestellt werden. Eine Auswertung der gebildeten Pflanzenmasse beim Chinakohl-Test zeigt, dass die Wuchsleistung auf der frisch extrahierten Rinde deutlich gehemmt ist. Nach der Rotte war diese Hemmung jedoch beseitigt und die mit Harnstoff extrahierte Rinde ergab sogar eine höhere Wuchsleistung als das Torfkultursubstrat, das als Referenzmaterial verwendet wurde.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Die Extrakte der Fichtenrinde lassen sich als Bindemittelzusatz einsetzen. Sie können Quebrachotannine teilweise ersetzen, ohne negative Auswirkungen auf die hergestellten Holzspanplatten.

Die Ergebnisse haben deutlich werden lassen, dass die extrahierte Rinde im Prinzip auch wie unextrahierte Rinde in Holzspanplatten verwendet werden kann. Hier wirkt sie sich stärker negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Platten aus als unextrahierte Rinde. Die Emissionen an flüchtigen organischen Verbindungen aus den Platten werden durch die Extraktion jedoch verringert.

Die Ergebnisse haben des Weiteren gezeigt, dass die Rinde durch die Extraktion Veränderungen in ihren physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften erfährt, die für deren Einsatz im Gartenbau überwiegend vorteilhaft sind. So wird unter anderem durch die Extraktion die Wasserkapazität der Rinde erhöht und der Gehalt an Gerbstoffen reduziert. Letzteres bewirkt eine Verringerung der keimhemmenden Wirkung der Rinde. Durch die Extraktion mit stickstoffhaltigen Additiven, insbesondere Harnstoff, lassen sich die Eigenschaften der Rinde zusätzlich verbessern. Durch die Zugabe von gebrauchten Faserplatten, die noch freien Stickstoff enthalten, zur Extraktion wird das extrahierte Material neben dem Stickstoff, der aus dem Bindemittel freigesetzt wird, durch die gebrauchten Holzfasern aufgewertet. Es ist dennoch für die Aufbereitung der extrahierten Rinde zu Humus bzw. Substratausgangsmaterial eine Kompostierung notwendig, wie dies bei der Verarbeitung von unextrahierter Rinde üblich ist. Inwieweit die Dauer der Rotte von extrahierter Rinde gegenüber nicht extrahierter Rinde durch oben erwähnte Vorgehensweise reduziert werden kann, war nicht Gegenstand der Untersuchungen. Möglicherweise ist bei Extraktionen mit stickstoffhaltigen Zusatzstoffen durch die Reduktion der pflanzenschädlichen Inhaltsstoffe und durch die Anreicherung des Stickstoffes in der Rinde eine verkürzte Kompostierung ausreichend.

6 Experimenteller Teil

6.1 Material

6.1.1 Rinde

Für die Untersuchungen wurde ausschließlich Fichtenrinde verwendet. Für die Extraktionen im Labormaßstab (Kapitel 3.1 und 3.2) wurde Rinde von der Firma Kühne GmbH, seit Februar 2006 Klausner Holz Niedersachsen (KHN) in Adelebsen bezogen. Die Rinde wurde am Institut für Holzbiologie und Holztechnologie in feuchtem Zustand in einem Gartenhächsler zerkleinert. Für die Extraktionen in der Pilotanlage im halbtechnischen Maßstab (Kapitel 3.3) stellte die Firma Lud. Kuntz GmbH Morbach Rinde zur Verfügung. Die Rinde wurde bereits im Sägewerk in einer vertikalen Hammermühle zerkleinert.

6.1.2 Faserplatten

Für die Untersuchungen mit gebrauchten Faserplatten im Labormaßstab (Kapitel 3.2) wurden industriell gefertigte, mit Harnstoff-Formaldehyd-Harz (UF-Harz) gebundene mitteldichte Faserplatten (MDF) von der Firma Homanit GmbH Herzberg eingesetzt. Die Platten wurden vor ihrer Verwendung in einer Hammermühle mit einem 20-mm-Siebeinsatz mechanisch zerkleinert. Für die Versuche im halbtechnischen Maßstab (Kapitel 3.3) wurden Harnstoff-Formaldehydharz-Harz-gebundene mitteldichte Faserplatten der Firma Kunz Faserplattenwerk Baruth GmbH verwendet. Die Platten wurden ebenfalls vor den Extraktionen mechanisch in einer Hammermühle mit einem Siebeinsatz von 20 mm zerkleinert.

6.2 Extraktion von Rinde

6.2.1 Extraktionen im Labormaßstab

Die Extraktionen im Labormaßstab (Kapitel 3.1 und 3.2) wurden in einem 50-Liter-Schwenkautoklaven durchgeführt. Die Regelung der Extraktionstemperatur erfolgte anhand der im Autoklaven gemessenen Temperatur des Extraktionsgutes. Der Beginn der Extraktion wurde mit Erreichen der Solltemperatur definiert. Die Dauer der Extraktion wurde automatisch überwacht.

6.2.2 Extraktionsanlage im halbtechnischen Maßstab

Die Extraktion im halbtechnischen Maßstab erfolgte in einer Pilot-Extraktionsanlage mit einem Fassungsvermögen von 900 Litern, die eine mehrstufige Extraktion von

Rinde ermöglicht. Die Anlage verfügt über 6 in zwei Reihen angeordnete Extraktionsbehälter, die jeweils über ein Innenvolumen von ca. 150 Litern verfügen. Die Behälter können von oben mit Festgut befüllt werden, die Entleerung erfolgt nach unten in entsprechende Auffangbehälter. Unabhängig von der Feststoffbeschickung können die Reaktoren einzeln mit Extraktionsmittel befüllt werden. Durch einen Siebeinsatz kann das Extrakt separat von dem Extraktionsgut abgelassen werden. Die Behälter sind doppelwandig, der Zwischenraum wird mit Thermoöl durchspült, das als Heizmedium dient und in zwei geregelten Heizaggregat auf die gewünschte Temperatur gebracht wird. Für die Beheizung der Behälter wurden zwei separate Kreisläufe mit jeweils einem eigenständigen Heizaggregat mit Temperaturregelung installiert.

Über ein zentrales Verteilerbecken mit Pumpe können die Extrakte zwischen den verschiedenen Extraktionsbehältern ausgetauscht werden. Auf diese Weise können beliebige mehrstufige Extraktionsprogramme ausgeführt werden.

6.2.3 Aufkonzentrieren von Extrakten

Für die Verwendung als Bindemittel muss der Feststoffgehalt der Extrakte nach der Extraktion angehoben werden. Für diesen Zweck wurde ein Vakuum-Rotationsverdampfer der Firma Büchi mit einem 30-Liter-Verdampfungskolben verwendet. Das Eindampfen erfolgte bei 55 °C.

6.3 Feststoffgehalt von Extrakten

Die Bestimmung des Feststoffgehaltes der Extraktlösungen erfolgte durch Trocknen der Extraktlösungen bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz. Der Feststoffgehalt ergibt sich als Gewichtsprozent des gedarrten Rückstandes bezogen auf die eingewogene Menge an Extraktlösung. Es wurden Doppelbestimmungen durchgeführt und die arithmetischen Mittelwerte berechnet.

6.4 Stiasny-Zahl

Die Stiasny-Zahl dient als Kenngröße für den Anteil an gegenüber Formaldehyd reaktiven Bestandteilen in Extraktlösungen. Hierbei werden entsprechende Inhaltsstoffe im sauren pH-Bereich durch Reaktion mit Formaldehyd ausgefällt und gravimetrisch bestimmt.

50 ml des Extraktes wurden mit 5 ml rauchender Salzsäure und 10 ml 37%iger Formaldehydlösung versetzt und 30 min unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde der Ansatz durch einen vorher gedarrten und ausgewogenen Filtertiegel abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit heißem destilliertem Wasser säurefrei gewaschen. Der Rückstand wurde bei 105 °C gedarrt und nach Abkühlen im Exsikkator ausgewogen. Der ermittelte Rückstand bezogen auf die eingewogene Menge an Extraktstoffen ergibt die Stiasny-Zahl.

6.5 Viskosität

Die Viskosität wurde mit einem Rotationsviskosimeter (Visco Tester 7T Fa. HAAKE) gemessen. Die Messsubstanz wurde mit einer Temperiereinheit konstant auf 20 °C gehalten. Die Messung wurde mit einer Schergeschwindigkeit von 100 U/min in mPas sowohl aufwärts als auch abwärts ermittelt.

6.6 Gelierzeit

Die Bestimmung der Gelierzeit erfolgte mit einem Gelnorms-Prüfgerät (H. SAUER Gel-Timer). Hierfür wurden 10 g des Bindemittels in ein Reagenzglas eingefüllt, welches bis zu einer Füllmarke in ein auf 100 °C temperiertes Ölbad eingetaucht wurde. Durch eine sich auf- und abwärts bewegende Messspindel wurde die Dauer vom Eintauchen des Reagenzglases in das Ölbad bis zum Gelieren des Bindemittels gemessen.

6.7 Bestimmung des pH-Wertes

Der pH-Wert der Extrakte wurde direkt in der Lösung bestimmt. Der pH-Wert der Rinde und Fasermaterialien wurde im Kaltwasserextrakt ermittelt. Die Messung erfolgte mittels eines pH-Meters (WTW pH 526) mit einer Einstabmesskette nach einer Messzeit von 4 Minuten bei 20 °C.

Für den Kaltwasserauszug wurde zerkleinertes Material mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1 : 30 (Holzmaterial : Wasser) versetzt. Das Holz-Wasser-Gemisch wurde bei 20 °C 24 Stunden geschüttelt. Das Extrakt wurde nachfolgend abfiltriert und für die Bestimmung des pH-Wertes und der Pufferkapazität bereitgestellt. Die Extraktion erfolgte für jede Probe in einer Doppelbestimmung.

6.8 Bestimmung der Pufferkapazität

Die Pufferkapazität der Extrakte wurde direkt in der Lösung bestimmt. Die Bestimmung der Pufferkapazität der Rinde und Fasermaterialien wurde in einem Kaltwasserextrakt (siehe Bestimmung des pH-Wertes) durchgeführt. Zur Messung der alkalischen Pufferkapazität wurden 20 ml der Lösung mit 0,01 molarer NaOH-Lösung bis zu einem pH-Wert von 7,00 (Neutralpunkt) an einem Titroprozessor Fa. Schott (Titration Controller 1200, Kolbenbürette T110 und Wechselaufsatz TA20) titriert. Aus der verbrauchten Menge an Lauge (ml) bis zum Erreichen des Neutralpunktes wurde die alkalische Pufferkapazität in mmol NaOH/100 g atro Rinde/Fasern bzw. mmol NaOH/100 g Feststoff bei Extrakten berechnen.

6.9 Feuchtegehalt von Rinde und Fasern

Der Feuchtegehalt wurde nach EN 322 bzw. mittels eines Feuchtebestimmers (Sartorius MA 30) ermittelt. Die Rinde wird bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und aus Einwaage und Endgewicht der Feuchtegehalt als Gewichtsprozent bezogen auf das Trockengewicht bestimmt. Es wurden Doppelbestimmungen durchgeführt und die arithmetischen Mittelwerte berechnet.

6.10 Extraktstoffgehalt in Ethanol-Cyclohexan

Die Extraktion mit Ethanol-Cyclohexan erfolgte in einer Soxhletapparatur. Extrahiert wurde 6 g absolut trockenes (atro) Material in 200 ml Extraktionsmittel für 6 Stunden. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von Ethanol und Cyclohexan ($v : v = 1 : 2$). Nachfolgend wurden die Extrakte in einem Vakuum-Rotationsverdampfer eingeengt und in einem Vakuum-Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus dem Gewicht des Extraktes bezogen auf die Einwaage (6 g atro) konnte der Extraktstoffgehalt in Gewichtsprozent errechnet werden. Die Untersuchung erfolgte in einer Doppelbestimmung.

6.11 Bestimmung des Ligningehaltes

Der Ligningehalt der Rinde wurde als Ligninrückstand nach HALSE (1926) ermittelt. Für die Untersuchung wurde mit Ethanol-Cyclohexan extrahiertes Probenmaterial verwendet. Die Rinde wurde in einer Retsch Ultrazentrifugalmühle zermahlen (Siebweite: 0,08 mm). In einem 500-ml-Erlenmeyerkolben wurde 1 g atro des Holzmehles eingewogen, mit 50 ml rauchender Salzsäure (37%ig) versetzt und

15 Minuten stehen gelassen. Anschließend wurden 5 ml konzentrierte Schwefelsäure (98%ig) tropfenweise hinzugegeben. Nachdem die Suspension über Nacht verschlossen bei Raumtemperatur gestanden hatte, wurde sie in ein 1000-ml-Becherglas umgefüllt und mit destilliertem Wasser auf 500 ml ergänzt und 10 Minuten gekocht. Darauf folgend wurde die Lösung über einen Filtertigel abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Wasser gespült, bis das Filtrat einen neutralen pH-Wert erreicht hatte. Der Rückstand wurde abschließend bei 105 °C über Nacht gedarrt und gewogen.

Das ermittelte Gewicht wurde in den prozentualen Anteil der Einwaage (1 g atro Rinde) umgerechnet. Auf diese Weise wurde der Ligningehalt als Ligninrückstand nach Halse in einer Doppelbestimmung ermittelt.

6.12 Bestimmung des Pentosangehaltes

Die Methodik zur Bestimmung des Pentosangehaltes beruht auf einem von VÖLKEL 1853 beschriebenen und von TOLLENS 1888 zu einer quantitativen Bestimmung ausgebauten Verfahren. Es handelt sich dabei um das Furfurol-Verfahren, das eine indirekte Quantifizierung des Pentosangehaltes ermöglicht. Dabei wird aus den Pentosanen bzw. Pentosen unter dem Einfluss von Mineralsäure und Wärme Furfurol gebildet, welches dann mengenmäßig erfasst werden kann (JAYME UND BÜTTEL 1968).

Verwendet wurde eine Apparatur nach JAYME und NEUHOF. Die Apparatur setzt sich zusammen aus einem 500 ml fassenden Rundkolben, der in einer Pilzhaube erhitzt wird. Er trägt einen Destillieraufsatz mit einem 100-ml-Tropftrichter. Der Destillieraufsatz ist mit einem Kugelkühler verbunden, aus dem das furfurolhaltige Destillat in einen 250-ml-Meßzylinder gelangt.

Das Verfahren ist gegliedert in Destillation, Titration und Berechnung des Pentosangehaltes (DIN 54361).

Bei der Destillation werden 2 g atro des Probenmaterials in den Rundkolben eingewogen und 200 ml 3,2 N Bromwasserstoffsäure hinzugegeben. Der Kolben wurde in der Pilzhaube so weit erhitzt, dass eine Destillationsgeschwindigkeit von ca. 180 ml/h erreicht wurde. Nachdem 90 ml innerhalb von ca. 30 Minuten überdestilliert waren, wurde die Suspension im Kolben durch den Tropftrichter mit 90 ml destilliertem Wasser aufgefüllt. Dieser Vorgang wiederholte sich nach 60 Minuten,

nachdem weitere 90 ml überdestilliert waren. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis 240 ml Destillat angefallen waren. Dann wurde sie gestoppt und das Destillat mit destilliertem Wasser auf 250 ml ergänzt.

Die Titration erfolgte in 250-ml-Erlenmeyerkolben. 50 ml des Destillats wurden mit 30 ml einer Lösung 1 (87 ml konz. Salzsäure + 195 g Kochsalz + 80 g Kaliumbromid in 1 Liter) und 20 ml Lösung 2 (Kaliumbromat) versetzt und 2 Minuten stehen gelassen, anschließend 20 ml einer Lösung 3 (Kaliumjodid) und 10 ml einer Lösung 4 (Natriumacetat) sowie ca. 20 Tropfen Stärkelösung als Indikator hinzugegeben. Das überschüssige Bromid-Bromat wurde dann mit Natriumthiosulfatlösung bis zum Farbumschlag von dunkelrot zu klar zurücktitriert.

Die Berechnung folgt der Gleichung:

$$X = \frac{33,03 (b - a) \times n}{d \times w}$$

X : Pentosangehalt (%)

a: Thiosulfat-Menge (ml)

b : Thiosulfat-Menge Blindwert (ml)

n : Normalität der Thiosulfatlösung

d : 0,878 (Destillationsausbeute, konstant)

w : Einwaage (g atro)

Die Untersuchungen erfolgten in einer Doppelbestimmung.

6.13 Asche- und Sandgehalt

Für die Bestimmung des Asche- und Sandgehalts wurden ca. 10 g (lutro) Rinde/Fasern in einem Quarztiegel eingewogen und bei 550 °C im Muffelofen verascht, bis eine weißliche ausgeglühte Asche vorlag. Nach Abkühlung im Exsikkator wurde die Asche im Tiegel ausgewogen und in Gewichtsprozent bezogen auf die atro Einwaage angegeben. Für die Bestimmung des Silikatanteils wurde die Asche mit 20 ml 18,5%iger Salzsäure versetzt und aufgekocht. Nach Erkalten wurde die Lösung vorsichtig abdekantiert und der verbleibende Tiegelinhalt mit destilliertem Wasser gespült. Der zurückbleibende säureunlösliche Anteil der Asche wurde bei 105 °C gedarrt und anschließend ausgewogen. Auf diese Weise ließ sich auch der Silikatgehalt in Gewichtsprozent bezogen auf die atro Einwaage berechnen. Die Analysen erfolgten als Doppelbestimmung.

6.14 Gesamtstickstoffgehalt

Der Gesamtgehalt an Stickstoff wurde nach der Kjeldahl-Methode in Anlehnung an Merkblatt IV/54/73 des VEREINS DER ZELLSTOFF- UND PAPIER-CHEMIKER UND -INGENIEURE (1973) als Doppelbestimmung vorgenommen. Die Proben wurden mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Katalysator (Kjeldahl-Tabletten) erhitzt, sodass die organische Substanz zersetzt wird. Anschließend wurde das Gemisch im alkalischen Milieu mit Dampf überdestilliert und diejenigen Verbindungen, die ihren Stickstoff unter diesen Reaktionsbedingungen abgegeben haben, wurden durch eine titrimetrische Bestimmung des überdestillierten Ammoniaks erfasst.

1 g lutro Probenmaterial wurde mit 20 ml 98%iger Schwefelsäure versetzt. Der Aufschluss und die Destillation wurden mit Geräten der Firma Gerhardt durchgeführt (Wasserdampf-Destillationsapparatur: Vapodest 30). Für die Destillation wurden folgende Größen festgelegt: Zugabe von 70 ml Aqua dest. und 50 ml ca. 30%iger Natronlauge bei einer Dauer von 5 min. Bei der Destillation wurde 0,1 N Salzsäure als Vorlage verwendet. Die Berechnung beruht auf der Beziehung, dass 1 ml verbrauchte 0,1 N Salzsäure 1,4 mg Stickstoff entspricht. Der Stickstoffgehalt wurde als Mittelwert einer Doppelbestimmung wie folgt berechnet:

$$y = \frac{(a-b) \times 0,14}{m}$$

y = Stickstoffgehalt in % bezogen auf atro Einwaage
 a = Verbrauch an 0,1 mol/l Salzsäure beim Versuch in ml
 b = Verbrauch an 0,1 mol/l Salzsäure beim Blindversuch in ml
 m = Trockenmasse der Probe in g

6.15 Gesamtgehalt an Nährstoffen und Schwermetallen

Die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Nährstoffen und Schwermetallen erfolgte an der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt in Hameln (LUFH Hameln) entsprechend den einschlägigen Vorschriften.

Tabelle 6.1: Angewendete Vorschriften zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Nährstoffen in den Rindenproben

Nährstoffe	Norm
Phosphor (P ₂ O ₅)	ISO 11885
Kalium (K ₂ O)	ISO 11885
Magnesium (MgO)	ISO 11885
Calcium (CaO)	ISO 11885

Tabelle 6.2: Angewendete Vorschriften zur Bestimmung der Schwermetalle in den Rindenproben

Schwermetalle	Norm
Blei (Pb)	ISO 11885
Cadmium (Cd)	ISO 5961
Chrom (Cr)	ISO 11885
Kupfer (Cu)	ISO 11885
Nickel (Ni)	ISO 11885
Quecksilber (Hg)	DIN 38406, E12
Zink (Zn)	ISO 11885

6.16 Gehalt an pflanzenverfügbaren Nährstoffen

Die Bestimmung des Gehaltes an pflanzenverfügbaren Nährstoffen wurde fallweise an der Lehr- und Versuchsanstalt für Gartenbau in Hannover (LVG-Ahlem) und am Institut für Holzbiologie und Holztechnologie in Göttingen durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten nach der von dem Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA) vorgeschlagenen CAT-Methode (CaCl₂/DTPA-Methode). 25 g Probenmaterial wurden mit 200 ml CAT-Lösung (Calciumchlorid + Diethylentriaminpentaessigsäure) für eine Stunde in 500-ml-Kunststoffflaschen geschüttelt und anschließend abfiltriert. In dem Filtrat wurden die entsprechenden Nährstoffe nachgewiesen (6.17, 6.18, 6.19).

6.17 Mineralischer Stickstoffgehalt

Der mineralische Stickstoffgehalt als Summe des Ammonium- und Nitratstickstoffes wurde durch Destillation ermittelt. Hierfür wurden 50 ml CAT-Filtrat in einen Destillierkolben pipettiert und nacheinander Calciumhydroxid und Legierung nach Devarda zugegeben. Zusätzlich wurden 50 ml Wasser beigegeben. In einer Destillationsapparatur wurde die Lösung in eine Vorlage aus 20 ml 2%iger Borsäure mit Ammoniakindikator destilliert. Das Destillat wurde mit Salzsäure bis zum Farbumschwung titriert. Die getrennte Bestimmung des Ammonium- und Nitratstickstoffes erfolgte nach dem gleichen Vorgehen, jedoch wird alternativ nur Calciumhydroxid oder Legierung nach Devarda zu der Destillation zugegeben.

Von dem Verbrauch der Maßlösung (HCl) der einzelnen Destillationen wird ein ermittelter Blindwert subtrahiert, woraus sich der zu verwendende Rechenwert ergibt.

Der mineralische Stickstoffgehalt wird wie folgt berechnet:

$$\beta_i = R_i \cdot f_n \cdot VE/E \cdot 100/VF \cdot p_f/100 \quad [\text{mg N/l Substanz}]$$

i	=	Index für Stickstoffform
R _i	=	Rechenwert
f _N	=	Stickstoffäquivalent für 1 ml Maßlösung in mg (0,28 = 0,02 molare HCl-Maßlösung) (0,1 = empirische Maßlösung β(N) = 0,1 mg/ml)
VE	=	Volumen der CAT-Extraktionslösung in ml (Standart = 200 ml)
E	=	Einwaage in g (Standart = 25 g)
VF	=	Volumen des zur Bestimmung entnommenen Filtrats (Standart 50 ml)
p _f	=	Rohdichte _(feucht) der Substanz in g/l

6.18 Phosphatgehalt

Die Bestimmung des Phosphatgehaltes (P₂O₅) erfolgte photometrisch entsprechend dem Methodenbuch des Verbandes der Deutschen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalten. Das CAT-Extrakt wird mit Vanadat-Molybdat-Reagenz-Lösung versetzt und bei 436 nm Wellenlänge photometrisch gemessen.

6.19 Kaliumgehalt

Die Bestimmung des Gehaltes an Kalium (K_2O) erfolgte flammenspektrometrisch entsprechend dem Methodenbuch des Verbandes der Deutschen Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalten.

6.20 Salzgehalt

Der Salzgehalt in der Rinde wurde mit einer Glaselektrode durch die Messung der Leitfähigkeit einer Extraktlösung aus dem Rindematerial ermittelt.

6.21 Brutversuch

Die Stickstoffimmobilisierung des Rindenmaterials wurde in Brutversuchen ermittelt. Die Durchführung der Versuche erfolgte in Anlehnung an Zöttel (MEINKEN 1985). 100 g gebrauchsfreudtes Rindenmaterial (80 % maximaler Wasserkapazität) wurden in ein Gefäß eingewogen. Den Proben wurden 4 mg Stickstoff pro 1 g Trockensubstanz in Form von Ammoniumnitrat zugegeben. Anschließend erfolgte eine Bebrütung bei 30 °C. Die Feuchte der Proben wurde regelmäßig kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert. Der mineralische Stickstoffgehalt, getrennt nach Ammonium und Nitrat, wurde schließlich durch Destillation zu Beginn des Versuches sowie nach 7 und 14 Tagen ermittelt. Auf diese Weise konnte die Abnahme des mineralischen Stickstoffgehaltes, das N-Fixierungsvermögen, der Rinde bestimmt werden.

6.22 Keimindex nach Zucconi

Der Keimversuch nach Zucconi wurde in Anlehnung an das von ZECH ET AL. (Bodenkundlicher Bericht 1993) beschriebene Vorgehen durchgeführt. Hierbei wird von dem Rindenmaterial ein Kaltwasserextrakt mit dem Flottenverhältnis 1 : 5 (Trockenmasse : Wasser) hergestellt. Die Extraktion erfolgt über eine Dauer von 20 Stunden unter Schütteln. Anschließend wird der Extrakt abfiltriert. In einer Petrischale mit Deckel werden auf doppellagigem Zellstoff 30 Kressesamen ausgelegt. Nach der Zugabe von 4 ml der Rindenextrakte in die Petrischalen wurden die Proben bei 25 °C für 48 Stunden im Dunklen gelagert. Nach dieser Zeit wurde die Zahl der gekeimten Samen sowie deren Wurzellängen bestimmt. Aus diesen Zahlen lässt sich der „germination index“ (GI) nach Zucconi berechnen:

$$GI = \text{Anzahl gekeimter Samen (\%)} \times \text{Wurzellänge (\%)} / 100$$

Die Prozentwerte beziehen sich auf Versuche mit Wasser als Blindwert. Es wird von Keimhemmung gesprochen, wenn der „germination index“ einen Wert von 60 unterschreitet.

6.23 Keimpflanzenversuche mit Chinakohl

Die Keimpflanzentests mit Chinakohl wurden an der Lehr- und Versuchsanstalt für Gartenbau in Hannover (LVG-Ahlem) durchgeführt. Chinakohlsamen wurden auf einer Mischung aus 40 % des jeweiligen Probenmaterials und 60 % eines Torfkultursubstrates angesetzt. Nach dreiwöchiger Kultivierung wurden die Keimrate (% der gekeimten Samen) und die gebildete Frischmasse der Pflanzen (FM) ermittelt. Als Referenz wurde ein Standardsubstrat verwendet. Der pH-Wert und der Nährstoffgehalt des Untersuchungsmaterials wurden an die Standardvariante angepasst. Für die Beurteilung der verschiedenen Proben wurde die gebildete Pflanzenmasse auf den verschiedenen Materialvarianten im Verhältnis zur Referenz (%) angegeben. Die Keimpflanzenversuche wurden in Dreifachbestimmung durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

6.24 Fraktionierung

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde das zerkleinerte Rindenmaterial fraktioniert. Verwendet wurden Siebe entsprechend DIN 4188 mit Maschenweiten von 4 mm, 2 mm, 1 mm und 0,5 mm. Der Anteil der einzelnen Spanfraktionen wurde als Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmasse (atro) ermittelt.

6.25 Volumengewicht

Zur Bestimmung des Volumengewichtes wurde ein mit lockerem Rindenmaterial gefüllter Messzylinder (250 ml) 10 mal aus 10 cm Höhe frei auf eine Styroporunterlage fallen gelassen. Eine definierte Hubhöhe und Führung des Zylinders wurden durch einen Stativring gewährleistet. Nach dem standardisierten Einrütteln wurde das Volumen der Rinde abgelesen sowie das Gewicht ermittelt. Nach einer Bestimmung der Feuchte durch Trocknen bei 105 °C konnte das Volumengewicht trocken berechnet werden.

6.26 Wasserkapazität

Zur Bestimmung der Wasserkapazität wurde ca. 1 Liter Probenmaterial gewässert. Jeweils 250 ml des wassergesättigten Materials wurden in ein Messrohr gegeben, das an der Unterseite durch einen Filteraufsatz verschlossen war. Das Messrohr mit der Probe wurde auf ein nasses Sandbett gestellt und nach Ablaufen des überschüssigen Wassers gewogen und wieder auf das Sandbett gestellt, bis keine Gewichtsveränderung mehr eintrat. Nach vollständigem Abtropfen wurde der Wassergehalt der Rinde gravimetrisch durch Trocknen bei 105 °C bestimmt.

6.27 Wasserrückhaltevermögen

Die Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (WRV-Wert) der verwendeten Rinde und Fasern erfolgte in Anlehnung an das im Merkblatt IV/33/57 des VEREINS DER ZELLSTOFF- UND PAPIER-CHEMIKER UND -INGENIEURE (1957) beschriebene Verfahren. Die Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens wurde an 12 Einzelproben wie folgt durchgeführt: 2 g Rinde wurden mit Wasser versetzt und bei 20 °C über Nacht stengelassen (ca. 16 Stunden). Die 12 wassergesättigten Proben wurden in einer entsprechenden Vorrichtung in eine Zentrifuge gegeben. Die Einsteckapparatur ermöglicht das Entweichen des überschüssigen Wassers durch ein Filterpapier in einen Auffangbecher während des Schleuderns. Das Abschleudern erfolgte bei 3000-facher Erdbeschleunigung. In der Zentrifuge (Modell Sigma 3-15) wurden die Proben für eine Dauer von 5 Minuten geschleudert. Unmittelbar nach dem Stillstand der Zentrifuge wurden die Proben in vorher bei 105 °C gedarrte und gewogene Wägegläser überführt, gewogen und bei 105 °C über Nacht gedarrt. Nach Abkühlen im Exsikkator wurden die Proben erneut gewogen. Das Wasserrückhaltevermögen (WRV-Wert) entspricht der errechneten Feuchte der geschleuderten Proben. Aus den Ergebnissen der 12 Einzelproben wurde der Mittelwert gebildet.

6.28 Herstellung und Prüfung der Holzwerkstoffe im Labormaßstab

6.28.1 Beleimung von Holz- und Rindenspänen

Vor der Beleimung wurden die Holzspäne und Rindenpartikel in Trockenschränken (Memmert Mod. 800) bei 70 °C bis zu einem Feuchtegehalt von ca. 3 % bis 5 % getrocknet. Die Beleimung der Holzspäne und Rindenpartikel mit dem jeweiligen Bindemittel und gegebenenfalls die Einbringung des Hydrophobierungsmittels

erfolgten in einer Beleimungstrommel (Volumen ca. 1,2 m³). Während das zu beleimende Material durch Rotation der Trommel durchmischt wurde, erfolgte das Aufbringen des Bindemittels mit zwei Spritzapparaten (Optima ATM II O).

Eine Darstellung der Herstellungsbedingungen findet sich an entsprechender Stelle im Ergebnissteil.

6.28.2 Pressen von Spanplatten

Das beleimte Spanmaterial wurde in einen Streukasten von 45 cm x 45 cm Kantenlänge manuell eingebracht. Nach dem Einstreuen wurde der Spankuchen in dem Streukasten mit einer pneumatischen Vorpresse (Eigenbau) bei einem Druck von ca. 3 bar kalt verdichtet. Nach Entfernen des Streukastens wurde der vorverdichtete Spankuchen der Heißpresse (Laborpresse Joos HP-S 200) zugeführt. Hierbei wurde die Plattendicke durch Begrenzung des Pressenspaltes mittels Distanzleisten bestimmt. Der Pressdruck betrug ca. 70 bar.

Die Pressbedingungen sind im Einzelnen an der entsprechenden Stelle im Ergebnisteil dargestellt.

Die hergestellten Platten wurden nach dem Abkühlen mit einer Bandschleifmaschine unter Verwendung eines Schleifmittels der Körnung 100 beidseitig geschliffen. Anschließend erfolgte die Besäumung auf das Format 41 cm x 41 cm. Die geschliffenen und besäumten Spanplatten wurden für drei Wochen im Normalklima bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchte in einem Klimalagerschrank (WTB Binder KDF 720) bis zur Gewichtskonstanz gelagert. Anschließend wurden von jeder Plattenvariante zwei Spanplatten zu den verschiedenen Probekörpern eingeschnitten.

6.28.3 Die Bestimmung der physikalisch-technologischen Eigenschaften von Spanplatten

Die Bestimmung der physikalisch-technologischen Eigenschaften erfolgte entsprechend den einschlägigen Vorschriften.

Tabelle 6.3: Angewendete Vorschriften zur Bestimmung der physikalisch-technologischen Eigenschaften der hergestellten Laborspanplatten

Eigenschaft	Norm
Feuchtegehalt	EN 322
Rohdichte	EN 323
Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene	EN 319
Biegefestigkeit	DIN 52 362
Dickenquellung nach Wasserlagerung	EN 317
Wasseraufnahme	DIN 52 351
Kochquerzugfestigkeit	EN 1087-1

Die physikalisch-technologischen Parameter wurden an jeweils 10 Prüfkörpern ermittelt und als Mittelwerte der jeweiligen Einzelmessungen angegeben.

6.28.4 Formaldehydabgabe

Die Bestimmung der Formaldehydabgabe aus den Spanplatten erfolgte entsprechend EN 717-3 nach der Flaschenmethode (ROFFAEL 1975, SUNDIN UND ROFFAEL 1991). Hierzu wurden aus den zu untersuchenden Platten Probekörper mit einer Kantenlänge von 25 mm entnommen und eine ~ 20 g entsprechende Anzahl (zumeist drei Probekörper) mittels zweier Gummibänder in eine Polyethylenflasche (WKI-Flasche) mit einem Fassungsvermögen von 500 ml eingehängt, die zuvor mit 50 ml entionisiertem Wasser befüllt wurde. Für die Ermittlung des Blindwertes wurde zu jeder Versuchsreihe eine WKI-Flasche, die keine Probekörper enthielt, beigelegt. Die fest verschlossenen WKI-Flaschen wurden dann für 3 Stunden und 24 Stunden in einem auf 40 °C eingestellten Wärmeschrank belassen.

Nach Ablauf der Prüfdauer wurden die WKI-Flaschen geöffnet und die Probekörper entnommen. Danach wurden die Flaschen wieder verschlossen. Um die vollständige Absorption des Formaldehyds im Wasser zu erreichen, kühlten die WKI-Flaschen für

eine Stunde ab. Die Bestimmung der abgegebenen Formaldehydmenge in der Absorptionslösung erfolgte photometrisch. Von der Absorptionslösung wurden 10 ml in eine Schliiffflasche pipettiert und mit 10 ml einer 0,04 M Acetylacetonlösung und 10 ml einer 20%igen Ammoniumacetatlösung versetzt. Anschließend wurden die Proben bei 40 °C für 15 Minuten in einem Schüttelwasserbad inkubiert. Nach einer Stunde Abkühlung auf Raumtemperatur bei abgedunkelter Lagerung der Proben wurden diese bei 412 nm gegen entionisiertes Wasser photometrisch (Perkin Elmer UV/VIS-Spektrometer Lambda 16) vermessen und die Formaldehydabgabe der Proben als Abgabe in mg Formaldehyd bezogen auf kg Trockenmasse der Probe gemäß der nachstehenden Formel errechnet. Die Messungen wurden als Doppelbestimmungen durchgeführt.

$$Y = \frac{(a-b) \times f \times v}{m}$$

- Y = Formaldehydabgabe [mg/ kg atro Platte]
- a = an der Probe gemessene Extinktion bei 412 nm
- b = am Blindversuch gemessene Extinktion bei 412 nm
- f = Steigungsfaktor der Kalibrierungsfunktion [µg/ ml]
- v = Volumen der Absorptionsflüssigkeit (50 ml)
- m = Trockenmasse der Probekörper [g]

6.28.5 Bestimmung der VOC-Abgabe von Spanplatten

Die Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) wurden nach 24 h Lagerung in einer 1-m³-Prüfkammer bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit gemessen. Der Beladungsgrad der Prüfkammer war 0,5 m²/m³, die Luftwechselrate betrug 0,5 h⁻¹. Die VOC-Emissionen wurden entsprechend ISO 16000, Teil 3 und 6 bestimmt.

6.28.6 Abgabe von flüchtigen Säuren

Die flüchtigen Säuren wurden nach der Flaschenmethode in Verbindung mit der Ionenchromatographie ermittelt.

7 Literatur

- ALLPLANT ENTWICKLUNGS- UND MARKETING GMBH (1994):
Kultursubstrat und Verfahren zu dessen Herstellung. Patentschrift
DE 4401279C1
- ANONYMUS (1985):
Rinde – ein hochwertiges Naturprodukt. Holz-Zentralblatt Nr. 111: 2260
- ANONYMUS (1989a):
Rindenvermarktung erfordert noch stärkere Aktivitäten. Holz-Zentralblatt
Nr. 46: 690 - 691
- ANONYMUS (1989b):
Verwertungsmöglichkeiten von Laubholzrinde müssen verbessert
werden. Holz-Zentralblatt Nr. 128: 2001
- ANONYMUS (1990):
Rindenmulch holt Nitrat aus dem Wasser. Holz-Zentralblatt Nr. 5: 39
- ANONYMUS (1993a):
Mineralölschäden an Böden mit Rinde saniert. Holz-Zentralblatt Nr. 133:
2127
- ANONYMUS (1993b):
Rindenumus und Grünkompost für Stadtbäume. Holz-Zentralblatt Nr.
148: 2419
- ANONYMUS (1994):
Wertvolle Energie aus unverkäuflicher Rinde. Holz-Zentralblatt Nr. 120:
664 - 666
- ANONYMUS (2000a):
Alternative zu OSB entwickelt. Holz-Zentralblatt Nr. 21: 289
- ANONYMUS (2003):
Tannin-Spanplatte wieder auf dem Markt. Holz-Zentralblatt Nr. 3: 74
- ANONYMUS (2004):
Holzeinschlag bleibt deutlich unter dem Zuwachs. Holz-Zentralblatt Nr.
75 :1014
- ANONYMUS (2005):
Düngemittelverordnung gefährdet Rindenabsatz. Holz-Zentralblatt Nr. 51:
678
- ANUSCHEWSKI, H. (1987):
Verfahren und Vorrichtung zur Denitrifizierung von Trinkwasser.
Offenlegungsschrift DE-OS 3707021A1

- BALABAN, M., UÇAR, G. (2003):
Estimation of volatile acids in wood and bark. Holz als Roh- und Werkstoff 61: 465 - 468
- BARISKA, M., PIZZI, A. (1986):
The Interaction of Polyflavonoid Tannins with Wood Cell-Walls. Holzforschung, Bd. 40, No. 5: 299 - 302
- BAUMANN G., PENNINGSFELD, F. (1991):
Verfahren zur Herstellung von Torfersatz, Anlage zur Durchführung dieses Verfahrens, Anwendung des Verfahrens und nach diesem Verfahren hergestellter Torfersatz. Patentschrift EP-PS 472684A1
- BEHRENS, W. (1990):
Verwendung von Rindenmulch zur Verminderung des Nitratgehalts im Grund- und Trinkwasser oder Oberflächenwasser sowie Rindenmulch zur Verwendung dazu. Patentschrift EP-PS 0383109A1
- BERGMANN, M., GNAMM, H., VOGEL, W. (1931)
Die Gerbung mit Pflanzengerbstoffen. Springer-Verlag, Wien
- BLIENINGER, F. (1992):
Holzfaserstoff zur Bodenverbesserung. Patentschrift DE-PS 4122187C1
- BOEHME, C. (1987):
Werkzeugschneidenverschleiß und Schnittkantenqualität bei der Bearbeitung von beschichteten Feinspan-, Strohspan- und MDF-Platten. Holz-Zentralblatt Nr. 113: 1173 - 1175
- BOEHME, C. UND MÜNZ, U.V. (1987):
Zerspanungsverhalten und Verschleißwirkung von Normal- und Sonderspanplatten mit einheitlicher Beschichtung bei Anwendung unterschiedlicher Zerspanungsverfahren. WKI-Bericht Nr. 17
- BOLLEN, W.B., GLENNIE, D.W. (1961):
Sawdust, Bark and Other Wood Wastes for Soil Conditioning and Mulching. Forest Products Journal, Bd. 11, No. 1: 38 - 47
- BONNEMANN, A. (1978):
Untersuchungen über die Leistung und Eigenschaften einiger Pappelarten und -sorten bei Kurzumtrieb. Die Holzzucht 32: 4 - 10
- BREITLING, M., PATT, R. (1975):
Über die Eignung von Fichten-Industrierestholz-Hackschnitzeln zur Zellstoffherstellung. Das Papier 29, H. 10: 437 - 442
- BUCHHOLZER, P. (1988):
Einfluss von Buchenrinde auf die physikalisch-elastomechanischen Eigenschaften phenolharzverleimter Buchenholzspanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 46: 34

- BUCHHOLZER, P. (1990):
Einfluss von Pappelrinde auf einige physikalisch-elastomechanische und chemische Eigenschaften von Pappelholzspanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 48: 30
- BÜTOW, E. (1999):
Vorrichtung und Verfahren zur Schadstoffrückhaltung von gelösten Uran- und Schwermetallverbindungen aus dem Grundwasser durch vorbehandelte Aktivkohle. Offenlegungsschrift DE-OS 19925601A1
- BUND (2001):
Torf-Erde: Kein Vorteil fürs Beet, aber großer Schaden für die Natur. <http://www.bund.net/aktuell/oekotips/torf.htm>
- BURMESTER, A. (1971):
Kombinierte Behandlung mit Tannin und Formaldehyd. Holz als Roh- und Werkstoff 29: 97 - 102
- BURMESTER, A. (1984):
Verfahren zur Dimensionsstabilisierung und zum Schutz von Holz und holzhaltigen Materialien. Patentanmelder: Vertreter der Bundesrepublik Deutschland, Offenlegungsschrift DE-OS 3405373A1
- BURMESTER, A. (1986):
Schwindungsverringeringung von Holz durch Tränkung mit Gerbstoffen. Holz als Roh- und Werkstoff 44: 470
- BURMESTER, A. (1987a):
Einfluss von Extraktstoffänderungen auf den Feuchtigkeitsgehalt von Baumrinde. Holz als Roh- und Werkstoff 45: 11 - 13
- BURMESTER, A. (1987b):
Formbeständiges Holz. Offenlegungsschrift DE-OS 3744059A1
- BURMESTER, A. (1987c):
Ein neues Material: formbeständiges Holz durch Tränken mit Rindenextrakten. Holz-Zentralblatt 44: 633 - 634
- BURMESTER, A. (1989):
Dimensionsstabilisierung von Buchenholz durch Extrakte aus Rinden, Nadeln, Blättern und Sägespänen. Holz als Roh- und Werkstoff 47: 33
- BURMESTER, A., KIESLICH, W. (1985):
Veränderungen des Extraktgehalts von Eichenrinde im Jahresverlauf. Holz als Roh- und Werkstoff 43: 350
- BURMESTER, A., KIESLICH, W. (1986):
Beitrag zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften europäischer Baumrinden. Holz als Roh- und Werkstoff 44: 419 - 422

-
- CASSENS, D., L. (1974):
Bark Properties of Eight Western Softwoods. Forest Products Journal,
Vol. 24, No. 4: 40 - 45
- CHEN, M. CHIA (1989):
Effects of Alkaline Contents of Bark Extracts on the Cannizzaro Reaktion
in Mixtures of the Extracts and Formaldehyde. Holzforschung Vol. 43,
No. 4: 283 - 286
- CHEN, M. CHIA (1991):
Effects of Extraction on Reaction of Bark Extrakts with Formaldehyd.
Holzforschung Vol. 45, No. 1: 7 - 11
- CHEN, T.-Y., PAULITSCHKE, M. (1974):
Inhaltsstoffe von Nadeln, Rinde und Holz der Fichte und Kiefer und ihr
Einfluss auf die Eigenschaften daraus hergestellter Spanplatten. Holz als
Roh- und Werkstoff 32: 397 - 401
- CHEN, M. CHIA, KEN PAN, J. (1991):
Effects of Extraction on Yields and Characteristics of Bark Extrakts.
Holzforschung Vol. 45, No. 2: 155 - 159
- DALTON, L.K. (1950):
Tannin-formaldehyde resins as Adhesives for wood. Austral.J.Appl.
Science, 1: 54 - 70
- DALTON, L.K. (1953):
Resins from Sulphited Tannins as Adhesives for wood. Austral.J.Appl.
Science, 3: 136 - 145
- DAVIS, R.O.E., SCHOLL, W. (1936)
Process for Ammoniating organic Materials. US 657475
- DEPPE, H.-J., HOFFMANN, A. (1971):
Nadelholzrinde für Holzspanplatten. Holz-Zentralblatt 159: 2195 - 2197
- DIETRICH, H.H. (1975):
Polysaccharide der Rinde. Holz als Roh- und Werkstoff 33: 13 - 20
- DIETRICH, H.H., GRAVES, K., BEHRENSDORF, D. UND SINNER, M. (1978):
Untersuchungen über die Kohlenhydrate der Rinden einheimischer
Holzarten. Holzforschung, Bd 32, H. 2: 60 - 66
- DIETZ, J., NOLL, W. (1984):
Verfahren zur Verbesserung der Trinkwasserqualität. Patentschrift
DE-OS 3400297C2
- DIETZ, J., NOLL, W. (1985):
Verfahren zum Auftauen von Schnee und Eis, sowie Mittel zum
Durchführen desselben. Patentschrift DE-PS 3523527C2

- DIX, B. (1987):
Einfluss von Formaldehyd auf die Bindefestigkeit von Sperrholz mit Diisocyanat (PMDI) und Fichten- bzw. Kiefernextrakten als Bindemittel. Holz als Roh- und Werkstoff 45: 428
- DIX, B., LOTH, F., ROFFAEL, E. (1997):
Verleimung von Holzwerkstoffen mit Stärke-Tannin-Klebstoffen. WKI-Bericht Nr. 32
- DIX, B., MARUTZKY, R. (1985a):
Furnierverleimung mit Fichten- und Kiefernextrakten unter Zusatz von Phenolharz. Holz als Roh- und Werkstoff 43: 148
- DIX, B., MARUTZKY, R. (1985b):
Ersatz von Phenolharz durch Fichten- und Kiefern-Tanninformaldehydharze bei der Verleimung von Furnieren. Holz als Roh- und Werkstoff 43: 198
- DIX, B., MARUTZKY, R. (1985c):
Mechanisch-technologische Eigenschaften von Spanplatten mit MDI- und PF-modifiziertem Tanninharz als Bindemittel. Holz als Roh- und Werkstoff 43: 198
- DIX, B., MARUTZKY, R. (1987):
Tanninformaldehydharze aus den Rindenextrakten von Fichte (*Picea abies*) und Kiefer (*Pinus sylvestris*). Holz als Roh- und Werkstoff 45: 457 - 463
- DIX, B., MARUTZKY, R. (1988):
Tanninformaldehydharze aus den Rindenextrakten von Fichte (*Picea abies*) und Kiefer (*Pinus sylvestris*). Holz als Roh- und Werkstoff 46: 19 - 25
- DIX, B., OKUM, J., ROFFAEL, E. (1999):
Tannine als Bindemittel in Holzwerkstoffen. Holz-Zentralblatt Nr. 28: 385, Nr. 31: 434 - 435
- DIX, B., ROFFAEL, E. UND SCHNEIDER, T (2004):
Abgabe von VOC von Strands, hergestellt aus Kern- und Splintholz der Kiefer. WKI-Kurzbericht Nr. 6/2004
- EISNER, K. (1971):
Die Verwertung von Entrindungsabfällen in der CSSR. Holzindustrie 24 (5): 150 - 151
- ENDERS, H. (1957):
Über die Chemie des Gerbstoffes der Fichtenrinde. Das Leder 8: 222 - 229
- ENDERS, H., HOWES, F.N., v. REGEL, C. (1962):
Die Rohstoffe des Pflanzenreichs - Gerbstoffe. Weinheim Verlag: 4 - 187

-
- ENDERS, H., STADLER, P., CRONE, F.V.D. (1960):
Über die Gerbstoffe der Fichtenrinde. Das Leder 11, Heft 1: 1 - 5
- ERNST, K. (1997):
Entwicklungsmöglichkeiten von MDF. Holz als Roh- und Werkstoff 55:
3 - 8
- ERNST, W. (1991):
Filtermedium für Biofilter oder Biowäscher und Verfahren zum Herstellen
desselben. Patentschrift AT-PS 395684B
- FAO (2006):
<http://faostat.fao.org/faostat/collections?version=ext&hasbulk=0&subset=forestry>. 11.05.2006
- FECHTAL, M., RIEDL, B. (1993):
Use of Eucalyptus and Acacia mollissima Bark Extract-Formaldehyde
Adhesives in Particleboard Manufacture. Holz als Roh- und Werkstoff 47:
349 – 357
- FISCHER, K., KATZUR, J., SCHIENE, R. (1994):
Organisches Düngemittel und Verfahren zu seiner Herstellung.
Offenlegungsschrift WO-OS 94/21576
- FISCHER, R., GOSSENS, D. (1991):
Mittel zur Aufbereitung tierischer Ausscheidungen. Offenlegungsschrift
DE-OS 4114370A1
- FLAIG, W. (1970):
Slow Releasing Nitrogen Fertilizer from Ligninsulfonates of Cellulose
Industry. Bericht der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für
Biochemie des Bodens, Braunschweig
- FLAIG, W., HINGST, K.P., WESSELHOEFT, P. (1959):
Verfahren zur Herstellung von stickstoffreichen Ligninprodukten.
Auslegeschrift 1745632
- FRANKE, R. UND ROFFAEL, E. (1998a):
Zum Recycling von Span- und MDF-Platten, Teil 1: Über die Hydrolyse
von ausgehärteten Harnstoff-Formaldehydharzen (UF-Harzen) in Span-
und mitteldichten Faserplatten (MDF). Holz als Roh- und Werkstoff
56: 79 - 82
- FRANKE, R. UND ROFFAEL, E. (1998b):
Zum Recycling von Span- und MDF-Platten, Teil 2: Einfluß der
thermischen Behandlung von zerkleinerten UF-gebundenen Span- und
MDF-Platten sowie Kiefernspänen auf die Formaldehyd- und
Ammoniakabgabe. Holz als Roh- und Werkstoff 56: 381 - 385

- FRANZ, A., PALM, A. (1932):
Verfahren zur Herstellung organischer Dünger. Patentschrift
DE-PS 561487
- FREUNDENBERG, K. (1920):
Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe. Springer-Verlag, Berlin: 38 - 46
- FUJII, M., SHIOYA, I. I. A. (1988):
Chemically Modified Coniferous Wood Barks as Scavengers of Uranium
from Sea Water. Holzforschung, Vol. 42, No. 5: 295 - 298
- GAEBELER, J. (1985):
Gründung eines „Arbeitskreises Rinde“. Holz-Zentralblatt Nr. 87/88: 1288
- GAEBELER, J. (1991):
Rindenverwertung auf Erfolgskurs – es muss aber noch viel getan
werden. Holz-Zentralblatt Nr. 52/53: 901 - 903
- GAEBELER, J. (1993):
Aktueller Stand des Rindenmarktes. Holz-Zentralblatt Nr. 119: 1497,
1506
- GAEBELER, J. (1996):
Der unbefriedigende Rindenmarkt in Süddeutschland ist ausbaufähig.
Holz-Zentralblatt Nr. 138: 2202 - 2204
- GLÄSER, H. (1960):
Die Einflüsse der Fällzeit, Lagerungsweise und Vorbehandlung des
Fichtenfaserholzes auf den Entrindungsvorgang bei der
Nassreibungsentrindung. Das Papier (15): 710 - 718
- GARICH, N., ALBRECHT, H. (1997):
Verfahren und Anlage zur Aufbereitung von kompostierfähigem Material.
Patentschrift DT-PS 19706148C2
- GEORG-LUDWIG-HARTIG-STIFTUNG (2005)
<http://www.gl-hartig.de>, 30.06.2005
- GNAM, H. (1933):
Die Gerbstoffe und Gerbmittel. Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart
- GORNIK, D., HEMINGWAY, R.W., TIŠLER, V (2000):
Tannin-based cold-setting adhesives from face lamination of wood. Holz
als Roh- und Werkstoff 58: 23 - 30
- GRANTZAU, E. (1988):
Rindenmulch zur Unterdrückung des Unkrautwachstums. Holz-
Zentralblatt Nr. 107: 2419
- GRANTZAU, E. (1989):
Gütemerkmale für Rinde im Pflanzenbau. Holz-Zentralblatt Nr. 115: 383

- GRANTZAU, E. (1990):
Verwendung von Rinde im Gartenbau. In: Verwertung, Vermeidung und Entsorgung von Rest- und Abfallstoffen in der Forst- und Holzwirtschaft, Herausgeber: Marutzky, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) Fraunhofer-Arbeitsgruppe für Holzforschung, WKI-Bericht Nr. 22
- GRANTZAU, E. (1991):
Güte- und Prüfbestimmungen für Rindenerzeugnisse überarbeitet. Holz-Zentralblatt Nr. 82: 1338
- GRABMANN, W. (1958):
Über den Gerbstoff der Fichtenrinde. Das Leder 9, Heft 8: 193 - 202
- GRIGORIOU, A.H. (1997):
Bark extractives from *Pinus halepensis* Mill. Fortified with polymeric diisocyanate for exterior grade particleboards. Holz als Roh- und Werkstoff 55: 269 - 274
- GRISBY, W., WARNES, J. (2004):
Potential of tannin extracts as resircinol replacements in cold cure thermoset adhesives. Holz als Roh- und Werkstoff 62: 433 – 238
- GROHS, B.-M., KUNZ, B. (1998):
Studie zur Nutzung von Kernholzextrakten als potentielle biologische Holzschutzmittel. Holz als Roh- und Werkstoff 56: 217 - 220
- GROSS, H. (1988):
Die Bewertung von Rinde und anderen Holzreststoffen. Holz-Zentralblatt Nr. 82: 1232
- GÜNTHER, M. (2003):
Untersuchungen zum Einsatz von Fichtenrindenextrakten als Bindemittel für die Holzwerkstoffindustrie. Masterarbeit, Göttingen
- HABSBURG-LOTHRINGEN, U. (1989):
Zum Thema Lagerung von Rinde. Holz-Zentralblatt Nr. 115: 1467
- HAFIZOGLU, H., HOLMBOM, B. (1995):
Chemical composition of extractives from *Abies nordmannia*. Holz als Roh- und Werkstoff 53: 273 - 275
- HALSE, O.M. (1926):
Bestimmung von Zellstoff und Holzstoff im Papier. Papier-Journal 14: 121 - 123
- HASENER, J. (2001):
Verbesserung und Beschleunigung flüssiger Phenolharze durch Quebracho-Tannine zur Herstellung von Oriented Strand Board. Diplomarbeit, Universität Hamburg

- HENNECKE, U. UND ROFFAEL, E. (2005):
Charakterisierung einiger auswaschbarer Stoffe in thermomechanisch gewonnenen Holzstoffen der Buche. Holz als Roh- und Werkstoff 63: 408 - 413
- HOFFMANN, C., KLEINHOLZ, R., PRÖMPEL, E., MANIATOPOULOS, V., ZAHAB, B., KREITLOW, R. (2002): Ausstattungsteil, insbesondere für den Innenraum eines Kraftfahrzeugs. Offenlegungsschrift DE-OS 10244709A1
- HUSZ, G.S. (1994):
Verfahren zur Erzeugung von Erde. Patentschrift DE-PS 4436659C2
- JANUSCH, A., LÜGSCHIEDER, W., LUDWIG, F. (1984):
Verfahren zur Entsorgung von Klärschlamm aus einer biologischen Abwasserreinigung. Patentschrift 381690B
- JAYME, G., BÜTTEL, H. (1966):
Über die Bestimmung und Bedeutung des Wasserrückhaltevermögens (des WRV-Wertes) verschiedener gebleichter und ungebleichter Zellstoffe. Das Papier 20: 357 - 366
- JAYME, G., BÜTTEL, H. (1968):
Vergleich verschiedener Verfahren zur Pentosanbestimmung einschließlich einer neuen ISO-Methode. Das Papier 22: 249 - 253
- JUNG, B. (1988):
Beiträge zur Verwendung von pflanzlichen Extraktstoffen als Bindemittel in Holzwerkstoffen. Dissertation, Göttingen
- JUNG, B., ROFFAEL, E. (2002):
Über die Acidität einheimischer Holzarten. Holz als Roh- und Werkstoff 60: 154
- KATZUR, J., BÖCKER, L., FISCHER, K., LIEBNER, F., MARSKI, R. (2002):
Aufforstung von Halden unter Verwendung neuartiger Bodenverbesserungsmittel. AFZ-Der Wald 6/2002: 287 - 290
- KEHR, E. (1979):
Untersuchungen zum Einfluss der Rinde bei Verarbeitung unentrindeten Holzes in der Deckschicht von Spanplatten. Holztechnologie 20: 32 - 39
- KEHR, E., DRECHSLER, W. (1990):
Waldhackschnitzel als Rohstoff für die Faserplatten- und Spanplattenherstellung. Holz-Zentralblatt Nr. 34: 529, 530, 532
- KHOO, K.C UND ROFFAEL, E. (1990):
The Acidity of Five Hardwood Species. Holzforschung 44: 53 - 58
- KIM, S.R., MAINWARING, D.E. (1996):
Influence of Viscosity Modifying Agents on Pinus radiata Extract. Holzforschung, Vol. 50, No. 1: 42 - 48

- KLEINERT, T. (1952):
Verfahren zur Herstellung von organisch gebundenen Stickstoff enthaltenden Dünge- und Bodenverbesserungsmitteln aus Sulfita- blaugen. Patentschrift AT-PS 177429
- KLEINERT, T. (1969):
Abbau von Cellulose und verwandten Kohlenhydraten unter den Bedingungen des alkalischen Holzaufschlusses. Das Papier 23: 135 - 139
- KOEPEL, C., MARX, P. (1999):
Biofilter zur Behandlung von Gasen. Offenlegungsschrift DE-PS 19929334A1
- KOLLMANN, F. (1966):
Holzspanwerkstoffe: Holzspanplatten und Holzspanformlinge. Springer-Verlag Berlin
- KOLTZENBURG, CH. (1985):
Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Fichtenrinde. Holz als Roh- und Werkstoff 43: 47 - 52
- KRAUSE, T. (1969):
Der Einfluss des Aufschlussgrades auf einige Eigenschaften ungebleichter Fichten-Sulfat- und Sulfitzellstoffe. Das Papier 23: 266 - 272
- KUHLMANN, E.G. (1970):
Decomposition of loblolly pine bark by soil and root inhibiting fungi. Can. J. Bot. 48, 1787 - 1793
- KUNTZE, H., ROESCHMANN, G., SCHWERTFEGER, G. (1994):
Bodenkunde. UTB-Verlag: 134 -140
- LAKS, P.E., HEMINGWAY, R.W. (1987):
Condensed Tannins. Structure of the „Phenolic Acids“. Holzforschung, Vol. 41, No. 5: 287 - 292
- LEHMANN, G., LENZ, W., SCHULTZE-DEWITZ, G., GÜNTHER, B. (1988):
Zur Eignung von Feinreisig als Bestandteile von Hackschnitzeln mit Grüngut für die Herstellung von Spanplatten. Holztechnologie 29: 31 - 33
- LELIS, R.C.C. (1992):
Zum Verhalten von Splint- und Kernholz der Kiefer bei der Verleimung mit Harnstoffformaldehydharz (UF-Harz) und Diisocyanat-Klebstoff (PMDI). Magisterarbeit, Göttingen
- LIND, V. (1999):
Kationenaustauschkapazität von verschiedenen Rinden und Hölzern. Holz als Roh- und Werkstoff 57: 346

- LORBEER, E., ZELMAN, N. (1988):
Investigation of the Distribution of the Non-Volatile Lipophilic Part of Rosin in Spruce (*Picea abies*). *Holzforschung*, Vol. 42, No. 4: 241 - 246
- MAESEL, M.A. (2003):
Tapa – Ugandas Rindenbaststoffe für Europas Möbel. *Holz-Zentralblatt* 3: 8€7 - 88
- MAESEL, M.A. (2004):
Smartes Rindentuch aus Uganda. *Holz-Zentralblatt* 24: 326
- MAKAS, M., WINDEISEN, E., WEGNER, G. (2000):
Substitution von Torf durch Holz in Pflanzensubstraten. *Holz als Roh- und Werkstoff* 58: 125 - 126
- MALONEY, T.M. (1973):
Bark Boards From Four West Coast Sofwood Species. *Forest Products Journal* Vol. 23, No. 8: 30 - 38
- MARTIN, R. (1967):
Interim Equilibrium Moisture Content Values of Bark. *Forest Products Journal*, Vol 17, No 4: 30 - 31
- MARTIN, R., CRIST, J., B. (1968):
Selected Physical-Mechanical Properties of Eastern Tree Barks. *Forest Products Journal*, Vol 18, No 11: 54 - 60
- MARUTZKY, R. (1995):
Recyclingverfahren für Holzwerkstoffe. Vortrag gehalten anlässlich des Holzwerkstoffsymposiums in Magdeburg am 08.09.1995
- MARUTZKY, R. (1996):
Alt- und Restholz. Energetische und stoffliche Verwertung. VDI-Verlag Düsseldorf
- MARUTZKY, R. (2000):
Generelle Eignung von Gebrauch- und Restholzsortimenten zur Substratherstellung. Vortrag anlässlich des Workshops „Holzspäne aus dem Spanplattenrecycling als hochwertige Torfersatzstoffe für den Pflanzenbau, Geisenheim
- MARUTZKY, R., DIX, B. (1982):
Kationenaustauscher auf der Basis von Tannin-Formaldehyd-Harzen. *Holz als Roh- und Werkstoff* 40: 1 - 4
- MARUTZKY, R., ROFFAEL, E. (1977):
Über den Stickstoffgehalt in Holz, Rinde und Biomasse. *Holz-Zentralblatt* Nr. 28: 424

- McCoy, J.P.A. (1918):
Process of hardening phenolic condensation products. U.S. Patent 1269627
- MEINKEN, E. (1985):
Verfügbarkeit von Pflanzennährstoffen in Kultursubstrat aus Baumrinde. Dissertation am Fachbereich Gartenbau der Universität Hannover
- MEINKEN, E. (1990):
Das Puffervermögen von Rinden-Kultur-Substraten. Aus der Festschrift „Wie sieht das Substrat der Zukunft aus?“ anlässlich des 10-jährigen Bestehens der Gütegemeinschaft Rinde für Pflanzenbau e.V.: 40 - 51
- MOLITOR, H.-D. (2000):
Pflanzenbauliche Erfahrungen mit dem Einsatz von Holzspänen aus dem Spanplattenrecycling. Vortrag anlässlich des Workshops „Holzspäne aus dem Spanplattenrecycling als hochwertige Torfersatzstoffe für den Pflanzenbau, Geisenheim
- MORI, M., AOYAMA, M., DOI., KANETOSHI, A., HAYASHI, T. (1995):
Antifungal activity of bark extracts of conifers. Holz als Roh- und Werkstoff 53: 81 - 82
- MORI, M., AOYAMA, M., DOI., KANETOSHI, A., HAYASHI, T. (1997):
Antifungal activity of bark extracts of deciduous trees. Holz als Roh- und Werkstoff 55: 130 - 132
- NARAYANAMURTI, D, WAJID, S.A. (1969):
Durability of Erythrina suberosa bark. Ind. Plywood Industr. Res. Assoc. Leaflet No.3.
- NATTEC (2005):
<http://www.nattec.de>, 12.09.2005
- NAUNDORF, W., SCHRÖDER, H.-W., WOLLENBERG, R. (2001):
Verfahren zur Herstellung eines körnigen Rindenproduktes für den Einsatz als Füll- und Dämmstoff. Offenlegungsschrift DE-OS 10106210A1
- NAUNDORF, W., WOLLENBERG, R., SCHUBERT, D. (2004):
Veredelung von Rinde zu körnigen Füll- und Dämmstoffen. Holz als Roh- und Werkstoff 62: 397 - 404
- NIEMZ, P., WENK: (1989):
Kenngrößen zur Beurteilung von Spangemischen und deren Messbarkeit. Holztechnologie 30: 117 - 122
- NISI, D., PAUL, H., (1992):
Biofilter zum Reinigen von organisch belasteter Abluft. Offenlegungsschrift DE-OS 4235591A1

- OKUM, J. (1999):
Entwicklung von umweltfreundlichen, reaktiven Bindemittelsystemen aus Reststoffen der Holznutzung (technische Lignine, Rinde) für die Herstellung von emissionsarmen Span- und Faserplatten. Dissertation, Göttingen
- PARAMESWARAN, N., FAIX, O. UND SCHWEERS, W. (1975):
Zur Charakterisierung des Sklereiden- und Holzlignins von *Entandrophragma condollei*. *Holzforschung* Bd. 29, Heft 1: 1 - 4
- PARAMESWARAN, N., ROFFAEL, E. (1985):
Zum biologischen Abbau von harnstoffformaldehydharzgebundenen Spanplatten unterschiedlichem Formaldehydgehalt. *Adhäsion* 29: 14 - 16
- PATT, R. (1973):
Herstellung von Faserplatten aus Durchforstungsholz und Schlagabraum. Tagungsband zur 3. Hamburger-Reinbecker Forst- und Holztagung: 247 - 250
- PEEK, R.D. (1972):
Untersuchungen über die Infektion und den Abbau von Rinde und Holz der Fichte durch *Fomes annosum*. Dissertation, Hamburg
- PIZZI, A., MEIKLEHAM, N., DOMBO, B., ROLL, W. (1995):
Autocondensation-based, zero-emission, Tannin adhesives for particleboard. *Holz als Roh- und Werkstoff* 53: 201 - 204
- PLACE, T.A., MALONEY, T.M. (1977):
Internal Bond and Moisture Response Properties Of Three-Layer, Wood-Bark Boards. *Forest Products Journal* Vol. 27, No. 3: 50 - 54
- PRASETYA, B. (1992):
Beiträge zum Verhalten extraktstoffreicher Rinden, am Beispiel der Fichtenrinde, in chemisch-technologischen Prozessen. Dissertation, Göttingen
- PRASETYA, B., BÖHNER, G., ROFFAEL, E. (1992):
Untersuchungen über die Veränderung der Fichtenrinde durch thermische Behandlung. *Holz als Roh- und Werkstoff* 50: 353 - 362
- PRASETYA, B., ROFFAEL, E. (1990):
Zur Acidität der Rinde einiger Nadelbaumarten. *Holz als Roh- und Werkstoff* 48: 429 - 435
- PRASETYA, B., ROFFAEL, E. (1991a):
Untersuchungen über das Verhalten extraktstoffreicher Rinde in Holzspanplatten. *Holz als Roh- und Werkstoff* 49: 341 - 344

- PRASETYA, B., ROFFAEL, E. (1991):
Neuartige Charakterisierung von natürlichen Polyphenolen hinsichtlich ihrer Vernetzbarkeit. Holz als Roh- und Werkstoff 49: 481 - 484
- PRASETYA, B., ROFFAEL, E. (1993):
Untersuchungen über den Einfluss der Fichtenrinde auf die Hydratation von Zement. Holz-Zentralblatt 49: 746 - 747
- QUITT, H. (2005):
Bauaufsichtliche und gesundheitliche Bewertung von Klebstoffen für die bauliche Anwendung. Vortrag anlässlich des WKI-Workshops „Klebstoffe für Holzprodukte“, 10. und 11.11.2005 in Braunschweig
- RAECKL, C.H. (1995):
Marktveränderungen erfordern bessere Qualitäten bei Rindenprodukten. Holz-Zentralblatt Nr. 121: 2242
- RAECKL, C.H. (1999):
Wird der Absatz von Rinde gesetzlich erschwert? Holz-Zentralblatt Nr. 16: 207
- RANDALL, J.M., BERGMANN, R.L., GARRETT, V., WAISS, JR. (1974):
Use of Bark to Remove Heavy Metal Ions From Waste Solution. Forest Product Journal, Vol. 24, No. 9: 80 - 84
- RIEGEL, F. (1980):
Kompostierung und agrartechnische Verwertung von Rinde und Schlamm. Das Papier 34, Heft 10A: V92 - V99
- RISHOLM-SUNDMAN, M. (2002):
VOC-emission from Wood Based Panels. Vortrag anlässlich der 2. Fachtagung „Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie“ am 21. und 22. März 2002 in Göttingen
- ROFFAEL, E. (1973):
Zur Verminderung der Formaldehydabgabe von Spanplatten. Holz-Zentralblatt 99 (57): 845
- ROFFAEL, E., RAUCH, W. (1974):
Extraktstoffe in Eiche und ihr Einfluss auf die Verleimbarkeit mit alkalischen Phenol-Formaldehydharzen. Holz als Roh- und Werkstoff 32: 182 - 187
- ROFFAEL, E. (1975):
Messung der Formaldehydabgabe. Praxisnahe Methode zur Ermittlung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten für das Bauwesen. Holz-Zentralblatt 101, 111: 1403 - 1404
- ROFFAEL, E. (1976a):
Die Bedeutung der Inhaltsstoffe der Rinde für ihre Verwendung in Spanplatten. Holzforschung Bd. 30, H.1: 9 - 14

- ROFFAEL, E. (1976b):
Über die Reaktivität von wässrigen Rindenextrakten gegenüber Formaldehyd. Adhäsion 11/76: 297 - 328
- ROFFAEL, E. (1976c):
Beiträge zur Verwendung von alkalischen Phenolformaldehydharzen und Ligninsulfonaten bei der Verleimung von Holzspänen. WKI-Bericht Nr. 8
- ROFFAEL, E. (1977):
Zur Mitverwendung der Rinde beim Holzaufschluß nach dem Sulfat-, nach dem Sulfit- und nach dem Neutral Sulfite Semicheical Verfahren (NSSC-Verfahren). Forstarchiv 48, 12: 257 - 264
- ROFFAEL, E., PARAMESWARAN, N. (1978):
Zur Mitverwendung der Rinde beim Sulfataufschluß von Fichtenholz. Holzforschung Bd. 32, H. 4: 113 - 119
- ROFFAEL, E., SCHNEIDER, A. (1979):
Zum Sorptionsverhalten von Rinden- und Holz-Rinden-Platten. Holz-Zentralblatt Nr. 135 : 2013 - 2014
- ROFFAEL, E., MIERTZSCH, H. (1983):
Verfahren zur Verringerung der Viskosität von Tanninlösungen. Offenlegungsschrift DE-PS 3123999A1
- ROFFAEL, E. (1987):
Pufferkapazität des in Alkali löslichen Anteils von Fichtenbast und -borke. Holz als Roh- und Werkstoff 45: 261
- ROFFAEL, E., DIX, B. (1988):
Zur Bedeutung von schnellwüchsigen Baumarten als Rohmaterial für die Holzwerkstoffherstellung unter besonderer Berücksichtigung von Pappelholz für Spanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 46: 245 - 252
- ROFFAEL, E. (1989)
Abgabe von flüchtigen organischen Säuren aus Holzspänen und Holzspanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 47: 447 - 452
- ROFFAEL, E., DIX, B. (1989):
Zur Verwendung von Rindenextraktstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Rindenpolyphenole. Holz-Zentralblatt Nr. 133: 2084 - 2085
- ROFFAEL, E. (1990):
Zur Abgabe von flüchtigen Säuren aus Rindenplatten. Holz-Zentralblatt Nr. 26, 28: 376 - 379
- ROFFAEL, E., MIERTZSCH, H., SCHWARZ, T. (1992a):
Acetat- und Formiatgehalte im Splintholzsaft der Fichte. Holz als Roh- und Werkstoff 50: 328

-
- ROFFAEL, E., MIERTZSCH, H., SCHWARZ, T. (1992b):
Acetat- und Formiatgehalte im Splintholz der Kiefer. Holz als Roh- und Werkstoff 50: 455
- ROFFAEL, E., DIX, B. (1994):
Einfluss der thermischen Behandlung auf einige chemische Eigenschaften der Pappelrinde. Holz als Roh- und Werkstoff 52: 56
- ROFFAEL, E. (1997):
Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen – Eine Übersicht. WKI-Bericht Nr. 32
- ROFFAEL, E. (1998):
Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen (1). Holz-Zentralblatt Nr. 26: 381, 384
- ROFFAEL, E., SCHÄFER, M. (1998):
Die Bedeutung der Extraktstoffe des Holzes, Teil 4: Extraktstoffe und ihre Anwendungen. Holz-Zentralblatt Nr. 148: 2250
- ROFFAEL, E., OKUM, J., DIX, B. (1999):
Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Tanninlösungen. Offenlegungsschrift DE-OS 19827179A1
- ROFFAEL, E., DIX, B., SCHÄFER, M. (2000):
Zur Bedeutung des Holzes und der Rinde als Industrierohstoff. Vortrag anlässlich des Kolloquiums „Holzqualität und Holzverwendung an der Schwelle zum 3. Jahrtausend“ in Göttingen
- ROFFAEL, E., DIX, B., SCHNEIDER, T. (2001):
Zur Verwendung von Tanninen als Bindemittel in der Holzwerkstoffindustrie. Forstarchiv 73. Jahrgang, Heft Nr. 1: 15 - 22
- ROFFAEL, E., DIX, B., SCHNEIDER, T. (2002):
Verleimung mit polyphenolischen Extraktstoffen. Holz-Zentralblatt Nr. 5: 68
- ROFFAEL, E., KRAFT, R. (2005):
Zur quantitativen Bestimmung von Harnstoff mittels Indophenolmethode (Berthlot-Reaktion)
- ROSAMAH, E. (2003):
Einige Aspekte der Tanninverleimung. Dissertation, Göttingen
- SACHSSE, H. UND HARTMUTH, F. (1989):
Untersuchungen zur Methodik der Rindenanteilermittlung an Schaft-, Ast- und Wurzelholz der Fichte (*Picea abies* Karst.). Forstarchiv 60: 204 - 207

- SCHÄFER, M. (1996):
Einfluss der Lagerung von Fichten- und Kiefern-Industrierestholz aus der Profilerspannung auf die Eigenschaften von Spanplatten und mitteldichten Faserplatten (MDF). Dissertation, Göttingen
- SCHARPF, H.C., GRANTZAU E. (1990):
Holzfasersubstrate – eine erste Bewertung. Aus der Festschrift „Wie sieht das Substrat der Zukunft aus?“ anlässlich des 10jährigen Bestehens der Gütegemeinschaft Rinde für Pflanzenbau e.V.: 106 - 121
- SCHMIDT, H. (2001):
Zur Herstellung von emissionsarmen tanningebundenen Spanplatten. Stand der Kenntnisse und eigene Untersuchungen. Dissertation, Göttingen
- SCHMIDT, O., AYLA, C., WEIßMANN, G. (1984):
Mikrobiologische Behandlung von Fichtenrinden-Heißwasserextrakten zur Herstellung von Leimharzen. Holz als Roh- und Werkstoff 42: 287 - 292
- SCHMIDT, O., WEIßMANN, G. (1986):
Mikrobiologische Behandlung von Lärchenrinden-Extrakten zur Herstellung von Leimharzen. Holz als Roh- und Werkstoff 44: 351 - 355
- SCHNEIDER, A. (1978a):
Orientierende Vergleichsuntersuchungen über das Sorptionsverhalten mitteleuropäischer Baumrinden und Hölzer. Holz als Roh- und Werkstoff 36: 235 - 239
- SCHNEIDER, A. (1978b):
Orientierende Untersuchungen über die Dicken- und Längenquellung von Fichten-, Kiefern-, und Buchen-Rindenplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 36: 57 - 59
- SCHNEIDER, A., BAUMS, M. (1970):
Wohin mit der Rinde. DRW-Verlag Stuttgart
- SCHNEIDER, A., ENGELHARDT, F. (1977):
Vergleichende Untersuchungen über die Wärmeleitfähigkeit von Holzspan- und Rindenplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 35: 273 - 278
- SCHNORR, K.-E., RIEMANN, H.H., VOLLMER, H., WYBRANIETZ, R. (1984):
Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Gasströmen und Filtern zur Durchführung des Verfahrens. Offenlegungsschrift DE-OS 3414044A1
- SCHOLZ, J., SCHWEDES, J., MÜLLER, B., DECKWER, W.-D. (1996):
Verfahren und Vorrichtung zum mikrobiellen Abbau von organischen Stoffen in kontaminierten Böden. Offenlegungsschrift DE-OS 19620418A1

- SCHWAB, E. (1970):
Rindenanteil in Spanplatten. Forstarchive 41: 198 - 200
- SCHWEIZER, G., MEIGEL, P. (1977):
Über die Verwendung von Entrindungsabfällen als Porisierungsstoff in der Ziegelindustrie. Das Papier 31, Heft 10A: V27 - V31
- SCHWEIZER, G. (1980):
Mechanische Verwertung von Entrindungsabfällen, Schlamm und Spuckstoffen. Das Papier 34, Heft 10A: V99 - V104
- SEALY-FISHER, V.J., PIZZI, A. (1992):
Increased pine tannins extraction and wood adhesives development by phlobaphenes minimization. Holz als Roh- und Werkstoff 50: 212 - 220
- SMITH, A.L., CAMPBELL, C.L., DIWAKAR, M.P., HANOVER, J.W., MILLER, R.O. (1989a):
Extracts from Black Locust as Wood Preservatives: A Comparison of the Methanol Extracts with Pentachlorophenol and Chromated Copper Arsenate. Holzforschung, Bd. 43, No. 6: 421 - 423
- SMITH, A.L., CAMPBELL, C.L., WALKER, D.B., HANOVER, J.W. (1989b):
Extracts from Black Locust as Wood Preservatives: Extraction of Decay Resistance from Black Locust Heartwood. Holzforschung, Bd. 43, No. 5: 293 - 296
- SPOERRI, U. (1975):
Celluloseabbau während der Kompostierung. Dissertation, ETH Zürich
- STANDKE, W., SCHNEIDER, A. (1981):
Untersuchungen über das Sorptionsverhalten des Bast- und Borkenanteils verschiedener Baumrinden. Holz als Roh- und Werkstoff 39: 489 - 493
- STASHEVSKI, A.-M., DEPPE, H.-J. (1973):
Zur Verwendung von Tanninharzen als Bindemittel für die Holzspanplattenherstellung. Holz als Roh- und Werkstoff 31: 417 - 419
- STATHER, F. (1951):
Gerbereichemie und Gerbereitechnologie. S. 195 - 242, Akademie-Verlag Berlin
- STIASNY, E. (1905):
In: „Der Gerber“: 187, zitiert aus GNAMM (1933): Gerbstoffe und Gerbmittel, S 45. Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart.
- SUNDIN, B. UND ROFFAEL, E. (1991):
Bestimmung der Formaldehydabgabe von Holzwerkstoffen nach der Flaschenmethode. Holz-Zentralblatt 117, 37/38: 597 - 598

TAMMINEN, Z. (1964):

Moisture content, density and other properties of wood and bark. Aus KOLTZENBURG, CH. (1985): Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Fichtenrinde. Holz als Roh- und Werkstoff 43: 47 - 52

TEPE, W. (1976):

Verfahren zur Kompostierung von Rinde. Patentschrift DT-PS 2651171B1

TEUPEL, E. (1932):

Verfahren zur Herstellung von Düngemittel aus Sulfitablauge. Patentschrift DE-OS 553413

UFHEIL, E. (1976):

Verfahren zur Herstellung eines natürlichen Humusbildners und Düngers auf Rindenbasis. Offenlegungsschrift DE 2644304

VÁZQUEZ, G., ANTORRENA, G., PARAJÓ, J.C. (1986):

Selection of operational conditions in alkaline lixiviation of Pinus pinaster bark. Holz als Roh- und Werkstoff 44: 415 - 418

VÁZQUEZ, G., ANTORRENA, G., PARAJÓ, J.C., FRANCISCO, J.L. (1989):

Preparation of wood adhesives by polycondensation of phenolic acids from Pinus pinaster bark with resoles. Holz als Roh- und Werkstoff 47: 491 - 494

VÁZQUEZ, G., GONZÁLEZ-ALVAREZ, J., FREIRE, LÓPEZ-SUEVOS, F., ANTORRENA, G.

(2001): Characteristics of Pinus pinaster bark extracts obtained under various extraction conditions. Holz als Roh- und Werkstoff 59: 451 - 456

VDLUFA (1997):

Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, Methodenbuch Band I.2, 2. Teillieferung. VDLUFA-Verlag Darmstadt

VEREIN DER ZELLSTOFF- UND PAPIER-CHEMIKER UND -INGENIEURE (1957):

Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoff. Merkblatt IV/33/57, Verein Zellcheming, Darmstadt

VEREIN DER ZELLSTOFF- UND PAPIER-CHEMIKER UND -INGENIEURE (1973):

Prüfung von Zellstoff, Papier und Pappe – Bestimmung des Stickstoffgehaltes. Teil 1: Titrimetische Verfahren. Merkblatt IV/54/73, Verein Zellcheming, Darmstadt

VOLZ, K.-R. (1971):

Über den pH-Wert einiger Baumrinden. Holz-Zentralblatt, Nr. 123: 1783

VOLZ, K.-R. (1973):

Herstellung und Eigenschaften von Fichten-, Kiefern-, und Buchenrindenplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 31: 221 - 229

- VOLZ, K.-R. (1974):
Untersuchungen über die Eigenschaften der Rinde von Fichte, Kiefer und Buche und ihre Eignung als Rohstoff für Flachpressplatten. WKI-Bericht Nr. 3
- VOLZ, K.-R. (1976):
Zum Stand der industriellen Verwertung der Rinde. AFZ Der Wald 31: 457 - 461
- WAGENFÜHR, A. (1989):
Enzymatische Rindenmodifikation zur Phneolharzsubstitution. Holztechnologie 30: 177 - 178
- WEIßMANN, G. (1976):
Reinigung ölhaltiger Abwässer mit Rinde. Holz-Zentralblatt 50: 661 - 662
- WEIßMANN, G. (1977):
Rindenwachse von Kiefer und Fichte. Die Chem.-Techn. Industrie 73: 399 - 403
- WEIßMANN, G. (1985):
Untersuchung der Rindenextrakte von Lärchen. Holzforschung und Holzverwertung 37: 67 - 70
- WILHELM, G.E. (1975):
Über den mikrobiellen Abbau der Rinde von *Fagus sylvatica* und *Picea abies*. Dissertation, Hamburg
- WILHELMSSEN, G. (1969):
Bark – water relationships. Aus KOLTZENBURG, CH. (1985):
Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Fichtenrinde. Holz als Roh- und Werkstoff 43: 47 - 52
- WINGHAM, L., G. (2004):
A Tannin, Aldehyde, Amino Compound-Based Resin Composition and Its Use as a Binding Agent for Composite Wood Products. Offenlegungsschrift WO-OS 2004/058843A1
- YAZAKI, Y. (1985a):
Extraktion of Polyphenols from *Pinus radiata* Bark. Holzforschung, Bd. 39, No. 5: 267 - 271
- YAZAKI, Y. (1985b):
Improved Ultrafiltration of Extracts from *Pinus radiata* Bark. Holzforschung, Bd. 39, No. 2: 79 - 83
- YAZAKI, Y., AUNG, T. (1988):
Alkaline Extraktion of *Pinus radiata* Bark and Isolation of Aliphatic Dicarboxylic Acids. Holzforschung, Bd. 42, No. 6: 357 - 360

YAZAKI, Y., COLLINS, P.J. (1994a):

Wood adhesives based on tannin extracts from barks of some pine and spruce species. Holz als Roh- und Werkstoff 52: 307 - 310

YAZAKI, Y., COLLINS, P.J. (1994b):

Wood Adhesives from High Yield Pinus radiata Bark Extrakts Treated by a Simple Viscosity Reduction Process. Holzforschung, Bd. 48, No. 3: 241 - 243

ZECH, W., REUSCHEL, WOHLFROMM, J. (1993):

Humuschemische Veränderungen während der Fermentation von Fichtenrinde. Forschungsvorhaben der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung e.V., Bodenkundlicher Bericht, Bayreuth

ZUGOL (2005):

<http://www.zugol.com>; 04.10.2005

Lebenslauf

Name	Björn König
Geburtsort	Hanau
Geburtsdatum	23. Februar 1974
Familienstand	verheiratet, drei Kinder
1980 - 1986	Grundschule Heinrich-Heine-Schule, Hanau
1986 – 1994	Gymnasium Hohe Landesschule, Hanau
1994 - 2000	Studium der Forstwissenschaften Georg-August-Universität Göttingen
2000 - 2003	Stipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)
2003 – 2006	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Georg-August-Universität Göttingen
seit 15.05.2006	Mitarbeiter der Firma Glunz AG, Meppen

