

**Methodenentwicklung zur Charakterisierung von
Pyrolyseölen aus Biomasse**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
im Department Biologie
der Fakultät Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der Universität Hamburg

vorgelegt von

DIPLOM-CHEMIKERIN

INA BRODZINSKI

aus Altenhagen I bei Springe

Hamburg, 2006

Genehmigt vom Department Biologie
der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der Universität Hamburg
auf Antrag von Professor Dr. O. Faix
Weiterer Gutachter der Dissertation:
Professor Dr. K.-H. Engel
Tag der Disputation: 30. Oktober 2006

Hamburg, den 13. Oktober 2006



A handwritten signature in black ink, appearing to read "R. Lieberei".

Professor Dr. Reinhard Lieberei
Leiter des Departments Biologie

...Murphy schläft nie...

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung.....	3
3	Allgemeiner Teil.....	4
3.1	Pyrolyse	4
3.1.1	Flash-Pyrolyse	5
3.2	Pyrolytisches Verhalten der Holzbestandteile	7
3.2.1	Kohlenhydrate.....	7
3.2.2	Lignin.....	17
3.3	Pyrolyseöl	24
3.3.1	Bestandteile.....	24
3.3.2	Stoffliche Nutzung von Pyrolyseölbestandteilen.....	28
3.3.2.1	Fraktionierung.....	28
3.3.2.2	Flüssigraucharoma	30
3.3.2.3	Levoglucosan und Anhydrozucker	31
3.3.2.4	Dianhydrozucker.....	33
3.3.2.5	Levoglucosenon	34
3.3.2.6	Phenolische Bestandteile	34
3.3.3	Thermische Nutzung von Pyrolyseöl.....	35
3.3.3.1	Strom/Wärme.....	35
3.3.3.2	Biomass to Liquid (BtL).....	36
3.4	Festphasenextraktion (SPE).....	37
3.4.1	Theoretische Grundlagen.....	38
3.4.2	Eigenschaften verschiedener SPE-Bettmaterialien.....	39
3.4.3	Vergleich der SPE mit anderen Extraktionsmethoden	41
3.4.4	Verhalten von Kohlenhydraten im wässrigen Medium	42
4	Material und Methoden.....	44
4.1	Herstellungsparmeter der Pyrolyseöle	44
4.2	Untersuchungsmethoden.....	46
4.2.1	Gesamtöl	46
4.2.1.1	GC-FID	46
4.2.1.2	Pyrolyse GC/MS.....	46
4.2.1.3	Thermoextraktion und -desorption	47
4.2.2	Fraktionen	48
4.2.2.1	Festphasenextraktion (SPE).....	48
4.2.2.1.1	Aufbau	48

4.2.2.1.2	Eingesetzte SPE-Kartuschen	50
4.2.2.1.3	Elutionsgemische	50
4.2.2.1.4	Vorschrift zur Auftrennung von Pyrolyseöl.....	52
4.2.2.1.5	Besonderheiten bei der Verwendung von Pyrolyseölen	53
4.2.2.2	Derivatisierungstechniken.....	53
4.2.2.2.1	Acetylierung	55
4.2.2.3	HPLC.....	55
4.2.2.4	GC/MS und Headspace GC/MS.....	56
4.2.2.5	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	57
4.3	Nachweis von Substanzgruppen.....	58
4.3.1	Nachweis von Säuren.....	58
4.3.1.1	Ionenaustauscher	58
4.3.1.2	n-Hexan Extrakte.....	58
4.3.2	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).....	58
5	Ergebnisse und Diskussion	59
5.1	Eigenschaften der untersuchten Pyrolyseöle.....	59
5.2	Voruntersuchungen zur Festphasenextraktion	60
5.2.1	Aufgabenmenge	61
5.2.2	Applikationsarten	62
5.2.2.1	Direkte Aufgabe	62
5.2.2.2	Ultraschallbad.....	62
5.2.2.3	In Lösung.....	63
5.2.3	Lösungsmittel	64
5.2.3.1	Aceton	64
5.2.3.2	Methanol.....	65
5.2.3.3	Verdünnte Säuren.....	65
5.2.4	Verschiedene SPE-Bettmaterialien	66
5.2.4.1	Normalphasen.....	67
5.2.4.1.1	Silica Phase	70
5.2.4.2	Umkehrphasen.....	74
5.2.4.2.1	C18	76
5.2.5	Schlussfolgerungen	77
5.3	Pyrolyseöl Buche.....	78
5.3.1	Normalphase (Si).....	78
5.3.2	Umkehrphase (C18)	85
5.3.2.1	Optimierung	85

5.3.3	Gaschromatographische Identifizierung.....	86
5.3.4	Übertragung auf andere Bettmaterialien.....	92
5.3.5	Reproduzierbarkeit.....	95
5.3.6	Schlussfolgerungen.....	99
5.4	Bestimmung kohlenhydratstämmiger Substanzen.....	100
5.4.1	Gaschromatographische Bestimmung	101
5.4.1.1	Standardsubstanzen.....	102
5.4.1.2	Besonderheiten am Beispiel Hydroxyacetaldehyd	103
5.4.2	HPLC	115
5.5	Untersuchung ligninstämmiger Substanzen mittels GPC.....	120
5.5.1	Schlussfolgerungen.....	132
5.6	Nachweis von leichtflüchtigen Substanzen	133
5.6.1	Thermoextraktion und –desorption.....	133
5.6.1.1	Massendifferenz.....	133
5.6.1.2	Chromatogramme	134
5.6.2	Headspace	137
5.6.3	Pyrolyse-GC/MS von Pyrolyseöl.....	139
5.7	Nachweis von Substanzklassen	143
5.7.1	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	143
5.7.2	Nachweis von Säuren.....	144
6	Neue Erkenntnisse zur Zusammensetzung von Pyrolyseöl Buche.....	145
7	Literatur	164
8	Anhang.....	173
9	Abkürzungsverzeichnis.....	188

1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Charakterisierung von Pyrolyseöl erprobt.

Pyrolyseöl wurde mittels Festphasenextraktion in verschiedene Substanzklassen aufgetrennt. Dabei kamen sowohl Normal- als auch Umkehrphasen zum Einsatz. Nach einigen Vorversuchen mit Pyrolyseöl Fichte wurden die beiden vielversprechendsten Bettmaterialien, Silica und C18, für die Fraktionierung von Buchenpyrolyseöl eingesetzt.

Durch die Verwendung von Umkehrphasen lassen sich kohlenhydratstämmige Substanzen von aromatischen Aldehyden/Ketonen, Alkylderivaten und aromatischen Molekülen mit ungesättigten Seitenketten trennen. Die quantitative Abtrennung aromatischer Moleküle ist ebenfalls möglich. Die Nachweisgrenze für Pyrolyseölbestandteile wird durch die Fraktionierung erniedrigt.

Es ließen sich 22 % der mit Umkehrphasen abgetrennten kohlenhydratstämmigen Substanzen nach Acetylierung gaschromatographisch nachweisen. Nach Acetylierung konnten neben bekannten aromatischen und aliphatischen Substanzen auch Zucker gefunden werden, die unterderivatisiert zu polar sind, um gaschromatographisch analysiert zu werden. So konnten neben Glucose und Xylose auch Zuckeralkohole sowie deren Anhydro- und Dianhydrozucker nachgewiesen werden.

Höhermolekulare hydrophile Substanzen wurden mittels HPLC analysiert. Die Anwesenheit oligomerer hydrophiler Substanzen konnte bestätigt werden. Durch einen Vergleich der thermischen Abbauprodukte von pyrolysierter Cellulose und Cellobiose wurde Cellobiosan im Pyrolyseöl nachgewiesen.

Auch die höhermolekularen hydrophoben Anteile des Pyrolyseöls wurden mittels Festphasenextraktion in Fraktionen unterschiedlicher Molmassen aufgetrennt. Die Fraktionierung nach Molekülgrößen war gleichermaßen erfolgreich unter Verwendung von Normal- und Umkehrphasen.

Mittels Thermoextraktion wurden leichtflüchtige Substanzen aus Buchenpyrolyseöl isoliert. Sie wurden zunächst angereichert und konnten anschließend gaschromatographisch identifiziert werden. Ebenfalls wurden Headspace- und Pyrolyse-GC/MS Analysen durchgeführt, wodurch die Methylester verschiedener Säuren nachgewiesen werden konnten.

Aus den gewonnenen Ergebnissen lässt sich schließlich folgende Zusammensetzung des Buchenpyrolyseöls ableiten:

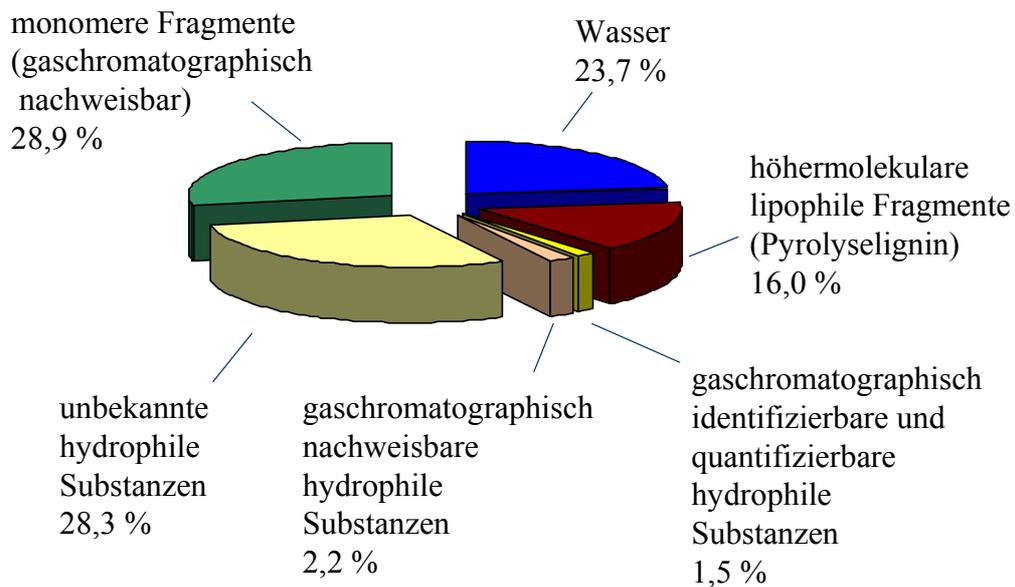


Abbildung 1 Zusammensetzung von Buchenpyrolyseöl

Alle identifizierten Substanzen werden in einer Übersicht mit den eingesetzten Elutionsmitteln und dem Bettmaterial dargestellt.

2 Einleitung

Die Energieerzeugung unserer Gesellschaft beruht zum überwiegenden Teil auf der Nutzung fossiler Rohstoffe. Die seit langem prognostizierte Verknappung dieser Energieträger macht sich bereits deutlich bemerkbar. Der Energiebedarf der ständig wachsenden Weltbevölkerung steigt. Die leicht zugänglichen Lagerstätten werden bald erschöpft sein, neue Quellen zur Erzeugung von Energie werden dringend benötigt. Regenerative Quellen sind die einzige Alternative, um die knapper werdenden Ressourcen zu schonen. So lässt sich Energie aus Wind, Wasser, Sonne, Geothermie und Biomasse gewinnen. Aber nur Biomasse stellt eine stoffliche Nutzungsalternative zu fossilen Energieträgern dar. Sie kann einen wichtigen Beitrag zur Rohstoff- und Energieversorgung sowie zum Klimaschutz leisten, daher soll ihr Einsatz in Deutschland gesteigert werden [Koalitionsvertrag CDU, CSU, SPD 2005].

Eine innovative Methode zur stofflichen und energetischen Verwendung der Biomasse ist die Flash-Pyrolyse. Hierbei wird Biomasse unter Inertgasatmosphäre bei etwa 475 °C thermisch zersetzt und als Hauptprodukt entsteht das „Pyrolyseöl“ mit einer hohen Energiedichte. Die thermische Spaltung stellt eine unspezifische Art der Degradation dar, so dass sich eine Vielzahl von Produkten bildet. Dieses heterogene Substanzgemisch besteht im Allgemeinen etwa zu 25 % aus Wasser, 40 % gaschromatographisch nachweisbaren Substanzen, 20 % aus höhermolekularen lipophilen Bestandteilen und zu 15 % aus nicht flüchtigen Fragmenten [MEIER; 1999]. Ein Pyrolyseöl aus Holz und aus Einjahrespflanzen enthält viele Substanzen mit chiralen Kohlenstoffatomen. Diese können nach Isolierung in der chemischen Industrie als Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen eingesetzt werden. Bisherige Trennmethode sind zeitaufwendig. Im Rahmen der sogenannten Bioraffinerie-Konzepte ist die Fraktionierung von hochwertigen Produkten und ihre Vermarktung mit hoher Wertschöpfung angestrebt, um fossile Rohstoffe zu substituieren.

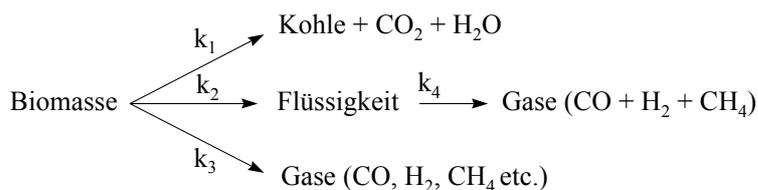
Diese Arbeit möchte zur Verwirklichung dieser Zielsetzung beitragen. Es wurden verschiedene Methoden zur Fraktionierung von Pyrolyseöl erprobt. Analytische Vorarbeiten sollen Möglichkeiten zur Fraktionierung von Pyrolyseöl aufzeigen, die sich später auf den technischen Maßstab übertragen lassen.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Pyrolyse

Als Pyrolyse wird die thermische Zersetzung chemischer Verbindungen unter Luft- und Sauerstoffausschluss bezeichnet. Chemische Bindungen werden gespalten, so dass aus Makromolekülen kleinere Moleküle entstehen. Im Gegensatz zur Verbrennung bleiben C-C- und C-H-Bindungen größtenteils erhalten, dadurch ist das Pyrolyseöl bzw. -gas noch energiereich und kann in anschließende Verbrennungsprozesse eingeschleust werden.

Die entscheidenden Parameter für die Pyrolyse sind hauptsächlich die Pyrolysetemperatur, Partialdruck und die Verweilzeit im Reaktor. Je nach Reaktionstemperatur wird zwischen Tieftemperaturpyrolyse (Schwelung, $< 500\text{ °C}$), Mitteltemperaturpyrolyse ($500 - 800\text{ °C}$) und Hochtemperaturpyrolyse ($> 800\text{ °C}$) unterschieden. Die ablaufenden Reaktionen stehen unter kinetischer Kontrolle, da nach der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts infolge langer Verweilzeit im Reaktor die thermodynamischen stabilen Produkte Kohlenstoffmonooxid und -dioxid entstehen würden. Die kinetischen Wege lassen sich vereinfacht wie folgt darstellen (Abbildung 2).



Aktivierungsenergien: $E_1 < E_2 < E_3$ (k_4 sehr langsam bei Temperaturen $< 650\text{ °C}$)

Abbildung 2 Kinetisches Schema (vereinfacht) der pyrolytischen Zersetzung von lignocellulosehaltiger Biomasse [RADLEIN *et al.*, 1991]

Niedrige Temperaturen entsprechen der konventionellen Pyrolyse, hier werden vor allem Holzkohle, CO₂ und Wasser gebildet, aber auch CO und Kohlenwasserstoffe.

Höhere Temperaturen führen zur Bildung von flüssigen Produkten, dies ist der Bereich der Flash-Pyrolyse (siehe Kapitel 3.1.1).

Eine lange Verweilzeit der Produkte im Reaktor bzw. sehr hohen Temperaturen führen zur Bildung der thermodynamisch stabilsten Produkte Wasser, Kohlendioxid und auch Kohlenstoffmonooxid, da ohne Sauerstoffzufuhr gearbeitet wird. Um die Bildung dieser Produkte zu verhindern, muss die Reaktion kinetisch kontrolliert werden. Allerdings ist die niedrige thermische Leitfähigkeit von Biomasse ein limitierender Faktor, eine isothermale Pyrolyse findet daher nicht statt [DI BLASI, 2002; DI BLASI und BRANCA, 2003].

Die Pyrolyse ist bisher vor allem in der Petro- und Kohlechemie angewendet worden, besonders zum thermischen „Cracken“ des hochmolekularen Anteils des Erdöls, um Rohstoffe für Chemieprodukte zu gewinnen.

Eine große Industrie, die sich ebenfalls mit der Pyrolyse von Biomasse beschäftigt, ist die Tabakindustrie. Zur Bestimmung von Verbrennungseigenschaften von Zigaretten werden Untersuchungen zur Pyrolyse von Zigaretten durchgeführt und anhand von ausgesuchten flüchtigen Bestandteilen kinetische Berechnungen durchgeführt [BASSILAKIS *et al.*, 2001; WOJTOWICZ *et al.*, 2003].

3.1.1 Flash-Pyrolyse

Die Pyrolysetechnologie der „Flash-Pyrolyse“ ist durch folgende Attribute gekennzeichnet: Eine schnelle Aufheizgeschwindigkeit ($> 1000^{\circ}\text{C/s}$) des Eintragungsgutes und eine kurze Verweilzeit ($< 1\text{s}$) der Produkte. Die Temperatur beträgt $450^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$, in diesem Temperaturbereich ist die höchste Ausbeute an flüssigem Produkt zu erwarten. Verschiedene Ausführungen der Reaktoren sind möglich [BRIDGWATER und PEACOCKE, 2000]:

Reaktoren mit Sand als Wärmeträger:

- Wirbelschicht: Hier werden Biomassepartikel in eine mit inertem Wirbelgas fluidisierte Sandwirbelschicht eingetragen. Temperaturen von 450°C bis 500°C führen zur Bildung von flüchtigen Bestandteilen. Diese werden gemeinsam mit entstehenden Kokspartikeln ausgetragen. Feststoffpartikel werden mittels eines

Zyklons abgetrennt, die Gase schnell herabgekühlt. Dieses Verfahren wird von der Firma Dynamotive mit einem Umsatz von 100 Tagestonnen durchgeführt. Wenn das Bettmaterial mit dem Wirbelgasstrom mit ausgetragen wird, spricht man von einer zirkulierenden Wirbelschicht.

- Doppelschneckenreaktor: Zwischen zwei rotierende Konussen wird eine Mischung von Biomassepartikeln und heißem Sand gegeben. Während die Biomasse thermisch umgewandelt wird, wird die Mischung durch Zentrifugalkraft nach oben bewegt und der Sand mit den Koksresten ausgetragen.
- rotierender Konus: Biomassepartikel und heisser Sand werden durch Doppelschnecken miteinander vermischt und die entstehenden Produktgase kondensiert. Auf dieser Technologie beruht das BIOLIQ[®] Verfahren des Forschungszentrums Karlsruhe.

Reaktoren ohne Sand als Wärmeträger:

- ablative Pyrolyse: Biomasse wird pneumatisch an einer heißen, rotierenden Keramikscheibe unter Inertgasatmosphäre abgeschmolzen [MEIER *et al.*; 2006]. Eine erste Pilotanlage mit 6 Tagestonnen ist von der Firma PyTec im Januar 2006 in Bülkau eingeweiht worden.
- Vakuumpyrolyse: Hier wird die Biomasse im Reaktor erhitzt, die Aufenthaltszeit des Einsatzgutes ist aufgrund der langsamen Wärmeübertragung sehr lang, die Produktgase haben allerdings nur kurze Verweilzeiten.

3.2 Pyrolytisches Verhalten der Holzbestandteile

Holz besteht hauptsächlich aus Cellulose, Hemicellulosen und Ligninen. Weiterhin sind noch akzessorische Bestandteile vorhanden. Aufgrund seines komplexen Aufbaus kann Holz als Verbundpolymer bezeichnet werden. Die Cellulose, die Hemicellulose und die aromatischen Strukturen des Lignins bilden ein sich gegenseitig durchdringendes, dreidimensionales Netzwerk, das über Wasserstoff- und Etherbrücken miteinander verknüpft ist.

3.2.1 Kohlenhydrate

Cellulose bildet das mengenmäßig wichtigste Polysaccharid (43 - 46 %). Sie besteht aus zusammengelagerten Glucanketten, die ausschließlich aus β -1,4-D-Glucose verknüpften Einheiten bestehen. Aus Holz können bis zu 7000 miteinander verknüpfte Monomereinheiten isoliert werden. Sie sind sowohl intramolekular als auch intermolekular durch Wasserstoffbrückenbindungen ihrer Hydroxylgruppen verknüpft. Die Glucanketten sind parallel zueinander angeordnet, wodurch sich sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche ausbilden. [FENGEL und WEGENER, 1989].

Im Temperaturbereich von 150 - 190 °C wird zunächst der Polymerisationsgrad der Celluloseketten durch Spaltung glucosidischer Bindungen unter Abgabe von CO₂, H₂O und CO reduziert. Temperaturen zwischen 300 - 500 °C führen zu einem starken Ansteigen der Depolymerisation. Es entstehen Anhydroglucosen, Kohle, Teere und weitere Gase, später entsteht eine Mischung aus niedrigmolekularen Flüssigkeiten und Gasen. In Abhängigkeit von der Heizrate ist der Hauptanteil der Konversion zwischen 320 °C - 370 °C abgeschlossen.

Die Hemicellulosen bilden eine weitere Gruppe von kohlenhydratstämmigen Polysacchariden. Sie stellen die Verbindung zwischen der Cellulose und dem Lignin dar. Ihr Anteil beträgt etwa 27 - 37 % vom Gesamtholz. Grundsätzlich ist der Polymerisationsgrad ($DP \leq 1000$) geringer als bei Cellulose. Sie bestehen aus verschiedenen Monomeren: Hexosen, Pentosen und Uronsäuren. Aufgrund ihrer heterogenen Struktur und vorhandener Seitenketten bilden die Hemicellulosen keine

kristallinen Strukturen, wodurch sie leichter hydrolysierbar sind [FENGEL und WEGENER, 1989].

Hemicellulosen sind eine relativ empfindliche Holzkomponente und zerfallen schon bei Temperaturen um 200 - 260 °C. Die Konversion findet in zwei Stufen statt [SINHA *et al.*, 2000], nach der Zersetzung in lösliche Bestandteile und erfolgt ein Zerfall in flüchtige Produkte. Im Gegensatz zur Cellulose löst Hemicellulose praktisch unter allen Pyrolysebedingungen sofort seine Struktur auf und beginnt zu schmelzen [FISHER *et al.*, 2002].

Es soll nun auf die möglichen Reaktionen sowohl monomerer als auch oligomerer Kohlenhydrate näher eingegangen werden.

Die Thermolyse von Zuckern erfolgt auf einigen Hauptabbauwegen:

- Transglycosylierung
- Dehydratation
- Retroaldolreaktionen
- Isomerisierung

Weitere Dissoziationsmechanismen sind möglich, es kann auch zu Rekombinationen der gebildeten Produkte kommen sowie Veresterungen und Acetalbildungen.

Die Pyrolyse von Cellulose spaltet glycosidische Bindungen. Wenn dies intramolekular durch freie Hydroxylgruppen geschieht, kommt es durch Transglycosylierung zur Bildung von Anhydrozuckern (Abbildung 3).

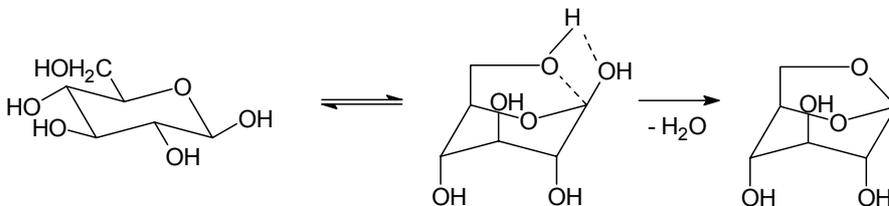
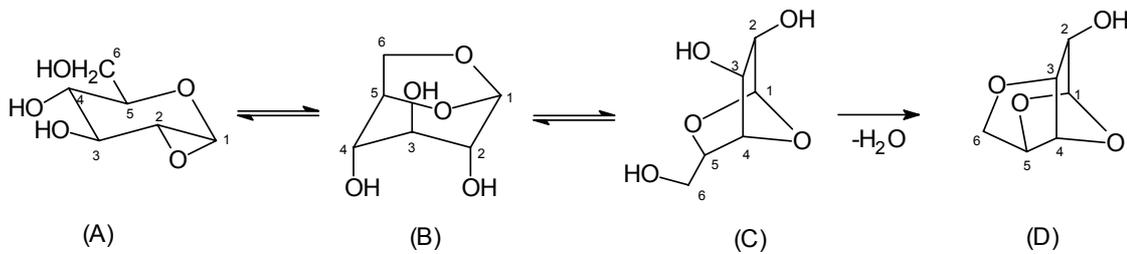


Abbildung 3 Transglycosylierung zur Bildung von Anhydrozuckern am Beispiel von 1,6-Anhydro-D-Glucopyranose aus β -Glucose [SHAFIZADEH, 1982]

Die 1,6-Anhydro-D-Glucopyranose (Levoglucosan) ist eines der Hauptprodukte der Pyrolyse von Cellulose. 1,6-Anhydro-D-Glucopyranose (Abbildung 4, (B)) steht im Gleichgewicht mit dem 1,2- (A) und dem 1,4-Anhydrid (C). Aus dem 1,4-Anhydrid kann sich durch weiteren Wasserverlust das 1,4:3,6-Dianhydrid (D) bilden (Abbildung 4). Eine weitere Wasserabspaltung tritt bei noch höheren Temperaturen ein, die eine Verkohlung nach sich zieht.



(A) 1,2-Anhydrid, (B) 1,6-Anhydrid, (C) 1,4-Anhydrid, (D) 1,4:3,6-Dianhydrid

Abbildung 4 Bildung von Dianhydrozuckern [SHAFIZADEH, 1982]

Die Bildung von Anhydrozuckern ist bei der Pyrolyse von Cellulose nicht nur auf Monomere beschränkt [LOMAX *et al.*, 1991]. Es konnten mit Hilfe von HPLC-Analysen verschiedene Anhydro-Oligosaccharide bis zu 7 Monomereinheiten postuliert werden [PISKORZ *et al.*, 2000]. Ein weiteres Hauptprodukt der Pyrolyse von Cellulose ist der dimere Anhydrozucker, das Cellobiosan. Es kann durch Spaltung oligomerer Bestandteile oder Dimerisierung von Levoglucosan entstehen (Abbildung 5).

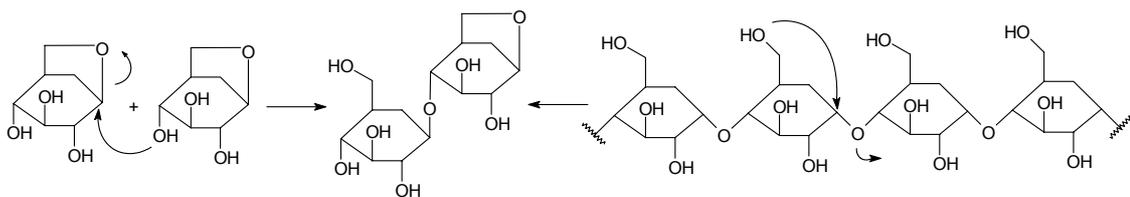


Abbildung 5 Entstehung von Cellobiosan aus Levoglucosan bzw. aus Glucanketten

Eine intramolekulare Wasserabspaltung kann ebenfalls stattfinden (Abbildung 6). Diese Eliminierung ist bislang nur bei derivatisierter Cellulose beobachtet worden.

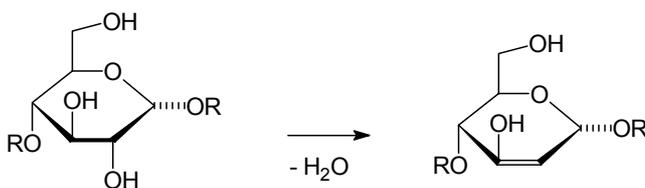


Abbildung 6 E₁-Eliminierung [BOON *et al.*, 1994]

Niedermolekulare Abbauprodukte entstehen durch die Cyclo- und Aldol-Reaktion. Es erfolgt eine Ringspaltung (zwischen C₁ und O₅), wodurch niedermolekulare Fragmente wie z. B. Acetaldehyd, Acetol, Hydroxyacetaldehyd, Ethandial, Furfural und Furanon sowie zu Hydroxyvinylverbindungen gebildet werden (Abbildung 7), die ebenfalls bisher in Pyrolyseöl nachgewiesen werden konnten (siehe Tabelle 2, Seite 25).

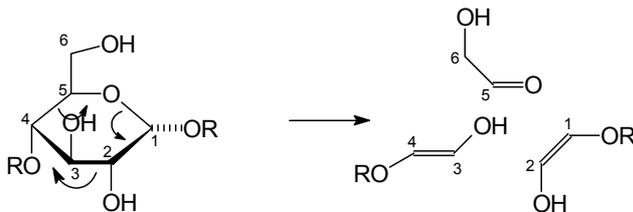


Abbildung 7 Dissoziationsmechanismen der Cellulose 2+2+2 Cycloreversion [BOON *et al.*, 1994]

Die Bildung von Hydroxyacetaldehyd während der Pyrolyse von Cellulose zwischen 400 °C - 800 °C wurde mit Hilfe von FTIR beobachtet und die kinetischen Daten ermittelt [BOON *et al.*, 1994].

Aus dem Abbau von Zuckern sind 2,3-Butandion, Acetoin (3-Hydroxy-2-butanon), Methylglyoxal (Propanal-2-on), und Formaldehyd bekannt [CLAYDEN *et al.*, 2001]. Diese Substanzen konnten ebenfalls nach der thermischen Zersetzung von Cellulose detektiert werden. Die Bildung von Propanal-2-on (= „Methylglyoxal“, „Pyruvaldehyd“), Glyceraldehyd und Hydroxyaceton konnte ebenfalls mit Hilfe von ¹³C-Glucose aus Glucose nachgewiesen werden [WEENEN, 1988]. Weitere mögliche Dissoziationsmechanismen für die thermische Zersetzung von Cellulose sind in Abbildung 8 dargestellt [RATSIMBA *et al.*, 1999].

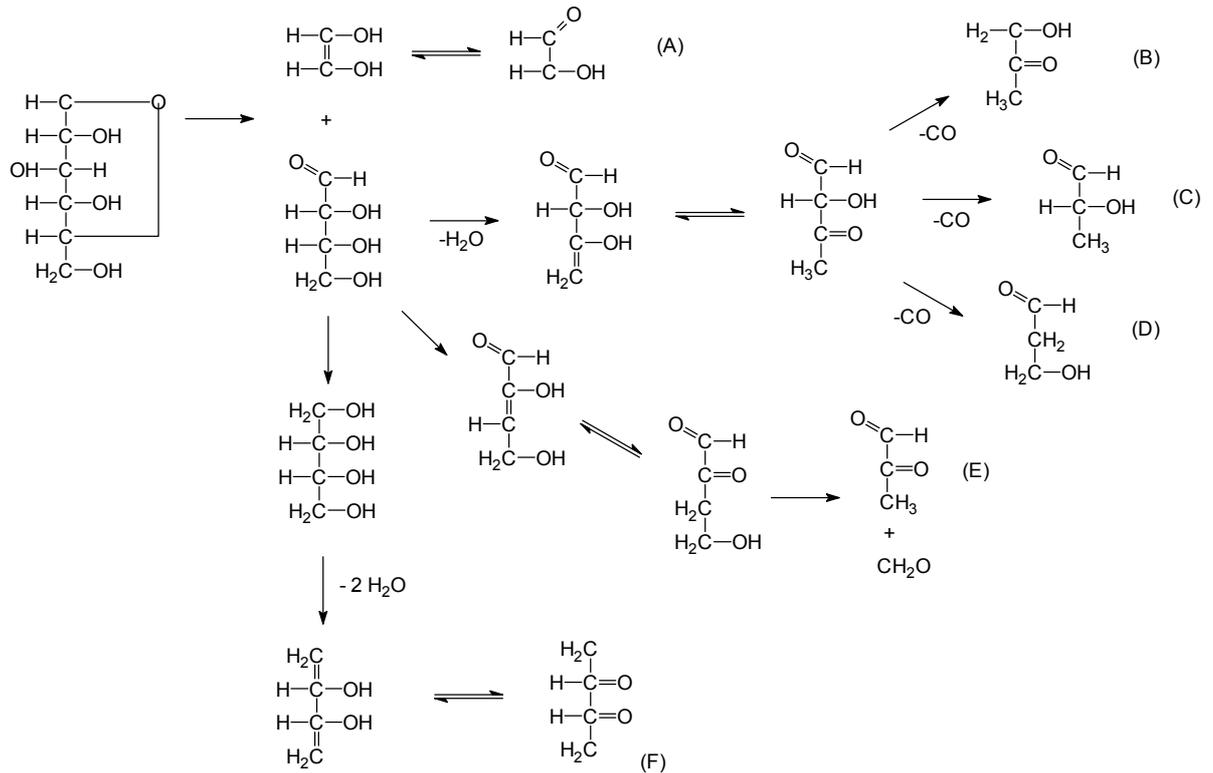


Abbildung 8 Dissoziationsmechanismen für die thermische Zersetzung von Cellulose [RATSIMBA *et al.*, 1999] Die Produkte A-F konnten ebenfalls in Pyrolyseöl nachgewiesen werden.

(A) Hydroxyacetaldehyd, (B) 1-Hydroxypropanon, (C) 2-Hydroxybutanal, (D) Hydroxypropanal, (E) Propanal-2-on, (F) 2,3-Butanon

Vorliegende Ketone können zu ihren Enolen tautomerisieren. Enole sind sehr reaktiv und können in Gegenwart von O_2 oder Oxidationsmitteln an der Doppelbindung in zwei Carbonsäuren gespalten werden. Aus Glucose entstehen so Arbinsäure und Ameisensäure.

Braunefärbte Produkte mit Karamellaroma entstehen beim Erhitzen von Zuckern in Gegenwart saurer Katalysatoren. Es kann zu starker Fragmentierung kommen, wodurch sich sekundäre Aromastoffe bilden können: Dihydrofurane, Cyclopentenolone (z. B. Maltol), Cyclohexenolone und Pyrone. Die Bildung von Maltol ist in Abbildung 9 dargestellt, es wurde auch schon in Pyrolyseöl detektiert [FAIX *et al.*; 1991b].

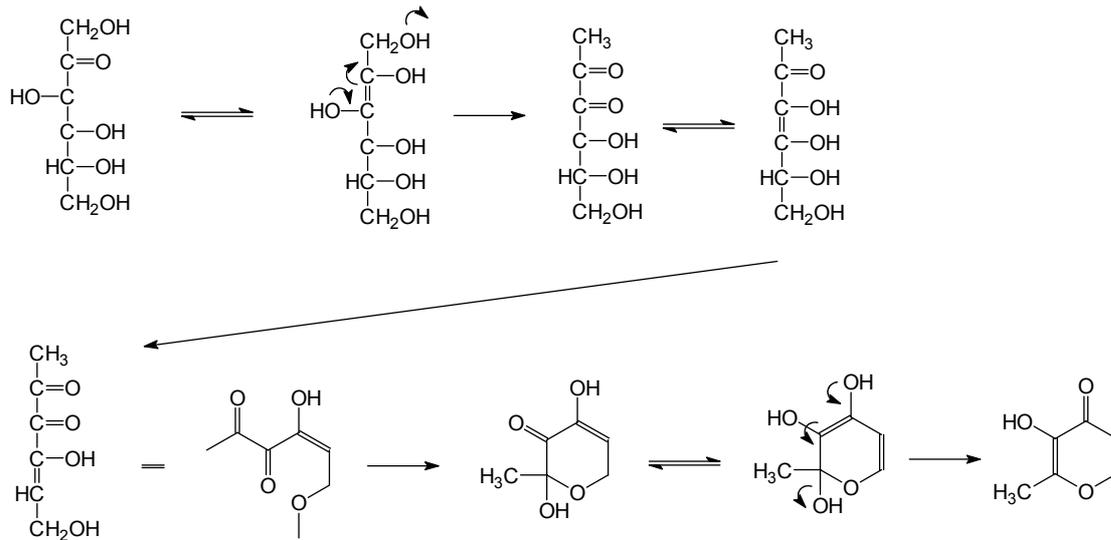
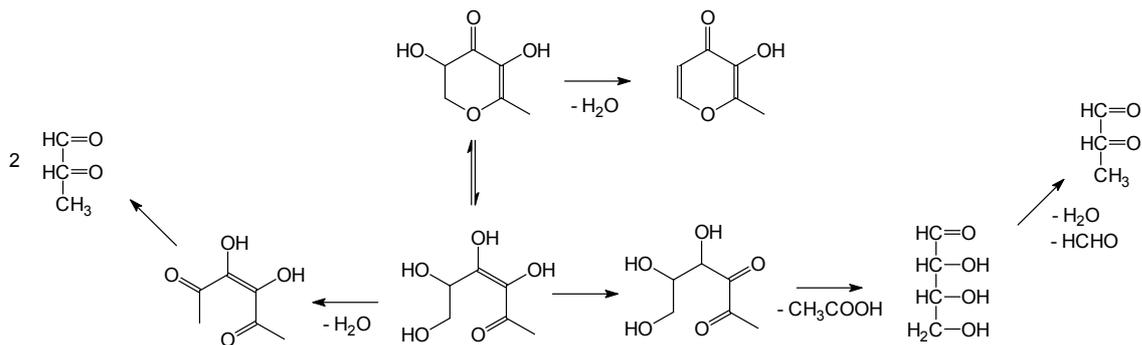


Abbildung 9 Bildung von Maltol [BELITZ und GROSCH, 1992]

Ausgehend von Maltolhydrat kann es ebenfalls zur Bildung von Propanal-2-on kommen (Abbildung 10).

Abbildung 10 Bildung von Propanal-2-on aus γ -Pyranonen [HOLLNAGEL, 2000]

Weiterhin entstehen die 3(2H)- und die 2(5H)-Furanone, die ebenfalls einen ausgeprägten Geruchseindruck nach Karamell hinterlassen und auch schon in Pyrolyseöl detektiert wurden (Tabelle 2). Ein bekanntes Beispiel dieser Substanzklasse ist das HMF (Hydroxymethylfurfural), das aus Hexosen entsteht (Abbildung 11). HMF dient in der Lebensmittelchemie als Indikator für glucose- bzw. fructosehaltige Lebensmittel, die erhitzt worden sind; auch in Pyrolyseöl wurde es schon detektiert [FAIX *et al.*; 1991b].

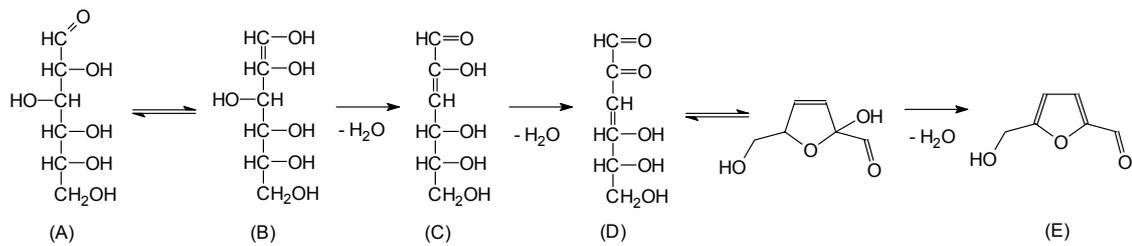


Abbildung 11 Bildung von Hydroxyfurfural [NELSON *et al.*, 1987; Baltés, 1995]
 (A) Glucose, (B) 1,2-Endiol, (C) Enol der 3-Desoxyhexosulose, (D) 3,4-Dideoxyhexosulose, (E) HMF

Die gebildeten niedermolekularen Fragmentationsprodukte können miteinander kombinieren und verschiedenste Furanone bilden (Abbildung 12).

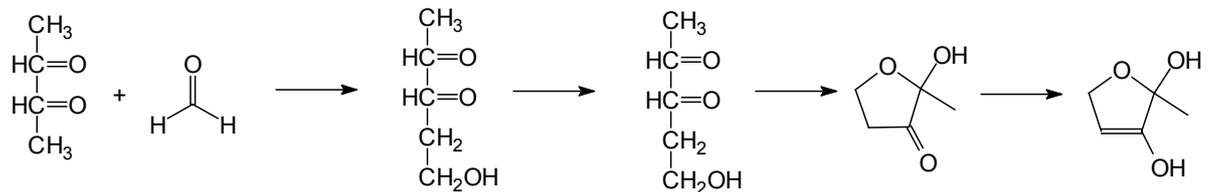


Abbildung 12 Bildung von Furanonen aus Fragmentationsprodukten

Eine Übersicht von der GC/MS von Polysaccharid-Abbauprodukten ist in der Literatur gegeben [FAIX *et al.*, 1991a, 1991b]. Zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen wird meist der thermische Abbau von Cellulose in der Literatur behandelt [FAIX *et al.* 1988; PISKORZ *et al.*, 2000; BANYASZ *et al.*, 2001]. Die Entstehung von Zwischenprodukten während der Pyrolyse von Cellulose ist mit Hilfe von Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -CPMAS-NMR) untersucht worden [WOOTEN *et al.*, 2004] sowie die Mechanismen der schnellen Pyrolyse von Cellulose [LUO *et al.*, 2004]. Es können sich auch phenolische Komponenten, wie z. B. Cresole, aus den Fragmentationsprodukten von Zuckern bilden [NELSON *et al.*, 1987].

Die Reaktion von Kohlenhydraten im wasserfreien Medium, die zur Entstehung von niedermolekularen Karamellisierungsprodukten führt, ist untersucht worden [HOLLNAGEL, 2000]. Unter wasserfreien Bedingungen kommt es bei Oligosacchariden zu einer „Peeling-off“ Reaktion. Dabei erfolgt in einer „Maillard-Reaktion“ ein Abbau des Polymers durch die Abspaltung von 1,4-Dideoxyhexosulose, dies geschieht durch Keto-Enol-Tautomerie und Wasserabspaltung (β -Eliminierung) in mehreren Schritten (Abbildung 13).

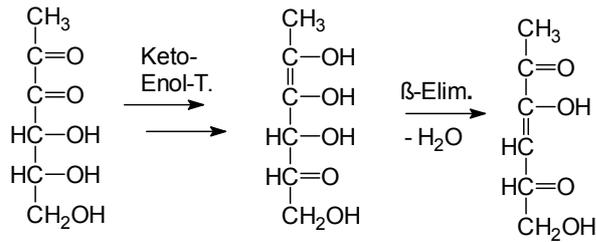


Abbildung 13 Entstehung von Desoxyhexulose [HOLLNAGEL, 2000]

Die Desoxyhexulose ist ein Zwischenprodukt in der Maillardreaktion und liegt in wässriger Lösung wahrscheinlich als Hydrat oder Halbacetal / Halbketal vor [WEENEN, 1988]. Daher wird für diese Substanz folgende bicyclische Struktur postuliert (Abbildung 14).

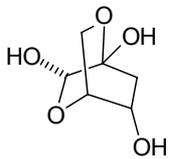


Abbildung 14 Wahrscheinlichste bicyclische Struktur für 3-Desoxyglucoson in wässriger Lösung [WEENEN 1988]

Solch bicyclischen Strukturen stellen auch das Grundgerüst der Dianhydrozucker dar, wie anhand von Röntgenkristallstrukturanalysen von 1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose nachgewiesen wurde [KOPF und KÖLL, 1978]. Die Desoxyhexulosen sind Precursoren für furanische und pyranische Produkte.

In erhitzten Lebensmitteln kommt es aufgrund ihres Kohlenhydrate- und Proteingehalts zur „Maillard-Reaktion“.

Die Anwesenheit von stickstoffhaltigen Substanzen, wie z. B. Aminosäuren, kann zu einer Reaktion mit reduzierenden Zuckern führen. Hierbei entstehen charakteristische Farb- und Aromastoffe, die bei der Zubereitung von Lebensmitteln entscheidend sind. Nach einer N-Glycosid-Bindung erfolgt die „Amadori-Umlagerung“ (Abbildung 15).

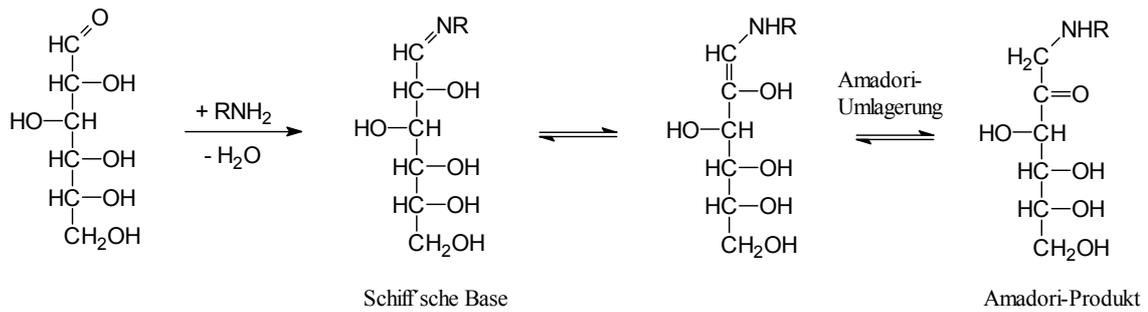


Abbildung 15 N-Glycosid-Bildung und Amadori-Umlagerung

Durch den Aminrest wird die Stabilität des „Amadori-Produktes“ so weit herabgesetzt, dass es unter relativ milden Bedingungen unter Wasser- und Aminabspaltung abgebaut wird und es unter Retro-Aldolspaltungen zur Bildung von HMF, Furanen, Furanonen, Pyranonen (Maltol) und Diketonen kommen kann, die sich mit weiteren Amin-Komponenten umsetzen können. Es entstehen braune Melanoidine höherer Molekülmassen, die gerösteten bzw. erhitzten Lebensmitteln ihre charakteristische Farbe verleihen.

Entstandene α -Dicarbonylverbindungen können mit Aminosäuren im sog. „Strecker-Abbau“ reagieren. Neben Kohlendioxid und Aldehyden werden auch α -Aminoketone gebildet, die zu Pyrazinen kondensieren (Abbildung 16). In Flüssigrauchzubereitungen sind bereits verschiedene stickstoffhaltige Substanzen detektiert worden [GUILLÉN *et al.*, 2001].

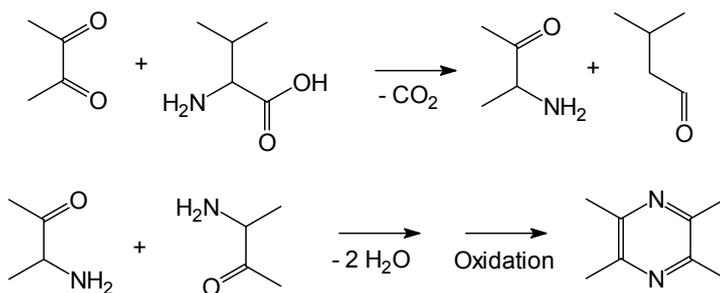


Abbildung 16 „Strecker-Abbau“ zwischen 2,3-Butandion und Valin

Die „Maillard-Reaktion“ führt beim Räuchern und späterem Erhitzen zum gewünschten Bräunungseffekt. Sie kann auch zwischen im Pyrolyseöl enthaltenen Aldehyden bzw. Ketonen und dem Keratin der obersten Hautschicht stattfinden. Dabei bilden sich dunkle Farbpigmente, die bis zu 15 Tagen beständig sind.

In Pyrolyseöl sind sowohl Säuren (hauptsächlich Essigsäure und Ameisensäure), Alkohole (hauptsächlich Methanol) und daraus resultierende Ester (bisher Ameisensäuremethylester) detektiert worden. Zwischen Molekülen mit Hydroxylgruppen und Säuren können sich Ester bilden (Abbildung 17).



Abbildung 17 Veresterung von Säuren mit Methanol

Diese Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion. In der Gasphase ist das Gleichgewicht viel stärker auf die Seite der Ester verschoben als im Flüssigen. Demnach können Ester entstehen und aufgrund ihres niedrigen Siedepunktes als nicht kondensierbare Gase verloren gehen. Aus Alkoholen entstehen mit Aldehyden bzw. Ketonen Halbacetale und schließlich Vollacetale (Abbildung 18), in einer intramolekularen Reaktion entstehen Lactone.

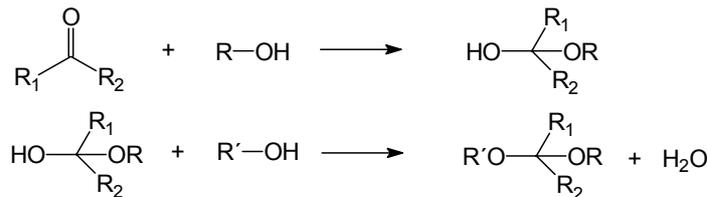


Abbildung 18 Acetalbildung zwischen Aceton und Alkohol

Acetale entstehen ebenfalls durch die Umsetzung von Zuckern mit Aceton bzw. Acetonderivaten, sie werden in der organisch-chemischen Synthese als Schutzgruppe für Zuckerringe eingesetzt. Diejenige Form ist am stabilsten, die die meisten 1,2-cis-Diol-Gruppierungen aufweisen (Abbildung 19). Daher wird z. B. die furanoside Form der Glucose geschützt. Dies kann beim Einsatz von Aceton als Lösungsmittel eintreten.

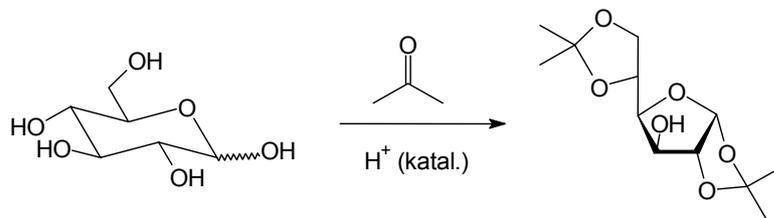


Abbildung 19 Schutzgruppen für Zucker

Ebenso können Substanzen mit 1,2-cis-Diol-Gruppierungen wie z. B. Ethandiol mit Aldehyden und Ketonen reagieren.

3.2.2 Lignin

Der dritte wichtige Holzbestandteil ist das Lignin (21 – 27 %). Es ist aus aromatischen Phenylpropaneinheiten aufgebaut und somit hydrophob. Durch seine dreidimensionale Vernetzung entsteht ein Thermoplast, der für die Stabilität der Pflanze sorgt. Das Lignin ist durch die Hemicellulosen an die Cellulose gebunden, seine Isolierung ist aufgrund seiner dreidimensionalen Vernetzung äußerst schwierig [FENGEL und WEGENER, 1989].

Lignin ist ein amorphes Polymer, seine Glasübergangstemperatur (bestimmt für milled wood lignin) liegt zwischen 147 °C und 167 °C [HATAKEYAMA, 1992]. Lignin kommt zu 20 - 24 % im Laubholz und zu ca. 27 % im Nadelholz vor. Die Zusammensetzung hängt von der jeweiligen Holzart ab; in Nadelhölzern kommen Hydroxyphenyl- und Guaiacyl- Bausteine vor, in Laubhölzern Hydroxyphenyl -, Guaiacyl- und Syringyl-Bausteine. Der Erweichungspunkt von Nadelhölzern beträgt ca. 92 °C, bei Laubhölzern nimmt er mit steigendem Methoxylgehalt von 82 °C auf 65 °C ab. Die Fähigkeit zur Quervernetzung nimmt für höhere Methoxylgehalte ab, weil die C₅-Position am aromatischen Ring zunehmend blockiert ist.

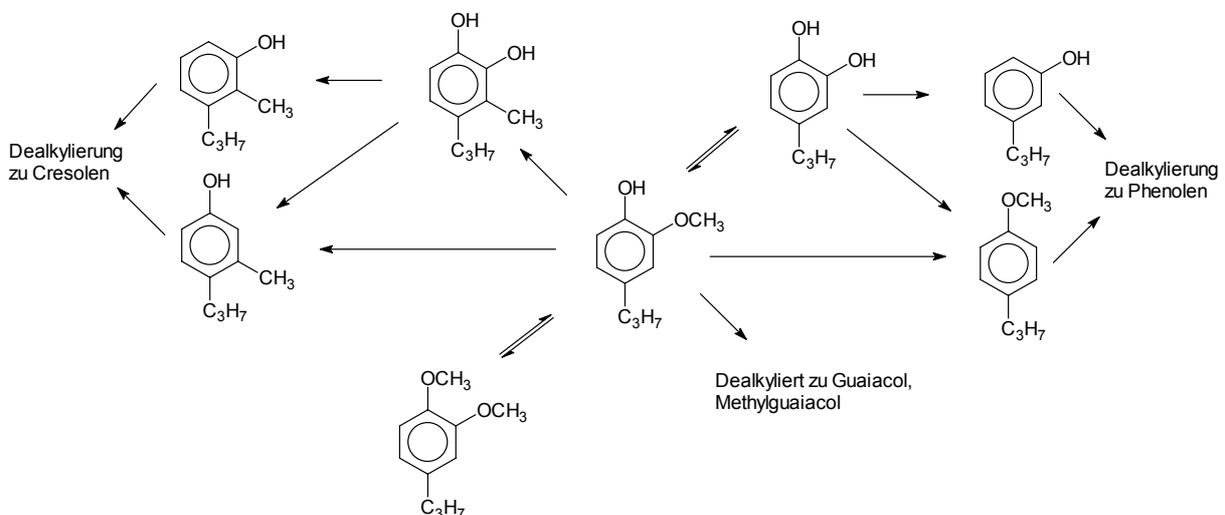
Die pyrolytische Spaltung des Lignins führt überwiegend zur Bildung phenolischer Produkte mit unterschiedlichen Substituenten. Es gibt verschiedene Arten der Bindungsspaltung: die homolytische und die heterolytische. Für die homolytische Spaltung wird im allg. weniger Energie benötigt als für die heterolytische Spaltung. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht zur thermischen Verlauf der Ligninpyrolyse [VORHER, 1976].

Tabelle 1 Übersicht zum thermischen Verlauf der Ligninpyrolyse [VORHER, 1976]

Temperatur	Reaktion
bis 175 °C	Entzug von Adsorptionswasser führt durch Schrumpfung und Verdichtung zu strukturellen Veränderungen.
175 - 250 °C	Spaltung von β -Aryl-Alkyl-Ethern führt zur Abtrennung randständiger Struktureinheiten; die intramolekulare Dehydratation schreitet fort.
250 - 300 °C	Seitenketten mit α -Hydroxyl- und Carbonyl-Gruppen werden zwischen α - und β -C-Atomen gesprengt.
300 - 330 °C	Seitenketten ohne reaktive Gruppen werden sowohl zwischen α - und β -C-Atomen als auch direkt am aromatischen Ring abgespalten.
325 - 330 °C	Die Spaltung von C-C-Bindungen beginnt; Kondensation und Polymerisation der Spaltprodukte setzt ein.
330 - 400 °C	Die Hauptphase des pyrolytischen Abbaus ist erreicht, Demethoxylierung setzt ein und Phenylpropan-Einheiten werden weiter abgebaut; durch Radikalverknüpfungen bilden sich die Hauptbestandteile des Pyrolysats.
ab 400 °C	Die Abbaurate geht auf einen konstanten Wert zurück; stabile Strukturen bilden sich aus.
ab 600 °C	Der Rückstand verkohlt und flüchtige Produkte werden weiter thermisch zersetzt.

Aufgrund der dreidimensionalen Struktur des Lignins und der Vielzahl an verschiedenen Bindungstypen ist der pyrolytische Abbau kompliziert und die Mechanismen sind noch nicht eindeutig bestimmt. Einige Reaktionen sind jedoch durch die Pyrolyse von Modellsubstanzen aufgeklärt worden.

Für 2-Methoxy-4-propylphenol (4-Propylguaiacol) wurde das thermische Verhalten zwischen 598 K und 673 K untersucht [MASUKU *et al.*, 1988] (Abbildung 20).

Abbildung 20 Thermolyse von 4-Propylguaiacol [MASUKU *et al.* 1988]

Hauptsächlich wird die C-O-Bindung der Methoxylgruppe gespalten, so dass es zur Bildung von 4-Propylpyrocatechol kommt. Die abgespaltene Methylgruppe kann nun zum 3-Methyl-4-propylpyrocatechol weiterreagieren. Außerdem werden die C-O-Bindungen und die C-C-Bindungen in den Seitenketten gespalten, allerdings in geringeren Mengen. Hierdurch entstehen bevorzugt Produkte, die noch zwei Sauerstoffatome enthalten. Je länger die Seitenkette ist, desto reaktiver ist sie und desto besser werden die Bindungen gespalten.

Ebenfalls wurde die Thermolyse von 4-Methylphenol, 4-Ethylphenol und 4-Propylphenol untersucht [MASUKU, 1990]. Durch homolytische Spaltung von Bindungen kommt es zur Bildung von Radikalen, die C-C-Bindungen der Seitenkette werden eher gespalten als die des Benzolringes. Als Hauptprodukt bilden sich Phenol und 4-Methylphenol, Nebenprodukte sind methyliert Produkte, Arene und Isomere (Abbildung 21).

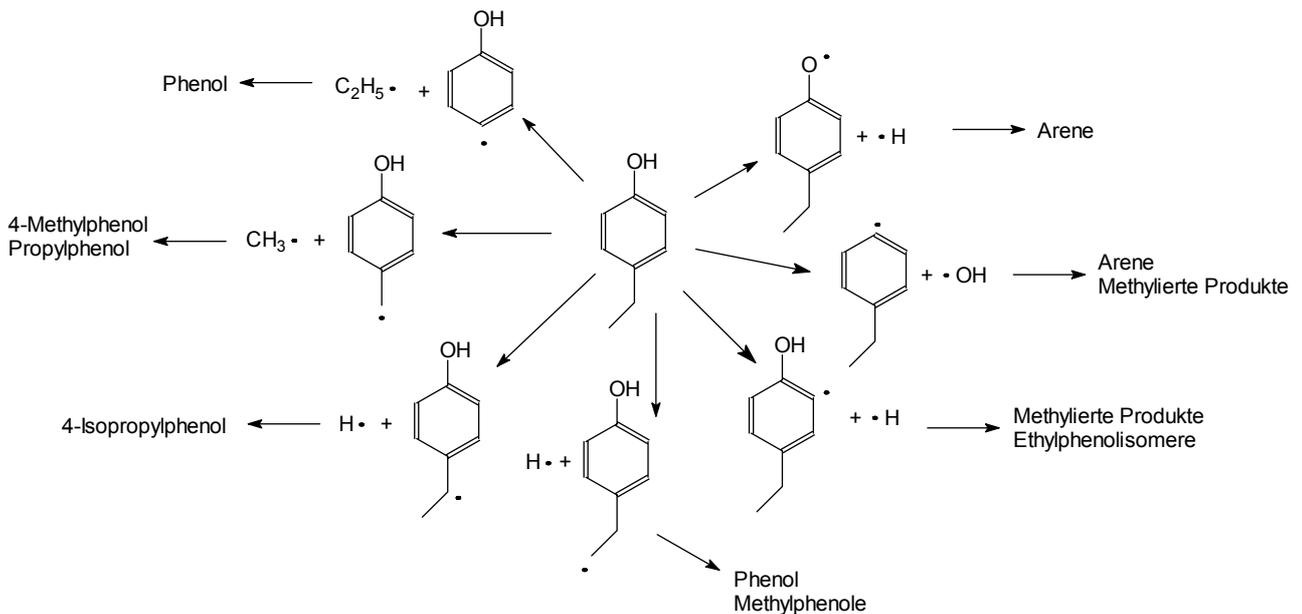


Abbildung 21 Bildung von Radikalen aus 4-Ethylphenol und daraus entstehende Produkte [MASUKU, 1990]

Guaiacol wird durch Energiezufuhr homolytisch unter Bildung von Methylradikalen gespalten [EGSGAARD und LARSEN, 2001]. Aufgrund von Oxidation kann das ortho-Chinon gebildet werden, welches unter CO-Verlust Cyclopentadienon ergibt (Abbildung 22).

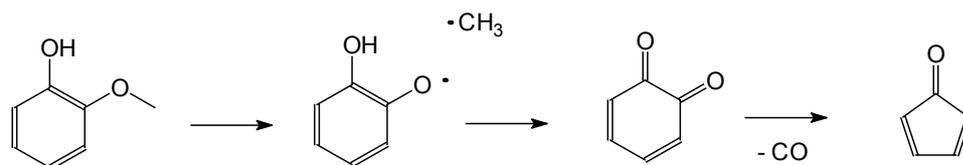


Abbildung 22 Bildung von Cyclopentadienon aus Guaiacol [EGSGAARD und LARSEN, 2001]

Aus zwei Molekülen des Cyclopentadienons kann es durch eine Diels-Alder-Reaktion zu einer Dimerisierung kommen (Abbildung 23), wobei nach anschließender Decarbonylierung der Zimtaldehyd entsteht.

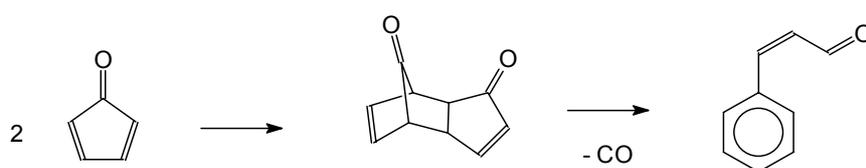


Abbildung 23 Dimerisierung und Decarbonylierung, Entstehung von Zimtaldehyd [EGSGAARD und LARSEN, 2001].

Dieser aufgezeigte Mechanismus ist für Guaiacol sehr wahrscheinlich. Aufgrund der hohen vorliegenden Temperaturen kann es zudem zur cis-trans-Isomerisierung der Doppelbindung kommen. In Pyrolyseöl liegt Guaiacol vor, auch Cyclopentadienone konnten nachgewiesen werden, allerdings ist Zimtaldehyd nicht detektiert worden.

Auch die Bildung von einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist analysiert worden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zur Umwandlung von Phenol ist der 1,3-Hydrogenshift zum Cyclohexa-2,4-dienon. Die Aktivierungsenergie von 70-80 kJ/mol für die Keto-Enol-Tautomerie, die zum Verlust des aromatischen Ringsystems führt, wird durch Wärme zugeführt. Nun kann es zur Decarbonylierung kommen, woraus Cyclopentadien entsteht (Abbildung 24), dieses wurde nicht in Pyrolyseöl detektiert.

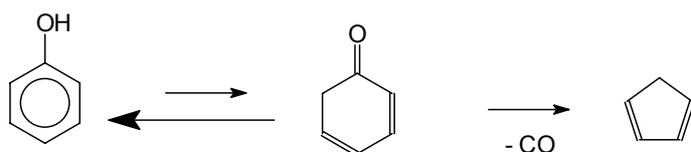


Abbildung 24 Geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Phenolpyrolyse [EGSGAARD und LARSEN, 2001].

Cyclopentadien kann nun Ausgangsprodukt für weitere Diels-Alder-Reaktionen sein, in deren Verlauf es z. B. auch zur Formation von PAK (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) kommt. In Anwesenheit von Aldehyden und Phenolen kann es zur Bildung von Harzen unter Wasserabspaltung kommen.

Doch nicht nur das thermische Verhalten monomerer Verbindungen, ebenso die Spaltung dimerer Verbindungen ist untersucht worden. In Abbildung 25 sind mögliche Spaltprodukte einer dimeren Modellverbindung aufgezeigt [MEIER, 2001].

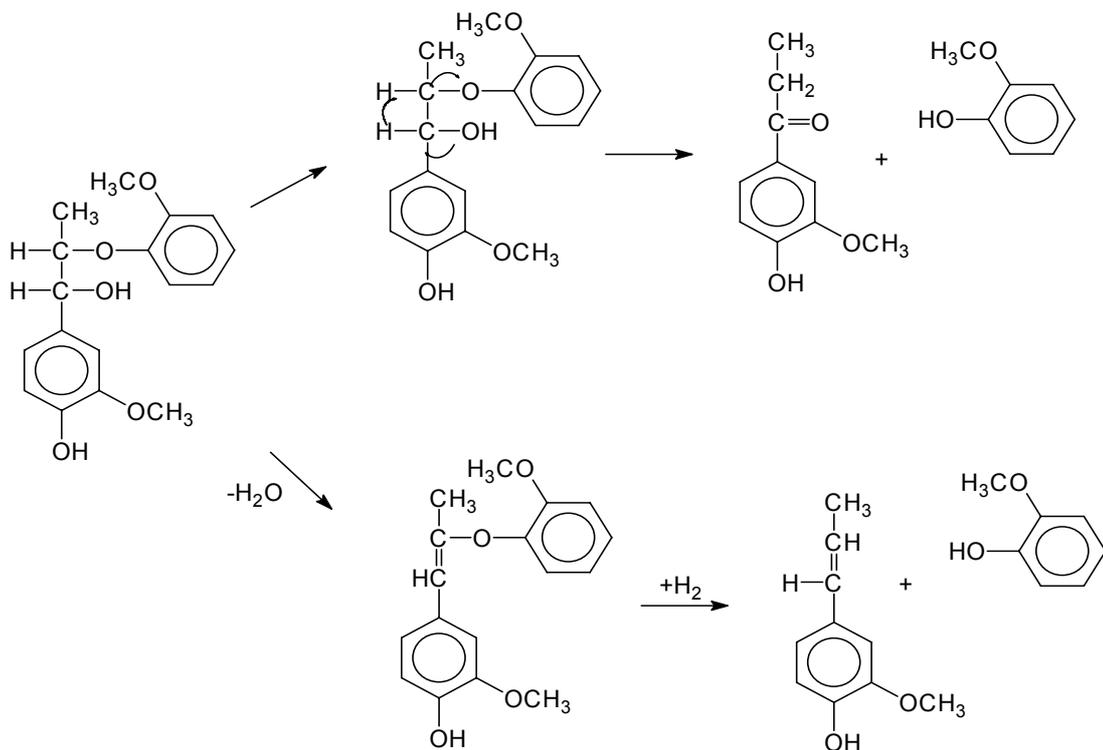
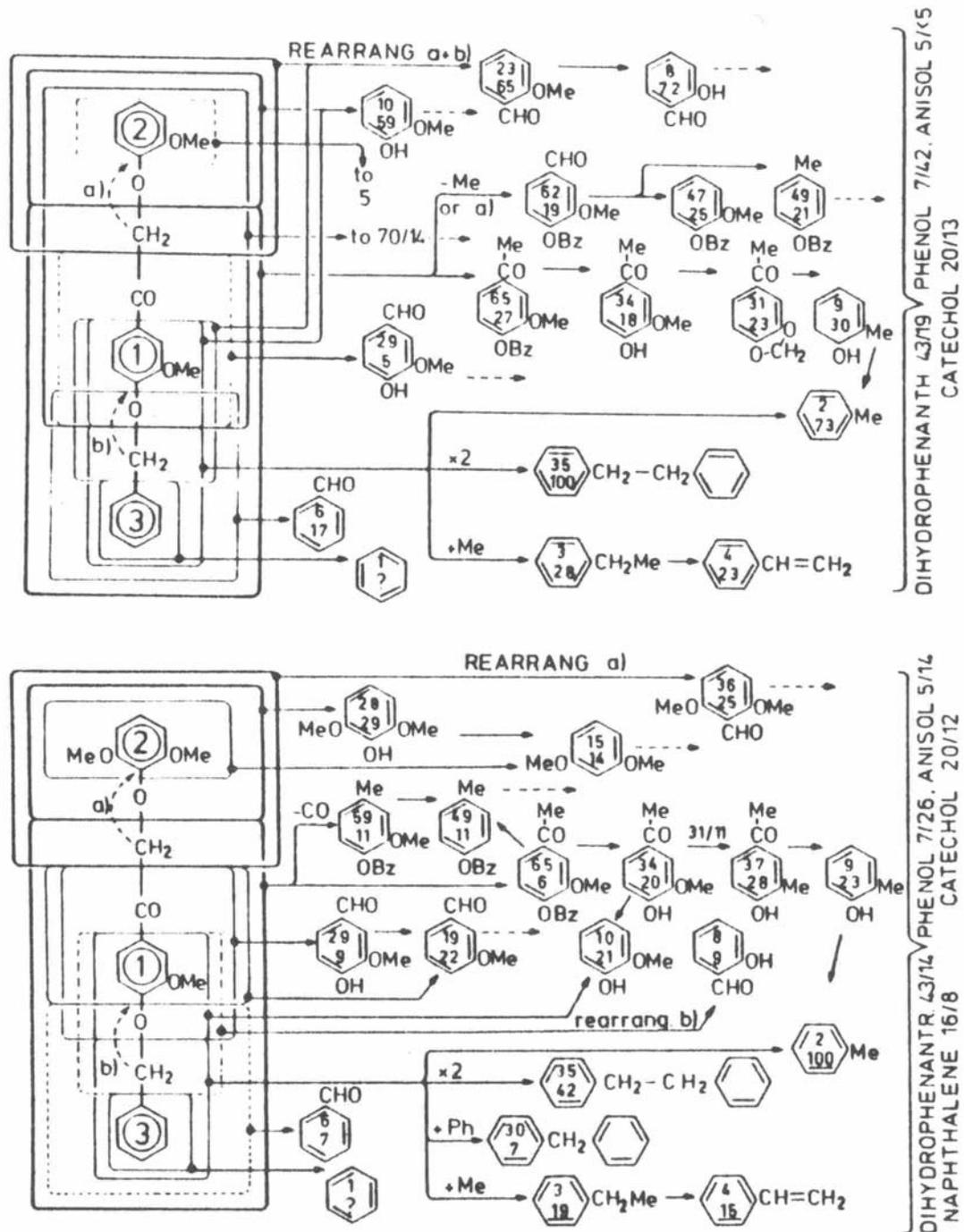


Abbildung 25 Bildung von Ligninspaltprodukten Ligninspaltprodukte einer dimeren Lignin-Modellverbindung [nach MEIER, 2001] Der dabei benötigte Wasserstoff entsteht vermutlich bei der Pyrolyse von Biomasse, der Mechanismus ist noch ungeklärt

Für eine einzige dimere Verbindung können demnach mehrere unterschiedliche Zerfallsprodukte erwartet werden. Abbildung 26 zeigt exemplarisch die identifizierten, thermischen Spaltprodukte eines typischen Lignin-Timers mit charakteristischen Bindungselementen.

Abbildung 26 Zerfall eines Trimers [FAIX *et al.*, 1988]

Die Pyrolyse eines Lignintrimers ergibt 42 unterschiedliche Komponenten, die auch nachgewiesen wurden [FAIX *et al.*, 1988]. Hier kommt es nicht nur zu Primärreaktionen, wodurch das Eintragsgut in kleinere Bruchstücke „gecrackt“ wird, sondern auch zu Sekundärreaktionen, die zur Weiterreaktion der gebildeten Bestandteile führen (Rekombinationen der Bruchstücke) [FAIX *et al.*, 1988; GARCIA *et al.*, 1994]. Ungesättigte Bestandteile können kondensieren bzw. Alkohole daran addieren.

Decarboxylierungen bzw. Decarboxylierungen können im weiteren Verlauf stattfinden. Eine genaue Vorhersage über entstehende Spaltprodukte von Lignin kann aufgrund der Vielzahl an möglichen Reaktionen nicht getroffen werden.

A-Hydroperoxyde und Alkylperoxide können durch Kontakt mit Sauerstoff entstehen. Sie bilden leicht Radikale und katalysieren somit die Polymerisierung der Olefine. Weiterhin kann es bei Sauerstoffexposition zur Oxidation von Alkoholen und Aldehyden zu Carboxylsäuren kommen [DIEBOLD, 1999].

Da es sich beim Pyrolyseöl um eine komplexe Mischung aus verschiedensten Substanzen handelt, kommt es hier auch zu unterschiedlichsten Produkten. Die gezeigten Mechanismen können nur der Verdeutlichung möglicher Reaktionen dienen, die zur Bildung der Bestandteile von Pyrolyseöl führen können [DIEBOLD, 1999].

3.3 Pyrolyseöl

3.3.1 Bestandteile

Pyrolyse-Öle aus der Flash-Pyrolyse sind niedrigviskose Flüssigkeiten mit einer dunkelroten bis dunkelbraunen Farbe und einem starken Geruch, der von angenehm aromatisch bis scharf stechend reichen kann. Sie enthalten die Abbauprodukte aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Durch die massive Zufuhr von Energie in Form von Wärme können die Öle durch die Spaltung und auch anschließender Rekombination der Edukte zahlreiche organische Verbindungen enthalten: Alkohole, Furane, Aldehyde, Phenole, organische Säuren sowie weitere Kohlenhydrat- und Ligninabbauprodukte. Sie enthalten mehrere hundert Einzelkomponenten. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Öle ist abhängig vom Einsatzmaterial, Pyrolyseverfahren, Lagerzeit und Lagerbedingungen [CZERNIK, 1994; SCHOLZE, 2002; OASMAA und KUOPPALA, 2003; OASMAA *et al.*, 2003b]. Mineralische Anteile verbleiben im entstehenden Koks, der über Cyclone aus dem Gasstrom abgeschieden wird. Der Ascheanteil ist daher kleiner als 0,1 % [DIEBOLD, 1999a].

Die niedermolekularen Fragmente lassen sich gaschromatographisch nachweisen. Die Hauptprodukte der monomeren Fragmente und ihrer Derivate sind Essigsäure, Hydroxyacetaldehyd und Levoglucosan, sie werden größtenteils aus den Kohlenhydraten gebildet. Übersichten sind zahlreich in der Literatur zu finden [FAIX *et al.*, 1990a,b; 1991; BREMER, 1991; DIEBOLD, 2002; OASMAA und MEIER, 2002; OASMAA *et al.*, 2003a]. Die Übersicht nach DIEBOLD ist in Tabelle 2 gegeben. Folgende Substanzklassen lassen sich als Produkte finden: Säuren, Ester, Alkohole, Ketone, Phenole, Guaiacole, Syringole, Aldehyde, Zucker, Furane und andere sauerstoffhaltige Verbindungen.

Tabelle 2 In Bioöl bisher identifizierte Substanzen [DIEBOLD, 2002]

Substanz	Gehalt [m %]
Ameisensäure	0,3-9,1
Essigsäure	0,5-12
Propansäure	0,1-1,8
Hydroxyessigsäure	0,1-0,9
Butansäure	0,1-0,5
Pentansäure	0,1-0,8
4-Oxypentansäure	0,1-0,4
Hexansäure	0,1-0,3
Benzoessäure	0,2-0,3
Heptansäure	0,3
Methylformiat	0,1-0,9
Butyrolacton	0,1-0,9
Valerolacton	0,2
Angelicalacton	0,1-1,2
Methanol	0,4-2,4
Ethanol	0,6-1,4
Ethylenglycol	0,7-2,0
Furan	0,1-0,3
2-Methylfuran	0,1-0,2
2-Furanon	0,1-1,1
Furfural	0,1-1,1
3-Methyl-2(3H)-furanon	0,1
Furfurylalkohol	0,1-5,2
Furansäure	0,4
5-Methylfurfural	0,1-0,6
5-Hydroxymethyl-2-furfural	0,3-2,2
2-Methoxyphenol	0,1-1,1
4-Methylguaiacol	0,1-1,9
Ethylguaiacol	0,1-0,6
Eugenol	0,1-2,3
Isoeugenol	0,1-7,2
4-Propylguaiacol	0,1-0,4
Acetoguaiacon	0,8
Propioguaiacon	0,8
2,6-Dimethoxyphenol	0,7-4,8
Methylsyringol	0,1-0,3
4-Ethylsyringol	0,2
Propylsyringol	0,1-1,5
Syringaldehyd	0,1-1,5
4-Propenylsyringol	0,1-0,3
4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenylethanon	0,1-0,3
Levoglucosan	0,4-1,4
Glucose	0,4-1,3
Fructose	0,7-2,9
D-Xylose	0,1-1,4
D-Arabinose	0,1
Cellobiosan	0,6-3,2
1,6-Anhydroglucofuranose	3,1
Phenol	0,1-3,8
2-Methylphenol	0,1-0,6
3-Methylphenol	0,1-0,4
4-Methylphenol	0,1-0,5
2,3-Dimethylphenol	0,1-0,5
2,4-Dimethylphenol	0,1-0,3
2,5-Dimethylphenol	0,2-0,4
2,6-Dimethylphenol	0,1-0,4
2-Ethylphenol	0,1-1,3
2,4,6-Trimethylphenol	0,3
1,2-Dihydroxybenzol	0,1-0,7
1,3-Dihydroxybenzol	0,1-0,3
1,4-Dihydroxybenzol	0,1-1,9
4-Methoxycatechol	0,6
1,2,3-Trihydroxybenzol	0,6
Formaldehyd	0,1-3,3
Acetaldehyd	0,1-8,5
2-Propenal (Acrolein)	0,6-0,9
2-Butenal	Spuren
2-Methyl-2-butenal	0,1-0,5
Pentanal	0,5
Ethandial	0,9-4,6
Hydroxyacetaldehyd	0,9-13
Acetol (Hydroxyaceton)	0,7-7,4
Acetal	0,1-0,2
Acetoxy-2-propanon	0,8
2-Hydroxy-3-Methyl-2-cyclopenten-1-on	0,1-0,5
Methylcyclopentenolon	0,1-1,9
1-Acetyloxy-2-propanon	0,1
2-Methyl-3-hydroxy-2-pyron	0,2-0,4
2-Methoxy-4-ethylanisol	0,1-0,4
4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	0,1-1,1
Aceton	2,8
2-Butanon (MEK)	0,3-0,9
2,3-Pentenedion	0,2-0,4
3-Methyl-2-cyclopenten-2-ol-1-on	0,1-0,6
Cyclohexanon	Spuren
2-Ethylcyclopentanon	0,2-0,3
Dimethylcyclopentanon	0,3
Trimethylcyclopentenon	0,1-0,5
Trimethylcyclopentanon	0,2-0,4

Einige Hauptprodukte der kohlenhydratstämmigen Abbauprodukte wie z. B. Levoglucosan sind bekannt, ein Teil allerdings bisher noch nicht. In der Literatur wird dieser Anteil als unbedeutend beschrieben [OASMAA *et al.*, 2003b]. Die höhermolekularen hydrophilen Anteile sind bisher nur spärlich charakterisiert worden [PISKORZ *et al.*, 1988; OASMAA *et al.*, 2003a, 1988; WEST, 2005].

Die höhermolekularen hydrophoben Fragmente bilden das Pyrolyselignin. Dabei handelt es sich um oligomere Ligninabbau- und –rekombinationsprodukte. Die Überschreitung eines bestimmten Wasseranteils (≈ 40 Massenprozent) führt zur Ausfällung eines teerartigen Produkts aus Pyrolyseöl, das dem hochmolekularen, ligninstämmigen Anteil entspricht. Dieses Produkt wird als Pyrolyselignin bezeichnet, seine Charakterisierung ist Gegenstand neuerer Publikationen [MEIER und SCHOLZE, 2000; MEIER *et al.* 2001, SCHOLZE und MEIER, 2001; SCHOLZE *et al.*, 2001; HANSER, 2002; BAYERBACH, 2006]. Zur Charakterisierung dieser Bestandteile werden nach dem Ausfällen und Fraktionieren Gelpermationschromatographie (GPC), Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of flight (MALDI-TOF) und weitere Methoden eingesetzt [BAYERBACH, 2006].

Pyrolyseöl enthält zunächst die unter kinetischer Kontrolle gebildeten Produkte der Flash-Pyrolyse. Durch längere Lagerzeit wandeln sich diese Produkte in die thermodynamisch stabileren Produkte um. Untersuchungen der Lagerstabilität [DIEBOLD, 2002; OASMAA und KUOPPALA, 2003; BA *et al.*, 2004] haben gezeigt: je kühler die Probe gelagert wird, desto geringer sind die Änderungen der Viskosität des Pyrolyseöls. Aufgrund reaktiver Komponenten unterliegen die Öle während mehrmonatiger Lagerung Kondensationsreaktionen, welche die Viskosität steigern können. Diese Effekte können jedoch durch geringe Zugaben von Alkoholen stark eingeschränkt werden [OASMAA und CZERNIK, 1999; OASMAA *et al.*, 2005].

Im Gegensatz zu fossilen Ölen können Pyrolyseöle einen hohen Wasseranteil enthalten, der sowohl aus dem Feuchtegehalt des Eintragsgutes stammt als auch durch Reaktionen während der Pyrolyse gebildet wird. Dieser Wassergehalt kann mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt werden. In einigen Untersuchungen [OASMAA und KUOPPALA, 2003] nahm der Wassergehalt zu, in anderen [SCHOLZE, 2002] dagegen ab. Mögliche Erklärungen für diese Befunde sind in Ergebnisse und Diskussion zu finden. Der

Heizwert von Pyrolyseölen beträgt etwa 17 MJ/kg, ihr pH-Wert schwankt zwischen 2 und 3.

Lagerungsversuchen über mehr als 6 Monate haben bewiesen, dass Levoglucosan trotz der Anwesenheit von Essigsäure stabil bleibt [MEIER *et al.*, 2003]. Auch die Lagerstabilität in bezug auf andere Komponenten wurde untersucht. Letztendlich stellt sich fast ein stationärer Zustand für beinahe alle untersuchten Komponenten ein.

Toxizitätsstudien von Pyrolyseöl [DIEBOLD, 1997, 1999; BLIN und GIRARD, 2006] haben gezeigt, dass Pyrolyse-Öle toxikologisch ähnlich wie Holzrauch oder andere Holzdestillate einzuordnen sind [OVEREND *et al.*, 1985]. Nach neuesten Erkenntnissen müssen alle Bio-Öle als mutagen eingestuft werden [BLIN und GIRARD, 2006]. Ein Grund dafür sind die vorkommenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Deren Gehalt ist in Pyrolyseöl zwar geringer als in Rauherrrauch, dafür sind in Pyrolyseöl viele Komponenten enthalten, die aufgrund von synergetischen Effekten als bedenklich einzustufen sind [PISKORZ und RADLEIN, 1999].

PAK (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) entstehen vorzugsweise bei unvollständigen Verbrennungsprozessen wie Grillen, Rösten oder Räuchern und sind in der Umwelt stark verbreitet (z. B. Emissionen aus Erdölraffinerien, Waldbrände, Vulkanausbrüche etc.). PAK sind toxische, organische Verbindungen, die aus einem Grundgerüst von mindestens 2 kondensierten, aromatischen Ringen bestehen (Abbildung 27).

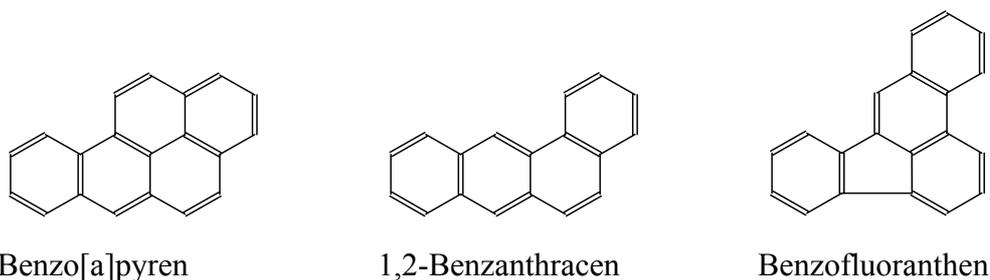


Abbildung 27 Beispiele für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe PAK

Sie können aus niedermolekularen aromatischen Ringverbindungen durch Anlagerung zu größeren Ringen kondensieren. Ab einer bestimmten Größe sind diese Partikel auch als Ruß sichtbar.

Die Gruppe der PAKs umfasst eine sehr große Anzahl von Einzelsubstanzen. Von Bedeutung sind vor allem 16 Einzelsubstanzen, welche von der US-EPA (United States Environmental Protection Agency) als Leitsubstanzen für umweltanalytische Untersuchungen vorgeschlagen und in eine Testmethode aufgenommen wurden: Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Dibenz[a,h]anthracen, Benzo[ghi]perylen und Indeno[1,2,3-cd]pyren.

Aufgrund seiner kanzerogenen Eigenschaften existiert für Benzo[a]pyren ein Toleranzwert für geräucherte Fleischwaren (1 µg / kg) und für Fisch (5 µg / kg). Weitere PAK, wie Benzo[a]anthracen und Benzofluoranthen, gelten ebenfalls als krebserregend. Ihr kanzerogenes Potential beruht auf der enzymatischen Hydroxylierung im Körper, wobei Epoxide gebildet werden, die als cancerogen gelten.

Diese Substanzen sind allerdings kaum wasserlöslich und kommen somit nur in geringsten Spuren im Flüssigrauch vor [GUILLÉN *et al.*, 2000a], ihr Gehalt kann durch geeignete Lagerung in Polyethylen-Gefäßen noch reduziert werden [GUILLÉN *et al.*, 2000b].

3.3.2 Stoffliche Nutzung von Pyrolyseölbestandteilen

3.3.2.1 Fraktionierung

Eine erprobte Methode zur Fraktionierung von Pyrolyseöl ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion [FIDDLER *et al.*, 1970; KIM *et al.*, 1974; LANGE, 1983; MEIER *et al.*, 1986; POTTHAST und EIGNER, 1988; MAGGI und DELMON, 1994; CONSTANSTINESCU *et al.*, 1991; BRAGE *et al.*, 1996; CZERNIK *et al.*; 1999; OASMAA *et al.*, 2003a].

Eine Aufteilung in verschiedene Fraktionen aufgrund des pH-Wertes kann durch mehrmaliges Ausschütteln mit Dichlormethan erhalten werden, die wässrige Phase ließ sich in saure, neutrale und schwach saure Phase trennen [MEIER *et al.*, 1986]. Diese

Methode ist nicht quantitativ, die Wiederfindungsrate beträgt nur 20 – 45 % (Abbildung 28).

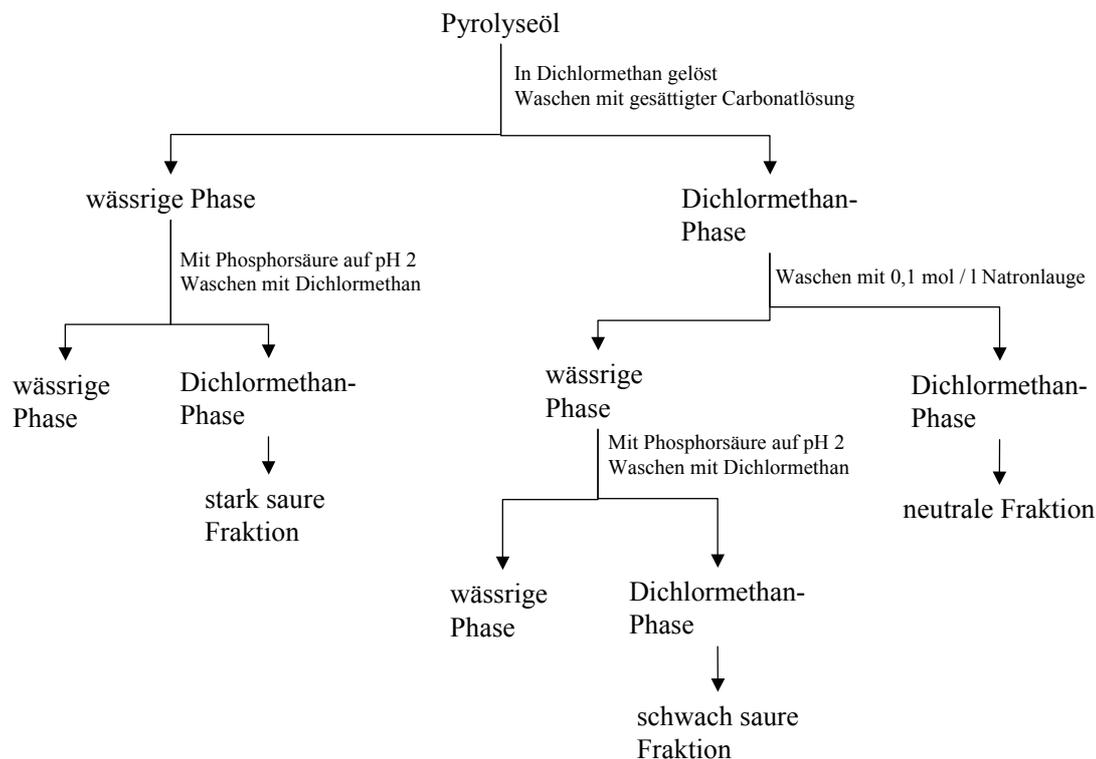


Abbildung 28 Flüssig-flüssig-Extraktion von Pyrolyseöl [MEIER *et al.*, 1986]

Solch eine Aufarbeitungsmethode ist zudem sehr arbeitsintensiv und zeitraubend. Die Isolierung einzelner Bestandteile ist bisher ökonomisch nicht durchführbar, da komplexe Separationstechniken entwickelt werden müssen. Deshalb ist die Entwicklung einfach zu isolierender Fraktionen von Vorteil [CZERNIK und BRIDGWATER, 2004]. Die Auftrennung z. B. in eine wasserlösliche und eine wasserunlösliche Fraktion ist in einem einzigen Schritt einfach durchzuführen. Ebenfalls kann eine Destillation Säuren sowie leichtflüchtige Komponenten abtrennen. Die Auftrennung eines Phenolextraktes aus Buchenholzrauchextrakt mit Hilfe einer Boratlösung ergab eine Monohydroxy- und Dihydroxyfraktion. Unerwarteterweise sind Phenolaldehyde (z. B. Vanillin, Syringaldehyd, Acetovanillon und Acetosyringon) auch in der Dihydroxyfraktion zu finden. Auch die Abtrennung der übrigen einwertigen Phenole ist nicht vollständig [WITKOWSKI *et al.*, 1981]. Weiterhin konnte nur ein Teil der erhaltenen Bestandteile identifiziert werden. Erste Versuche zur Isolierung der phenolischen Fraktion durch Silicagelchromatographie brachten eine Auftrennung in ortho- und nicht-ortho substituierte Alkylarylphenole [ACHLADAS, 1991]. Durch Zugabe von Wasser und

anschließender Phasentrennung kann ebenfalls eine Fraktionierung erreicht werden. Dies entspricht auch der Gewinnung von Flüssigraucharoma.

3.3.2.2 Flüssigraucharoma

Früher wurden Lebensmittel geräuchert, um eine bessere Lagerstabilität zu erreichen. Heutzutage ist der vornehmliche Aspekt die Veränderung des Aromas, daher wird nun auch Flüssigrauch eingesetzt. Als Flüssigrauch werden Lösungen bezeichnet, die durch Pyrolyse von Holz gewonnen werden. Holz wird unter Ausschluss von Sauerstoff erhitzt, und die entstehenden Rauchgase werden in Lösungsmitteln wie Wasser oder pflanzlichen Ölen kondensiert. Die chemische Zusammensetzung des Rauchs hängt von der verwendeten Holzart (meist Buche in Europa), dem Verfahren, der Temperatur sowie der Sauerstoffkonzentration während der Raucherzeugung ab.

In den letzten Jahren sind verstärkt gesundheitliche Aspekte bei der Bewertung von Lebensmitteln hervorgetreten. Die Verwendung von Flüssigraucharoma bietet den Vorteil, ein standardisierbares Produkt mit genau charakterisierten und quantifizierbaren Substanzen zu verwenden, was für die konventionelle Räucherung nicht möglich ist.

Komponenten von Flüssigrauchzubereitungen sind von Guillén *et al.* untersucht worden. Auflistungen aller gefundenen Bestandteile aus verschiedenen Raucharomen sind in der Literatur veröffentlicht [BALTES und SÖCHTIG, 1979; GUILLÉN *et al.*, 1995, 2001; GUILLÉN und IBARGOITA, 1996, 1998, 1999; GUILLÉN und MANZANOS 1996a,b]. Dabei konnten viele Komponenten nicht identifiziert werden, einige charakterisierte Substanzen (z. B. *tert*-Butylhydroxytoluol BHT¹) konnten nicht quantifiziert werden [GUILLÉN und IBARGOITA, 1998]. Es wurden sogar di- und trimere Ligninverbindungen nachgewiesen [GUILLÉN und IBARGOITA, 1999], ebenso Terpene und langkettige Fettsäuren, auch stickstoffhaltige Komponenten konnten identifiziert werden [GUILLÉN *et al.*, 2001]. Eine Übersicht der Komponenten, die in kommerziell erwerbbaarem Flüssigrauch aus Laubholz enthaltenen sind, ist direkt beim Hersteller [<http://www.leffingwell.com/smoke.htm>] zu finden.

¹ BHT wird in Lösungsmitteln als Stabilisator eingesetzt und stammt daher

Schon Anfang der 1970er Jahre ist Flüssigraucharoma durch Flüssigextraktion mit Ether aufgetrennt worden [FIDDLER *et al.*, 1970; BALTES und SÖCHTIG, 1979]. Die Identifizierung erfolgte mit Hilfe von authentischen Substanzen durch Vergleich der Retentionszeiten. Diese Methode ist allerdings nicht so sicher wie die heute zur Verfügung stehenden massenspektrometrischen Nachweismethoden wie z. B. die GC/MS-Technik [FAIX *et al.*, 1988a,b].

Für Flüssigraucharoma hat sich die Extraktion mit Dichlormethan mit anschließender Rückextraktion einer wässrigen Phase durchgesetzt. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Fraktionierung in nur einem Schritt erfolgt, wodurch eine Quantifizierung von Komponenten ermöglicht wird. Flüssigraucharomen können somit schnell miteinander verglichen werden, da die organische Phase meist dieselben Komponenten in unterschiedlichen Konzentrationen enthält. Allerdings ist die wässrige Fraktion noch nicht vollständig charakterisiert worden.

3.3.2.3 Levoglucosan und Anhydrozucker

Eine Möglichkeit, in der organisch-chemischen Synthese enantiomere bzw. diastereomere Verbindungen herzustellen, geht vom „chiralen Pool“ aus. Hier kommt den Kohlenhydraten eine wichtige Rolle zu, da sie eine hohe Zahl an Stereozentren mit definierter Chiralität besitzen.

Levoglucosan entsteht als Hauptprodukt während der Pyrolyse von Biomasse, da dies der Anhydrozucker der Cellulose ist, und Cellulose mengenmäßig den Hauptanteil der Kohlenhydrate stellt. Levoglucosan wird auch in der Atmosphäre gefunden, wo es aus der Verbrennung von Biomasse stammt [SIMONEIT *et al.*, 2004]. Zusammen mit anderen Substanzen dient es als Indikator für Verbrennungen von Biomasse. Sie werden in der Atmosphäre als Aerosole detektiert [GAO, 2003].

Levoglucosan ist eine 1,6-Anhydrohexose. Diese Substanzgruppe weist ein bicyclisches, starres Grundgerüst auf, was in der organisch-chemischen Synthese zu einer hohen Regio- und Stereoselektivität führt. Vorteil des Levoglucosans in chemischer Hinsicht ist, dass es fünf chirale Zentren besitzt, die zum Aufbau

enantiomerenreiner Produkte genutzt werden können. Dieses Grundgerüst liegt nicht nur in kristalliner Form, sondern ebenfalls in Lösung vor (Abbildung 29).

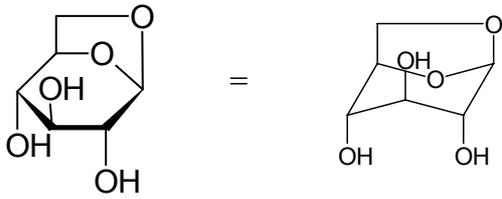


Abbildung 29 Levoglucosan

Der Vorteil der monomeren Anhydrozucker ist, dass nur noch drei der fünf Hydroxylgruppen frei vorhanden sind, womit die Unterscheidung der chemisch nahezu äquivalenten Hydroxylgruppen erleichtert wird. Weiterhin wird die Bildung von α/β -Anomerengemischen verhindert. Dabei ist das Brückenacetal äußerst basenstabil, lässt sich aufgrund der Ringspannung allerdings leicht unter sauren Bedingungen öffnen. Seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist besser als die der Glucose.

Levoglucosan kann ebenfalls organisch-präparativ dargestellt werden. Der Vorteil dieser Darstellungsmethode ist in seiner Reinheit begründet, entstehende Nebenprodukte werden chromatographisch abgetrennt bzw. durch fraktionierte Kristallisation entfernt. Dies ist aufgrund der vielzählig vergesellschafteten Substanzen im Pyrolyseöl nur äußerst schwierig durchzuführen.

Erste Arbeiten zur Synthese und Polymerisation sind bereits 1969 durchgeführt worden [WOLLWAAGE, 1969]. Levoglucosan wird in der organisch-chemischen Synthese zum Aufbau großer Fragmente eingesetzt [MIFTAKHOV *et al.*, 2001; AKHMETVALEEV *et al.*, 2002; MULDGAARD *et al.*, 2002], z. B. kann es neben einem Intermediat für die Synthese von 3,4-disubstituierten D-Glucose-Derivaten zur Herstellung des C(9)-C(13)-Fragmentes von Acutiphycin verwendet werden, oder für die Synthese von Erythromycin (einem Makrolid-Antibiotikum).

Der kommerzielle Wert beträgt, je nach Anbieter, über 30 €/g, was eine aufwändige Isolierung und Aufreinigung oder sogar die direkte chemische Synthese rechtfertigt.

Cellobiosan (Entstehung siehe Abbildung 5) ist der am meisten vorkommende dimere Anhydrozucker bei der Pyrolyse von Cellulose [PISKORZ *et al.*, 1986]. Diese

Polymerisierung kann bei Vorliegen von Levoglucosan zu Polymeren bis zu Massen von 300000 g/mol führen [RADLEIN, 2002]. Aber auch die Darstellung von Cyclodextrinen ist möglich.

Es konnten einige weitere Anhydrozucker sowie Dianhydrozucker identifiziert/postuliert werden [FAIX *et al.*, 1991a, b]. Diese sind kommerziell noch nicht verfügbar, stellen aber im Hinblick auf die organisch-chemische Synthese interessante Ausgangsprodukte dar.

3.3.2.4 Dianhydrozucker

Die Pyrolyse führt nicht nur zur Bildung von Anhydrozuckern, durch weitere Wasserabspaltung bilden sich auch Dianhydrozucker. Die 1:6,2:3-Dianhydrohexosen bzw. 1:6,3:4-Dianhydrohexosen werden in Anlehnung nach Arbeiten von Černý auch als „Černý-Epoxide“ bezeichnet.

Dianhydroverbindungen, die trans zum Epoxidring eine Hydroxylgruppe aufweisen, können unter basischen Bedingungen eine intramolekulare Epoxid-Migration (Payne-Umlagerung) eingehen (Abbildung 30).

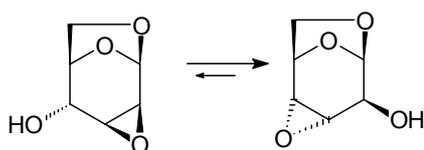


Abbildung 30 Epoxid-Migration (Payne-Umlagerung) von 1,6:2,3-Dianhydro- β -D-glucopyranose zu 1,6:3,4-Dianhydro- β -D-glucopyranose

Formationen mit pseudoäquatorial verbleibender Hydroxylgruppe und dem Epoxid *exo* zur 1,6-Anhydrobrücke werden in dieser Gleichgewichtsreaktion bevorzugt [GEHLE, 2005]. Diese Dianhydrozucker werden in der organisch-chemischen Synthese eingesetzt [STANEK und GAUGLER, 1996; Krohn *et al.*, 2005].

In Pyrolyseöl sind 1,4:3,6-Dianhydrozucker nachgewiesen worden. Kommerziell sind diese Dianhydrozucker bisher noch nicht zu erwerben. Sie stellen für die organisch-chemische Synthese vielversprechende Ausgangsprodukte dar [GEHLE, 2005].

3.3.2.5 Levoglucosenon

Levoglucosenon ist durch der Pyrolyse von Cellulose, aufgrund des Ursprungs aus nachwachsenden Rohstoffen, nur als (-)-Enantiomer verfügbar (Abbildung 31).

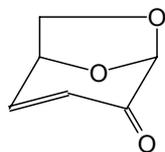


Abbildung 31 (-)-Levoglucosenon

Ein großer Vorteil des Levoglucosenons ist, dass es ein α,β -ungesättigtes Keton und somit sehr reaktiv ist. Da es als Ausgangsprodukt für optisch aktive Komponenten in der organisch-chemischen Synthese verwendet wird [NAVARRO und VOGEL, 2001], wurden Methoden entwickelt, um auch das (+)-Enantiomer darzustellen [KADOTA *et al.*, 2001].

3.3.2.6 Phenolische Bestandteile

Aus den Pyrolyse-Ölen können neutrale und phenolische Komponenten isoliert werden, die sich als Phenolharze zur Formulierung von Leimen in der Holzwerkstoffindustrie einsetzen lassen [CHUM *et al.*; 1989; KELLY *et al.*, 1997; HIMMELBLAU und GROZDITS, 1997; ROY *et al.*, 1999]. Für das unveränderte Öl beträgt der Substitutionsgrad von Phenol als Bindemittel für Spanplatten 30 – 40 % und für Formaldehyd 24 – 30 % [PANAGIOTIS, 1998]. Der Einsatz von Pyrolyselignin als Ersatz für Formaldehyd bietet den Vorteil, dass es eine geringere Toxizität und einen geringeren Preis besitzt, dafür ist es jedoch weniger reaktiv als Phenol [CZERNIK und BRIDGWATER, 2004]. Aufgrund der dunklen Färbung sowie des Geruchs sind die Einsatzmöglichkeiten beschränkt.

Eine Nutzungsmöglichkeit des Gesamtöls ist die chemische Umsetzung mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie Ammoniak oder Harnstoff zu einem Depotdüngemittel mit verzögerter Stickstofffreisetzung. Die vielen funktionellen Gruppen im Pyrolyseöl reagieren mit dem Stickstoff zu einem höhermolekularen Feststoff mit organisch gebundenem Stickstoff, der im Boden langsam zu Nitrat mineralisiert wird [MAJERSKI *et al.*, 1997; BECKMANN und RADLEIN, 2000; HANSER,

2002]. Die Umsetzung von Pyrolyseöl mit Kalk führt zur Bildung von Calciumsalzen (BioLime[®]), die als umweltfreundliches Streusalz eingesetzt werden können [ZHOU *et al.*, 1997]. Die Verwendung als Tenside, biologisch abbaubarer Polymere und Harze ist möglich [KOHLSTRUNG, 2001; NITZ, 2001]. Polymerfüllstoffe und Additive sind weitere Verwendungsmöglichkeiten [SEMKE, 2001].

3.3.3 Thermische Nutzung von Pyrolyseöl

Neben dem Einsatz als Chemierohstoff bzw. als Ausgangsmaterial für stoffliche Nutzungsalternativen kann Pyrolyseöl ebenfalls als Energieträger genutzt werden. [MEIER *et al.*, 1997; RADLEIN und PISKORZ, 1997] (Abbildung 32).

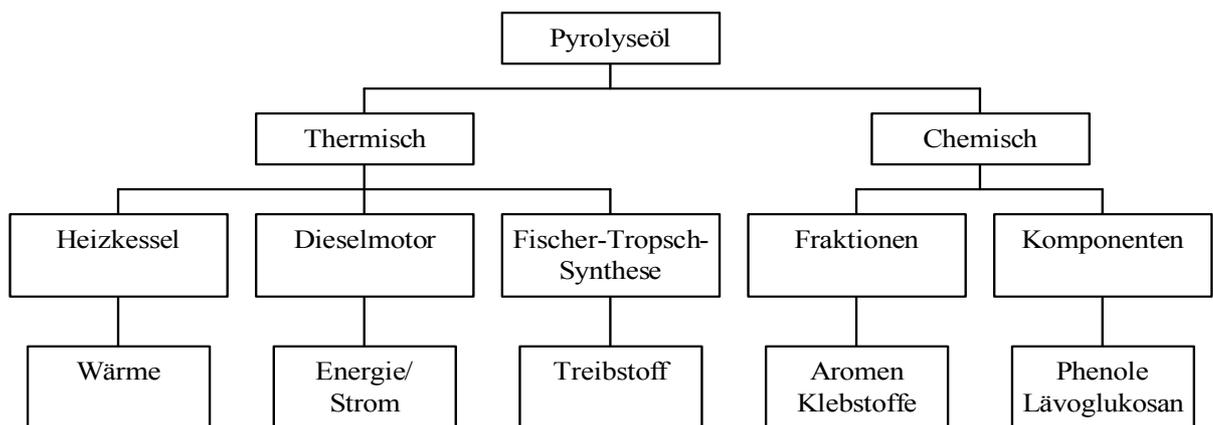


Abbildung 32 Verwendungsalternativen für Pyrolyse-Öl aus Biomasse

3.3.3.1 Strom/Wärme

Das Haupteinsatzgebiet für Pyrolyseöl soll in naher Zukunft die Verwendung als regenerativer Energieträger sein. So soll Pyrolyseöl direkt in stationären Dieselmotoren [SHIHADDEH und HOCHGREB, 2000] zur Erzeugung von Strom eingesetzt werden. Erste Versuche mit Pyrolyseöl in einem stationären Dieselmotor sind bereits durchgeführt worden [MEIER *et al.*, 2006]. Der Motor wurde 12 Stunden mit Pyrolyseöl betrieben, wobei 4 % herkömmlicher Dieseltreibstoff dazugegeben wurden, insgesamt wurden etwa 300 kW/h produziert. Ebenfalls wurde das Pyrolyseöl aus Schalen von Cashew-Nüssen untersucht [DAS *et al.*, 2004]. Das gewonnene Öl ist unbegrenzt mit Diesel

mischbar. Weiterhin wurde ein Upgrading des Pyrolyseöls durch Hydrierung zur Treibstoffherstellung untersucht [SHARMA und BAKHSI, 1993; CZERNIK *et al.*, 1999; ZHANG *et al.*, 2005].

3.3.3.2 Biomass to Liquid (BtL)

Die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen aus Biomasse ist eine relativ junge Entwicklung. Durch das BtL (Biomass to Liquid) Verfahren werden Rohstoffe zunächst unter Wärme und Druckeinwirkung in ein Synthesegas umgewandelt, bevor mittels einer Fischer-Tropsch-Synthese ein flüssiger Kraftstoff hergestellt wird.

Im Rahmen des BIOLIQ[®]-Verfahrens soll Biomasse dezentral in kleinen Pyrolyseanlagen verflüssigt werden [HENRICH *et al.*; 2003]. Pyrolyseöl und der vom Sandstrom abgetrennte Pyrolysekoks enthalten bis zu 90 % der ursprünglichen Biomasseenergie. Der Koks kann leicht pulverisiert werden und wird bis zu einem Drittel Gewichtsanteil im Pyrolyseöl aufgeschlemmt, wobei ein „Slurry“ entsteht. Vorteil dieser Slurries ist die Pumpbarkeit und die relative Sedimentationsstabilität. Die Slurries sollen zentral im Flugstromvergaser zu einem teerfreien Synthesegas konvertiert und anschließend mittels Fischer-Tropsch-Synthese wahlweise zu z. B. Methanol oder Kohlenwasserstoffen zur Kraftstoffherzeugung umgesetzt werden [MEIER, 2003; VAN DER BURGHT, 2006].

3.4 Festphasenextraktion (SPE)

Die Festphasenextraktion (engl. Solid Phase Extraktion = SPE) ist eine Methode zur Isolierung von gelösten Substanzen aus einer flüssigen in eine feste Phase [FRITZ, 1999]. Auch gasförmige Proben können in der Festphase absorbiert werden. Bisher wird die Festphasenextraktion zur Aufreinigung von Substanzen in der pharmazeutischen Chemie eingesetzt. Die feste Phase besteht aus kleinen porösen Partikeln, die sich entweder aus quervernetztem Silica oder einem organischen Polymer, z. B. quervernetztem Polystyren, zusammensetzen. Die Polymere befinden sich in einer Kartusche mit Luer Lock Anschluss (Abbildung 33).

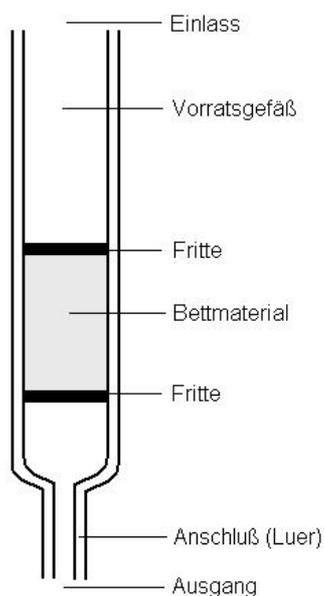


Abbildung 33 Aufbau einer SPE Kartusche

Absorbierte Komponenten werden durch geeignete Lösungsmittel eluiert. Vorteilhaft ist, dass das Elutionsvolumen für eine vollständige Elution sehr gering ist, viel geringer als das Originalvolumen, aus dem die Analyten extrahiert wurden.

Die Festphasenextraktion bietet weitere Vorteile: Durch Anlegen eines Unterdrucks werden Proben schnell durch eine SPE-Säule gegeben. Das folgende Waschen der Säule zur Entfernung unerwünschter Substanzen und die Elution können auf einfache Weise automatisiert werden. Die Proben werden durch die Verwendung von geringen Mengen

des Elutionsmittels daher sehr leicht aufkonzentriert. Ein allgemeiner Mechanismus ist in Abbildung 34 zu sehen.

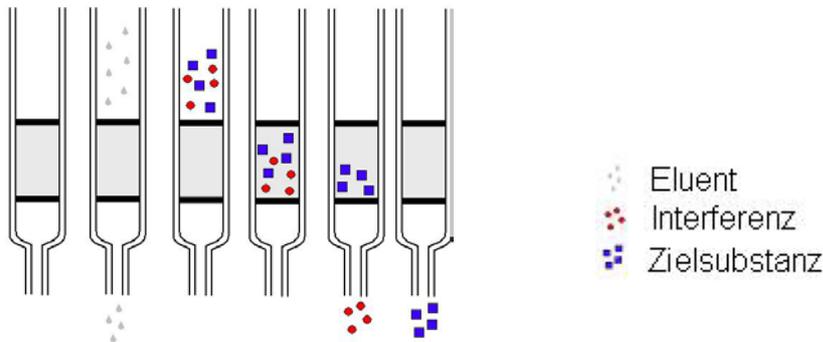


Abbildung 34 Mechanismus der Festphasenextraktion

Die Kartusche wird zunächst konditioniert. Ziel dieses Schrittes ist bei Umkehrphasen und Ionenaustauschern die Aktivierung der längeren Alkylketten. Dieser Schritt kann gewöhnlich bei Normalphasen weggelassen werden. Danach wird die Säule mit einer der Probenmatrix ähnlichen Lösung gewaschen. Nun erfolgt die Probenaufgabe. Der Analyt wird, ebenso wie störende Interferenzen, auf dem Bettmaterial adsorbiert. In einem anschließenden Wasch-Schritt werden die unerwünschten Substanzen von der Säule eluiert. Dazu wird ein Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch angewendet, welches „stärker“ als die Aufgabeflüssigkeit, aber schwächer als das eigentliche Elutionsmittel ist. Nun kann mit einem geringen Lösungsmittelvolumen das gewünschte Substrat eluiert werden. Die jeweils verwendete Lösungsmittelmenge entspricht mindestens dem 2 - 4 fachen Volumen des Bettmaterials.

3.4.1 Theoretische Grundlagen

Zwischen der flüssigen Probe und den SPE-Partikeln (bzw. deren Oberfläche) stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht für die Analyten ein. Dieses wird um so stärker auf die Seite der Festphase verschoben, je größer die Oberfläche ist. Die Mindestoberfläche beträgt $100 \text{ m}^2/\text{g}$, es sind heutzutage Bettmaterialien mit einer Oberfläche von bis zu $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ möglich. Die Partikel haben normalerweise eine Größe von $10\text{-}50 \text{ }\mu\text{m}$.

Das Gleichgewicht wird durch den Retentionsfaktor (Kapazitätsfaktor) k wiedergegeben:

$$k = \frac{\text{Menge in der festen Phase}}{\text{Menge in der mobilen Phase}}$$

Der Kapazitätsfaktor ist vom Lösungsmittel abhängig und kann über einen weiten Bereich variiert werden. Er wird normalerweise mit steigendem Anteil des organischen Lösungsmittels kleiner, der Analyt wird besser solvatisiert. Idealerweise ist der Retentionsfaktor k größer 100, so dass die Substanz(en) als schmales Band auf der Säule zurückgehalten werden. Dabei kann das Band bis zu 50 % der Säulenlänge besetzen, bei sinkenden Werten bewegt sich das Analytenband durch die Säule. Nach einem kurzen Waschen werden die extrahierten Materialien schnell als Gruppe eluiert, wobei die Kapazitätsfaktoren so klein wie nur möglich sein sollten. Gewöhnlich werden Analyten nicht individuell, sondern als Gruppe aufgetrennt. Diese kann anschließend durch die Wahl eines anderen Bettmaterials weiter aufgetrennt werden.

3.4.2 Eigenschaften verschiedener SPE-Bettmaterialien

Im Handel werden verschiedene stationäre Phasen für polare, hydrophobe oder ionische Wechselwirkungen angeboten. Die polaren Phasen werden aufgrund des historischen Hintergrundes als Normalphasen und die unpolaren Phasen als Umkehrphasen bezeichnet. Der Mechanismus, ein polares Bettmaterial mit einem unpolaren Lösungsmitteln zu eluieren, wird als Normalphasenextraktion bezeichnet. Die Bezeichnung stammt aus der klassischen organischen Chemie, wo Silicagel schon lange zur Aufreinigung von Komponenten verwendet wird. Unpolarer Petrolether bis hin zu polarem Methanol werden als organische Lösungsmittel eingesetzt.

Die Umkehrphasen hingegen bestehen aus einer Matrix (z. B. Polyvinylbenzol), bei der die Hydroxylgruppen mit z. B. mit langkettigen Alkoholen verethert bzw. verestert sind, wodurch die Phase unpolar wird. Unpolare Bettmaterialien wie C18 oder C8, aber auch Ph können van-der-Waals Wechselwirkungen mit den Sorbentien eingehen. Diese Wechselwirkungen sind nicht spezifisch, daher kann eine große Anzahl an Substanzen

reteniert werden. Makromoleküle (> 15000 g/mol) sind jedoch für eine wirkungsvolle Interaktion mit dem Sorptionsmittel zu groß und werden nicht reteniert.

Eine Übersicht über die verschiedenen Bettmaterialien ist in Abbildung 35 gegeben.

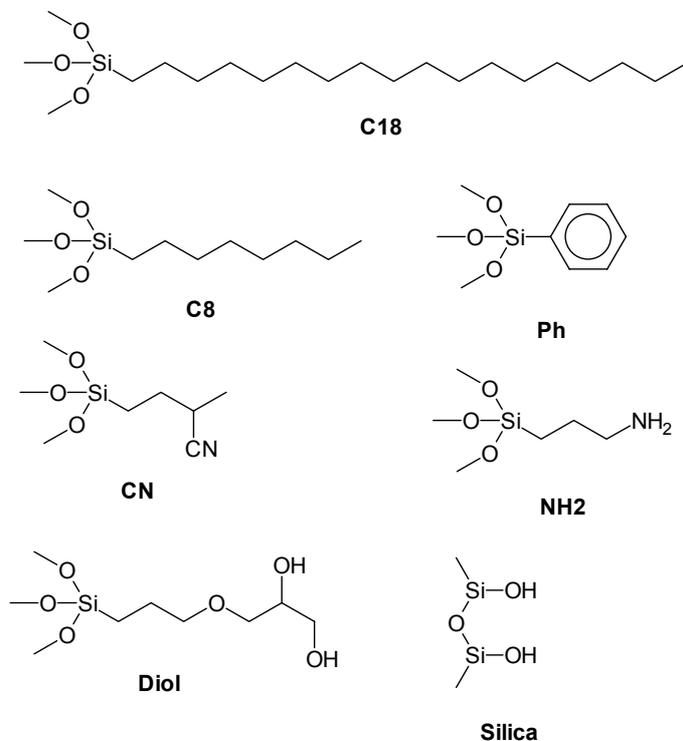


Abbildung 35 Bettmaterialien für die Festphasenextraktion

Normalphasen retenieren Moleküle durch Bildung von Wasserstoffbrücken bzw. aufgrund von Dipol-Dipol- und π - π -Wechselwirkungen. Retention und Elution werden durch die Polarität des Lösungsmittels gesteuert. Die Verwendung von Umkehrphasen wird zur Isolierung von relativ unpolaren Analyten aus einem polaren Lösungsmittel wie z. B. Wasser genutzt. Einige Säulenmaterialien wie CN können sowohl als Normal- als auch als Umkehrphase eingesetzt werden.

Die Wahl des Elutionsmittels ist ein wichtiger Parameter für die Fraktionierung. Sie können einfach gewechselt werden. Wenn die Polarität des Lösungsmittels gesteigert bzw. erniedrigt wird, spricht man von Gradienten.

Auch die Anwendung von Festphasen, die nach dem gleichen Retentionsmechanismus wirken, können zu unterschiedlichen Retentionen führen. So sind z. B. C18 und Phenyl Umkehrphasenmaterialien, allerdings reagiert C18 stärker mit Alkylketten und Phenyl mehr mit aromatischen Analyten.

Die Löslichkeit, Polarität und Ladungscharakteristik sind entscheidend für die Wahl des passenden Retentionsmechanismus. Die Wiederfindungsrate einzelner Substanzen ist abhängig vom verwendeten Säulenmaterial und muss einzeln bestimmt werden. Einige erste Versuche zur Auftrennung von Pyrolyseöl mit Hilfe von Silicagel sind durchgeführt worden [ACHLADAS, 1991; GERDES, 2001].

3.4.3 Vergleich der SPE mit anderen Extraktionsmethoden

Die Wirkungsweise einer Flüssig-Flüssig Extraktion beruht auf dem Verteilungsverhältnis einer Substanz in den beiden verwendeten Flüssigkeiten, für die SPE hingegen ist die Wechselwirkung der Analyten mit dem Bettmaterial entscheidend. Durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels können Komponenten selektiv voneinander getrennt werden.

Die HPLC ist eine Routinemethode für die schnelle Analyse von kurzkettigen organischen Säuren, aliphatischen Aldehyden, Ketonen, Alkoholen und Kohlenhydraten, die Festphasenextraktion hingegen ist mehr für die Probenvorbereitung gedacht, da sie auch im präparativen Maßstab durchgeführt werden kann. Die chromatographische Trennung von Substanzen erfolgt in der HPLC durch hohe Lösungsmitteldrücke, wohingegen bei der SPE ein schwaches Vakuum angelegt wird.

Ein Vergleich der Flüssigkeitschromatographie mit der Flüssig-Flüssig-Extraktion und der Festphasenextraktion ist in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3 Vergleich zwischen Flüssig-Extraktion, SPE und Flüssigchromatographie (LC) [FRITZ, 1999]

	LC	Flüssig- Extraktion	SPE
Extrahierende Phase	poröse Festphase	flüssige Emulsion	poröse Festphase
Typische Probe	diverse Lösungs- mittelgemische 5-50 µl	Wasser; ≥10-100 ml	Wasser; ≥10-100 ml
Gleichgewichte	vielfach	einfach	vielfach
Separation einzelner Substanzen	ja	nein	nein
Automatisierbarkeit	schwierig	schwierig	einfach
Erreichte Aufkonzentration	gering	mittel	hoch

Eine neue Methode der Flüssig-flüssig Extraktion ist die FCPC („Fast Centrifugal Partition Chromatography“) [ALPHACROM, 2004]. Hier handelt es sich um eine säulenmaterialfreie Technologie. Die Bestandteile einer Probe werden hier in über eintausend, in Serie verbundenen Kammern aufgetrennt und fraktioniert. Der Trennprozess findet dabei in zwei, nicht miteinander mischbaren flüssigen Phasen statt.

Eine weitere neue Methode zur Trennung von Substanzgemischen ist die multidimensionale GC/MS, dabei werden zwei GC Säulen unterschiedlicher Polarität hintereinandergeschaltet, wodurch die Selektivität erhöht wird [FULLANA *et al.*, 2005].

3.4.4 Verhalten von Kohlenhydraten im wässrigen Medium

Die Elution des Pyrolyseöls von Umkehrphasen erfolgt mit Wasser, daher muss auf das Verhalten von Zuckern im wässrigen Medium eingegangen werden.

In Lösung stellt sich zwischen Glucose, Mannose, Fructose und Psicose ein Gleichgewicht ein („Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein Umlagerung“) (Abbildung 36). Diese Isomerisierung kann auch mit anderen Ausgangszuckern geschehen, auch mit Disacchariden. Solch eine Enolisierung kann bei Zuckern durch das gesamte Molekül laufen, weshalb eine große Anzahl an Molekülen möglich ist.

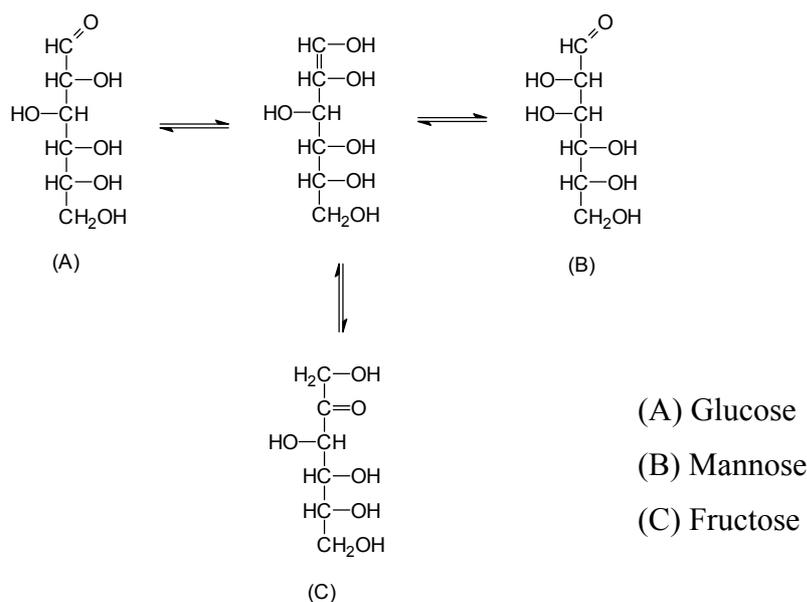


Abbildung 36 Lobry der Bruyn-Alberda van Ekenstein Umlagerung

Die entstandenen Enole sind sehr reaktionsfähig und können in verschiedenen Reaktionen, wie z. B. der Aldol- oder Cannizzaro-Reaktion, viele Sekundärprodukte bilden. Daher konnten in erhitztem Fruktosesirup verschiedene Abbau- und Rekombinationsprodukte nachgewiesen werden [BELITZ und GROSCH, 1992].

Während des Erhitzens von Monosacchariden in saurer Lösung erfolgt eine langsame Enolisierung, der leicht eine protonenkatalysierte β -Eliminierung von Wasser folgen kann, die nach einigen Reaktionsstufen zu Furanderivaten führen kann. Aus Pentosen kann Furfural und aus Hexosen Methylfurfural entstehen. Verschiedenste Furanderivate konnten in Pyrolyseöl nachgewiesen werden (Tabelle 2, Seite 25).

Die Aldehyd-Gruppe der Aldosen kann intramolekular mit der Hydroxyl-Gruppe am C₅-Atom reagieren. Hierbei entstehende Produkte werden als Pyranosen bezeichnet. Der Ringschluss der Hydroxylgruppe am C₄-Atom bildet Furanosen. Diese entstehen unter kinetischer Kontrolle, wandeln sich aber aufgrund der auftretenden Ringspannung zum thermodynamisch stabileren Pyranose um (Abbildung 37).

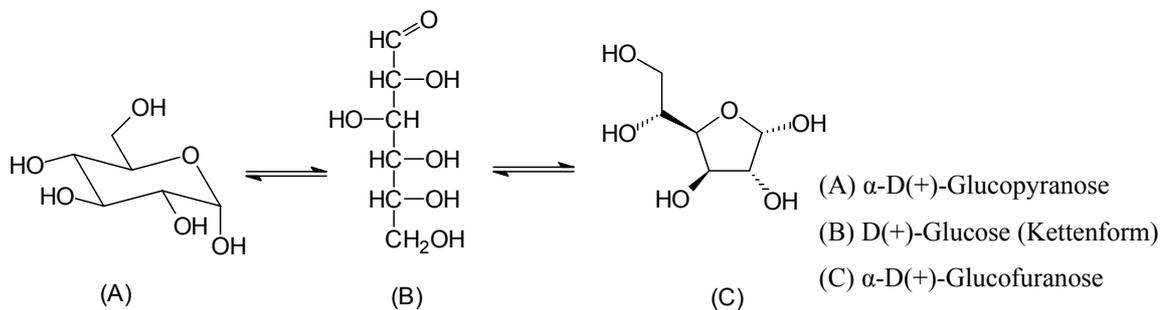


Abbildung 37 Pyranose und Furanose

Die Pyranosen und die Furanosen lassen sich in die α - und β -Form einteilen. In der Kettenform befindet sich am C₁ eine Aldehydgruppe, das Kohlenstoffatom ist sp^2 -hybridisiert und ist somit planar. Durch die intramolekulare Reaktion mit der Hydroxylgruppe am C₅ (Pyranosen) kann in dem entstandenen Halbacetal die neue Hydroxylgruppe nun unterhalb (α -Form) oder oberhalb (β -Form) der Ringebene liegen.

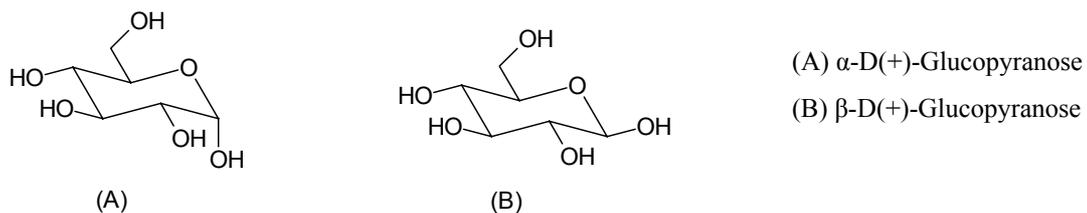


Abbildung 38 α und β -Form der Glucopyranose

4 Material und Methoden

4.1 Herstellungsparameter der Pyrolyseöle

Ein Schema der Labor-Pyrolyseanlage zur Herstellung der Pyrolyseflüssigkeiten ist in Abbildung 39 dargestellt. Die Anlage arbeitet kontinuierlich und ist für eine mittlere Förderkapazität von 300 g/h Biomasse ausgelegt. Die Dosierung des Eintragsgutes erfolgt über einen vibrierenden Schlauch (2), von dem die Biomassepartikel über eine Förderschnecke (3) in den heißen Reaktorraum (5) gelangen. Als Prozessgas wird N₂ zur Aufrechterhaltung der Wirbelschicht und zur Spülung des Eintragsgutes eingesetzt. Über den Reaktorkopf werden die flüchtigen Pyrolyseprodukte zusammen mit den Kohlepartikeln und dem Prozessgas ausgetragen. In einem Zyklon (6) werden die Kohlepartikel aus dem Gasstrom abgeschieden. Im ethanolgekühlten Intensivkühler (7), der bei 5 °C betrieben wird, werden kondensierbare Stoffe abgetrennt. Im anschließenden Elektrofilter werden die Aerosole und Feinstkohle abgeschieden. Die nicht kondensierbaren Gase werden über zwei Gasfiltern (9) gereinigt. Der in allen Versuchen als Wirbelgut verwendete Quarzsand der Korngröße 0,3 – 0,5 mm wurde nach jedem Versuch durch unberuhten, neuen Sand ersetzt.

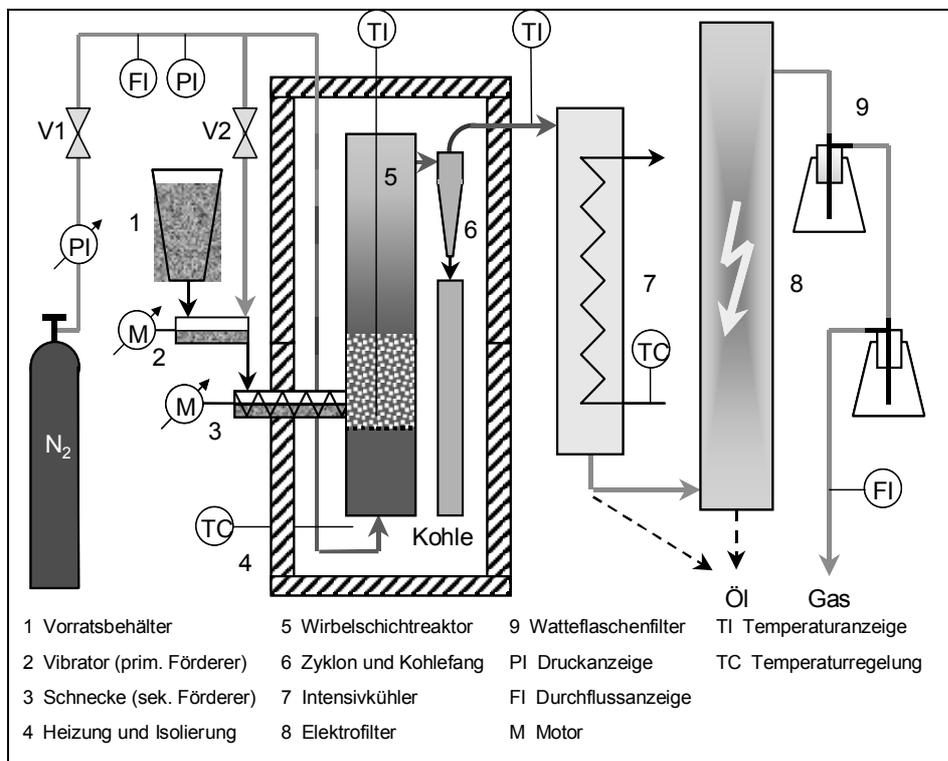


Abbildung 39 Schematischer Aufbau der Labor-Pyrolyseanlage [KLAUBERT, 2002]

Für die durchgeführten SPE-Versuche wurden Pyrolyseöle mit folgenden Kennzahlen verwendet (Tabelle 20).

Tabelle 4 Pyrolyseparameter

Versuchsmaterial		Fichte	Buche
Versuchsdatum		08.09.2003	05.09.2003
laufende Versuchs-Nr.		LP 99e	LP 106
Materialmenge	g	350	370
Holzfeuchte	%	10	8,9
Holzfeuchte	g	35	32,93
Material atro	g	315	337,07
Sandkorn	mm	300-500	300-500
Sandmenge	g	120	120
h_{ref}	-	0,22	0,22
Massenstrom Holz	g/h	368,42	341,54
Kühlervorlauf	°C	5	5
Messwerte			
Versuchsdauer	min	57	65
1. Tropfen	min	03:42	03:10
Mischgas a	l/h	500	500
Rohrtemp. (a/e)	°C	380/537	350/463
Kohle:			
Kohlefangbehälter	g	21,65	27,9
Rohr	g	0	0
Kohle im Sand	g	6,9	1,25
Kohle im Öl	g	4,2	10,2
Öl:			
Kühler	g	23,4	29,65
E-Filter	g	4,05	3,8
Kolben	g	196,25	220,15
Gasfilter	g	2,3	0,8
Massenbilanz:			
S Kohle	g	32,75	39,35
S Öl	g	221,8	244,2
S Öl (o. Holzfeuchte)	g	186,8	211,27
Umsatz	%	89,6	88,3
S Kohle	%	10,4	11,7
S Öl (o. Holzfeuchte)	%	59,3	62,7
S Gas (Diff. v.H.)	%	30,3	25,6
org. Ölanteil	%	51,8	55,4
Kennwerte Öl:			
H ₂ O im Öl (Kolben)	%	26,4	23,6

Rohstoff ohne Wasser	315	337,07
Öl ohne Wasser	163,24	186,57

4.2 Untersuchungsmethoden

4.2.1 Gesamtöl

4.2.1.1 GC-FID

Zur Kalibrierung des Chrompack GC/FID wurde eine Interne Standardlösung verwendet. Diese bestand aus Fluoranthren in Aceton mit einer Konzentration von $\beta_{(Fl.)}=200 \mu\text{g/ml}$. Die Interne Standardlösung diente zur Herstellung von Kalibrierlösungen unterschiedlicher Konzentration aus Rein- bzw. technischen Substanzen. Zur Quantifizierung der Analyten wurde eine Dreipunktkalibrierung in Anlehnung an die DIN 38402 durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software Maestro 2.3 der Firma Chrompack nach der Internen-Standard-Methode, die aus den Peakflächen die Gehalte der Substanzen ermittelt. Die Parameter des GC-FID sind in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5 GC-FID Parameter

Methode	Standard
Gerät	CROMPACK CP 9000
Autosampler	PAL
Trägergas	Helium, konst. Fluss: 1 ml/min
Säule	Zebtron ZB 1701, 60 m x 0,25 mm Filmdicke 0,25 μm Belegung 14 % Cyano-propyl-phenyl- 86 % -di-methyl-siloxan copolymer
Einspritzmenge	1 μl , Split 1:30
Injektor	250 °C
Ofen	45 °C, 4 min 3 °C/min bis 280 °C 280 °C, 20 min

4.2.1.2 Pyrolyse GC/MS

Für die pyrolytische, gaschromatographische und massenspektroskopische Charakterisierung wurde jeweils ein HP 6890 mit einem HP 5973 (MS) verwendet

(Tabelle 6). Qualitativ ausgewertet wurden die MS-Spektren mit der Software HP Chemstation G1701DA.

Tabelle 6 Py-GC/MS Parameter

Gerät	HP 6890 Massenselektiver Detektor HP 5973N MSD
Autosampler	Double-shot-Pyrolyzer Py-2020
Trägergas	Helium, konstanter Fluss: 1 ml/min
Split	1:50
Injektortemperatur	250 °C
Detektortemperatur	150 °C
Ionenquelle	230 °C
Ionisierungsenergie	70 eV

Tabelle 7 Pyrolyse-Parameter

Säule	DB 1701, 60 m x 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
Säulenbelegung	14 % Cyano-propyl-phenyl-, 86 % Di-Methyl-Poly-Siloxan
Einwaage in Pyrolysetiegel	Ca. 100 µg Pyrolyselignin
Pyrolysetemperaturen	500 °C
Ofentemperaturprogramm	Isotherm 45 °C für 4 min, mit 3 / min auf 280 °C 280 °C für 15 min halten

Tabelle 8 Pyrolyse mit TMAH-Parameter

Säule	DB 5; 30 m x 0,32 mm; Filmdicke 0,25 µm
Säulenbelegung	5 %-Phenyl-methylpolysiloxane, 95 % Di-Methyl-Poly-Siloxan
Einwaage in Pyrolysetiegel	4 µl wässrige 25 % ige TMAH Lösung ca. 60 µg Pyrolyseöl
Pyrolysetemperaturen	300 °C
Ofentemperaturprogramm	Isotherm 50 °C für 3 min, mit 10 /min auf 300 °C, 300 °C für 3 min halten

4.2.1.3 Thermoextraktion und -desorption

Für die Thermoextraktion wurden Carbosieve III[®] Desorptionsröhrchen 4 Stunden im Stickstoffstrom bei 280 °C konditioniert. Die Proben wurden in ein Porzellanschiffchen eingewogen, und durch Thermoextraktion bei 30 °C für 10 Minuten (100 ml / min Stickstoff) extrahiert. Der Gasstrom wird auf ein mit Carbosieve III[®] gefülltes Röhrchen geleitet. Die Parameter des GC/MS sind in Tabelle 9 zu finden.

Tabelle 9 Thermodesorption

Methode	Standard
Gerät	Agilent 6890N (G1530) Massenselektiver Detektor 5973 <i>inert</i>
Autosampler	Gerstel MPS2 mit TDS A2
Trärgas	Helium, konst. Fluss: 1 ml/min
Säule	Zebtron ZB 1701, 60 m x 0,25 mm Filmdicke 0,25 µm Belegung 14 % Cyanopropylphenyl- 86 % -dimethylsiloxanpolymer
Kryo	Methode 1: -30 °C, Heizrate 720 °C / min bis 290 °C, 3 min Methode 2: -70 °C, Heizrate 30 °C / min bis 50 °C, 720°C min bis 290 °C, 3 min
Injektor	250 °C
Ofen	45 °C, 4 min; 3 °C/min bis 280 °C; 280 °C, 20 min
Ionenquelle	140 °C
Ionisierungsenergie	70 eV

4.2.2 Fraktionen

4.2.2.1 Festphasenextraktion (SPE)

4.2.2.1.1 Aufbau

Zur Trennung des Pyrolyseöls anhand von SPE kann für kleinere Säulen ein sog. SPE-Rack (s. Abbildung 40.) eingesetzt werden, für größere Säulen bietet sich eine „Spezialanfertigung“ an (s. Abbildung 41).



Abbildung 40 SPE-Rack

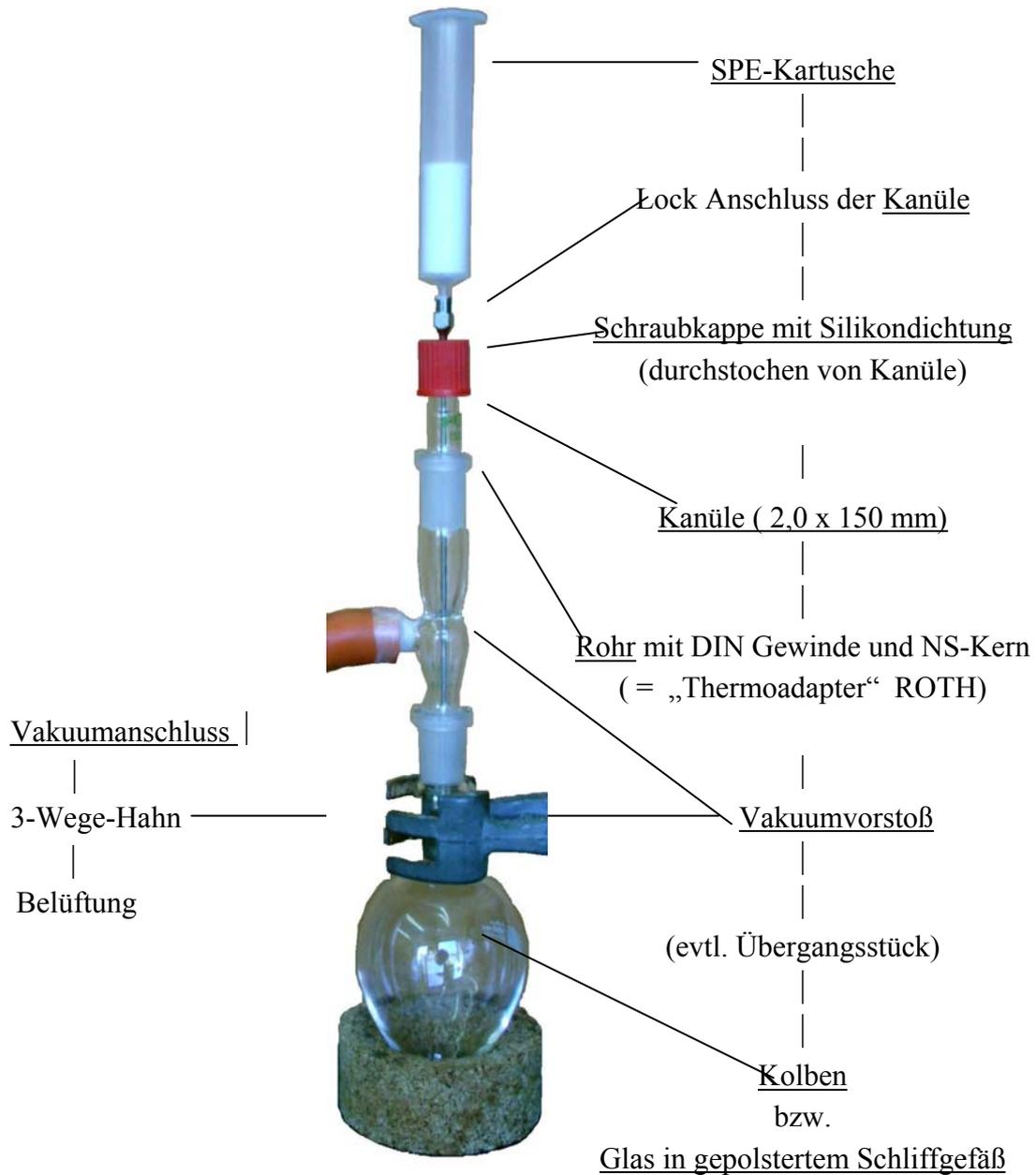


Abbildung 41 “Spezialanfertigung” für Festphasenextraktion

Es muss nicht die ganze Zeit Vakuum angelegt werden. Solange noch Lösungsmittel in der Kartusche vorhanden ist, kann nach einmaligem Anlegen des Vakuums kann der 3-Wege-Hahn so gedreht werden, dass nur noch Vakuumanschluss und Belüftung miteinander verbunden sind (Weg zum Vakuumvorstoß ist blockiert) und das Vakuum belüftet und ausgeschaltet werden kann.

4.2.2.1.2 Eingesetzte SPE-Kartuschen

Für die Durchführung der SPE-Trennungen am Fichte Pyrolyseöl werden folgende SPE-Säulen verwendet (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10 SPE-Kartuschen zur Auftrennung von Pyrolyseöl Fichte

Bettmaterial	Menge Bettmaterial/Volumen	Hersteller
SI	2000 mg / 6ml	Varian
StrataX	500 mg / 6ml	Phenomenex Strata
C18 (endcapped)	500 mg / 3ml	Varian
CN	500 mg / 3ml	IST
Diol	500 mg / 6ml	IST
Si	2000 mg / 12ml	Varian
VERSAFLASH	40 g / 60 ml	Supelco
Kieselgel	0,05-0,2 mm (70-325 mesh ASTM) Aktivität (Brockmann und Schodder) 2-3	Merck

Für die Untersuchungen am Pyrolyseöl Buche wurden folgende Säulen eingesetzt (Tabelle 11).

Tabelle 11 SPE-Kartuschen zur Auftrennung von Pyrolyseöl Buche

Bettmaterial	Menge Bettmaterial/Volumen	Hersteller
SI	2000 mg / 12 ml	Supelco Discovery
C18 (endcapped)	500 mg / 3 ml	Phenomenex Strata

Eine allgemeine Versuchsvorschrift zur Aufgabe von Pyrolyseflüssigkeit auf (SPE-) Säulen ist in 4.2.2.1.4 gegeben.

Für Wiederholungsmessungen werden jeweils etwa 40 mg Pyrolyseöl direkt auf eine konditionierte SPE (Phenomenex C18, 500 mg/ 3 mL) eingewogen und zuerst mit dest. Wasser, dann mit einem Methanol/Wasser Gemisch bzw. Aceton/Wasser Gemisch eluiert und anschließend mit reinem Methanol bzw. Aceton. Der letzten Fraktion wird jeweils 1mL IS zugegeben (200,22 µg Fluoranthen / mL) und die Fraktionen mittels GC/MS (alle Fraktionen) und GC/FID (Methanolfraktion mit IS) analysiert.

4.2.2.1.3 Elutionsgemische

Die Aufgabenmenge und die verwendeten Elutionsmittel sind in Tabelle 12 dargestellt. Die jeweiligen Elutionsmittel sind ebenfalls in der Auswertung gegeben.

Tabelle 12 Elutionsmittel für Pyrolyseöl Fichte

Säule			Elutionsmittel							
Bettmaterial	[mg/mL]	Öl [g]	1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion	4. Fraktion	5. Fraktion	6. Fraktion	7. Fraktion	8. Fraktion
CN NP	500 / 3	0.135	PE	PE:MTBE 6:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 1:1	MTBE:MeOH 9:1	MTBE:MeOH 4:1		MeOH
Diol	500 / 3	0.135	PE	PE:MTBE 6:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 1:1	MTBE:MeOH 9:1	MTBE:MeOH 4:1		MeOH
SI selbstgepackt			PE	PE:EE 9:1a	PE:EE 4:1a	PE:EE 2:1a	PE:MTBE 1:1	MTBE	MTBE:MeOH 3:1a	MeOH
SPE Silica	2000 / 6	0.509	PE:EE 9:1	PE:EE 4:1	PE:EE 2:1	PE:MTBE 1:1	MTBE	MTBE:MeOH 9:1	MTBE:MeOH 4:1	MeOH
VERSAFLASH	40000/60									
C18	500 / 3	0.135	Wasser	15 % Methanol	35 % Methanol	50 % Methanol	63 % Methanol	80 % Methanol	100% Methanol	
CN (RP)	500 / 3	0.135	Wasser	15 % Methanol	35 % Methanol	50 % Methanol	63 % Methanol	80 % Methanol	100% Methanol	
StrataX	500 / 6	0.14	Wasser	15 % Methanol	35 % Methanol	50 % Methanol	63 % Methanol	80 % Methanol	100% Methanol	

Tabelle 13 Elutionsmittel für Pyrolyseöl Buche

Säule	Säulengröße	1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion	4. Fraktion	5. Fraktion	6. Fraktion	7. Fraktion
Si	500 / 3	PE	PE:MTBE 6:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 1:1	MTBE:MeOH 9:1	MTBE:MeOH 4:1	MeOH
C18	500 / 3	Wasser	15 % Methanol	35 % Methanol	50 % Methanol	100% Methanol		

Tabelle 14 Elutionsmittel für Wiederholungsmessungen Pyrolyseöl Buche

Bezeichnung	Einwaage	Säule	Elutionsmittel		
			1. (ml)	2. (ml)	3. (ml)
1	39.6	C18	Wasser (5)	14 % MeOH (5)	100 % Methanol (5)
2	39.1	C18	Wasser (5)	14 % MeOH (5)	100 % Methanol (5)
3	38.2	C18	Wasser (5)	12 % MeOH (5)	100 % Methanol (5)
4	36.7	C18	Wasser (5)	12 % MeOH (5)	100 % Methanol (5)
5	33.4	C18	Wasser (5)	10 % MeOH (5)	100 % Methanol (5)
6	43.5	C18	Wasser (5)	10 % Aceton (5)	100 % Aceton (3)
7	33.1	C18	Wasser (5)	10 % Aceton (5)	100 % Aceton (2)

4.2.2.1.4 Vorschrift zur Auftrennung von Pyrolyseöl

1. Apparatur aufbauen (gekauft Rack oder eigener Aufbau, siehe nächste Seite)
 - Vakuum überprüfen
2. Säule konditionieren
 - 1 Kartusche MeOH
 - 1-2 Kartuschen Wasser
 - Tropfgeschwindigkeit 1-2 Tropfen / Sekunde
3. Säule trockenziehen (ca. 30 sec. starkes Vakuum anlegen)
4. Probe aufgeben
 - Säule gerade halten
 - dazu einhängen (z. B. Rollrandglas für 500mg/3mL Kartuschen)
 - Pyrolyseöl in Pipette mit großer Öffnung aufziehen
 - Pyrolyseöl mit Pipette aufgeben (knapp 10 % des Bettmaterials, d.h. bei 500 mg Kartusche max. 50 mg, besser um die 40 mg einwiegen),
 - Kartusche möglichst gerade halten, nicht von Waage entfernen
 - Bei kleinen Kartuschen: Pipette außen säubern, es darf kein Pyrolyseöl an der Wandung der Kartusche kleben. (Wenn doch → vorsichtig mit Aceton entfernen, neu wiegen; notfalls neue Kartusche → 2.)
5. Kartusche auf SPE-Gestell aufstecken, die ganze Zeit gerade halten
6. mit starkem Vakuum Pyrolyseöl in die Kartusche hineinziehen
 - von oben gesehen darf kein Öl mehr zu sehen sein
 - Fritte muss gut zu erkennen sein
7. 1.Elutionsmittel aufgeben
 - Faustregel: je Elutionsmittel etwa eine Kartusche voll
8. nach Elution kurz trockenziehen
9. 2.Elutionsmittel
10. nach Elution kurz trockenziehen
11. usw....
12. für mehrmalige Benutzung der Säule:
 - nach letzter Elution (reines Aceton oder Methanol, je nach Vorgabe) mit destilliertem Wasser gut spülen
 - Säule trockenziehen (ca. 30 sec volles Vakuum ziehen) !!!!
 - weiter bei 3.

4.2.2.1.5 Besonderheiten bei der Verwendung von Pyrolyseölen

1. Nach einem Einengen der Lösungen ist eine Quantifizierung nicht mehr möglich, da viele Substanzen leicht flüchtig sind
2. Auf der Säule bleibt nach jeder Probe dunkle Substanz auf dem oberen Teil der Säule zurück. Dabei handelt es sich um Kohlereste, die Elutionen sind klar und müssen nicht filtriert werden. Diese Rückstände haben keinen Einfluss auf die Trennleistung.
3. Das Pyrolyseöl darf nicht in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Methanol oder Aceton) gelöst und auf die Säule aufgegeben werden, da es sonst zu einem Durchbruch der Substanzen durch die Säule kommt.
4. Bei kleinen SPE muss äußerst vorsichtig gearbeitet werden, da Substanzen zwischen Bettmaterial und Wand durchlaufen → Durchbruch !!
5. C 18 Säulen sind mehrmals wiederverwendbar, nach der letzten Elution mit Methanol wird die Säule mit dest. Wasser gespült und trockengezogen, bevor Pyrolyseöl aufgegeben wird (entspricht Konditionierung).
6. Die mehrmalige Verwendung von SPE C18 Kartuschen führt zu reproduzierbaren Ergebnissen.
7. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn etwa 10% des Bettmaterials (oder weniger) an Pyrolyseöl auf die Säule aufgebracht werden.

Große Säulen können leicht verstopfen. Wenn während der Konditionierung das Lösungsmittel nur mittels starkem Vakuum eluiert werden kann, dann sollte die Säule besser nicht weiterverwendet werden!

4.2.2.2 Derivatisierungstechniken

Für die Derivatisierung gibt es zwei verschiedene Versuchsaufbauten: (A) Die direkte Derivatisierung im GC vial und (B) die Derivatisierung unter Inertgasatmosphäre.

(A) Die Derivatisierung kann direkt im GC-Vial durchgeführt werden mit Proben, die nicht Luft- bzw. Feuchtigkeitsempfindlich sind und bei denen keine gasförmigen Stoffe entstehen. Auch die serielle Herstellung von derivatisierten Proben bietet einen

zeitlichen Vorteil, da die Gefäße direkt für den Autosampler des GC verwendet werden können und nicht erst vom Reaktionsgefäß in geeignete Gefäße umgefüllt werden müssen. Die Deckel des GC-Vials dürfen keiner starken thermischen Belastung ausgesetzt werden, da sie sonst strukturelle Einbußen erleiden können. So ist zum Erwärmen der Proben z. B. ein Sandbad zu empfehlen.

(B) Besonders luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlich Proben, die stark temperiert werden müssen, bei denen Gase entstehen oder verbraucht werden oder die eine Geruchsbelästigung darstellen, empfiehlt es sich, die Derivatisierung unter Inertgasatmosphäre durchzuführen. In Abbildung 42 ist der Aufbau für eine Derivatisierung unter Inertgasatmosphäre gezeigt.

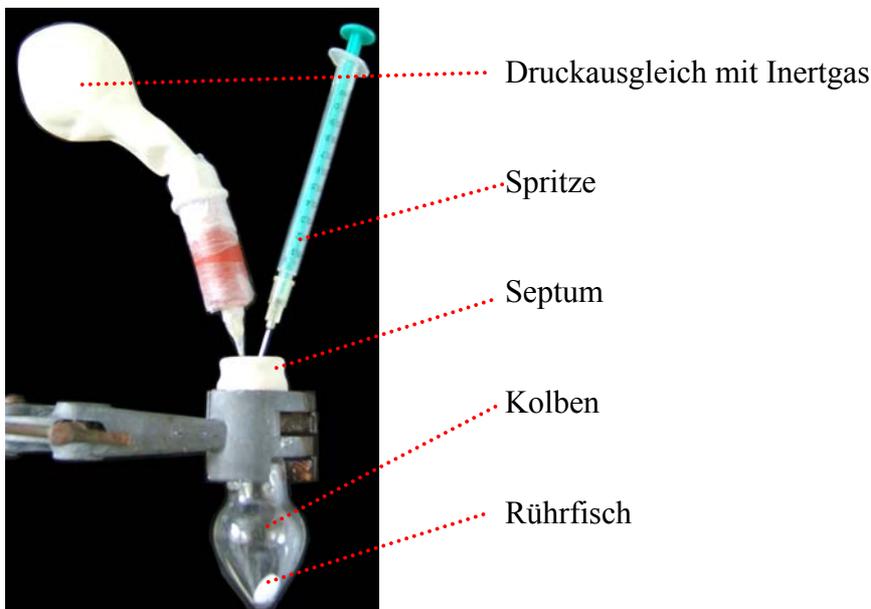


Abbildung 42 Derivatisierung unter Inertgas-Apparatur

Dazu wird ein Kolben mit Rührfisch versehen, mit Stickstoff (=Inertgas) gespült und mit einem Septum versehen. Ein Luftballon wird durch ein Stück Schlauch mit einer Kanüle verbunden, mit Stickstoff gefüllt und die Kanüle durch das Septum hindurch mit dem Kolben verbunden. Dadurch ist nun der Druckausgleich (sowohl für Unter- als auch Überdruck) gegeben und es wird verhindert, dass Stoffe von außen in den Kolben kommen. Die Probe kann sowohl im Kolben vor der Inertisierung vorgelegt als auch hinzugegossen werden.

4.2.2.2.1 Acetylierung

Die mittels reinem Wasser eluierte Fraktion von einer SPE C-18 wird gefriergetrocknet. Von dem getrockneten Sirup werden einige mg abgenommen und anhand von 0,5 ml Pyridin in ein GC-Vial überführt (Vorschrift (A)). Es wird 0,5 ml Essigsäureanhydrid dazugegeben, das Gefäß verschlossen und für 20 min in ein Sandbad bei 100 °C gestellt. In der Anwesenheit von schwer löslichen Substanzen wurde die Reaktionszeit verlängert. Die acetylierten Proben werden mittels GC-Methode Zucker analysiert.

Von den Standards (siehe Tabelle 34) werden jeweils 5mg eingewogen, mit 5 ml Pyridin aufgefüllt. Von diesen werden 0,5 ml abgenommen, mit 0,5 ml Essigsäureanhydrid und 100 µl IS (2,008 mg Fluoranthren /ml) versetzt und für 20 min ins Sandbad bei 100 °C gestellt.

4.2.2.3 HPLC

Für die Untersuchung der Zuckerbestandteile aus den getrockneten Wasserfraktionen nach der C18 SPE werden einige mg abgenommen, in 1 ml Wasser gelöst und davon 100µl in eine HPLC injiziert. Die Herstellerangaben wurden übernommen, um eine Vergleichbarkeit mit vorgegebenen Retentionszeiten zu haben [PHENOMENEX Katalog 05/06] (siehe Auswertung).

Tabelle 15 HPLC Parameter

Gerät	Agilent 1100 Series (Degasser G1322A, Autosampler G1313A, Ofen G1316A, UV-Detektor G1314A, RI-Detektor G1362A)
Elutionsmittel	Wasser
Einspritzmenge	50 µL
Säule	REZEX RPM
Säulentemperatur	80 °C
Fluss	0,6 ml/min
Ofen	
Detektoren	UV- Photometer, $\lambda = 254$ nm Differenzialrefraktometer (RI) 40 °C
Kalibrierung	RT nach Herstellerangaben
Software	HP Chemstation GPC Add-on

4.2.2.4 GC/MS und Headspace GC/MS

Für die gaschromatographische und massenspektroskopische Charakterisierung wurde jeweils ein HP 6890 mit einem HP 5972 (MS) verwendet (Tabelle 16). Für die gaschromatographische Analyse von Zuckern und PAK wurde jeweils die Einspritzmenge, die Injektortemperatur und das Ofenprogramm angepasst. Die Parameter sind in Tabelle 17 zu finden. Für die Messung der Headspace-Proben wurde ebenfalls der ein HP 6890 mit einem HP 5972 (MS) verwendet. In Tabelle 18 sind die Parameter dafür zu finden. Qualitativ ausgewertet wurden die MS-Spektren mit der Software HP Chemstation G1701DA.

Tabelle 16 GC/MS Parameter

Gerät	Gaschromatograph Hewlett Packard HP 6890 Massenselektiver Detektor (Quadrupol): Hewlett Packard HP 5972
Autosampler	CTC Analytics: Multifunktions-Autosampler Combi Pal
Trägergas	Helium, konst. Fluss: 1 ml/min
Säule	Zebbron ZB 1701, 60 m x 0,25 mm Filmdicke 0,25 µm Belegung: 14 % Cyanopropylphenyl- 86 % -dimethylsiloxancopolymer
Ionenquelle	140 °C
Ionisierungsenergie	70 eV

Tabelle 17 Methodenparameter GC/MS

Methode	Standard	Zucker	PAK
Einspritzmenge	1 µl, Split 1:30	1 µl, Split 1:30	1 µl, Splittlos
Injektor	250 °C	250 °C	280 °C
Ofen	45 °C, 4 min halten 3 °C / min bis 280 °C 20 min halten	100 °C, 2 min halten 1,5 °C / min bis 200 °C 3 °C/min bis 280 °C 30 min halten	120 °C min 10 °C / min bis 290 °C 36 min halten

Tabelle 18 Headspace-Parameter

Konditionierungszeit [min]	50
Konditionierungstemperatur [°C]	60 / 70 / 80
Spritztemperatur [°C]	120
Einspritzmenge [μ l]	500
Injektor [°C]	250
Ofenprogramm	45 °C, 4 min halten 3 °C/min bis 280 °C 20 min halten
Ionenquelle	140 °C
Ionisierungsenergie	70 eV

4.2.2.5 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Aus den durch Festphasenextraktion erhaltenen Fraktionen werden einige ml abgenommen, in ein gewogenes vial überführt, im Stickstoffstrom getrocknet und erneut gewogen. Es wird mit einer entsprechenden Menge THF (Tetrahydrofuran) aufgefüllt bzw. ein kleiner Teil abgenommen und dann in THF gelöst, so dass die Konzentration jeweils zwischen 2 und 20 mg/ml beträgt, und anschließend mittels eines Braunrandfilters (0,45 μ m) filtriert. Genaue Gerätedaten und Einstellungen finden sich in Tabelle 19.

Tabelle 19 GPC Parameter

Gerät	Analytische GPC: Agilent 1100er Series (Degasser G1322A, Autosampler G1313A, Ofen G1316A, UV-Detektor G1314A, RI-Detektor G1362A)
Elutionsmittel	Tetrahydrofuran (THF)
Einspritzmenge	20 μ l
Konzentration	2 – 10 mg Pyrolyselignin/ml THF
Säule	3 x Plgel 3 μ m MIXED-E; Länge je 30 mm, I. D. 7,5 mm
Säulentemperatur	35 °C
Fluss	1 ml/min
Detektoren	UV- Photometer, λ = 254 nm Differenzialrefraktometer (RI)
	Polystyrolstandards: 162, 580, 1060, 1310, 1990, 2970, 5030, 10680, 19880, 30230, 49170
Software	HP Chemstation GPC Add-on

4.3 Nachweis von Substanzgruppen

4.3.1 Nachweis von Säuren

4.3.1.1 Ionenaustauscher

Eine Ionenaustauschersäule (SAX, 500 mg / 3 ml) wird zunächst mit 6 ml Methanol und 6 ml Pufferlösung ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, pH 7) konditioniert. Es wird 49,0 mg Pyrolyseöl in wenig Methanol gelöst und die doppelte Menge an Pufferlösung zugegeben. Diese Lösung wird über die SAX gegeben. Die Säule wird anschließend mit Methanol eluiert und das Eluat gaschromatographisch analysiert.

4.3.1.2 n-Hexan Extrakte

Es wird 688,3 mg Pyrolyseöl 3 x mit n-Hexan extrahiert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in einigen n-Hexan Lösungsmittel aufgenommen und Trimethylsilylchlorid (TMSCl) im Überschuss dazugegeben. Die Probe wird gaschromatographisch analysiert (Tabelle 17).

4.3.2 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Es wird 1 g Pyrolyseöl in ein Becherglas gegeben, mit 0,2 ml Benzo(A)Anthracen D12-Standardlösung in Chloroform ($c = 4 \mu\text{g}/\text{ml}$) und 0,2 ml Anthracen D10 in Chloroform ($c = 4 \mu\text{g}/\text{ml}$) versetzt, in einen Scheidetrichter überführt und insgesamt mit 3 ml 2 mol/l NaOH versetzt. Es wird 2 x mit je 7 ml Cyclohexan extrahiert. Die vereinigten Cyclohexanphasen werden 2 x mit je 1 ml NaOH (2 mol/l) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Eine Silica Kartusche (2 g / 6 ml, Supelco) wird mit 6 ml Cyclohexan gewaschen und trockengezogen. Das getrocknete Cyclohexan-Extrakt wird aufgegeben und tropft langsam unter geringem Vakuum durch. Es wird mit 3 x 3 ml Cyclohexan gewaschen, die aufgefangenen Cyclohexaneluate fast bis zur Trockne eingengt und quantitativ mit Cyclohexan in ein GC-Vial überführt, so dass das Endvolumen ca. 1 ml beträgt. Das erhaltene Eluat wird gaschromatographisch im SIM (single ion monitoring) Modus analysiert.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Eigenschaften der untersuchten Pyrolyseöle

Die verwendeten Pyrolyseöle sind hochviskose, dunkelbraune Flüssigkeiten mit einem stark aromatischen Geruch. Die Herstellungsparameter für die eingesetzten Pyrolyseöle (Fichte und Buche) sind in Tabelle 4 (Seite 45) gegeben. Mit den Untersuchungen dieser Öle wurde 6 Monate nach Herstellungsdatum begonnen. Das Buchenöl besitzt hervorragende Lagereigenschaften, auch nach der Lagerung über mehrere Jahre ist keine Veränderung feststellbar. Pyrolyseöl Fichte hingegen kann nicht homogen über einen solch langen Zeitraum gelagert werden, es bildet sich an der Oberfläche eine hochviskose Schicht aus und im darunter befindlichen Öl entstehen Agglomerate. Die Elementaranalysen der Pyrolyseöle sind in Tabelle 20 und die Pyrolyselignin- und Wassergehalte in Tabelle 21 zu finden.

Tabelle 20 Elementaranalyse der Pyrolyseöle

Elementaranalyse	Pyrolyseöl Fichte	Pyrolyseöl Buche
Stickstoff (%)	1,01	0,64
Kohlenstoff (%)	40,05	45,52
Wasserstoff (%)	7,56	7,04
Sauerstoff (%)	51,38	46,80

Tabelle 21 Pyrolyselignin- und Wassergehalt der Pyrolyseöle

Pyrolyselignin und Wassergehalt	Pyrolyseöl Fichte	Pyrolyseöl Buche
Pyrolyselignin (%)	17,21	11,4 (frisch) 16,0 (gealtert)
Wasser (%)	26,40 (frisch) 23,74 (gealtert)	18,6 (frisch) 15,3 (gealtert)

Der Wassergehalt nimmt während steigender Lagerzeit im Buchenpyrolyseöl von 18,6 % auf 15,3 % ab, beim Fichtenpyrolyseöl von 26,4 % auf 23,7 %. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass chemische Reaktionen unter Wasserverbrauch ablaufen. So kann es zu einer Spaltung von Anhydrozuckern kommen oder aber zur Spaltung vorhandener Ester. Die in der Literatur beschriebene Zunahme des Wassergehaltes kann durch Kondensationsreaktionen hervorgerufen werden, konnte hier allerdings nicht bestätigt werden.

5.2 Voruntersuchungen zur Festphasenextraktion

In einem Vorversuch wurde zunächst die Löslichkeit von Pyrolyselignin in verschiedenen Lösungsmitteln getestet und damit die Aufgabenmenge auf die Säulen bestimmt. (Kapitel 5.2.1). Die Auswahl der Lösungsmittel (Kapitel 5.2.3) sowie verschiedene Applikationsarten wurden ebenfalls getestet (Kapitel 5.2.2). Eine Übersicht ist in Abbildung 43 gegeben.

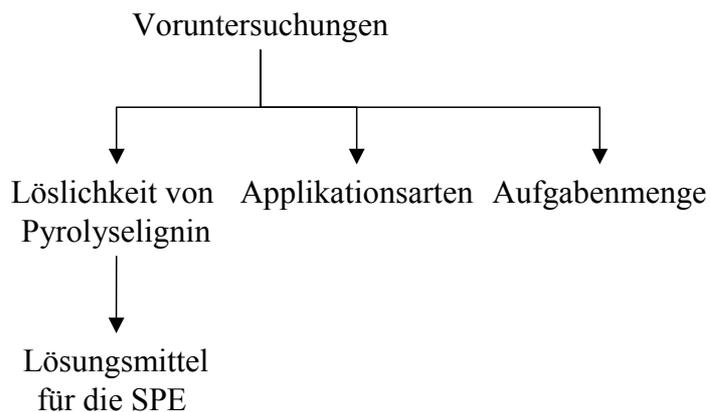


Abbildung 43 Voruntersuchungen für die Festphasenextraktion von Pyrolyseöl

Es wurde jeweils eine Spatelspitze Pyrolyselignin in ein Becherglas gegeben und mit der gleichen Menge an Lösungsmittel versetzt. Anhand der Farbe des Lösungsmittels und dem Rückstand des Pyrolyselignins kann eine Abschätzung über die Löslichkeit getroffen werden. Als Lösungsmittel wurden Petrolether (PE), Essigsäuremethylester (EE), *tert*-Butylmethylether (MTBE), Methanol (MeOH), Aceton, Pyridin und Wasser eingesetzt.

Tabelle 22 Löslichkeit von Pyrolyselignin Buche in verschiedenen Lösungsmitteln (PE: Petrolether, EE: Essigsäureethylester, MTBE: *tert*-Butylmethylether)

Lösungsmittel	Polaritätsindex des Lösungsmittels	Löslichkeit des Pyrolyselignins
PE	0,0	nicht löslich
PE:EE 6:1	0,6	nicht löslich
PE:EE 3:1	1,1	minimal löslich
PE:MTBE 1:1	1,3	kaum löslich
PE:EE 2:1	1,4	kaum löslich
MTBE	2,5	kaum löslich
MTBE:Methanol 6:1	2,9	kaum löslich
MTBE:Methanol 3:1	3,2	größtenteils löslich
Tetrahydrofuran	4,0	größtenteils löslich
Pyridin		fast vollständig löslich
Aceton	5,1	vollständig löslich
Methanol	5,1	vollständig löslich
Acetonitril	5,8	fast vollständig löslich
14 % Methanol in Wasser	8,4	minimal löslich
Wasser	9,0	nicht löslich

Pyrolyselignin ist in unpolaren Lösungsmitteln nicht löslich. Eine Erhöhung der Polarität steigert das Lösungsvermögen, die besten Resultate lassen sich mit Aceton und Methanol erreichen. Eine weitere Erhöhung der Polarität durch Zugabe von Wasser führt zu einer Abnahme der Löslichkeit. Somit wird durch die Verwendung von z. B. Petrolether als Lösungsmittel, aber auch von Wasser, das Pyrolyselignin nicht gelöst und bleibt auf der Säule liegen bzw. schon auf der Säule befindliche Moleküle werden nicht vom Lösungsmittel eluiert.

5.2.1 Aufgabenmenge

Die Versuche zum Verhalten von Pyrolyseöl auf unterschiedlichen Bettmaterialien wurden mit Pyrolyseöl Fichte zunächst mit einer Aufgabenmenge von 25 % des Bettmaterials durchgeführt. Es ließ sich feststellen, dass einige wenige Substanzen in der ersten Fraktion zum Durchbruch kommen, was sich zunächst an der Farbe der Eluenten und später auch in den Chromatogrammen erkennen lässt. Der Hauptgrund hierfür ist im Aufbau der Säulen begründet. Zwischen Wandung und Bettmaterial sind z. T. größere Zwischenräume als innerhalb des Bettmaterials, somit werden Substanzen hier nicht so gut retiniert und durchlaufen die Säule schneller. Dies ist mit Pyrolyseöl aufgrund dessen brauner Färbung gut zu beobachten. Dieser Effekt kommt bei kleineren Säulen stärker zum tragen, da hier das Verhältnis von Wandung zu Bettmaterial höher

ist als bei größeren Säulen. Eine Verringerung der Aufgabenmenge führt ebenfalls zu einem geringeren Durchbruch an Substanzen. Daher wurde nach den Voruntersuchungen die Aufgabenmenge auf etwa 10 % des Bettmaterials beschränkt.

5.2.2 Applikationsarten

Es wurden drei verschiedene Aufgabealternativen von Pyrolyseöl auf die SPE-Säule getestet: Die direkte Aufgabe des Öls auf die Säule, der Eintrag in Wasser unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbades und das vorherige Lösen des Pyrolyseöls in einer geringen Menge eines geeigneten Lösungsmittels.

5.2.2.1 Direkte Aufgabe

Das Pyrolyseöl wird auf die konditionierte, gewaschene und getrocknete C18 Säule aufgegeben. Eine Trocknung ist zwingend erforderlich, da in Anwesenheit von Wasserresten auf der Säule das Pyrolyselignin agglomeriert und die Säule „verstopft“. Dadurch werden Komponenten im Pyrolyselignin eingeschlossen und erst nach Auflösung der äußeren Hülle (Pyrolyselignin) durch den Eluenten gelöst. Der Einsatz von kleineren Säulen ergibt die Schwierigkeit, geringe Mengen (in der Größenordnung von mg) exakt auf die Säule zu geben, ohne dass Pyrolyseöl an die Wandungen kommt und dass es gleichmäßig auf der Bettoberfläche bzw. Fritte verteilt wird. Weiterhin muss das Öl durch starkes Vakuum in die senkrecht stehende Säule hineingezogen werden, da es sonst bei Aufgabe des ersten Lösungsmittels zur Agglomeration neigt.

5.2.2.2 Ultraschallbad

Das Pyrolyseöl wird in eine Spritze aufgezogen. Es wird langsam in ein im Ultraschallbad befindliches Becherglas mit dest. Wasser getropft, wodurch sich eine homogene Suspension bilden soll. Die genaue Eintragsmenge wird ermittelt, indem die Spritze vor und nach der Zugabe gewogen wird.

- Vorteil: Die Aufgabe des Pyrolyseöls auf die Säule (besonders auf kleinere Säulen) wird vereinfacht, da es sich nun nicht mehr um hochviskoses Pyrolyseöl, sondern eine niedrigviskose Lösung handelt. Weiterhin muss die Säule nicht trockengezogen werden. Es kann mit schwachem Vakuum gearbeitet werden, da die Ligninagglomerate auf der Säule verbleiben und sie nicht „verstopft“.
- Nachteil: Das Pyrolyseöl muss langsam mit einer Spritze in das Wasser injiziert werden, um eine Massenbilanz erstellen zu können. Die Vorbereitung nimmt eine lange Zeit in Anspruch, und die Zugabe kann nicht automatisiert werden. Trotz Ultraschall agglomeriert das Pyrolyselignin. Genau dies sollte eigentlich durch das Ultraschallbad verhindert werden. Das hydrophobe Pyrolyselignin wird in Wasser nicht auseinandergestoßen, sondern die Moleküle agglomerieren, wodurch wasserlösliche Substanzen im Lignin eingeschlossen werden können. Eine mögliche Quantifizierung ist daher nicht durchführbar.

5.2.2.3 In Lösung

Das Pyrolyseöl wird in wenig Lösungsmittel wie z. B. Aceton oder Methanol gelöst und anschließend auf die Säule gegeben.

- Nachteil: Aufgrund des vorhandenen Lösungsmittels kommt es schon während der Anwendung des ersten Elutionsmittels zu einem Durchbruch von Substanzen, wie an der Dunkelfärbung des ersten Eluates zu erkennen ist. Diese Methode ist somit vollständig ungeeignet zum Aufgeben des Pyrolyseöls. Die Verwendung eines anderen Lösungsmittels, in dem das Pyrolyselignin nicht vollständig löslich ist, führt ebenfalls zur Bildung von Agglomeraten (analog zum Eintrag in Wasser). Daher wurden die Auswirkungen dieser Lösungen auf einer SPE-Säule nicht weiter untersucht.

Die folgenden Versuche werden daher mit einer direkten Aufgabe des Pyrolyseöls auf die SPE Säulen durchgeführt.

5.2.3 Lösungsmittel

Für NP-Säulen wurden verschiedene Lösungsmittelgemische, angefangen von PE (Petrolether) über Mischungen mit MTBE (*tert.*-Butylmethylether) bzw. EE (Essigsäureethylester) bis hin zu Methanol ausgewählt.

Für die RP-Säulen wird zur Optimierung für einen Analyten die Elution mit Methanol bzw. Isopropanol empfohlen [Phenomenex Katalog 05/06], daher wird die Elution mit steigenden Anteilen von Methanol in Wasser bis hin zu reinem Methanol behandelt. Als Waschschrift wird ein Methanol-Wasser-Gemisch empfohlen. Die erste Elution erfolgt mit reinem Wasser.

Als letztes Elutionsmittel muss ein Lösungsmittel verwendet werden, in dem alle Bestandteile des Pyrolyseöls löslich sind, damit keine Komponenten auf der Säule zurückbleiben. Es können nur Aceton und Methanol als Lösungsmittel eingesetzt werden. Andere Lösungsmittel führen zur Agglomeratbildung, wodurch keine quantitative Elution möglich ist.

5.2.3.1 Aceton

Mit Aceton kann das gesamte Pyrolyseöl (incl. Pyrolyselignin) gelöst werden, daher ist es als Lösungsmittel zur Quantifizierung von Substanzen geeignet. Aldehyde werden nicht beeinflusst, allerdings bilden sich mit Alkoholen die Hemiacetale aus.

Gaschromatographisch nachweisbarer Diacetonalkohol bildet sich bei längerer Lagerzeit aus Aceton. Dieser kann entfernt werden, indem das Aceton destilliert wird ($T_{S, \text{Dimer}} = 168^{\circ}\text{C}$), wobei das Dimer im Sumpf zurückbleibt. Es kann auch mittels einer Silica-SPE aufgereinigt werden, wodurch der Gehalt allerdings nur vermindert und nicht vollständig eliminiert wird. Dieser Peak wird umso intensiver, je länger frisch destilliertes Aceton gelagert wird. Nur die basisch katalysierte Entstehung ist bisher aus der Literatur bekannt. Der Gehalt hängt von der Lagerzeit und den Lagerbedingungen

ab. Da er fast ausschließlich aus dem Lösungsmittel stammt (Aceton kommt in Pyrolyseöl nur in geringem Maße vor), wird er zur Quantifizierung nicht berücksichtigt.

5.2.3.2 Methanol

Auch die Verwendung von Methanol als Elutionsmittel hat einige Vor- und Nachteile. Alkohole reagieren nicht, allerdings bilden sich zwischen Methanol und Aldehyden und Ketonen die Hemiacetale. Das dabei freigesetzte Wasser löst sich im im Überschuß vorhandenen Methanol, so dass es sich nicht um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Essigsäure, aber auch Ameisensäure kommen in so hohen Konzentrationen im Pyrolyseöl vor, dass das im Pyrolyseöl vorhandene Methanol umgesetzt wird, und es entstehen die entsprechenden Ester. Dies trifft insbesondere auf Ameisensäure, Essigsäure und z. T. Propansäure zu, da diese Säuren in höheren Anteilen im Pyrolyseöl vorliegen und sich somit auch die Ester in quantifizierbaren Mengen bilden können.

5.2.3.3 Verdünnte Säuren

Es wurde die Elution mit angesäuertem Wasser getestet, da Pyrolyseöl aufgrund der vielen vorkommenden Säuren einen niedrigen pH-Wert besitzt. Allerdings kann nach der Elution mit angesäuertem Wasser kein Levoglucosan mehr detektiert werden, auch andere Anhydro- und Dianhydrozucker sind nicht mehr zu finden.

Es kommt während der Elution des Pyrolyseöls mit angesäuertem Wasser zu einer säurekatalysierten Ringöffnung. Da Levoglucosan underivatisiert mittels GC/MS nachweisbar ist, Glucose hingegen nur in derivatisierter Form, ist es sicher, dass das Levoglucosan durch Hydratation in Glucose umgewandelt wurde, die underivatisiert nicht mehr gaschromatographisch nachweisbar ist. Daher wird angesäuertes Wasser nicht für die Elution genommen.

5.2.4 Verschiedene SPE-Bettmaterialien

Die Auftrennung von Pyrolyseöl auf verschiedenen Bettmaterialien wurde zunächst untersucht. Dabei wurde (entgegen der Herstellerangaben) jeweils eine Substanzmenge von entsprechend 25 % des Bettmaterials aufgegeben, da hier zunächst nur qualitative und keine quantitativen Aussagen getroffen werden sollten. Es konnte keine Überladung der Säule festgestellt werden, allerdings können größere Zwischenräume zwischen Bettmaterial und Wandung entstehen, in denen das Elutionsmittel leichter durchläuft.

Das Retentionsverhalten von Pyrolyseölen auf verschiedenen SPE Bettmaterialien wurde zunächst mit Pyrolyseöl aus Fichte getestet, da dieses Öl keine Syringol-Bausteine enthält. Es sind somit weniger Bestandteile aufzutrennen, was die Identifikation erleichtert, und dennoch die Vielfalt an Substanzklassen gegeben ist. Die getesteten Bettmaterialien sind in Abbildung 44 dargestellt.

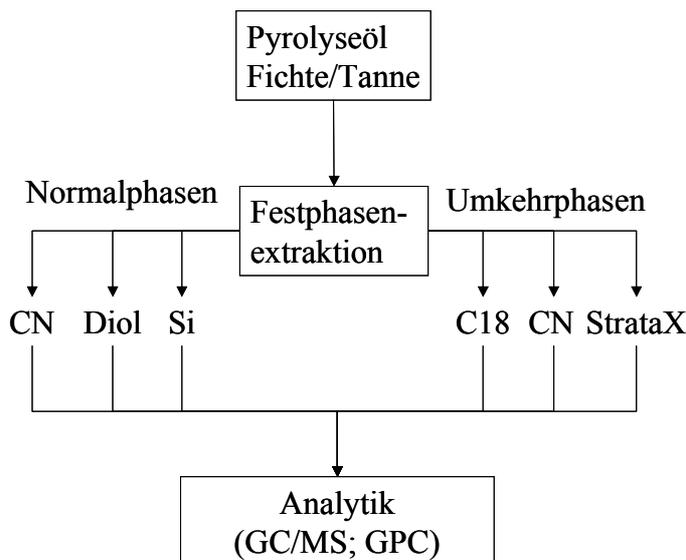


Abbildung 44 Auftrennung von Pyrolyseöl Fichte auf verschiedenen Festphasen

Im Pyrolyseöl befinden sich ligninstämmige, aromatische Moleküle, Furane und niedermolekulare Abbauprodukte aus den Polysacchariden. Da es sich um vollständig unterschiedliche Substanzklassen handelt, ist eine erfolgreiche Auftrennung mittels SPE zu erwarten. Auf einer Normalphase sollten die kohlenhydratstämmigen Substanzen und auf einer Umkehrphase die ligninstämmigen Komponenten besser retiniert werden.

Allgemein ist festzustellen, dass immer dunkle Substanzreste auf der Säule bzw. Fritte verbleiben. Dabei handelt es sich um feinverteilte Asche / Kohle aus dem Pyrolyseöl, die aus zu großen Partikeln besteht, als dass sie durch das Säulenmaterial gelangen können. Diese Bestandteile haben allerdings keinen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, da sie nicht mit dem Säulenmaterial in Berührung kommen.

In allen folgenden Übersichten über die gefundenen Substanzklassen bzw. Einzelsubstanzen, ebenso in der im Anhang befindlichen Tabelle über alle gefundenen Komponenten, sind jeweils die Elutionsbedingungen aufgeführt, bei denen eine Komponente am stärksten detektiert wurde. Leider waren verschiedene Bestandteile über mehrere Fraktionen gleich intensiv verteilt, in diesem Fall ist die erste Fraktion, in der die betreffende Komponente detektiert wurde, angegeben.

Eine Zusammenfassung aller gefundenen Substanzen zusammen mit ihren Elutionsbedingungen ist in Tabelle 42 ab Seite 150 gegeben.

5.2.4.1 Normalphasen

Als Normalphasen werden polare Bettmaterialien und unpolare Elutionsmittel bezeichnet. In dieser Arbeit wurden folgende Bettmaterialien getestet: Cyano-modifiziertes Kieselgel (CN), Diol-modifiziertes Kieselgel (Diol) und Silica (Si).

Für die Elution wurden variierende Lösungsmittelgemische, bestehend aus Petrolether (PE), Essigsäureethylester (EE), *tert*-Butylmethylether (MTBE) und Methanol (MeOH) eingesetzt. Die einzelnen Lösungsmittelgemische sind den Tabellen zu entnehmen.

Die Elution mit diversen Lösungsmitteln ergibt Fraktionen unterschiedlicher Färbung (Abbildung 45). Mit steigender Polarität des Lösungsmittels steigt die Anzahl gaschromatographisch nachweisbarer Substanzen. Auch der Anteil des Pyrolyselignins wird immer stärker, was an der Farbe der Fraktionen zu erkennen ist. Die stärkste Färbung zeigen Fraktionen, die mit geringen Mengen von Methanol in Berührung gekommen sind.



Abbildung 45 Fraktionen von Pyrolyseöl Buche nach Festphasenextraktion über Normalphasen (oben: SPE Diol, unten: SPE CN) Elutionsmittel [Methanol (MeOH), *tert*-Butylmethylether (MTBE); Petrolether (PE) (Siedebereich 40 °C - 60 °C)] : 1. PE; 2. PE:MTBE 6:1; 3. PE:MTBE 3:1; 4. PE:MTBE 1:1; 5. MTBE:MeOH 9:1; 6. MTBE:MeOH 4:1; 7. MeOH; 8. Wasser

Auch olfaktorisch lassen sich die verschiedenen Fraktionen voneinander unterscheiden. Eine Beschreibung der Geruchseindrücke ist allerdings äußerst schwierig, da durch die verwendeten Lösungsmittel der Geruchssinn stark beeinträchtigt wird.

Die erste Fraktion (reiner Petrolether) ist klar und farblos. Wie in den Vorversuchen festgestellt wurde, ist Pyrolyselignin in diesem Lösungsmittel nicht löslich und wird somit noch nicht von der Säule eluiert. Die Analyse dieser Proben mit GC/MS ergab keine detektierbaren niedermolekularen Bestandteile. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die in Petrolether löslich sind, sind im Pyrolyseöl in so geringen Mengen vorhanden, dass sie nur mit speziellen Methoden nachgewiesen werden können (Kapitel 5.7.1).

Die in den verschiedenen Fraktionen der einzelnen Phasen gefundenen Komponenten sind in Tabelle 42 ab Seite 150 aufgelistet. Die Elutionsbedingungen für einzelne Bestandteile ähneln sich sehr stark trotz unterschiedlicher Säulen.

In Tabelle 23 ist eine Zusammenfassung über die gefundenen Substanzklassen einer CN (als Normalphase eingesetzt) gegeben.

Tabelle 23 gefundene Substanzklassen von Pyrolyseöl Fichte nach der Elution von einer SPE CN eingesetzte Lösungsmittel: Methanol (MeOH), *tert*-Butylmethylether (MTBE); Petrolether (PE) Siedebereich 40 °C-60 °C

Elutionsmittel	Substanzklassen bzw. Einzelsubstanzen
PE	Methoxyphenol, Methoxymethylphenole, Ethylmethoxyphenole, Dimethylphenole, Trimethylphenole, Methoxypropenylphenole, Benzaldehyd und Derivate
PE:MTBE 6:1	Essigsäure, Phenol, Methylphenole, Hydroxybutanon, Hydroxycyclopentenon, Dimethylphenole, Hydroxymethoxybenzaldehyd (Vanillin), Hydroxymethoxyphenylpropanderivate
PE:MTBE 3:1	Furanonderivate (z. B. γ -Butyrolacton), Hydroxypyranonderivate
PE:MTBE 1:1	Pyranon, Methylfuraldehyd, Hydroxymethylfuraldehyd, Dihydroxybenzol, Glucopyranosederivat
MTBE:MeOH 9:1	Hydroxyacetaldehyd, Furfurylalkohol, Pyranonderivat
MTBE:MeOH 4:1	Ethandiol, Levoglucosan

Von reinem Petrolether werden aromatische Moleküle mit unpolaren Substituenten (Ethyl-, Methyl-, Methoxylgruppen) eluiert. Eine Erhöhung des MTBE Anteils führt zunächst zu einer Detektion von Phenol und aromatischen Molekülen mit Keto- oder Aldehydgruppen, anschließend von Furanonderivaten. Ein PE:MTBE Verhältnis von 1:1 eluiert neben Furaldehyd noch Dihydroxybenzole. Die Zugabe von Methanol führt zur Elution von polaren Komponenten wie Hydroxyacetaldehyd, und schließlich ein Methanolanteil von 20 % zur Detektion von Ethandiol und Levoglucosan.

Ebenfalls wurde die Auftrennung von Pyrolyseöl auf einer SPE Diol getestet. Die Verwendung von reinem Petrolether lässt auch hier keine gaschromatographisch detektierbaren Substanzen finden. Erst mit steigender Lösungsmittelpolarität werden niedermolekulare Substanzen gefunden (Tabelle 24).

Tabelle 24 gefundene Substanzklassen von Pyrolyseöl Fichte nach der Elution von einer SPE Diol; eingesetzte Lösungsmittel: Methanol (MeOH), *tert*-Butylmethylether (MTBE); Petrolether (PE) Siedebereich 40 °C-60 °C

Elutionsmittel	Substanzklassen bzw. Einzelsubstanzen
PE:MTBE 6:1	Essigsäure, Phenol, Methoxyphenole, Ethylmethoxyphenole, Ethylphenole, Hydroxymethylphenole (Kresole), Methoxypropenylphenole, Dimethylphenole, Furaldehyde
PE:MTBE 3:1	Hydroxybutanon, Hydroxycyclopentenon, Methylcyclopentenon, Methylfuranone, Dihydroxybenzol, Hydroxymethoxybenzaldehyde (z. B. Vanillin), Hydroxymethoxyphenylpropanderivate
PE:MTBE 1:1	Hydroxypropanon, Furanoderivate (z. B. γ -Butyrolacton), Hydroxymethylpyranon (Maltol)
MTBE:MeOH 9:1	Hydroxyacetaldehyd, Ethandiol, Zuckerderivate (z. B. Levoglucosan)
MTBE:MeOH 4:1	Pyranderivate, Furfurylalkohol

Die wirksamste Elution von Komponenten erfolgte mit einem geringen Methanolanteil. Durch den Alkohol werden die Wechselwirkungen zwischen den Hydroxylgruppen des Bettmaterials und den Bestandteilen des Öls aufgehoben, so dass auch stark polare Komponenten wie Levoglucosan eluiert werden können.

Die Elution von Komponenten durch weniger polare Lösungsmittel (PE:MTBE Gemische) ist insgesamt geringer als bei CN Säulenmaterial, es wird keine gute Trennung von Komponenten erreicht.

5.2.4.1.1 Silica Phase

Als Silica-Bettmaterial wurden sowohl eine SPE-SI Kartusche, eine selbstgepackte Silicagelsäule sowie eine präparative Kartusche (Supelco Versaflash[®], 40 x 75 mm) eingesetzt.

Unpolare Bestandteile wie Methylphenole werden hier als erstes eluiert. Während der Elution mit MTBE:MeOH 9:1 ist zu beobachten, dass dunkel gefärbte Komponenten in einer Substanzfront von der Säule gewaschen werden (Abbildung 46).

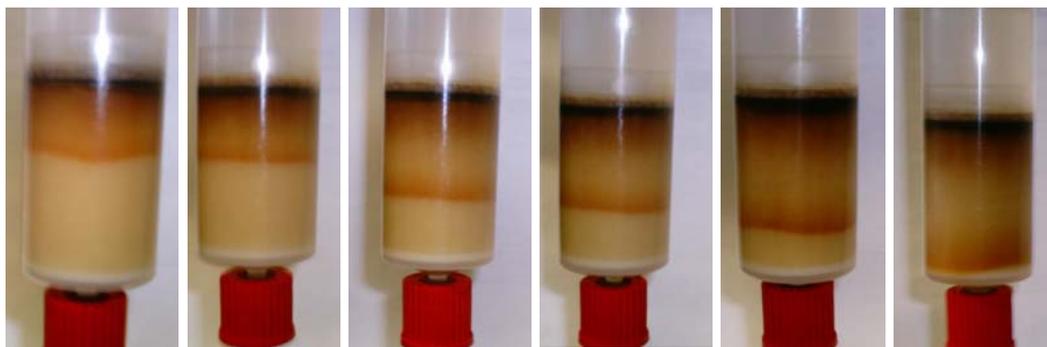


Abbildung 46 Elution von Pyrolyseöl Buche von einer SPE Si, dunkel gefärbte Substanzfront bei Anwendung geringer Mengen Methanol

Diese Substanzfront und das Eluat davor und danach wurden als eigenständige Fraktionen behandelt. Bemerkenswert ist, dass erst nach der Elution der dunklen Substanzfront Levoglucosan im Eluat zu finden ist, obwohl die Zusammensetzung des Lösungsmittels konstant gehalten wurde. Die dunkel gefärbten Komponenten bestehen hauptsächlich aus Pyrolyselignin, welches offensichtlich die Polarität des Lösungsmittels so weit herabsetzt, dass Levoglucosan erst nach dessen Entfernung eluiert wird. Levoglucosan hat in dieser Fraktion einen Anteil von etwa 50 % der organischen Bestandteile. Diese Beobachtung ist typisch für Fraktionierungsexperimente unter Verwendung von Silicagel Säulen. Die von einer Si-SPE erhaltenen Substanzklassen sind in Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 25 gefundene Substanzklassen von Pyrolyseöl Fichte nach der Elution von einer SPE-SI; eingesetzte Lösungsmittel: Essigsäureethylester (EE), Methanol (MeOH), *tert*-Butylmethylether (MTBE); Petrolether (PE) Siedebereich 40 °C-60 °C

Elutionsmittel	Substanzklassen bzw. Einzelsubstanzen
PE:EE 9:1	Phenol, Methoxyphenol, Methylphenole, Hydroxymethylphenole, Ethylphenole, Ethylmethoxyphenole, Methoxypropenylphenole, Furanderivate
PE:EE 4:1	Säuren, Dihydroxybenzole, Hydroxymethoxyphenylpropanderivate, Hydroxy(methyl)cyclopentenone
PE:EE 2:1	Hydroxyacetaldehyd, Furanderivate
PE:MTBE 1:1	Hydroxyphenylpropanderivate
MTBE	γ -Lacton Derivate, Zuckerderivate
MTBE:MeOH 9:1	Levoglucosan

Im Gegensatz zu den beiden vorher getesteten Säulen (CN und Diol) ist die Elution von gaschromatographisch erfassbaren Substanzen in mehreren Fraktionen stark. Auch Lösungsmittel mit geringer Polarität führen schon zu einer starken Elution von Komponenten. Die Auftrennung in verschiedene Substanzklassen ist hier gegeben, allerdings erfolgt keine eindeutige Trennung zwischen lignin- und kohlenhydratstämmigen Substanzen.

Auch eine selbstgepackte Silicagel-Säule sowie eine präparative (SUPELCO Versaflash®) Silica-Säule wurde getestet. Da diese Säulen größer dimensioniert sind, lassen sich Fraktionen größerer Lumina mit mehr gelösten Substanzen eluieren. Die Detektion von Substanzen, die nur in Spuren vorkommen, wird erheblich erleichtert. Allerdings steigt auch der Lösungsmittelverbrauch stark an. Die Größe der selbstgepackten Silicagel-Säule kann frei variiert und somit den Erfordernissen des Anwenders angepasst werden. Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass das Bettmaterial ständig von Lösungsmittel bedeckt sein muss, da es sonst zu Rissen im Säulenmaterial kommt. Weiterhin können sich Unregelmäßigkeiten innerhalb der Säule bilden. Dadurch kommt es zu keinen reproduzierbaren Ergebnissen. Das in der Säule verbliebene Lösungsmittel kann nur schwer geschätzt werden. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit denen der beiden anderen Silica-Säulen. Sie werden daher nicht gesondert aufgeführt, sondern sind Tabelle 42 ab Seite 150 zu finden.

Tabelle 26 gefundene Substanzklassen von Pyrolyseöl Fichte nach der Elution von einer selbstgepackten Kieselgelsäule, eingesetzte Lösungsmittel: Essigsäureethylester (EE), Methanol (MeOH), *tert*-Butylmethylether (MTBE); Petrolether (PE) Siedebereich 40 °C-60 °C

Elutionsmittel	Substanzklassen bzw. Einzelsubstanzen
PE:EE 9:1	Methyl-phenole, (2,4-)Dimethyl-phenol, Trimethyl-phenole, Methyl-methoxy-phenole, Ethyl-phenole, Ethyl-methoxyphenole
PE:EE 4:1	Phenol, Methoxyphenole, (2,3-) und (3,4-) Dimethylphenole, Vinylphenole, Methoxylphenylphenole, Propenylphenolderivate
PE:EE 2:1	Essigsäure, Dihydroxybenzol, Hydroxyphenylpropanderivate, Hydroxymethoxybenzaldehyd (Vanillin)
PE:MTBE 1:1	γ -Butyrolacton, Furanon, Hydroxymethoxyphenylpropanol
MTBE	Zuckerderivate, Methoxylphenylethanderivate
MTBE:MeOH 3:1	Levoglucosan, Zuckerderivate
MeOH	Ameisensäure

Mit reinem Petrolether sind keine gaschromatographisch nachweisbaren Bestandteile eluierbar, nach geringer Zugabe von Essigsäureethylester werden aromatische Substanzen, z. T. mit ungesättigten Seitenketten, im Eluat nachgewiesen. Nach weiterer Erhöhung der Polarität lassen sich stark polare aromatische Moleküle (z. B. Vanillin) eluieren. Auch hier wird Levoglucosan erst durch den Einsatz von methanolhaltigem Lösungsmittel eluiert. Ameisensäure lässt sich bei der Verwendung von Methanol im Eluat finden.

Die Normalphasen zeigen alle ein sehr ähnliches Elutionsverhalten, mit unpolaren Lösungsmitteln werden zunächst unpolare Moleküle eluiert. Erst durch den Einsatz geringer Mengen Methanol als Lösungsmittel war es möglich, polare Komponenten wie Levoglucosan zu eluieren. Die Silica Säulen zeigen eine bessere Trennbarkeit von Bestandteilen als die CN und Diol-Säulen, allerdings lässt sich keine klare Trennung nach Substanzklassen durchführen. Levoglucosan kann angereichert werden, die Normalphasen bieten die Möglichkeit zur Anreicherung dieser Komponente.

5.2.4.2 Umkehrphasen

Die Umkehrphasen wurden jeweils mit Wasser mit steigenden Anteilen an Methanol eluiert. Folgenden Bettmaterialien wurden getestet: Cyano-modifiziertes Kieselgel (CN), ein modifiziertes Styrol-Divinylbenzol Polymer (StrataX) und Octadecyl-modifiziertes Kieselgel (C18). Visuell ähneln sich die entstandenen Fraktionen der verschiedenen Bettmaterialien (Abbildung 47).



Abbildung 47 Fraktioniertes Pyrolyseöl aus Fichte nach Umkehrphase C18 (oben) und CN (unten), Elution: Wasser mit steigenden Anteilen an Methanol (1. reines Wasser; 2. 15 % Methanol; 3. 35 % Methanol; 4. 50 % Methanol; 5. 63 % Methanol; 6. 80 % Methanol; 7. reines Methanol)

So sind die Fraktionen anfangs kaum gefärbt, die Farbe wird mit steigendem Methanolgehalt intensiver und ist schließlich bei reinem Methanol gelb-orange.

Die gelbliche Färbung der ursprünglich farblosen und klaren ersten Fraktion (Elution mit reinem Wasser) ist während des Einengens im Vakuum aufgetreten. Diese Fraktion enthält viele kohlenhydratstämmige Abbauprodukte, die leicht miteinander reagieren können (genauere Untersuchungen dieser Fraktion siehe Abschnitt 5.4, Seite 100).

Die Färbung der folgenden Fraktionen wird größtenteils durch Pyrolyselignin verursacht (genauere Untersuchungen dazu: siehe Abschnitt 5.5, Seite 120), das erst ab einem Methanolanteil von 15 % im Eluat gefunden wird.

Das Cyano-(CN)-Bettmaterial kann sowohl als Normal- als auch als Umkehrphase eingesetzt werden, die Retentionseigenschaften hängen von der Wahl des Lösungsmittels ab. Hier wurde eine Cyano-modifizierte Kieselgelsäule als Umkehrphase eingesetzt, gefundene Substanzklassen sind in Tabelle 27 aufgeführt.

Tabelle 27 gefundene Substanzklassen von Pyrolyseöl Fichte nach der Elution von einer SPE CN

Elutionsmittel	Substanzklassen bzw. Einzelsubstanzen
Wasser	Säuren, Zuckerderivate (Levoglucon), Phenol, Dihydroxybenzol, Furanderivate
15 % Methanol	Methoxyphenol, Vinylphenol
35 % Methanol	Methoxymethylphenole, Hydroxymethoxybenzaldehyd, Methoxyphenylethanal (Homovanillin)
50 % Methanol	Naphtholderivate
63 % Methanol	(Methoxyl)Propenylphenole

Zunächst werden Säuren, Zucker und polare Moleküle eluiert, durch die geringe Zugabe von Methanol lassen sich aromatische Moleküle detektieren. Mit steigendem Methanolanteil werden immer unpolare Komponenten bis hin zu aromatischen Molekülen mit ungesättigten Seitenketten gefunden.

Ebenfalls eine Umkehrphase auf Styrol-Divinylbenzolbasis (StrataX) wurde zur Auftrennung eingesetzt. Die erhaltene Fraktionierung unterscheidet sich nur geringfügig von der mittels Cyano-Bettmaterial.

Als erstes werden polare Komponenten wie Säuren und Levoglucon mit Wasser eluiert. Mit steigendem Methanolanteil können immer unpolare Bestandteile bis hin zu Methoxynaphtholen detektiert werden. Eine Übersicht nach Substanzklassen bzw. Einzelsubstanzen ist in Tabelle 28 gegeben.

Tabelle 28 gefundene Substanzklassen von Pyrolyseöl Fichte nach der Elution von einer SPE StrataX

Elutionsmittel	Substanzklassen bzw. Einzelsubstanzen
Wasser	Säuren, Zucker (z. B. Levoglucosan)
10 % Methanol	Furanderivate, Pyranderivate
20 % Methanol	Hydroxymethylpyranon (Maltol)
30 % Methanol	Dihydroxybenzol
40 % Methanol	Phenol
50 % Methanol	Methylphenole, (Di-)Hydroxybenzaldehyde, Hydroxymethoxybenzaldehyd (Vanillin), Methylmethoxyphenole
60 % Methanol	Hydroxyphenylpropanal
70 % Methanol	Dimethylphenole, Ethylphenole
80 % Methanol	Dimethoxytoluole, Benzofurane
90 % Methanol	Methoxynaphthole

Von den bisher verwendeten Säulen lässt sich keine klare Auftrennung nach Substanzklassen erkennen. Es lässt sich nur eine Unterscheidung zwischen kohlenhydratstämmigen Komponenten und aromatischen Molekülen treffen, daher wurde der Einsatz einer C18 getestet.

5.2.4.2.1 C18

Durch die Verwendung einer C18 wird der größte Anteil an Komponenten in den ersten Fraktionen eluiert, eine Übersicht über die gefundenen Substanzklassen ist in Tabelle 29 gegeben.

Tabelle 29 gefundene Substanzklassen von Pyrolyseöl Fichte nach der Elution von einer SPE C18

Elutionsmittel	Substanzklassen bzw. Einzelsubstanzen
Wasser	Säuren (Essigsäure, Ameisensäure), Hydroxyaceton, Dihydroxybenzole, Hydroxymethoxybenzaldehyd (Vanillin), Levoglucosan
15 % Methanol	Furanderivate, Phenol, Methoxyphenole, Hydroxyphenylpropanderivate
35 % Methanol	Hydroxyphenylpropanonderivate
50 % Methanol	Methylphenole, Methoxy-alkylphenole
100 % Methanol	Vinylphenole

Es werden zunächst polare Komponenten wie Säuren und kohlenhydratstämmige Substanzen von reinem Wasser eluiert, aber auch schon einige furanoside Bestandteile. Diese lassen sich besser mit Eluenten, die 15 % Methanolanteil enthalten, von der Säule entfernen. In den folgenden Fraktionen lassen sich aromatische Moleküle finden. Zunächst mit Carbonylgruppen in der Seitenkette, anschließend mit Alkylketten und letztendlich mit ungesättigten Seitenketten.

5.2.5 Schlussfolgerungen

Mit Hilfe der Festphasenextraktion kann die Nachweisgrenze herabgesetzt werden, so dass sich mehr Substanzen nachweisen lassen als im unfraktionierten Pyrolyseöl. Sehr unpolare Stoffe wie Di- und Trimethylphenole sind nicht in Fraktionen der Umkehrphasentechnik vorhanden, sie gehen zu starke Wechselwirkungen mit dem Bettmaterial ein, so dass sie nicht mehr von der Säule eluierbar sind. Diese Substanzen lassen sich nur im unfraktionierten Öl oder nach einer Auftrennung auf einer Normalphase nachweisen. Ebenso ist die Identifikation der meisten Furanderivate nur nach Normalphasenextraktion möglich. Silica als Normalphase und C18 als Umkehrphase scheinen die am besten geeigneten Bettmaterialien zu sein.

Eine Kombination zweier Säulen ist nicht sinnvoll. Die Trennung mit dem gleichen Retentionsmechanismus (mit Hilfe von Normalphasen bzw. Umkehrphasen) führt nicht zu einer erneuten Auftrennung von Substanzen. Die Anwendung unterschiedlicher Retentionsmechanismen ist nicht möglich, da unterschiedliche Lösungsmittel eingesetzt werden müssen.

5.3 Pyrolyseöl Buche

Alle nun folgenden Versuche wurden mit Buchenpyrolyseöl durchgeführt. Eine Übersicht über die durchgeführten Analysetechniken und ihre dadurch detektierten Substanzklassen sind in Abbildung 48 zu sehen.

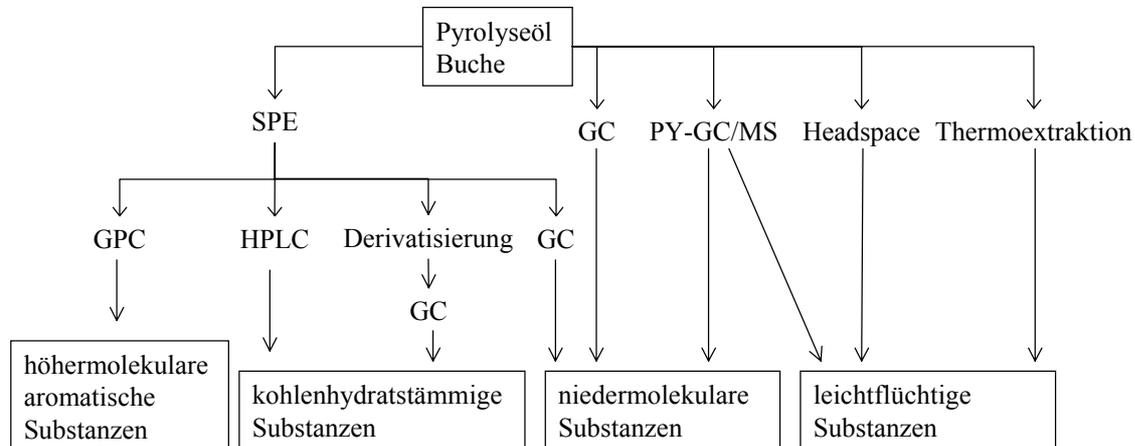


Abbildung 48 Fließschema für die Analytik von Pyrolyseöl Buche

Das Pyrolyseöl Buche wird mittels Festphasenextraktion aufgetrennt. Als Bettmaterial wurde Si (Kapitel 5.3.1) und C18 eingesetzt (Kapitel 5.3.2). Die erhaltenen Fraktionen wurden gaschromatographisch analysiert. Eine Fraktion musste vor der gaschromatographischen Detektion derivatisiert werden, da sich darin die kohlenhydratstämmigen Abbauprodukte befinden (Kapitel 5.4). Diese Fraktion wurde ebenfalls mittels HPLC (Kapitel 5.4.2) untersucht, um Rückschlüsse auf höhermolekulare Kohlenhydratstämmige Produkte zu finden. Die Untersuchung auf höhermolekulare aromatische Substanzen erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) (Kapitel 5.5). Das Pyrolyseöl wurde ebenfalls direkt gaschromatographisch analysiert, auch Pyrolyse GC/MS (Kapitel 5.6.3), Thermoextraktion (Kapitel 5.6.1) sowie Headspace (Kapitel 5.6.2) wurden angewendet.

5.3.1 Normalphase (Si)

Die Auftrennung des Buchenpyrolyseöls auf einer Silica SPE ergibt die aus den Versuchen mit Fichtenpyrolyseöl erwarteten Ergebnisse. Es sind die Elutionen mit PE:MTBE 6:1; PE:MTBE 3:1; PE:MTBE 1:1; MeOH 9:1 (A-C) dargestellt (Abbildung 49 - Abbildung 60).

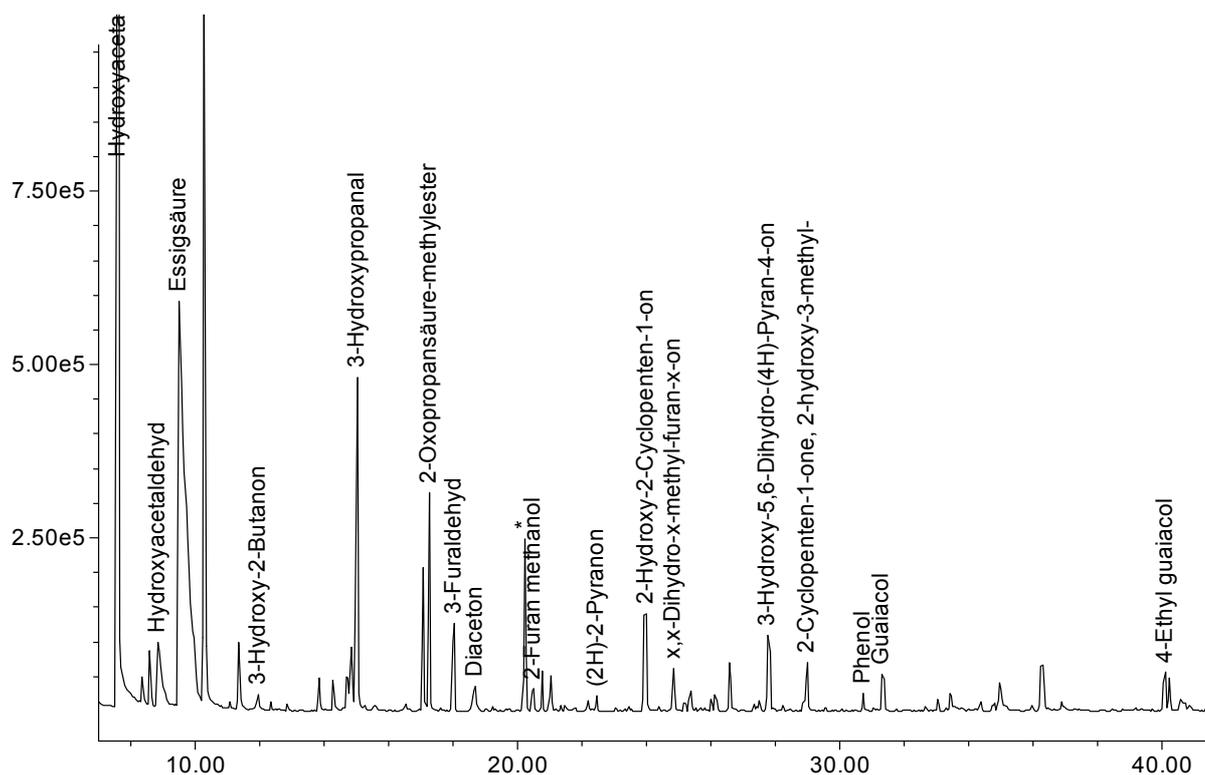


Abbildung 49 Pyrolyseöl Buche, SPE SI, Elution mit PE:MTBE 6:1, Ausschnitt GC/MS 8-42 min, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

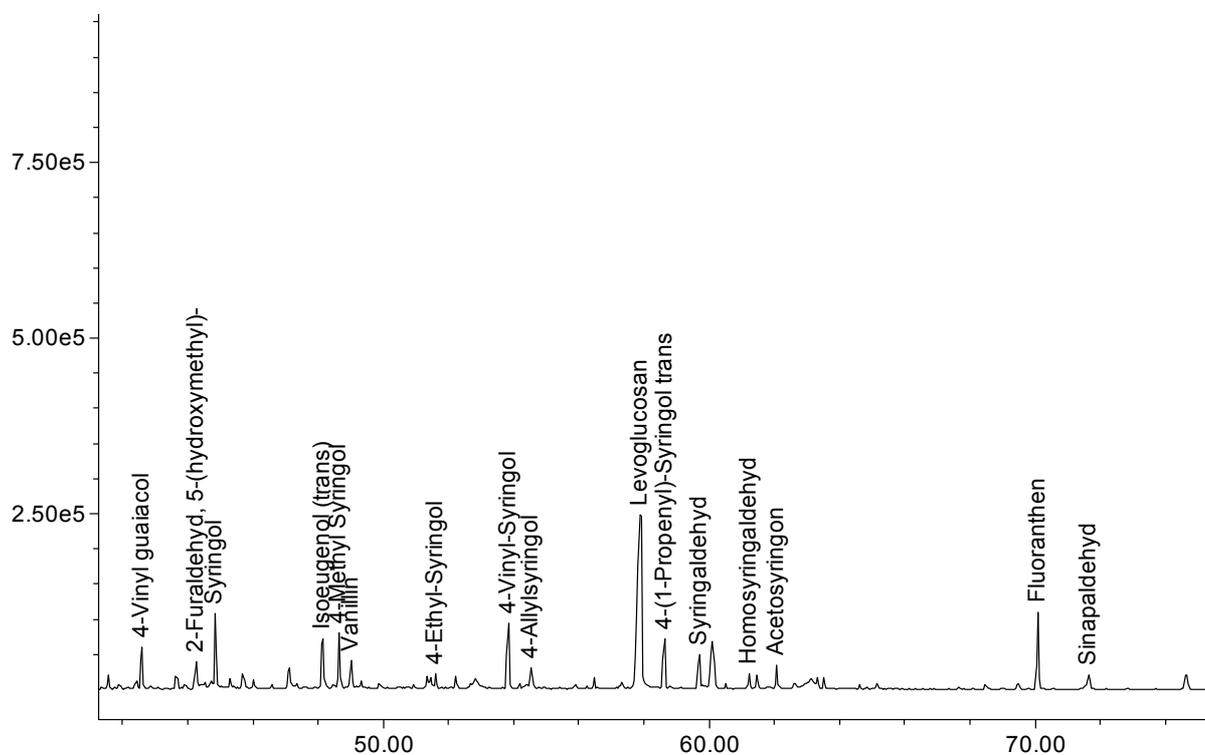


Abbildung 50 Pyrolyseöl Buche, SPE SI, Elution mit PE:MTBE 6:1, Ausschnitt GC/MS, 42-76 min, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

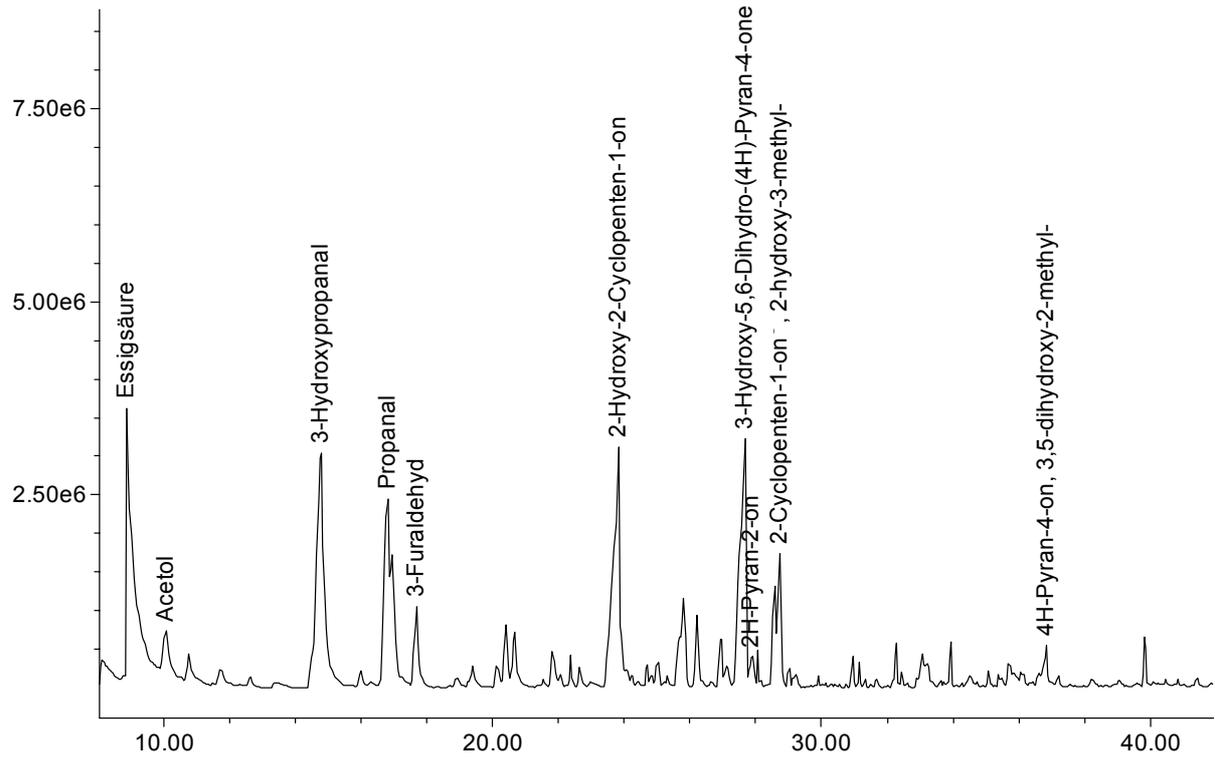


Abbildung 51 Pyrolyseöl Buche, SPE SI, Elution mit PE:MTBE 3:1, Ausschnitt GC/MS, 8-42 min
GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

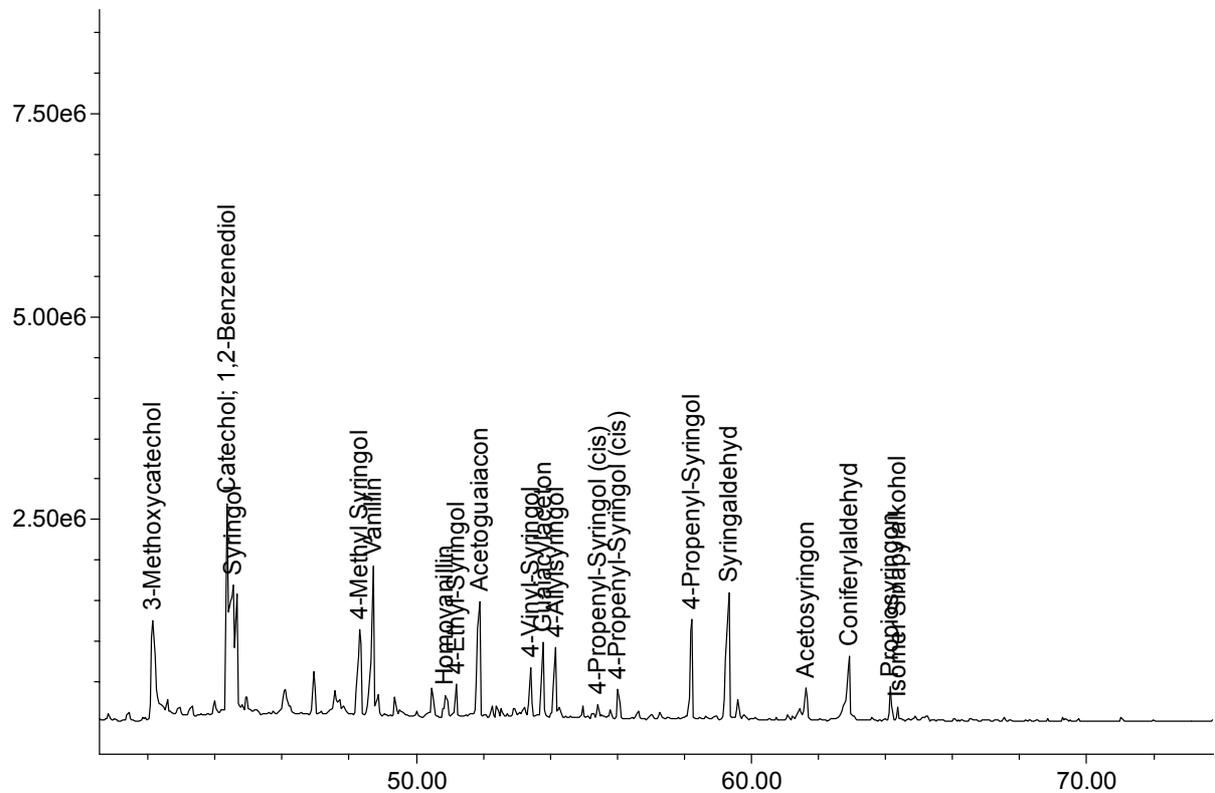


Abbildung 52 Pyrolyseöl Buche, SPE SI, Elution mit PE:MTBE 3:1, Ausschnitt GC/MS, 42-76 min,
GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

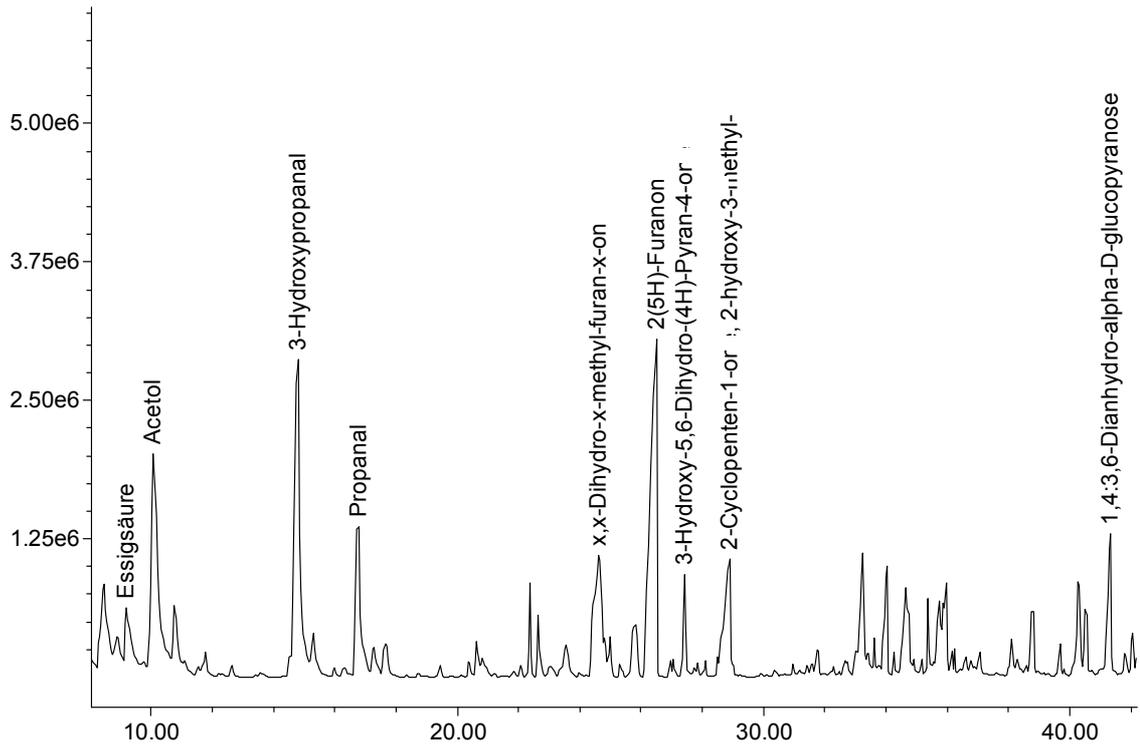


Abbildung 53 Pyrolyseöl Buche, SPE SI, Elution mit PE:MTBE 1:1, Ausschnitt GC/MS, 8-42 min
GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

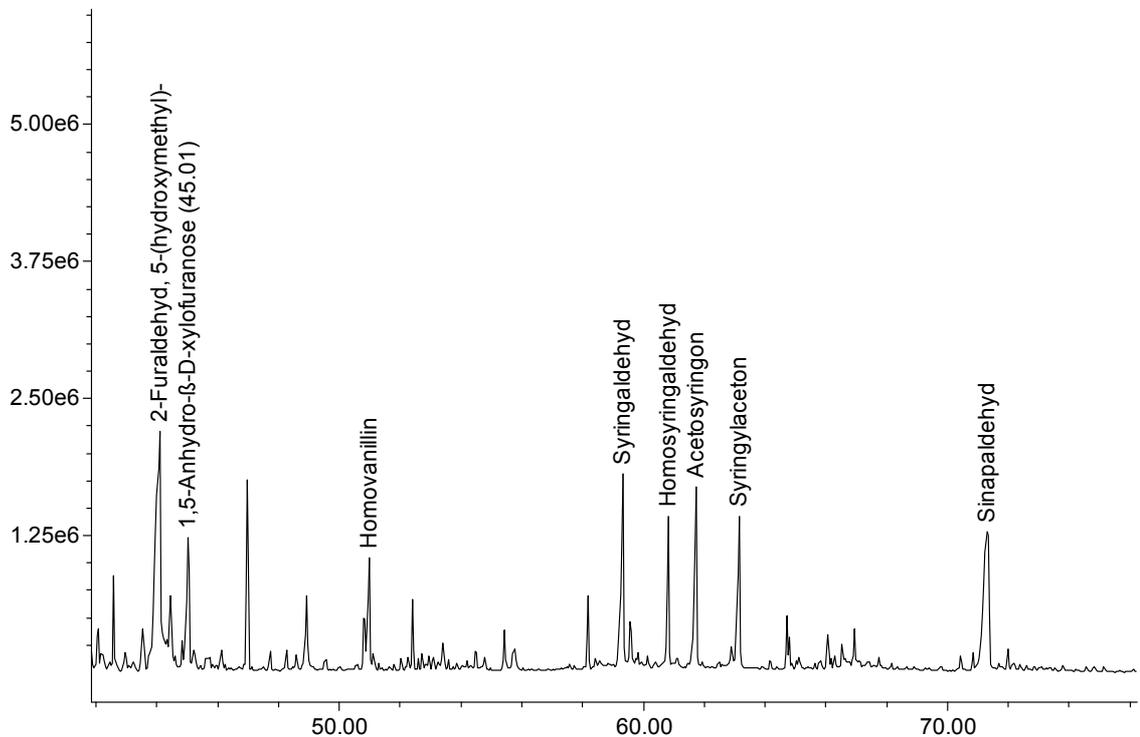


Abbildung 54 Pyrolyseöl Buche, SPE SI, Elution mit PE:MTBE 1:1, Ausschnitt GC/MS, 42-76 min,
GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

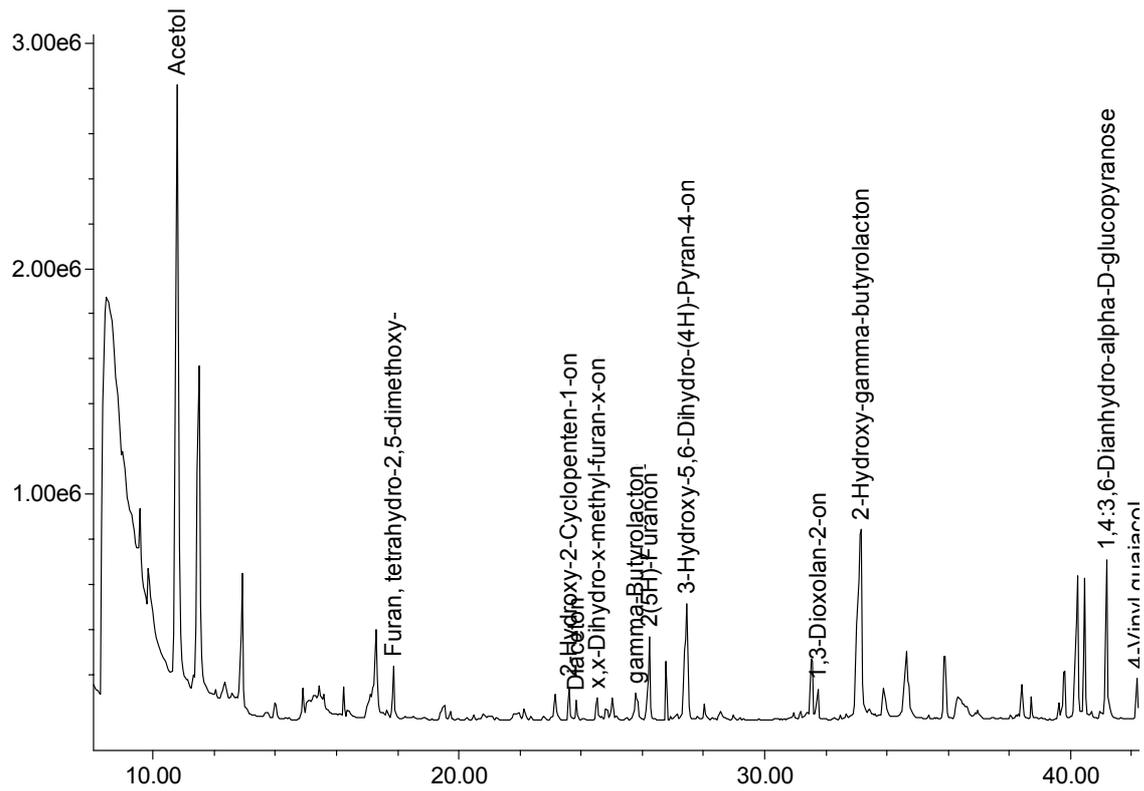


Abbildung 55 Pyrolyseöl Buche, SPE SI, Elution mit MTBE:MeOH 9:1 (A), Ausschnitt GC/MS, 8-42 min GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

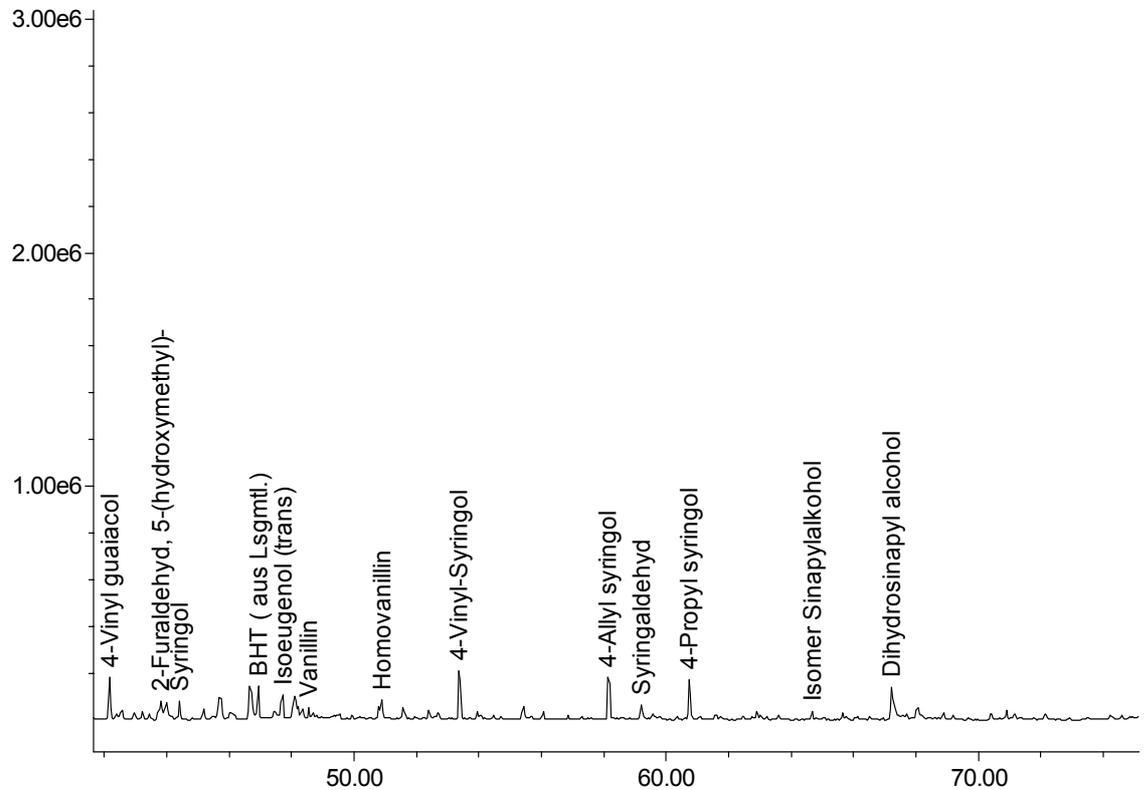


Abbildung 56 Pyrolyseöl Buche, SPE SI, Elution mit MTBE:MeOH 9:1 (A), Ausschnitt GC/MS, 42-76 min, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

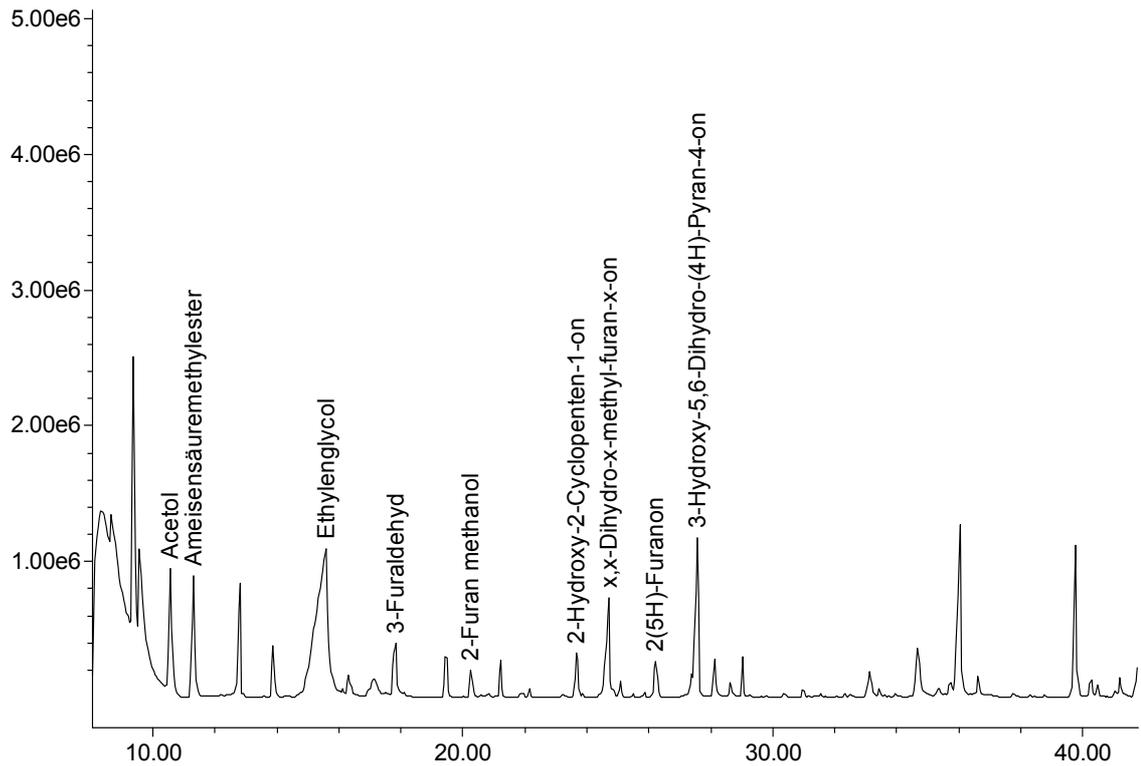


Abbildung 57 Pyrolyseöl Buche, SPE SI, Elution mit MTBE:MeOH 9:1 (B), Ausschnitt GC/MS, 8-42 min GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

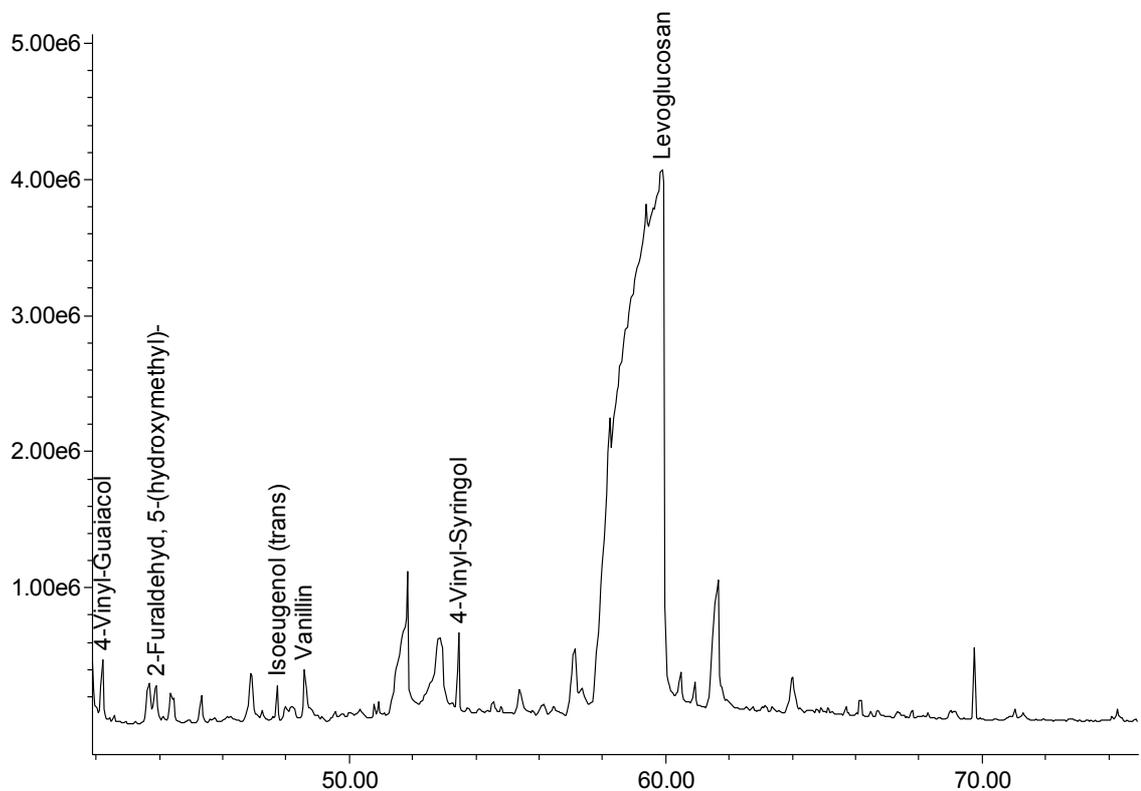


Abbildung 58 Pyrolyseöl Buche, SPE SI, Elution mit MTBE:MeOH 9:1 (B), Ausschnitt GC/MS, 42-76 min, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

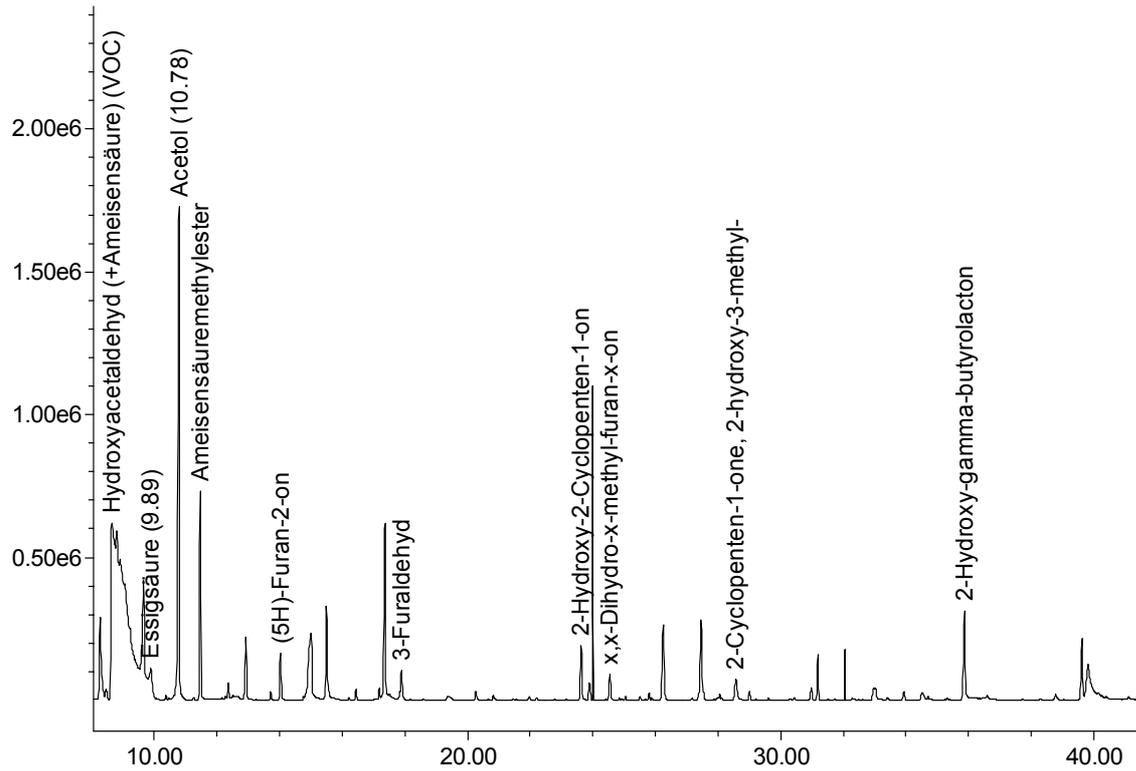


Abbildung 59 Pyrolyseöl Buche, SPE SI, Elution mit MTBE:MeOH 9:1 (C), Ausschnitt GC/MS, 8-42 min GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

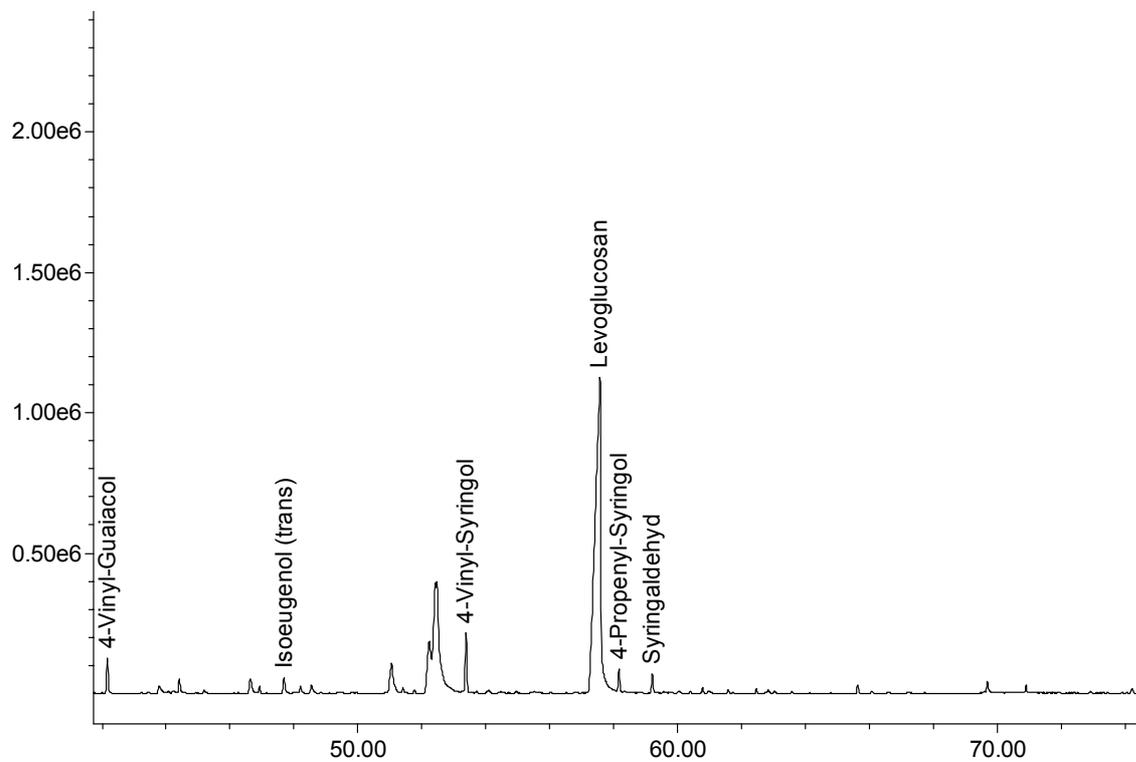


Abbildung 60 Pyrolyseöl Buche, SPE SI, Elution mit MTBE: MeOH 9:1 (C), Ausschnitt GC/MS, 42-76 min, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

Auch hier werden zunächst unpolare Substanzen gefunden. Es lässt sich durch die Anwendung eines Lösungsmittelgemisches mit MTBE:Methanol 9:1 eine dunkle Substanzfront erkennen. Die direkt anschließende Fraktion enthält Levoglucosan als Hauptanteil. Die Bestandteile werden nicht vollständig fraktioniert, sie werden in mehr als einer Fraktion gefunden. Es lässt sich keine Auftrennung in kohlenhydratstämmige und ligninstämmige Substanzen erreichen. Eine genaue Auflistung der gefundenen Komponenten mit ihrer Zuordnung zum verwendeten Lösungsmittel ist in Tabelle 42 ab Seite 150 zu finden.

5.3.2 Umkehrphase (C18)

5.3.2.1 Optimierung

Es wird zunächst das Rückhaltevermögen von Pyrolyseöl auf einer C18 getestet und mögliche Lösungsmittelvolumina ermittelt. Anschließend wird mit den erhaltenen Ergebnissen eine Quantifizierung des aufgetrennten Öls durchgeführt (Kapitel 5.3.3) und der Reproduzierbarkeit (Kapitel 5.3.5). Das Elutionsverhalten einer C18 wird mit C8, C6, C4 und PH verglichen (Kapitel 5.3.4) Eine Übersicht über die durchgeführten Analysen ist in Abbildung 61 gegeben.

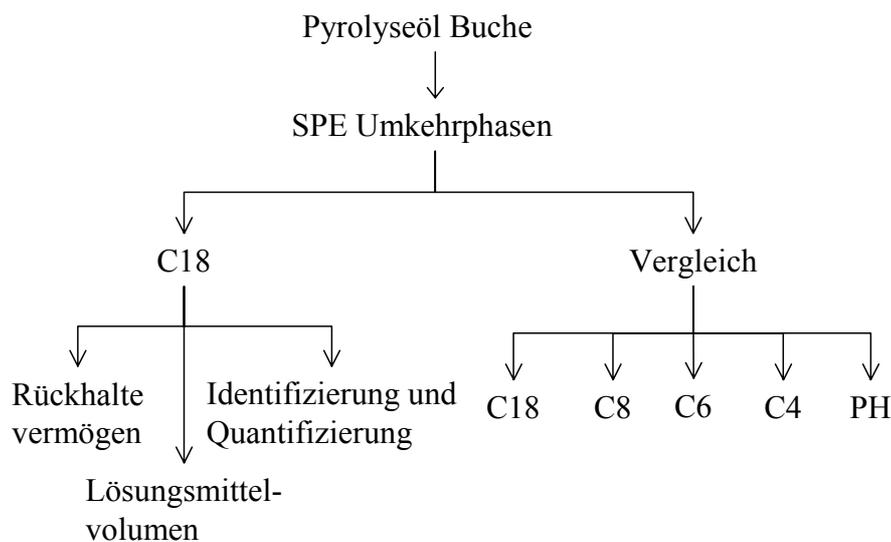


Abbildung 61 Übersicht über die mit Pyrolyseöl Buche durchgeführten Analysen

Pyrolyseöl wird auf eine SPE C18 gegeben und direkt wieder mit Methanol eluiert. Dieser Test dient zur Überprüfung, ob Substanzen auf der C18 retiniert werden. Das Intensitätsmuster der GC/MS gängigen Substanzen bleibt erhalten, es werden keine Komponenten überproportional auf der C18 zurückgehalten. Somit kann dieses Säulenmaterial zur quantitativen Auftrennung von Pyrolyseöl verwendet werden.

Es wurde der Einfluss der Lösungsmittelmenge auf das Elutionsverhalten getestet. Dazu wurde eine C18 Kartusche (500mg / 3ml) verwendet und die Trennung zusätzlich mit jeweils 5 ml, 4 ml und 3 ml Elutionsmittel durchgeführt. Dies sollte zeigen, ob sich durch ein erhöhtes Lösungsmittelvolumen eine bessere Auftrennung erreichen lässt. Ein geringeres Lösungsmittelvolumen wurde nicht eingesetzt, da zunächst das Totvolumen der Säule überwunden werden muss und es zur Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen stationärer und mobiler Phase kommt, das sich bei zu geringem Lösungsmittelvolumen nicht einstellen kann. Eine noch höhere Lösungsmittelmenge führt zu einer zu starken Verdünnung der Proben.

Es ließen sich keine Unterschiede in der Verwendung von jeweils 5 ml, 4 ml und 3 ml Elutionsmittel feststellen (Übersicht: Seite 178, Abbildung 125 - Abbildung 127).

5.3.3 Gaschromatographische Identifizierung

Nun wurde eine C18 mit reinem Wasser, 15 % Methanol, 35 % Methanol, 50 % Methanol und reinem Methanol eluiert, dass in jeder Fraktion unterschiedliche Hauptprodukte erhalten werden.

Olfaktorisch lassen sich die unterschiedlichen Fraktionen einer C18 unterscheiden (Tabelle 30).

Tabelle 30 Olfaktorische Bestimmung der unterschiedlichen Fraktionen einer C18

Elutionsmittel	Substanzklassen bzw. Einzelsubstanzen
Wasser	klar, leicht sauer nach Einengen: sirupartig, süß nach Karamell
15% Methanol	aromatisch, süßlich
35% Methanol	ganz leicht aromatisch
50% Methanol	„Altes Leder“, unangenehmer Geruch
100% Methanol	rauchig

Im folgenden werden nun die einzelnen erhaltenen Fraktionen näher untersucht. In den ersten beiden Fraktionen (0 und 15 % Methanol) werden viele Substanzen detektiert, in späteren Fraktionen mit höheren Methanolanteilen werden nur noch eine geringe Anzahl an Peaks detektiert. Die Elution mit reinem Wasser und die identifizierten Komponenten sind in Abbildung 62 und Abbildung 63 dargestellt.

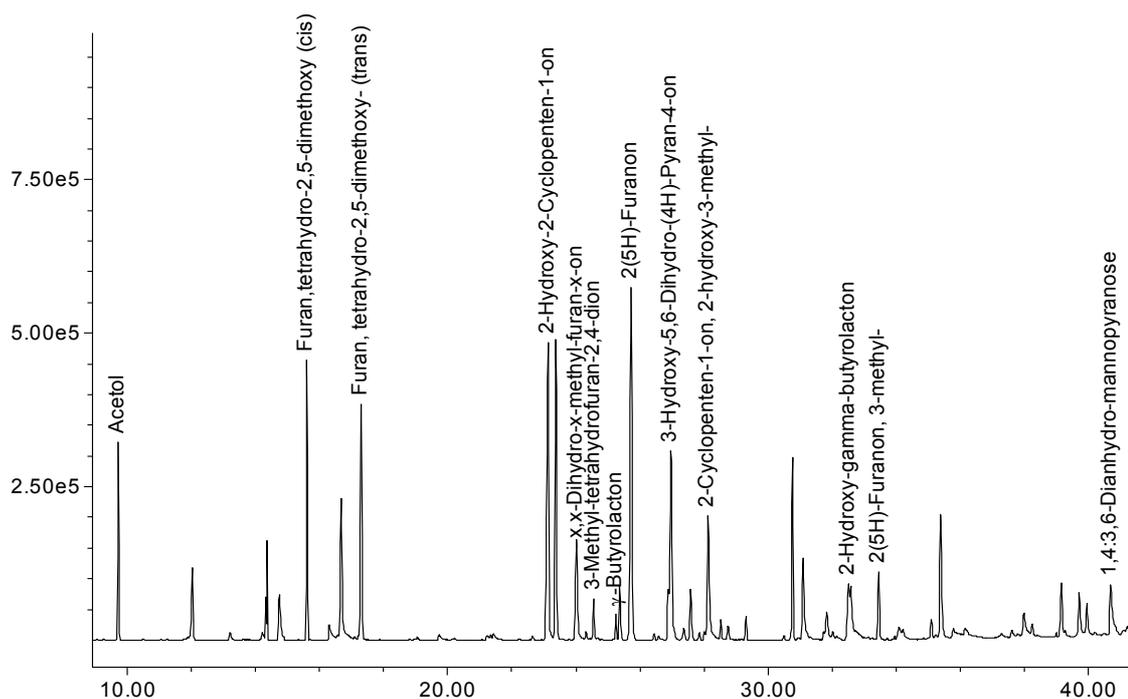


Abbildung 62 Gaschromatogramm, SPE-C18, Buchenpyrolyseöl, reines Wasser, nicht eingengt, 8-42 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

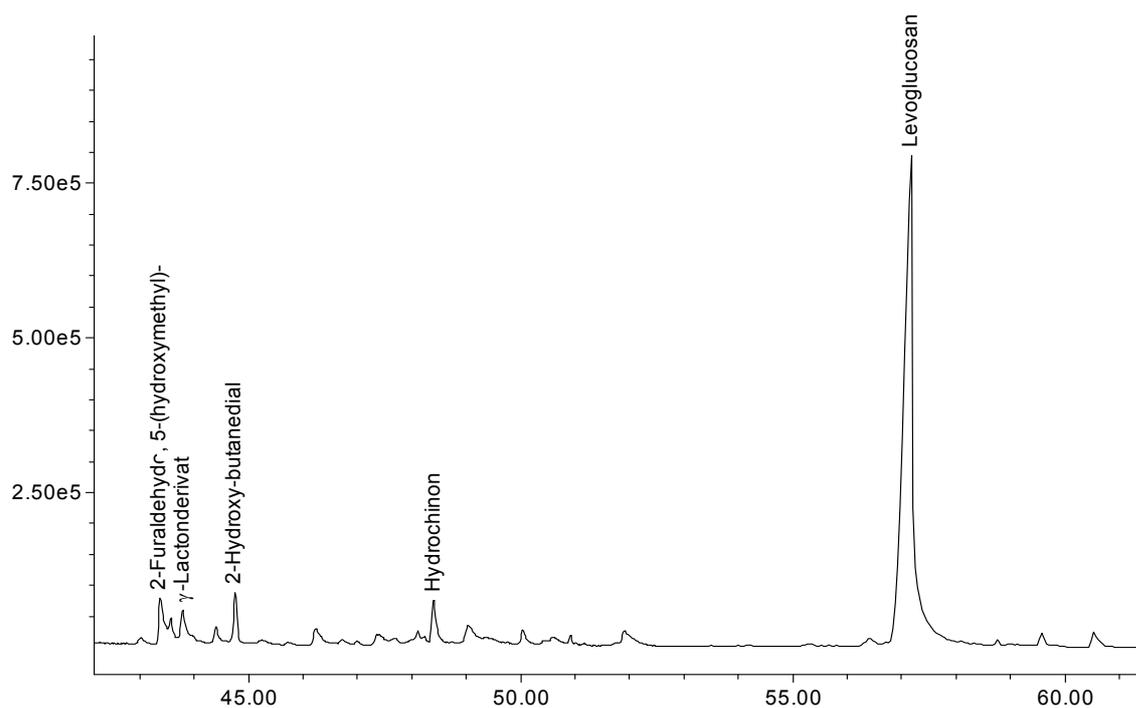


Abbildung 63 Gaschromatogramm, SPE-C18, Buchenpyrolyseöl, reines Wasser, nicht eingengt, 42-63 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

Es lassen sich in dieser Fraktion viele Bestandteile mit Furan- bzw. Pyrangrundgerüst finden, die allerdings durch Gefriertrocknung aus der Probe entfernt werden, da sie einen niedrigen Siedepunkt und eine hohe Flüchtigkeit besitzen. Ebenso können Essigsäure und Hydroxyacetaldehyd gefunden werden (R.T. 7 min). Es werden homologe Furane detektiert, so lässt sich neben 2-Hydroxy-2-Cyclopenten-1-on auch 3-Methyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on finden. Ebenso wird neben γ -Butyrolacton auch das homologe 2-Hydroxy- γ -Butyrolacton nachgewiesen. Weiterhin werden Anhydro- und Dianhydrozucker gefunden. Auf die gefriergetrocknete, rein wässrige Fraktion wird in Abschnitt 5.4 näher eingegangen. Einige der gefundenen Substanzen konnten aufgrund unspezifischer Zerfallsmuster und fehlender Einträge nicht mit Hilfe von Massenspektrenbibliotheken identifiziert werden.

Die Elution mit 15 % Methanol zeigt hauptsächlich Furanderivate, aber auch erste aromatische Moleküle wie Vanillin. Außerdem werden einige aromatische Moleküle mit Alkylseitenketten detektiert (Abbildung 64). Auch hier gibt es Komponenten, die sich weder durch MS Bibliotheken noch durch die Untersuchung von Standards identifizieren lassen.

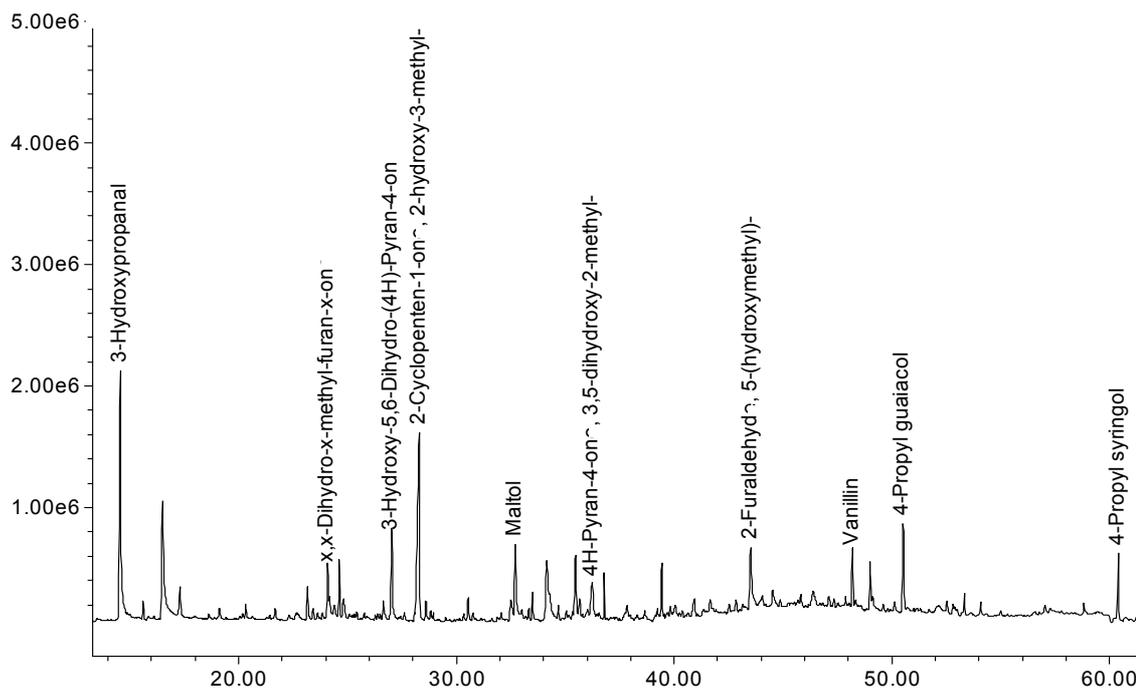


Abbildung 64 Gaschromatogramm, SPE-C18, Buchenpyrolyseöl, Elution mit 15 % Methanol; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

Mit einem Methanolgehalt von 35 % werden Guaiacol- und Syringolderivate, die eine Aldehyd- oder Ketogruppe in der Seitenkette besitzen, eluiert. Die Anzahl der gefundenen Substanzen ist geringer als in den vorangegangenen Fraktionen (Abbildung 65).

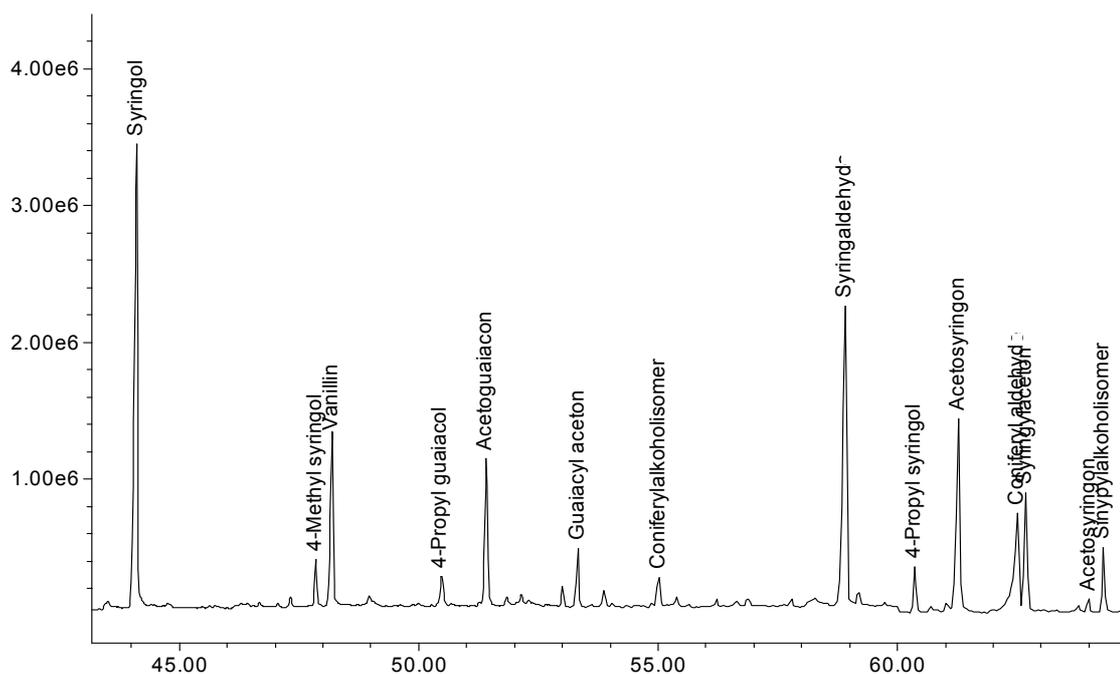


Abbildung 65 Gaschromatogramm, SPE-C18, Buchenpyrolyseöl, Elution mit 35 % Methanol; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

Es werden mehr Syringol- als Guaiacolderivate gefunden. Guaiacolderivate können sich wahrscheinlich aufgrund ihrer nicht vorhandenen Methoxylgruppe am C5-Atom besser an das Bettmaterial der C18 anlagern (Abbildung 66) als Syringolderivate und werden somit stärker retiniert.

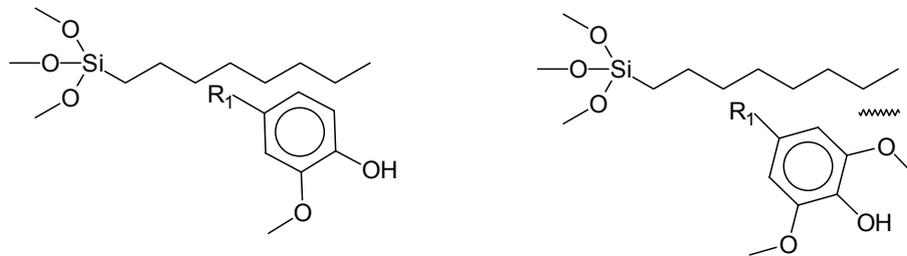


Abbildung 66 Beispiele für die Anlagerung eines Guaiacol- und Syringolderivates an C8

Ein Methanolanteil von 50 % im Eluenten bewirkt, dass hauptsächlich die Alkylhomologen von Guaiacol und Syringol eluiert werden (Abbildung 67), es lassen sich aber auch noch Derivate mit Keto- und Aldehydgruppen in der Seitenkette sowie mit ungesättigten Seitenketten finden.

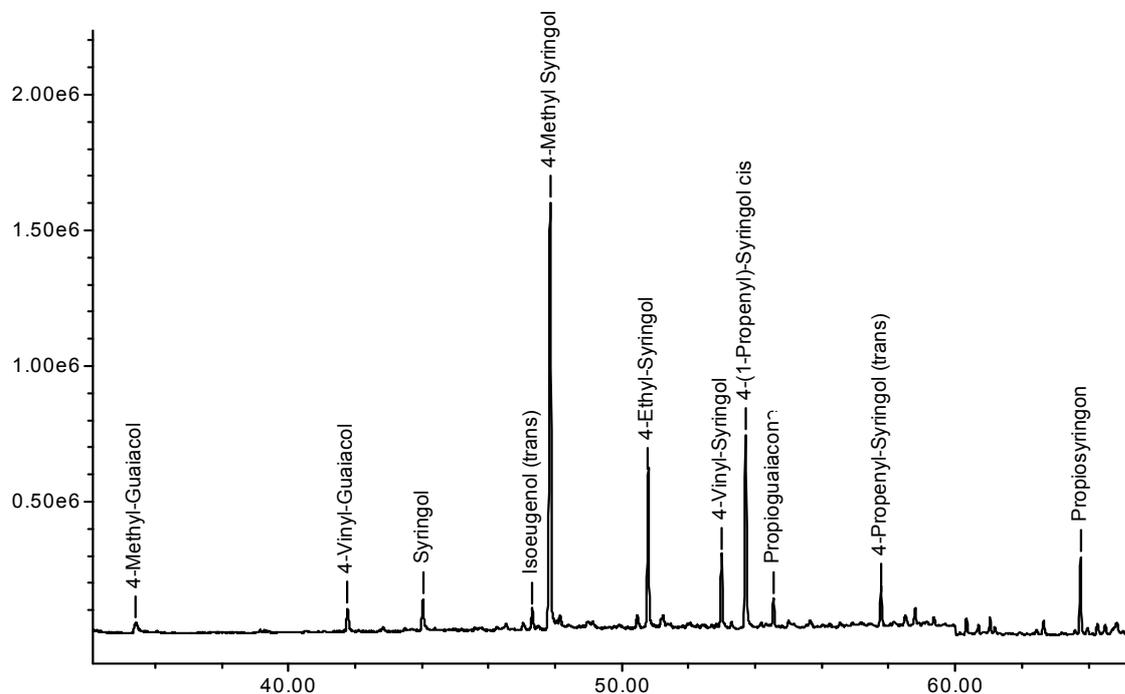


Abbildung 67 Gaschromatogramm, SPE-C18, Buchenpyrolyseöl, Elution mit 50 % Methanol; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

Schließlich lassen sich bei der Elution mit reinem Methanol hauptsächlich Guaiacyl- und Syringolderivate mit ungesättigten Seitenketten detektieren (Abbildung 68).

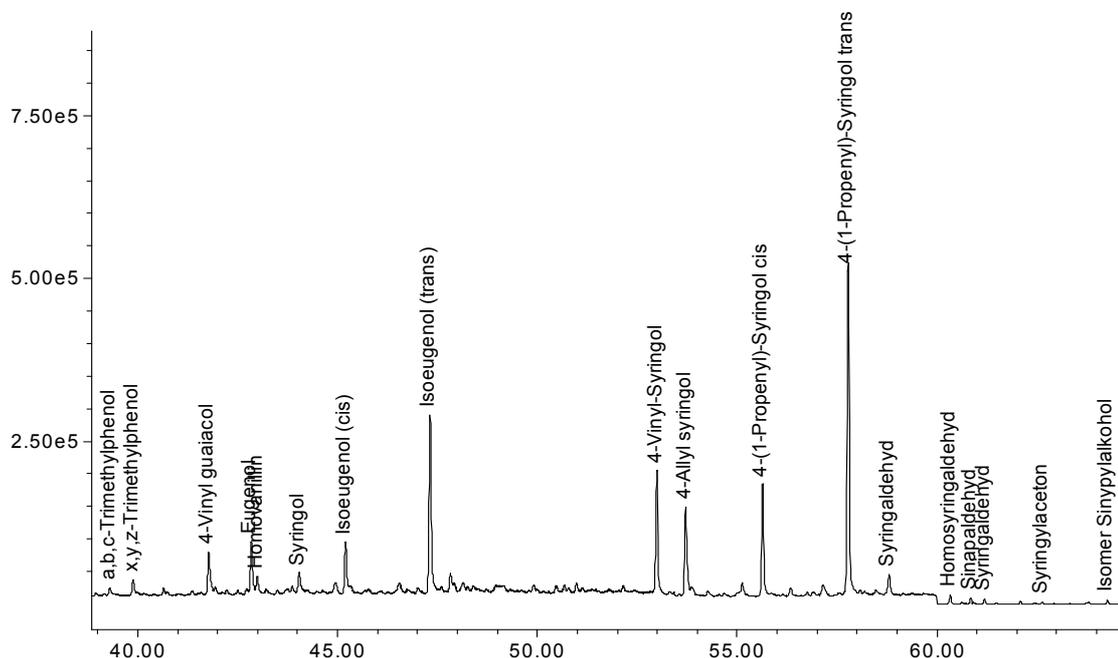


Abbildung 68 Gaschromatogramm, SPE-C18, Buchenpyrolyseöl, Elution mit 100 % Methanol; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

Ungesättigte Syringolderivate gehen trotz ihrer zwei Methoxylgruppen, die bei der Anlagerung an C18-Bettmaterial als „Störstellen“ wirken, mit ihren Seitenketten so starke Wechselwirkungen ein, dass reines Methanol für die Elution benötigt wird. Allerdings lässt sich auch in dieser Fraktion noch Syringol finden, da sich dieses aufgrund fehlender Seitenketten auch gut anlagern kann (Abbildung 69) .

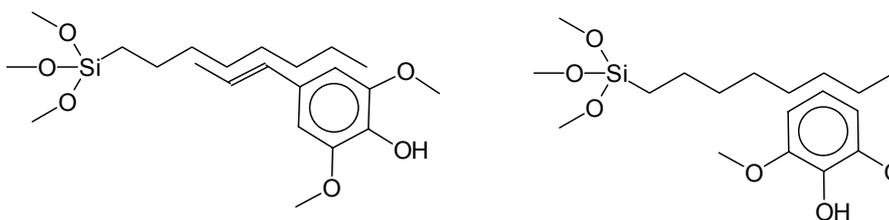


Abbildung 69 Beispiele für die Anlagerung von ungesättigten Syringolderivat und Syringol an C8

Für eine Isolierung einzelner Substanzklassen, z. B. Aldehyde und Ketone oder Komponenten mit ungesättigten Seitenketten, ist diese Aufspaltung in 5 Fraktionen geeignet. Eine Übersicht über die gefundenen Substanzklassen ist in Tabelle 31 dargestellt.

Tabelle 31 Eluierte Substanzklassen mit C18

Elutionsmittel	Substanzklassen
	Kohlenhydratstämmige Substanzen,
Reines Wasser	Säuren, Furanderivate
15% Methanol	Furan- und Pyranderivate
35% Methanol	Aromatische Ketone und Aldehyde
50% Methanol	Alkylderivate von Syringol
100% Methanol	Alkenderivate von Guaiacol und Syringol

Die Fraktionierung erfolgt nicht quantitativ, daher ist diese Methode nicht für eine spätere Quantifizierung geeignet.

5.3.4 Übertragung auf andere Bettmaterialien

Die bisher durchgeführten Untersuchungen mit Lösungsmittelgemischen von reinem Wasser, 10 – 15 % Methanol und reinem Methanol wurden ebenfalls mit folgenden Bettmaterialien durchgeführt: Octadecyl- (C18), Octyl- (C8), Phenyl- (PH), Hexyl- (C6) und Butyl-modifiziertes Silicagel (C4).

Zur Darstellung der Ergebnisse werden die Fraktionen ab einem Methanolanteil von 35 % gezeigt, da sich hier (fast) nur identifizierbare Bestandteile befinden. Es werden aromatische Moleküle mit Carbonylgruppen an der Seitenkette detektiert. Die verwendeten Säulen zeigen für 35 % Methanolanteil fast ein identisches Elutionsverhalten (Abbildung 70). Die detaillierten Chromatogramme der einzelnen Fraktionen mit den gefundenen Komponenten befinden sich auf Seite 180 (Abbildung 130 - Abbildung 138).

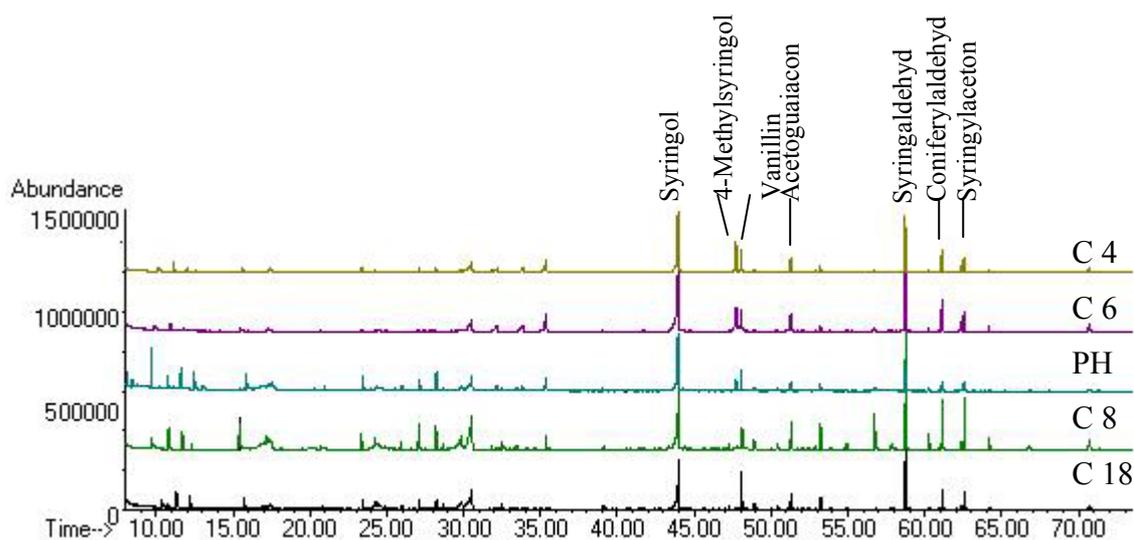


Abbildung 70 Pyrolyseöl Buche auf verschiedene Säulen, Elution mit 35 % Methanol, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

Die Anwendung eines Lösungsmittels mit 50 % Methanol lässt erste Unterschiede erkennen. Das Elutionsverhalten von C18 und C8 ist beinahe identisch, PH, C6 und C4 hingegen retinieren weniger Bestandteile des Öls (Abbildung 71). Von C18 und C8 werden aromatische Moleküle mit Alkylseitenketten eluiert, von PH, C6 und C4 hingegen auch aromatische Moleküle mit ungesättigten Seitenketten.

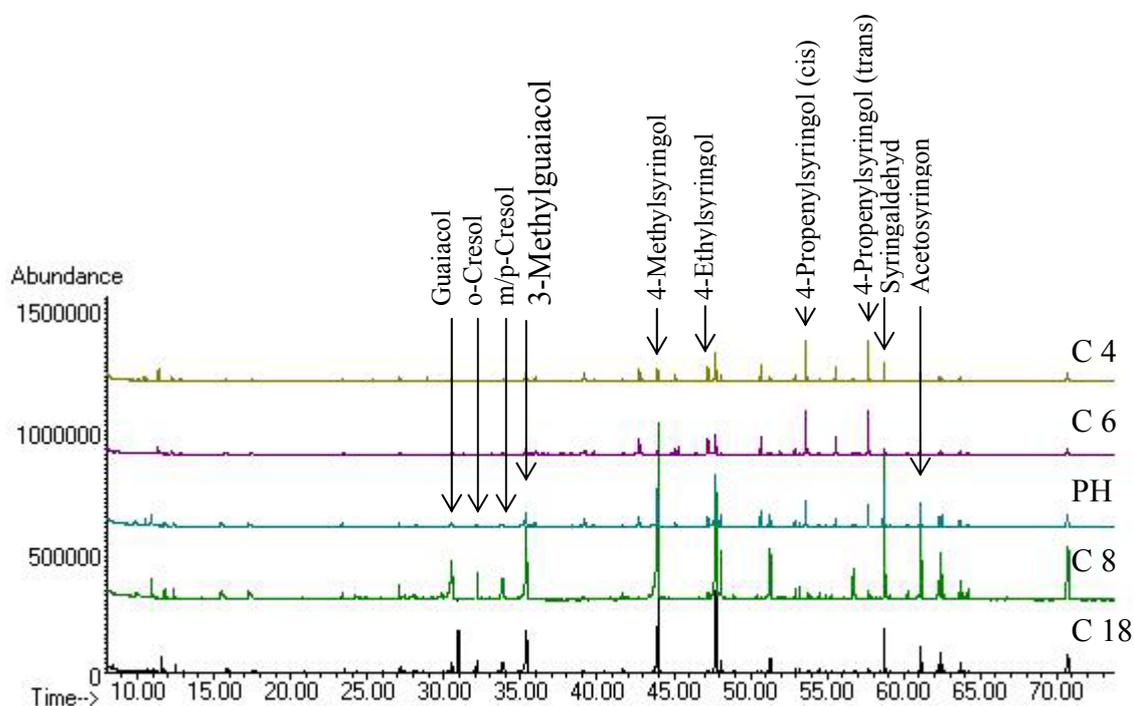


Abbildung 71 Pyrolyseöl Buche auf verschiedene Säulen, Elution mit 50 % Methanol, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

Schließlich zeigen sich in der Elution mit 100 % Methanol bei C18 und C8 fast identische Chromatogramme, bei PH, C6 und C4 werden kaum noch Substanzen eluiert (Abbildung 72).

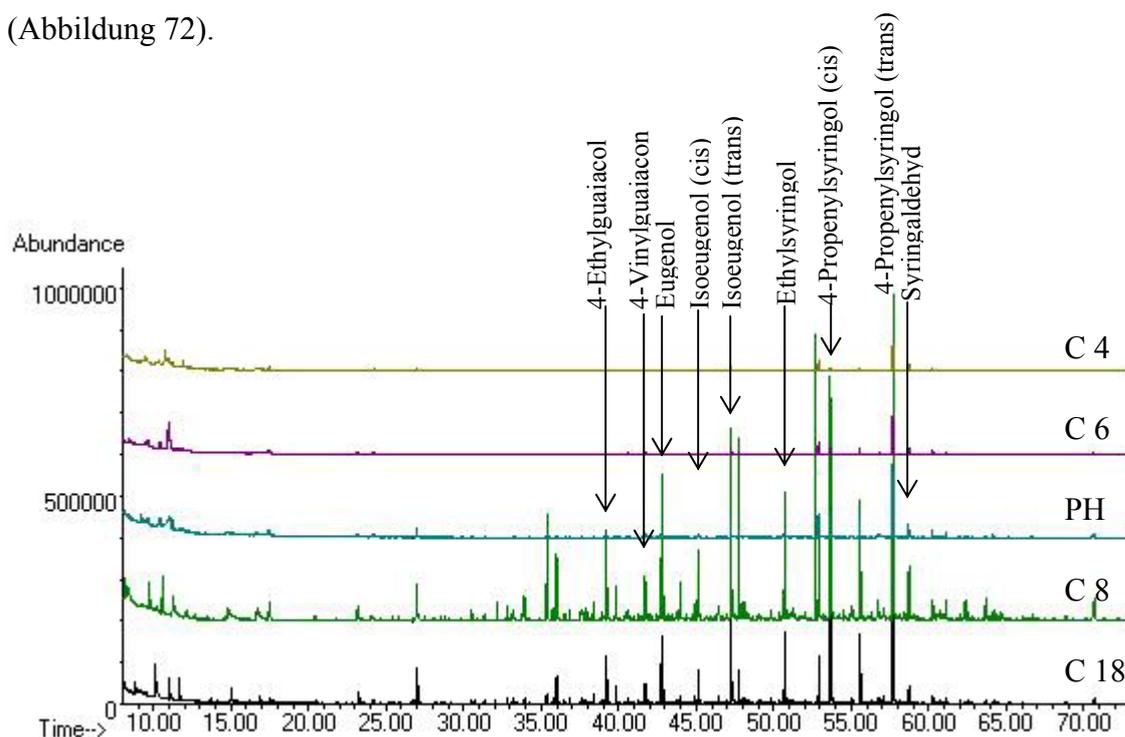


Abbildung 72 Pyrolyseöl Buche auf verschiedene Säulen, Elution mit 100 % Methanol, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

C18 und C8 zeigen ein identisches Elutionsverhalten. PH, C6 und C4 hingegen ähneln sich ebenfalls stark, unterscheiden sich aber von den stärker unpolaren C18 und C8. Überraschend ist, dass sich bei einem um 2 Kohlenstoffatome verkürzten Bettmaterial (C6) das Elutionsverhalten stark ändert und dem von C4 und PH gleicht. Mit einem Methanolanteil von 50 % werden bereits Bestandteile eluiert, die bei C8 und C18 so stark retiniert werden, dass sie erst mit reinem Methanol von der Säule entfernt werden können.

Somit können sowohl C18 als auch C8 Bettmaterial mit den verwendeten Lösungsmittelgemischen eingesetzt werden.

5.3.5 Reproduzierbarkeit

Um eine Quantifizierung von Bestandteilen durchführen zu können, wurden nun nur noch 3 Fraktionen von einer C18 eluiert: eine wässrige, eine wässrige mit geringem Lösungsmittelanteil und eine rein organische Fraktion. Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurden die folgenden Versuche mit einer einzigen C18 Säule durchgeführt, die mehrmals nacheinander verwendet wurde. Die Berechnung der Gewichtsprozent erfolgt durch die Umrechnung der mittels GC-FID erhaltenen Flächenwerte durch Kalibrierfunktionen. Ein Schema zur Durchführung dieser Versuche ist in Abbildung 73 gegeben. Eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse ist in Tabelle 32 ab Seite 96 zu finden.

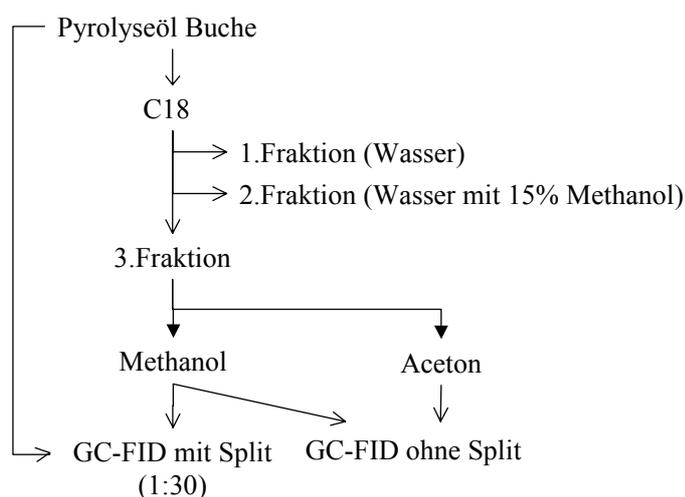


Abbildung 73 Schema zur Überprüfung der Quantifizierbarkeit

Nur die rein organische Fraktion wurde für einen Vergleich herangezogen, da sich nur diese Fraktion für eine spätere Quantifizierung eignet. Die Fraktionen mit einem hohen Wasseranteil enthalten viele Furane, die im wässrigen säurenkatalysiert hydrolysiert werden können und somit nicht quantifizierbar sind. Als organisches Lösungsmittel wird zunächst Methanol verwendet, in weiteren Versuchen Aceton. Für einen Vergleich der quantifizierbaren Substanzmengen wird unfraktioniertes Pyrolyseöl herangezogen.

Tabelle 32 Wiederholungsmessungen Pyrolyseöl Buche nach Festphasenextraktion, Elutionsmittel Methanol: Injektion in GC-FID mit Split 1:30 und ohne Split sowie Elutionsmittel Aceton, Injektion in GC-FID ohne Split; GC: Chrompack CP 9000, ZB 1701, Temperaturprogramm: 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

	unfraktioniert	mit Split					ohne Split							
		Methanol					Methanol					Aceton		
Detaillierte Aufstellung		1a	2a	3a	4a	5a	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b	
Komponente	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	
Guaiacole	1,010	0,829	0,724	0,908	0,846	0,863	1,217	1,167	1,146	1,176	1,117	0,959	0,970	
Guaiacol	0,128	0,115	0,093	0,118	0,123	0,120	0,130	0,135	0,138	0,142	0,131	0,093	0,132	
4-Methyl-guajakol	0,117	0,090	0,080	0,083	0,087	0,076	0,120	0,112	0,117	0,116	0,108	0,109	0,110	
4-Ethyl-guajakol	0,019	0,024	0,023	0,031	0,023	0,024	0,039	0,034	0,034	0,035	0,030	0,032	0,032	
Eugenol	0,057	0,061	0,064	0,063	0,062	0,057	0,078	0,070	0,070	0,072	0,066	0,067	0,067	
Isoeugenol (cis)	0,026	0,053	0,050	0,055	0,051	0,057	0,042	0,039	0,041	0,044	0,031	0,024	0,036	
Isoeugenol (trans)	0,093	0,096	0,089	0,094	0,094	0,094	0,110	0,100	0,101	0,103	0,095	0,097	0,089	
Vanillin	0,172	0,099	0,076	0,099	0,105	0,096	0,123	0,132	0,130	0,138	0,129	0,065	0,085	
Homovanillin	0,074	0,026	0,015	0,026	0,030	0,026	0,031	0,029	0,029	0,032	0,023	0,016	0,014	
Acetoguaiacone	0,074	0,083	0,089	0,078	0,086	0,075	0,109	0,099	0,097	0,100	0,094	0,062	0,074	
Guaiacylacetone	0,026	0,030	0,029	0,038	0,038	0,033	0,037	0,031	0,034	0,037	0,035	0,014	0,020	
Isomer von Coniferylalkohol	0,036	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,064	0,064	0,067	0,056	0,041	0,043	
Coniferylaldehyd	0,188	0,152	0,116	0,221	0,147	0,205	0,398	0,322	0,291	0,290	0,319	0,359	0,268	
Phenole	0,089	0,108	0,090	0,104	0,103	0,097	0,135	0,127	0,136	0,140	0,132	0,133	0,135	
Phenol	0,043	0,012	0,004	0,009	0,012	0,015	0,007	0,011	0,016	0,021	0,000	0,008	0,024	
o-Cresol	0,025	0,025	0,021	0,024	0,023	0,021	0,034	0,029	0,029	0,030	0,029	0,032	0,030	
m-Cresol	0	0,022	0,019	0,020	0,021	0,018	0,027	0,025	0,026	0,026	0,026	0,027	0,026	
p-Cresol	0	0,032	0,028	0,030	0,031	0,026	0,041	0,038	0,040	0,040	0,040	0,042	0,034	
2,4- Dimethyl-phenol	0,021	0,017	0,018	0,021	0,016	0,017	0,026	0,023	0,024	0,024	0,022	0,024	0,022	

Syringole	2,606	2,662	2,303	2,488	2,633	2,461	2,799	2,618	2,606	2,696	2,395	1,815	2,048
Syringol	0,911	0,826	0,795	0,850	0,845	0,817	0,995	0,869	0,858	0,876	0,808	0,509	0,711
4-Methyl-syringol	0,199	0,211	0,208	0,220	0,216	0,216	0,228	0,202	0,201	0,205	0,152	0,199	0,189
4-Ethyl-syringol	0,048	0,053	0,049	0,053	0,055	0,053	0,058	0,051	0,051	0,052	0,049	0,053	0,048
4-Vinyl-syringol	0,044	0,031	0,018	0,022	0,029	0,027	0,035	0,031	0,032	0,032	0,034	0,030	0,031
4-Propylsyringol	0,115	0,128	0,114	0,129	0,125	0,123	0,140	0,130	0,125	0,127	0,120	0,130	0,118
4-Propenyl-syringol (cis)	0,067	0,062	0,052	0,062	0,065	0,061	0,035	0,042	0,043	0,047	0,047	0,043	0,052
4-Propenyl-syringol (trans)	0,150	0,146	0,129	0,144	0,151	0,139	0,115	0,111	0,116	0,121	0,150	0,105	0,136
Syringaldehyd	0,329	0,628	0,480	0,519	0,637	0,532	0,549	0,559	0,562	0,602	0,447	0,334	0,385
Homosyringaldehyd	0,084	0,046	0,034	0,043	0,047	0,048	0,042	0,043	0,040	0,049	0,034	0,022	0,023
Acetosyringon	0,143	0,116	0,114	0,113	0,122	0,116	0,145	0,131	0,135	0,132	0,127	0,074	0,085
Syringylaceton	0,096	0,044	0,034	0,049	0,043	0,050	0,051	0,053	0,049	0,055	0,056	0,026	0,026
Propiosyringon	0,034	0,017	0,022	0,011	0,014	0,015	0,025	0,019	0,022	0,022	0,018	0,026	0,017
Isomer von Sinapylalkohol	0,140	0,166	0,113	0,135	0,130	0,134	0,172	0,176	0,164	0,169	0,159	0,087	0,093
Sinapaldehyd	0,246	0,190	0,141	0,138	0,154	0,130	0,208	0,201	0,191	0,206	0,184	0,177	0,134
Gesamt	3,705	3,601	3,117	3,498	3,582	3,721	4,213	3,911	3,870	4,012	3,619	2,927	3,154

Für eine Quantifizierung müssen die individuellen Responsefaktoren für jede einzelne Komponente bestimmt werden. Um einen möglichst genauen Wert zu bekommen, kann dies nur durch ein Versetzen des Pyrolyseöls mit dem jeweiligen Analyten geschehen, da durch die komplexe Matrix ein anderes Retentionsverhalten als bei der reinen Aufgabe zu erwarten ist. Außerdem ist eine homogene Verteilung des Analyten nicht zu gewährleisten. Aufgrund dieser nur schwer realisierbaren Vorgaben wurden keine Wiederfindungsraten bestimmt, sondern die nach der Festphasenextraktion ermittelten Werte mit denen des reinen Pyrolyseöls verglichen.

Die Peaks in den mit Split injizierten Proben sind so klein, dass sie kaum über das Untergrundrauschen hinausragen. Sie sind gut erkennbar, da die Basislinie glatt und nicht mehr wie im unfraktionierten Pyrolyseöl sehr unruhig ist. Eine Quantifizierung der erhaltenen Peaks gestaltet sich schwierig, da eine geringfügige Änderung der Basislinie der Peaks starke Auswirkungen auf die Flächenwerte und somit berechneten Massen hat. Trotzdem sind die ermittelten Werte der Vergleichsmessungen untereinander fast identisch. Im Vergleich zum unfraktionierten Pyrolyseöl sind die ermittelten Werte einiger Komponenten in den Fraktionen kleiner. Am stärksten ist dies für Phenol zu merken, aber auch für Vanillin. Diese Substanzen sind gut wasserlöslich und werden schon von wässrigen Elutionsmitteln gelöst. Ebenso werden Syringolderivate mit Ketogruppen in der Seitenkette in nur geringerem Maße nach der Festphasenextraktion gefunden. Komponenten mit Alkylseitenketten hingegen werden im gleichen Maße nachgewiesen.

Diese Fraktionen wurden nochmals splittlos in den GC-FID injiziert. Die Peaks ragen nun deutlich über das Untergrundrauschen hinaus. Die berechneten Werte sind insgesamt etwas höher als die ohne Split eingespritzten Proben. Für einige Substanzen (z. B. 4-Methylguaiacol) werden dieselben Werte wie im unfraktionierten Pyrolyseöl gefunden, für andere (z. B. Coniferylaldehyd) können höhere Werte detektiert werden.

Es werden Versuche wie oben beschrieben durchgeführt, es wird aber die letzte Fraktion nicht mit Methanol, sondern mit Aceton von der Säule eluiert und splittlos analysiert. Die in Aceton getrennten Proben zeigen untereinander nur geringe Abweichungen. Ebenfalls sind die Trennergebnisse der mit Methanol eluierten Proben sehr ähnlich, wobei die Ausbeuten von Vanillin, Acetosyringon und anderen Aldehyden

und Ketonen geringer ausfallen als in Aceton. Dies kann durch eine Acetalbildung der Aldehyde und Ketone mit Methanol erklärt werden. Die Ergebnisse stimmen gut mit dem nicht extrahierten Pyrolyseöl überein.

Durch vorangegangene Lagerungsversuche von Pyrolyseöl in Methanol wurde festgestellt, dass der „scheinbare“ Gehalt an Aldehyden und Ketonen mit steigender Lagerzeit abnimmt. Dies kann sich dadurch ergeben, dass im Pyrolyseöl Alkohole wie z. B. Methanol, aber auch andere Komponenten mit Hydroxylgruppen, wie z. B. Zucker, vorhanden sind, die mit Aldehyden und Ketonen Halbacetale bilden können. Zu dieser Halbacetalbildung kann es ebenfalls durch der Verwendung von Methanol als Lösungsmittel kommen. Es können sich Acetale mit Methanol bilden, die dann auch nicht beim Erhitzen im GC-Liner wieder zerfallen.

Die Bestimmung furanischer Bestandteile ist durch dieser Methode nicht möglich. Die erste Elution erfolgt mit wässrigen Lösungen. Allerdings werden zusammen mit den Furanen auch Säuren von der Säule gewaschen. Es kann zu einer säurekatalysierten Ringöffnung kommen, wodurch eine Identifizierung und anschließende Quantifizierung nicht mehr möglich ist. Durch eine Verdünnung der Fraktion mit Wasser, um den organischen Lösungsmittelanteil zu erniedrigen, und eine erneute Aufgabe und Elution ließen sich furanische Strukturen nur in geringen Maßen nachweisen. Ebenso können Anhydro- und Dianhydrozucker hydrolysiert werden.

5.3.6 Schlussfolgerungen

Pyrolyseöl kann quantitativ mittels Festphasenextraktion (Umkehrphase C18) aufgetrennt werden. Bestandteile, die in hohen Anteilen im Pyrolyseöl vorhanden sind, (z. B. Levoglucosan oder Essigsäure), lassen sich nicht quantitativ von anderen Substanzen trennen. Ebenso können gut wasserlösliche Komponenten (z. B. Vanillin), früh von der Säule gewaschen werden. Viele Substanzen gehen (zumindest teilweise) beim Einengen der Lösungen im Vakuum verloren, wie olfaktorisch festzustellen ist. Daher dürfen für eine Quantifizierung die Fraktionen nicht im Vakuum eingengt werden.

5.4 Bestimmung kohlenhydratstämmiger Substanzen

Für den Nachweis kohlenhydratstämmiger Substanzen wurde Pyrolyseöl (3,9463 g) auf eine C18 (20 g / 60 ml) gegeben und mit Wasser (200 ml) eluiert. Die wässrige Fraktion wurde gefriergetrocknet und die auf der Säule verbliebenen Komponenten verworfen. Nach dem Gefriertrocknen wurden 39,5 % (1,5587 g) des auf die C18 gegebenen Pyrolyseöls in sirupartiger Konsistenz erhalten. Der Wassergehalt des Rückstandes beträgt 3,1 %, eine weitere Trocknung war nicht möglich. Somit bleiben 38,3 % schwerflüchtige Komponenten übrig. Gemäß der Elementaranalyse ergibt sich folgende Zusammensetzung der kohlenhydratstämmigen Fraktion nach der Gefriertrocknung (Tabelle 33) von Pyrolyseöl Buche.

Tabelle 33 Elementaranalyse der kohlenhydratstämmigen Fraktion von Pyrolyseöl Buche im Vergleich zum gesamten Öl

Element	Gehalt [%]	
	Kohlenhydratstämmige Fraktion	Gesamtes Öl
Stickstoff	0,37	0,64
Kohlenstoff	45,40	45,52
Wasserstoff	6,30	7,04
Sauerstoff*	47,93	46,80
Wassergehalt	3,10	

* durch Differenz berechnet

Ein Vergleich der Elementaranalyse der kohlenhydratstämmigen Fraktion mit der des gesamten Öls zeigt starke Ähnlichkeiten. Der Stickstoffgehalt ist etwas gesunken, ebenso der Wasserstoffgehalt. Der berechnete Sauerstoffgehalt ist etwas angestiegen. Dies lässt sich durch die Abtrennung ligninstämmiger Produkte erklären. Unter Berücksichtigung der Molmassen ergibt sich folgendes Verhältnis:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{N} & : & \text{C} & : & \text{H} & : & \text{O} \\ 0,026 & : & 3,78 & : & 6,3 & : & 3,00 \end{array}$$

Dies ähnelt sehr stark der allg. Zusammensetzung von Kohlenhydraten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Trotz des schonenden Gefriertrocknens war die erhaltene Fraktion bräunlich gefärbt und wies einen karamellartigen Geruch auf. Dieser Geruchseindruck lässt sich auf das Vorhandensein von Maltol und verschiedenen anderen Furanonen und Pyranonen zurückführen. Diese Komponenten können entweder in der wässrigen Fraktion vorhanden gewesen sein bzw. sich in der Anwesenheit von Säuren (Essigsäure)

während des Gefriertrocknens gebildet haben. Dies ist insofern bemerkenswert, da die Gefriertrocknung eine äußerst schonende Methode ist. Allerdings sind noch viele reaktive Substanzen in dieser Fraktion enthalten, so dass es zur Karamellisierung zu kommen scheint. In einem weiteren Versuch wurde das Wasser mit Hilfe eines Rotationsverdampfers abgezogen. Die erhaltene Fraktion ist weder sensorisch noch analytisch von der gefriergetrockneten zu unterscheiden. Ein Streckerabbau kann nahezu ausgeschlossen werden, da sich im Pyrolyseöl nur ein geringer Anteil an stickstoffhaltigen Bestandteilen befindet, wie durch Elementaranalyse nachgewiesen werden konnte.

5.4.1 Gaschromatographische Bestimmung

Für den Nachweis von Komponenten mit vielen Hydroxylgruppen (wie z. B. Zuckern) gibt es verschiedene Möglichkeiten. Bekannte Bestandteile können mittels HPLC quantifiziert werden. Um allerdings eine Strukturaufklärung durchzuführen, ist die Gaschromatographie mit anschließender Massendetektion besser geeignet, da die Ionisierung der Komponenten in der Gasphase erfolgt und nicht wie bei der HPLC auf die jeweiligen Zielmoleküle angepasst werden muss. Die größte Schwierigkeit besteht allerdings darin, die Moleküle in die Gasphase zu überführen. Eine Derivatisierung erhöht zwar jeweils das Molgewicht der derivatisierten Verbindung, allerdings werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen geschwächt, indem die Hydroxylgruppen maskiert werden, so dass sich keine Wasserstoffbrückenbindungen mehr ausbilden können. Dieser Effekt überwiegt und sorgt somit für die bessere Flüchtigkeit.

Verschiedene Möglichkeiten sind anwendbar: die Silylierung, die Benzylierung, die Methylierung und die Acetylierung [DEJONGH *et al.*, 1968, FABBRI und CHIAVARI, 2001; SCHULTZ, 2001; FABBRI *et al.*, 2002; ROJAS-ESCUADERO *et al.*, 2004; DOCO *et al.*, 2001; SASSAKI *et al.*, 2005]. Anhand von Vorversuchen hat sich die Acetylierung als beste Derivatisierungsmöglichkeit herausgestellt, da keine störenden Nebenprodukte entstehen und die Derivatisierung innerhalb kurzer Zeit vollständig verläuft. Hierbei werden Substanzen mit Essigsäureanhydrid in Pyridin umgesetzt, die acetylierten Produkte sowie Essigsäure entstehen. In der Probe verbliebenes Wasser kann überschüssiges Essigsäureanhydrid hydrolysieren. Nachteil dieser Methode ist, dass im

Pyrolyseöl vorhandene Essigsäure nicht quantifiziert werden kann. Eine Silylierung kann nicht erfolgreich durchgeführt werden, da die gefriergetrocknete Fraktion nur in polaren Lösungsmitteln löslich ist, die allerdings ebenfalls silyliert werden. Für die Methylierung muss jeweils Diazomethan frisch hergestellt werden, und die Benzylierung verläuft nicht vollständig und bildet zahlreiche Nebenprodukte.

Weiterhin wurde zur besseren Identifizierung von Bestandteilen bzw. um einen Eindruck über die Größenordnungen der erhaltenen Komponenten zu bekommen, versucht, die acetylierten Zuckerfraktionen mit verminderter Spannung (20, 10, 16 eV) massenspektrometrisch zu detektieren, um weniger fragmentierte Bruchstücke zu bekommen. Es gab bei 20 eV und 16 eV keinen nennenswerten Unterschied in den Bruchstücken gegenüber der Messung bei 70 eV, ebenso waren die m/z Verhältnisse der einzelnen Bruchstücke fast identisch. Durch niedrigere Spannungen ließen sich keine Bestandteile detektieren, da die angelegte Spannung nicht zum Ionisieren ausreichte.

5.4.1.1 Standardsubstanzen

Um die im Pyrolyseöl enthaltenen kohlenhydratstämmigen Substanzen identifizieren zu können, wurden verschiedene Standards acetyliert und per GC/MS analysiert. Diverse Hexosen und Pentosen, Anhydrozucker sowie verschiedene niedermolekulare Abbauprodukte wie z. B. Hydroxyacetaldehyd wurden auf diese Weise analysiert. Stichprobenweise wurde durch kommerziell verfügbare Derivate sichergestellt, dass die Zucker durch die verwendete Methode die peracetylierten Derivate bilden.

Von acetylierten Standards wurden die relativen gaschromatographischen (FID) Responsefaktoren (bezogen auf Fluoranthren) für vorhandene Komponenten bestimmt. Nicht alle Substanzen sind käuflich erwerbbar. Die Responsefaktoren von authentisch nicht verfügbaren Substanzen wurden unter Heranziehung ihrer Analoga abgeleitet (Tabelle 34, Seite 110). Die Identifizierung erfolgte mittels GC/MS, die Quantifizierung durch GC-FID.

5.4.1.2 Besonderheiten am Beispiel Hydroxyacetaldehyd

Der Einsatz von acetylierten Standards führt zu einigen Besonderheiten, die im folgenden am Beispiel des Hydroxyacetaldehydes diskutiert werden. Hydroxyacetaldehyd, das nur als Dimer verfügbar ist, wurde als Standard verwendet (Abbildung 74). Es liegt als Dimer in fester Form vor und ist in Pyridin sowie in Wasser löslich.

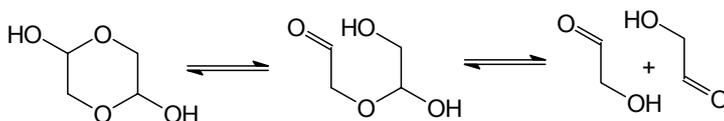


Abbildung 74 Hydroxyacetaldehyd, Dimer und Monomere

Nach der Acetylierung sind im GC/MS insgesamt 5 Peaks zu sehen (Abbildung 75) einer bei 22,5 Minuten und 4 zwischen 29,5 und 33,2 Minuten.

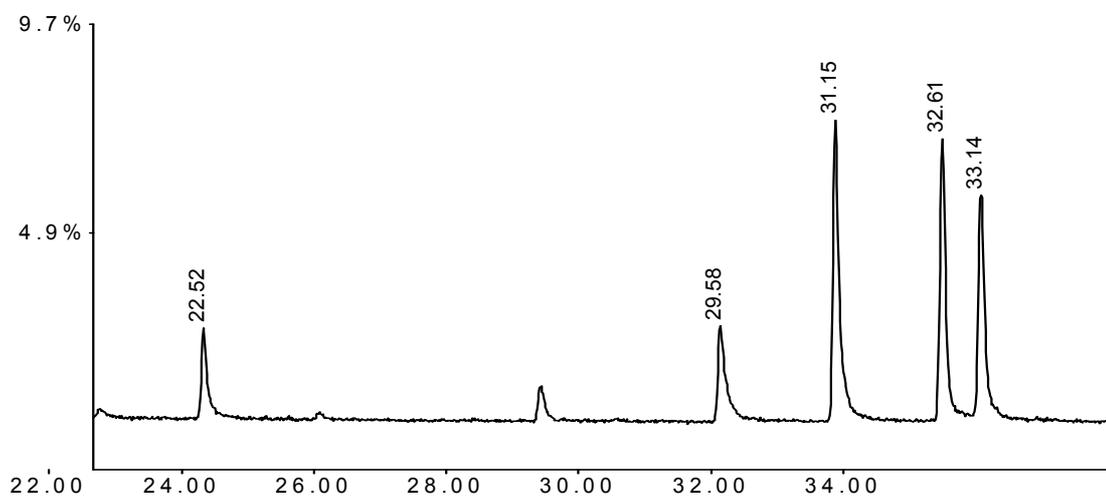


Abbildung 75 Acetylierung von Hydroxyacetaldehyd in Pyridin; HP6890 mit HP 5972; ZB1701, Split 1:30; 100°C für 2 Minuten, 1,5 °C/min bis 200 °C, 3 °C/min bis 280 °C, 30 Minuten

Aus dem Hydroxyacetaldehyd (Monomer) kann sich unter Keto-Enol-Tautomerie das triacetylierte Produkt bilden, das sog. Triacetoxyethan (Abbildung 76).

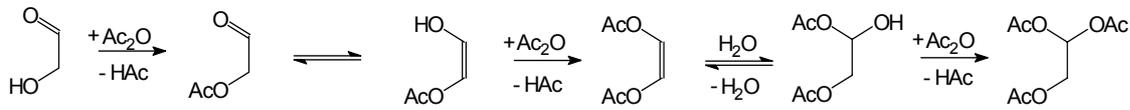


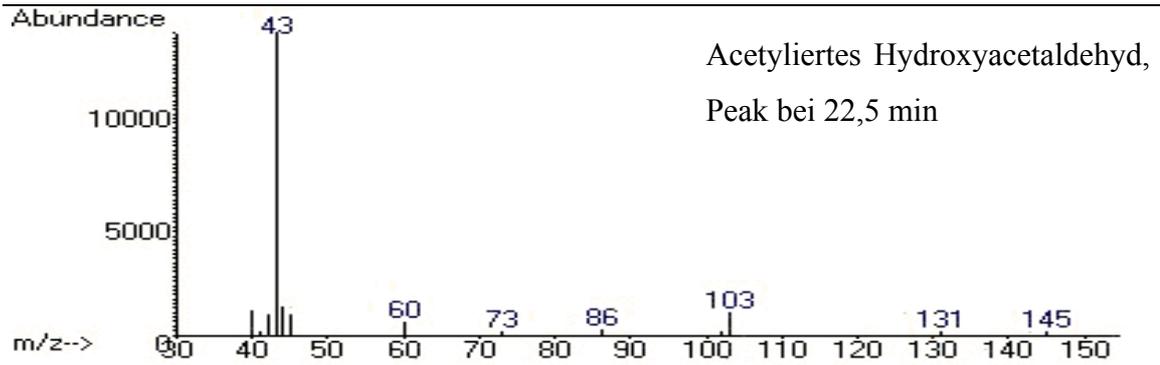
Abbildung 76 Bildung von Triacetoxyethan

Die Masse von 1,1,2-Triacetoxyethan beträgt 204 g/mol, die höchste im Massenspektrum detektierbare Masse beträgt jedoch nur 145 (Abspaltung einer O-Acetyl-Gruppe). Der Massenpeak wird nicht erhalten, so wie es für viele acetylierte Komponenten der kohlenhydratstämmigen Fraktion der Fall ist. Es werden nur Bruchstücke gefunden. Aufgrund der niedrigen Retentionszeit kann es sich jedoch nur um dieses Monomer handeln.

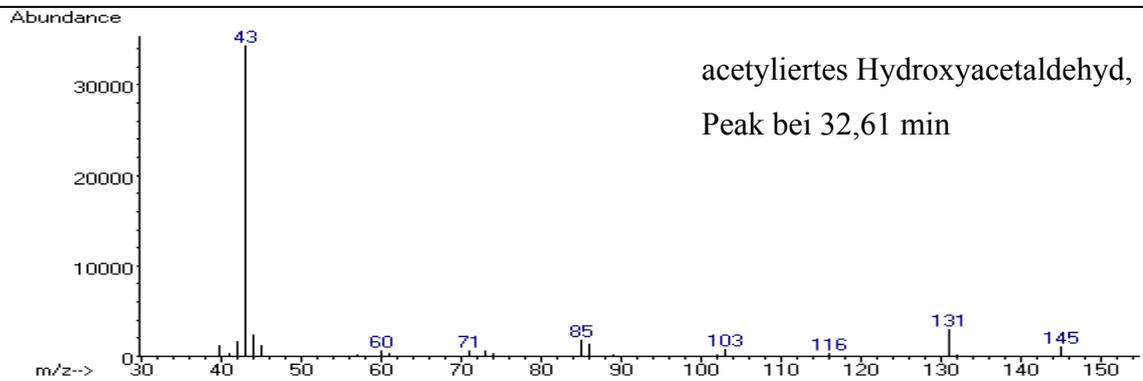
Die 4 Peaks zwischen 29,5 und 33,2 Minuten weisen fast identische Massenspektren auf, die sich nur leicht in der Intensität der einzelnen Massen unterscheiden. Der Peak bei 22,5 Minuten könnte aufgrund der niedrigen Retentionszeit das triacetylierte Monomer sein.

Das unacetylierte Ausgangsprodukt 1,1,2-Ethantriol ist kommerziell nicht erwerblich, es ist das Addukt aus Hydroxyacetaldehyd mit Wasser. Im wässrigen Medium ist er noch stabil, nach der Entfernung des Wassers hingegen bildet sich wieder das Hydroxyacetaldehyd. Daher muss auf das Bibliotheksspektrum zurückgegriffen werden.

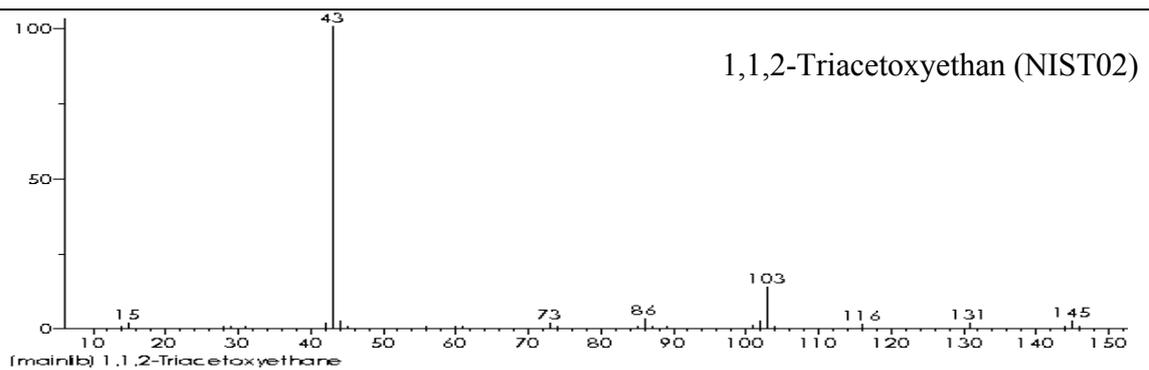
Die Massenspektren sind in Abbildung 77 zu sehen.



Massenspektrum von acetyliertem Hydroxyacetaldehyd, Peak bei 22,5 min



Massenspektrum vom Peak bei 32.61 min



Massenspektrum von 1,1,2-Triacetoxyethan (NIST02)

Abbildung 77 Massenspektrenvergleich von acetyliertem Hydroxyacetaldehyd, des Peaks bei 32.61 min aus der acetylierten kohlenhydratstammigen Fraktion und 1,1,2-Triacetoxyethan; HP 6890 mit HP 5972; ZB1701, Split 1:30; 100°C für 2 Minuten, 1,5 °C/min bis 200 °C, 3 °C/min bis 280 °C, 30 Minuten

Eine mögliche Erklärung ist, dass die Acetylierung des Dimers auf verschiedenen Wegen verlaufen ist. Mögliche Acetylierungen sind in Abbildung 78 zu sehen.

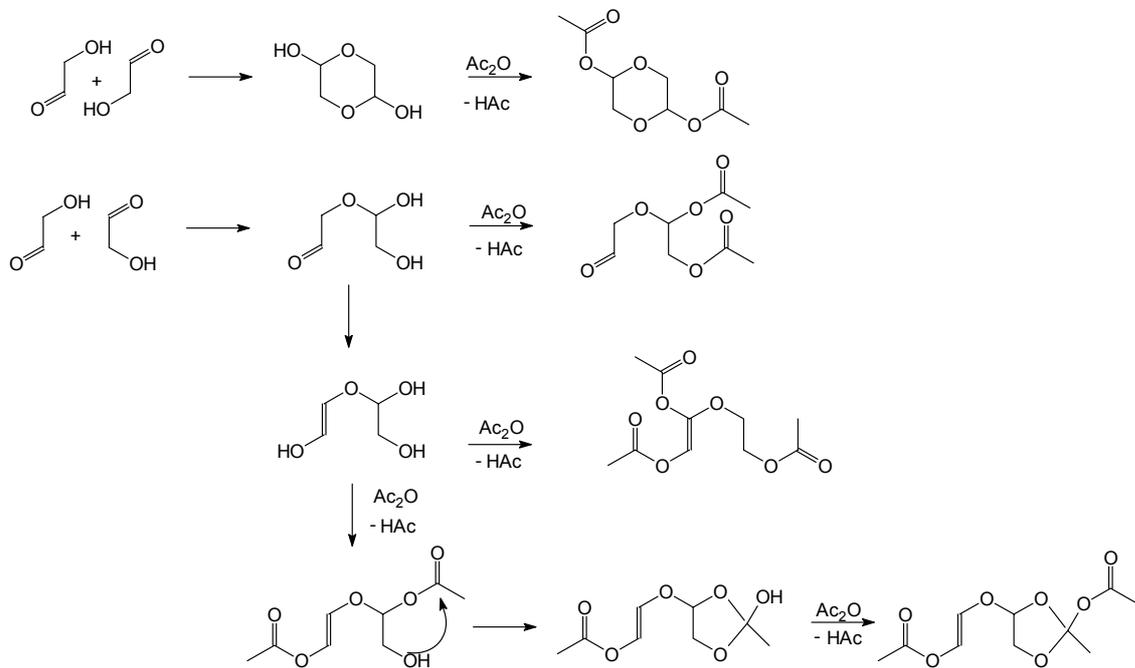


Abbildung 78 Postulat zur Entstehung verschiedener Peaks bei der Acetylierung von Hydroxyacetaldehyd

Dabei wird davon ausgegangen, dass Aldehydgruppen aufgrund von Keto-Enol-Tautomerie in der Enolform acetyliert werden. Eine Silylierung zur Überprüfung dieser Hypothese konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Daher wurde Hydroxyacetaldehyd in wässriger Lösung mit HPLC (Kapitel 5.4.2) analysiert. Unter diesen Bedingungen gab es nur einen einzigen Peak im Chromatogramm. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Dimer im wässrigen Medium als hydratisiertes Monomer vorliegt, wodurch die obige Hypothese gestützt wird.

Die Bestandteile des Pyrolyseöl beinhalten viele Hydroxyl- und Carbonylgruppen. Daher kann es in vielen Fällen zu Umlagerungsreaktionen kommen. Ebenso wie die schon lange bekannten Umlagerungsreaktionen im alkalischen Medium, die die Darstellung von Fructose und Mannose aus Glucose zeigen („Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein Umlagerung“), kommt es auch bei weiteren Molekülen zur Keto-Enol-Tautomerie. So lässt sich Hydroxyacetaldehyd in 1,2-Dihydroxyethen überführen (Abbildung 79).

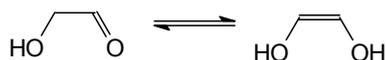


Abbildung 79 Keto-Enol Tautomerie zwischen 1,2-Dihydroxyethen und Acetaldehyd

Eine solche Keto-Enol Tautomerie ist auch bei anderen α -Hydroxycarbonylen möglich, wie z. B. beim 1-Hydroxy-2-Butanon (Abbildung 80).

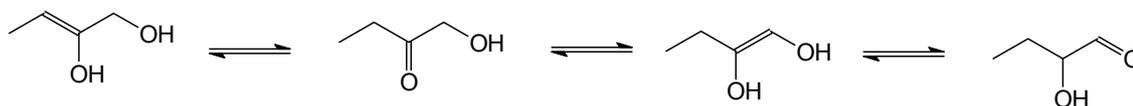


Abbildung 80 Keto-Enol Tautomerie von 1-Hydroxy-2-butanon zum 2-Hydroxybutanal

Ebenso kommt es bei den zahlreichen Cyclopentan- und Furanderivaten zu Keto-Enol-Tautomerie. Ein Beispiel anhand von 2-Hydroxy-3-Methyl-2-Cyclopenten-1-on ist in Abbildung 81 aufgeführt.

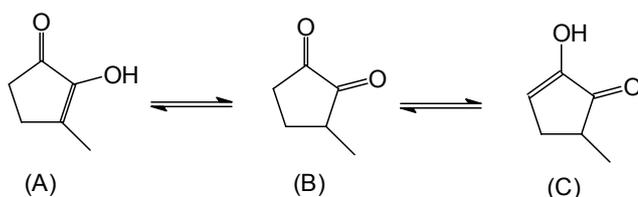


Abbildung 81 Keto-Enol Tautomerie

Die oben angedeuteten enantiomeren Formen bilden unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem GC-Säulenmaterial aus, so dass sie unterschiedliche Retentionszeiten haben.

Die kohlenhydratstämmigen Substanzen wurden nach der Vorfraktion auf einer C18 Kartusche, Gefriertrocknung und Acetylierung quantifiziert. Das beschriftete Chromatogramm mit den gefundenen Komponenten ist in Abbildung 82 - Abbildung 85 zu sehen. Die Komponenten werden nicht als Acetate, sondern zum besseren Verständnis als ihre underivatisierten Ausgangssubstanzen aufgeführt. Die Responsefaktoren von unbekanntem Substanzen wurden von ihren Analoga abgeleitet.

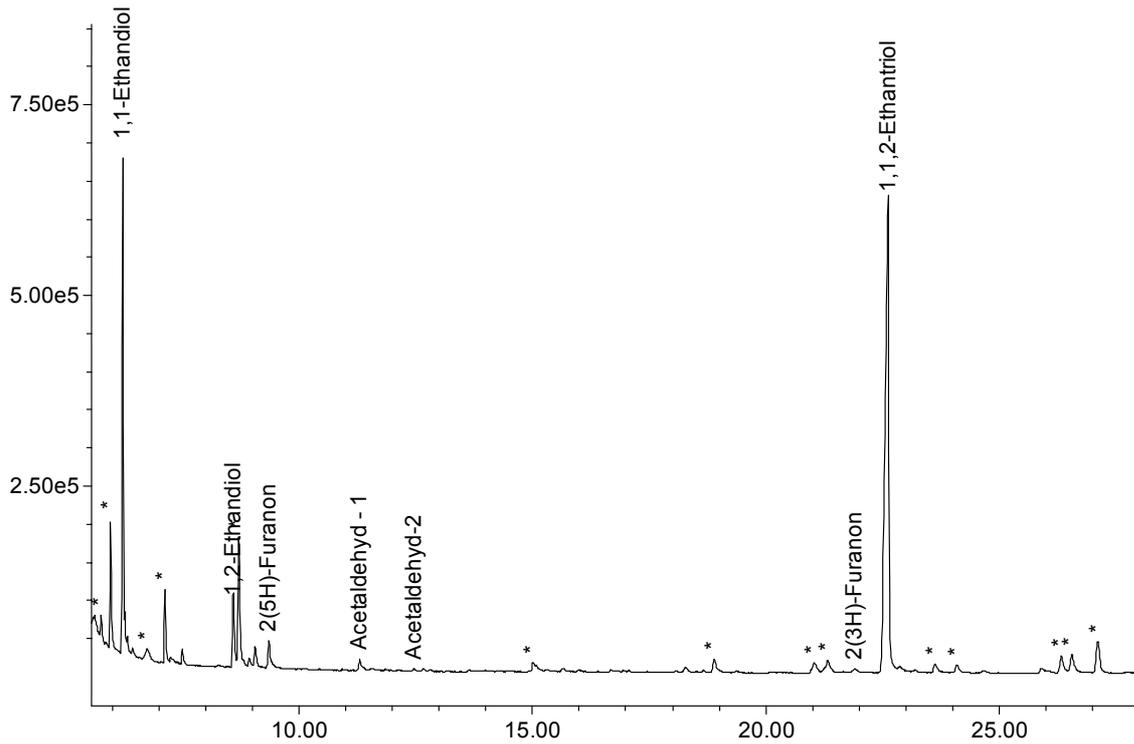


Abbildung 82 Kohlenhydratstämme Fraktion nach Acetylierung, GC/MS 5-28 min; HP6890 mit HP 5972; ZB1701, Split 1:30; 100°C für 2 Minuten, 1,5 °C/min bis 200 °C, 3 °C/min bis 280 °C, 30 Minuten

* quantifizierte unbekannte Substanzen

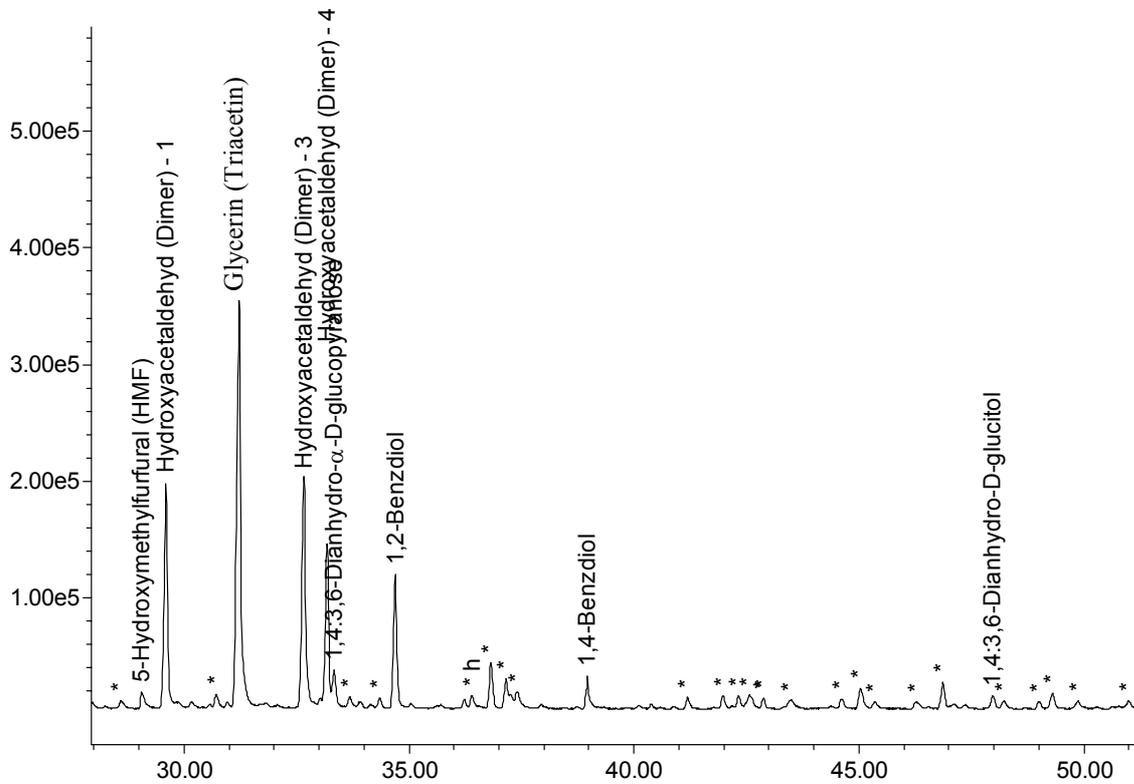


Abbildung 83 Kohlenhydratstämme Fraktion nach Acetylierung, GC/MS 28-51 min; HP6890 mit HP 5972; ZB1701, Split 1:30; 100°C für 2 Minuten, 1,5 °C/min bis 200 °C, 3 °C/min bis 280 °C, 30 Minuten

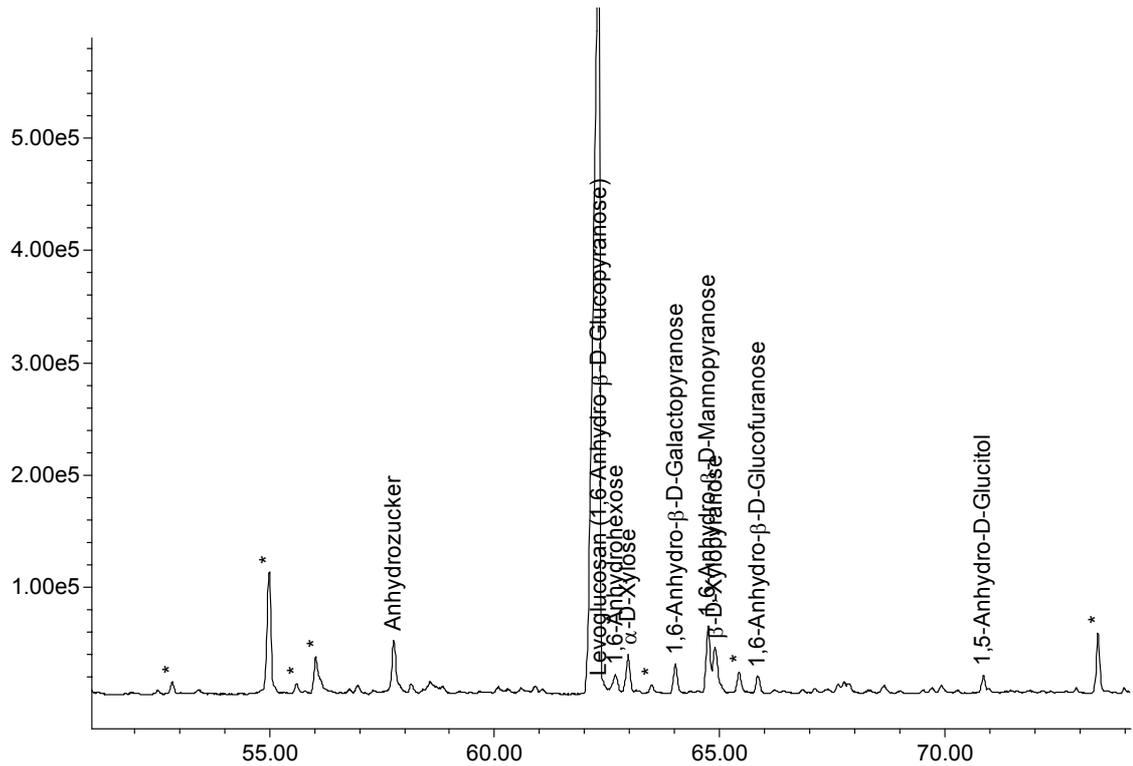


Abbildung 84 Kohlenhydratstämme Fraktion nach Acetylierung, GC/MS 51-74 min; HP 6890 mit HP 5972; ZB1701, Split 1:30; 100°C für 2 Minuten, 1,5 °C/min bis 200 °C, 3 °C/min bis 280 °C, 30 Minuten

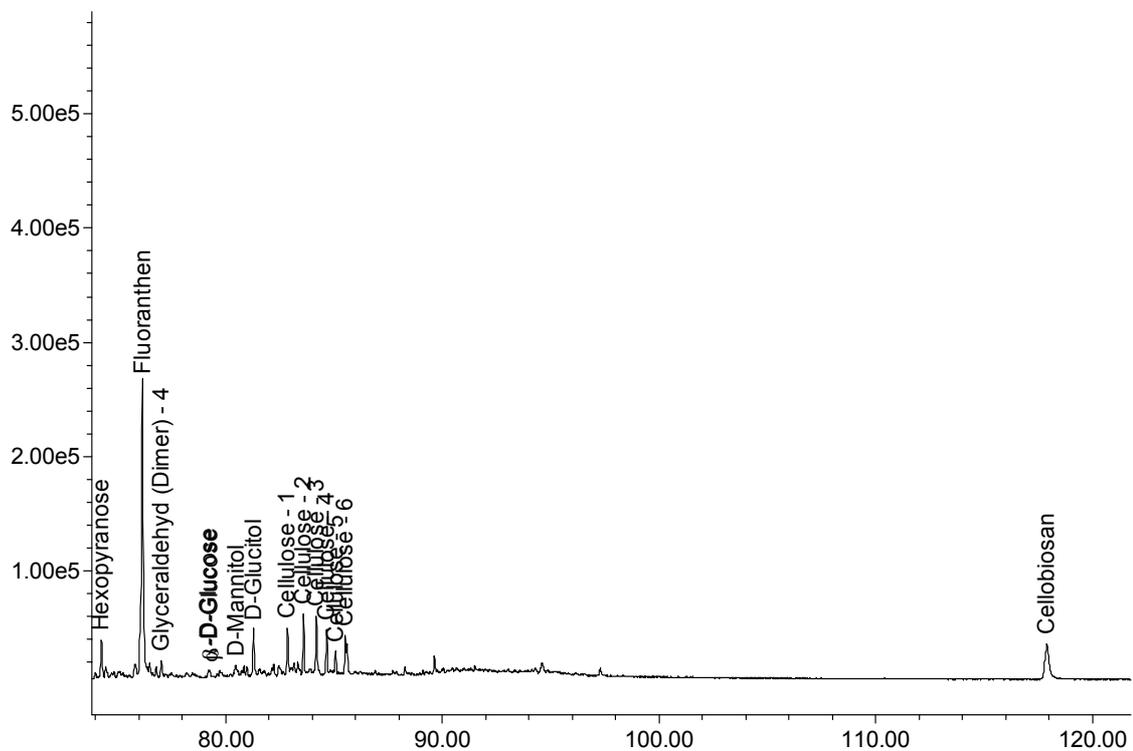


Abbildung 85 Kohlenhydratstämme Fraktion nach Acetylierung, GC/MS 74-120 min; HP 6890 mit HP 5972; ZB1701, Split 1:30; 100°C für 2 Minuten, 1,5 °C/min bis 200 °C, 3 °C/min bis 280 °C, 30 Minuten

Verschiedene Zucker wie z. B. α - und β -Glucose oder auch Xylose konnten in ihrer peracetylierten Form nachgewiesen werden. Durch den Einsatz von Wasser als Lösungsmittel der Umkehr-Festphasenextraktion kann es zur Hydrolyse verschiedenster Komponenten kommen. So können z. B. Dianhydrozucker zu Anhydrozuckern und weiter zu Zuckern reagieren. Der geringe Gehalt an Glucose spricht allerdings gegen diese Überlegungen. Der Zuckeralkohol von Glucose (Glucitol) und seine Anhydrozucker wurden in ihrer acetylierten Form nachgewiesen. Andere Komponenten liegen als Acetale vor. Bestandteile, die unterivatisiert gaschromatographisch nachweisbar sind, liegen in ihrer peracetylierten Form vor (z. B. 1,2-Ethandiol als 1,2-Diacetoxyethan). Weiterhin gibt es gaschromatographisch nachweisbare Bestandteile, die nicht offensichtlich bekannt sind (z. B. Acetaldehyd als 1,1-Diacetoxyethan). Von einigen Komponenten konnte nur ihr Ursprung aus Cellulose bestimmt werden, eine Identifizierung war aufgrund unspezifischer Zerfallsmuster und fehlender Referenzsubstanzen nicht möglich. Eine Identifizierung mittels Vergleichssubstanzen ist nicht möglich, da diese kommerziell nicht erwerbbar sind

Eine genaue Auflistung der identifizierten und quantifizierten Bestandteile im Buchen-Pyrolyseöl befindet sich in Tabelle 34. Die Komponenten werden hier ebenfalls nicht als Acetate, sondern zum besseren Verständnis als ihre unterivatisierten Ausgangssubstanzen aufgeführt. Responsefaktoren von authentischen Substanzen (markiert mit #) sind auf unbekannte Substanzen übertragen worden.

Tabelle 34 Quantifizierung Kohlenhydratstämmiger Substanzen der gefriergetrockneten Fraktion, Responsefaktoren und gefundene Substanzen, HP6890 mit HP 5972; ZB1701, Split 1:30; 100°C für 2 Minuten, 1,5 °C/min bis 200 °C, 3 °C/min bis 280 °C, 30 Minuten

RRF	Substanz	Identifizierte neue Substanzen		
		RT	μg Substanz / g Buchenöl	Neue Substanzen
	Fluoranthen (IS)	76,17	200,73	
0.555	unbekannt	5,97	1268,2	1268,2
0.555	unbekannt	0	-	-
0.555	1,1-Ethandiol	6,23	5166,8	-
0.555	1-Hydroxy-2-Propanon	6,23	-	-
0.476 #	1-Hydroxy-2-Butanon	6,40	-	-
	Propansäure	6,43	-	-

RRF	Substanz	RT	Neue Substanzen		Identifizierte neue Substanzen
			µg Substanz / g Buchenöl		
0.555	unbekannt	6,90			
0.555	unbekannt	7,14	-	-	-
0.472 #	2,3-Butandion	7,35	1815,2	1815,2	-
0.878 #	1,2-Ethandiol	8,60	-	-	-
0.555	unbekannt	8,72	1456,2	-	-
0.555	2 (5H)-Furanon	0	4597,7	4597,7	-
0.555 #	Acetaldehyd - 1	11,31	-	-	-
0.555 #	Acetaldehyd - 2	12,48	672,7	-	-
0.555	unbekannt	15,03	272,4	-	-
0.555	Levoglucofenon	17,36	1251,3	-	-
0.555	Bernsteinsäure	17,89	-	-	-
0.555	unbekannt	18,91	-	-	-
0.555	unbekannt	21,06	1537,5	1537,5	-
0.555	unbekannt	21,35	877,5	877,5	-
0.555	"1,1,2-Ethantriol"	22,64	1669,5	1669,5	-
0.555	unbekannt	23,63	22681,1	-	-
0.555	unbekannt	24,1	-	-	-
0.555	unbekannt	26,36	-	-	-
0.555	unbekannt	26,58	1533,3	1533,3	-
0.555	unbekannt	27,14	1668,4	1668,4	-
0.555 #	unbekannt	28,63	3084,5	3084,5	-
0.252	5-Hydroxy-methyl-2-furaldehyd	29,08	-	-	-
0.555 #	Hydroxyacetaldehyd (Dimer) – 1	29,62	-	-	-
0.353 #	Acetaldehyd – 4	29,56	7425,6	-	-
0.555	unbekannt	30,73	-	-	-
0.329 #	Glycerin (Triacetin)	31,25	-	-	-
0.555 #	Hydroxyacetaldehyd (Dimer) – 2	31,17	29759,2	29759,2	29759,2
0.383	1,4:3,6-Dianhydro-α-D-mannose	31,80	-	-	-
0.555 #	Hydroxyacetaldehyd (Dimer) – 3	32,68	-	-	-
0.555 #	Hydroxyacetaldehyd (Dimer) - 4	33,20	9031,7	-	-
0.383 #	1,4:3,6-Dianhydro-α-D-glucose	33,35	5467,8	-	-
0.513	2-Propenal = Acrolein	33,37	2892,3	-	-
0.555	unbekannt	33,68	-	-	-
0.555	unbekannt	34,3	-	-	-
0.858 #	1,2-Benzdiol	34,71	-	-	-
0.555	1,5-Anhydro-β-D-Arabinofuranose	36,45	5619,9	-	-
0.555	unbekannt	36,84	-	-	-
0.555	2-Oxo-Propanal	37,01	1816,3	-	-

RRF	Substanz	RT	µg Substanz / g Buchenöl		Identifizierte neue Substanzen
			Neue Substanzen		
0.555	1,5 Anhydro-β-D-xylofuranose	37,04	-	-	-
0.555	unbekannt	37,18	1654,7	1654,7	-
0.555	unbekannt	37,27	-	-	-
0.555	unbekannt	37,42	1652,6	1652,6	-
0.858 #	1,4-Benzdiol	38,97	1198,5	-	-
0.555	unbekannt	41,21	641,0	641,0	-
0.555	unbekannt	41,99	604,0	604,0	-
0.555	unbekannt	42,34	754,0	754,0	-
0.555	unbekannt	42,86	1115,1	1115,1	-
0.555	unbekannt	42,90	-	-	-
0.555	unbekannt	43,53	1157,3	1157,3	-
0.555	unbekannt	44,62	939,8	939,8	-
0.555	unbekannt	45,05	914,5	914,5	-
0.555	unbekannt	45,20	-	-	-
0.555	unbekannt	46,28	715,9	715,9	-
0.555	1,5 Anhydroxylitol	46,48	-	-	-
0.555	unbekannt	46,88	1068,6	1068,6	-
0.383	1,4:3,6-Dianhydro-D-Glucitol	47,99	1169,0	1169,0	1169,0
0.555	unbekannt	48,22	-	-	-
0.555	unbekannt	49,02	392,8	392,8	-
0.555	unbekannt	49,33	967,3	967,3	-
0.555	unbekannt	49,88	-	-	-
0.555	unbekannt	50,98	-	-	-
0.555	unbekannt	52,86	727,9	727,9	-
0.555	unbekannt	54,99	-	-	-
0.555	unbekannt	55,59	-	-	-
0.555	unbekannt	56,04	2689,5	2689,5	-
0.555	Anhydrozucker	57,78	2869,1	2869,1	-
0.555	2-O-Methyl-D-Xylose	58,20	-	-	-
0.575	1,6-Anhydro-β-D-Galactofuranose	59,83	-	-	-
0.575 #	1,6-Anhydro-β-D-Glucopyranose	62,33	49442,5	-	-
0.555	L-Rhamnopyranose (Monohydrat)	62,40	-	-	-
0.555	unbekannt	62,67	-	-	-
0.555 #	a-D-Xylose	62,98	1362,2	1362,2	1362,2
0.555	L-Rhamnopyranose (Monohydrat)	63,09	-	-	-
0.555	unbekannt	63,74	-	-	-
0.555	1,6-Anhydro-β-D-Galactopyranose	64,03	1380,1	-	-

RRF	Substanz	RT	Neue Substanzen		Identifizierte neue Substanzen
			µg Substanz / g Buchenöl		
0.555	unbekannt	64,05	-	-	-
0.525 #	a-D/L-Arabinopyranose	64,22	-	-	-
0.575 #	1,6-Anhydro-β-D-Mannopyranose	64,76	2958,8	-	-
0.555	β-D-Xylopyranose	64,91	2362,2	2362,2	2362,2
0.555	unbekannt	65,44	1423,4	1423,4	-
0.575 #	1,6-Anhydro-β-D-Glucofuranose	65,86	784,6	784,6	784,6
0.555	a-D/L-Arabinofuranose	65,86	-	-	-
0.555	β-D/L-Arabinopyranose	66,90	-	-	-
0.555	β-D/L-Arabinofuranose	67,07	-	-	-
0.575	1,6-Anhydro-β-D-Mannofuranose	67,66	-	-	-
0.555	unbekannt	68,88	-	-	-
0.555	L-Arabitol	69,06	-	-	-
0.555	1,5-Anhydro-D-Glucitol	70,87	1026,4	1026,4	1026,4
0.555	1,5-Anhydro-D-Mannitol	71,49	-	-	-
0.555	Xylitol	72,04	-	-	-
0.555	2-Deoxy-D-Glucose	72,16	-	-	-
0.555	unbekannt	73,42	2202,7	2202,7	-
0.555	Hexopyranose	74,28	1422,4	1422,4	-
0.555 #	Glyceraldehyd (Dimer) - 1	75,23	-	-	-
0.555	unbekannt	75,84	-	-	-
0.555 #	Glyceraldehyd (Dimer) - 2	76,01	-	-	-
0.555 #	Glyceraldehyd (Dimer) - 3	76,51	916,5	-	-
0.555 #	Glyceraldehyd (Dimer) - 4	77,04	620,9	-	-
0.555	3-O-Methylglucose	78,08	-	-	-
0.583 #	a-D-Galactose	78,84	-	-	-
0.597 #	a-D-Glucose	79,24	144,7	144,7	144,7
0.580 #	β-D-Glucose	79,27	170,0	170,0	170,0
0.580 #	a-D-Mannose	79,74	-	-	-
0.580 #	β-D-Galactose	79,20	-	-	-
0.580	β-D-Mannose	79,68	-	-	-
0.580	D-Mannitol	80,47	552,3	552,3	552,3
0.555	unbekannt	81,29	-	-	-
0.555 #	D-Glucitol (Sorbitol)	81,31	1712,8	1712,8	1712,8
0.555	Cellulose - 1	82,87	1837,4	1837,4	-
0.555	Cellulose - 2	83,60	1492,1	1492,1	-
0.555	Cellulose - 3	84,20	1776,1	1776,1	-
0.555	Cellulose - 4	84,67	1292,5	1292,5	-
0.555	Cellulose - 5	85,08	590,3	590,3	-

RRF				Neue Substanzen	Identifizierte neue Substanzen
	Substanz	RT	µg Substanz / g Buchenöl		
0.555	Cellulose - 6	85,53	1852,2	1852,2	-
0.555	Saccharose	109,06	-	-	-
0.555	unbekannt (Cellobiosan ?)	117,87	5487,9	5487,9	-
0.555	Cellobiose	125,01	-	-	-
Gesamt			215607,7	95336,3	39043,4

als Referenzsubstanz analysiert

Als neue Substanzen konnten identifiziert werden (Tabelle 34):

Tabelle 35 neu gefundene kohlenhydratstämmige Substanzen in Buchenpyrolyseöl nach Isolierung durch SPE C18 und Derivatisierung (Acetylierung)

Substanz	µg Substanz / g Buchenöl
Glycerin (Triacetin)	29759,2
α-D-Glucose	144,7
β-D-Glucose	170,0
α -D-Xylose	1362,2
β-D-Xylopyranose	2362,2
1,6-Anhydro-β-D-Glucofuranose	784,6
D-Mannitol	552,3
D-Glucitol (Sorbitol)	1712,8
1,5-Anhydro-D-Glucitol	1026,4
1,4:3,6-Dianhydro-D-Glucitol	1169,0

Es wurde 9,47 mg gefriergetrocknete Fraktion eingewogen, davon ließen sich nach Derivatisierung mit Essigsäureanhydrid 22,2 % quantifizieren (2,108 mg), neue Komponenten davon waren 9,5 % (903,78 µg). Dies entspricht, bezogen auf das gesamte Pyrolyseöl, 3,9 % neuer Komponenten. Essigsäure konnte in der underivatisierten Fraktion zu 1,2 % bestimmt werden. Derivatisiert wurden 4,7 %, underivatisiert 7,5 % Levoglucosan (1,6-Anhydro-β-D-Glucopyranose) gefunden. Somit ergibt sich eine Differenz von 2,8 %. Daraus ergibt sich folgende Aufstellung (Tabelle 36):

Tabelle 36 Bestimmung der wässrigen Fraktion

	Gewichts% der wässrigen Fraktion	Gewichts% des Pyrolyseöls
Kohlenhydratstämmige Substanzen	100	38,3
GC/MS analysierbare Substanzen	22,2	8,5
<i>neue Substanzen</i>	9,5	3,7
<i>unbekannte kohlenhydratstämmige Substanzen</i>	5,6	2,2
<i>identifizierte neue kohlenhydratstämmige Substanzen</i>	3,9	1,5
Essigsäure (underivatisiert analysiert)	1,2	0,5
Levoglucosan (Differenz zwischen derivatisiert und underivatisiert)	2,7	1,0
unbekannt		28,3

Mit hoher Wahrscheinlichkeit befinden sich noch oligomere kohlenhydratstämmige Abbaus- bzw. Rekombinationsprodukte im Pyrolyseöl, die nicht gaschromatographisch analysiert werden können. Schon der Nachweis von Cellobiose ist nicht mehr möglich. Cellobiosan (Abbildung 86) wird vermutet (R. T. 117,87 min), konnte aber nicht durch GC/MS bestätigt werden, da es weder Vergleichssubstanzen noch Massenspektren gibt.

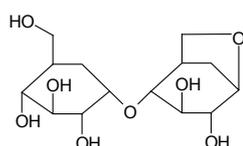


Abbildung 86 Cellobiosan

5.4.2 HPLC

Die mittels Wasser eluierte Fraktion der SPE C18 Vortrennung wurde nicht nur gaschromatographisch, sondern auch mit HPLC untersucht.

Die Retentionszeiten für diverse Zucker und kohlenhydratartige Substanzen wurden teilweise vom Hersteller [PHENOMENEX Katalog 05/06] für die verwendete HPLC-Säule übernommen. Diese Daten wurden anhand von eigenen Trennergebnissen überprüft.

Auch solche kohlenhydratstämmige Substanzen wurden chromatographiert, über die bisher keine Angaben vorlagen.

Tabelle 37 Retentionszeiten für kohlenhydratstämmige Substanzen auf einer RPM-Säule (HPLC), Ofentemperatur 80°C, Flussrate 0,6 ml /min Wasser

Substanz	*Literaturretentionszeit [min] von - bis		Gemessene Retentionszeit. [min]
* Tetramer	9		
* Trimer	10	11	
Cellobiose		11,00	11,77
* Dimere	11	14	
Glucose		12,92	13,65
* Hexosen	13	17	
* Pentosen	14	17 / 33	
* Desoxyhexosen	14	17	
* Desoxypentosen		15	
Essigsäure			17,86
Ethandiolmethylester			17,80
1:4,3:6-Dianhydroglucopyranose			18,5
Ethandiol			19,41
Levoglucosan			30,9
* C4 Alkohole	19	20	
* C5 Alkohole	20	32	
* C6 Alkohole	24	35	
Hydroxyacetaldehyd			16
1-Hydroxy-2-Butanon			32,175

* aus Literatur (Phenomenex) übernommen und zusammengefasst

Substanzidentifizierung anhand der Retentionszeiten birgt prinzipielle Unsicherheiten in sich. Zwischen 10 und 20 Minuten eluieren nicht nur die monomeren Zucker, sondern auch die meisten anderen kohlenhydratstämmigen Abbauprodukte. In diesem Zeitfenster wurde z. B. auch Hydroxyacetaldehyd, Essigsäure und Ethandiol nachgewiesen.

Levoglucosan hat eine Elutionszeit von 30,9 min und ist gut als einzelner Peak zu erkennen. In Abbildung 87 ist ein typisches Chromatogramm dargestellt.

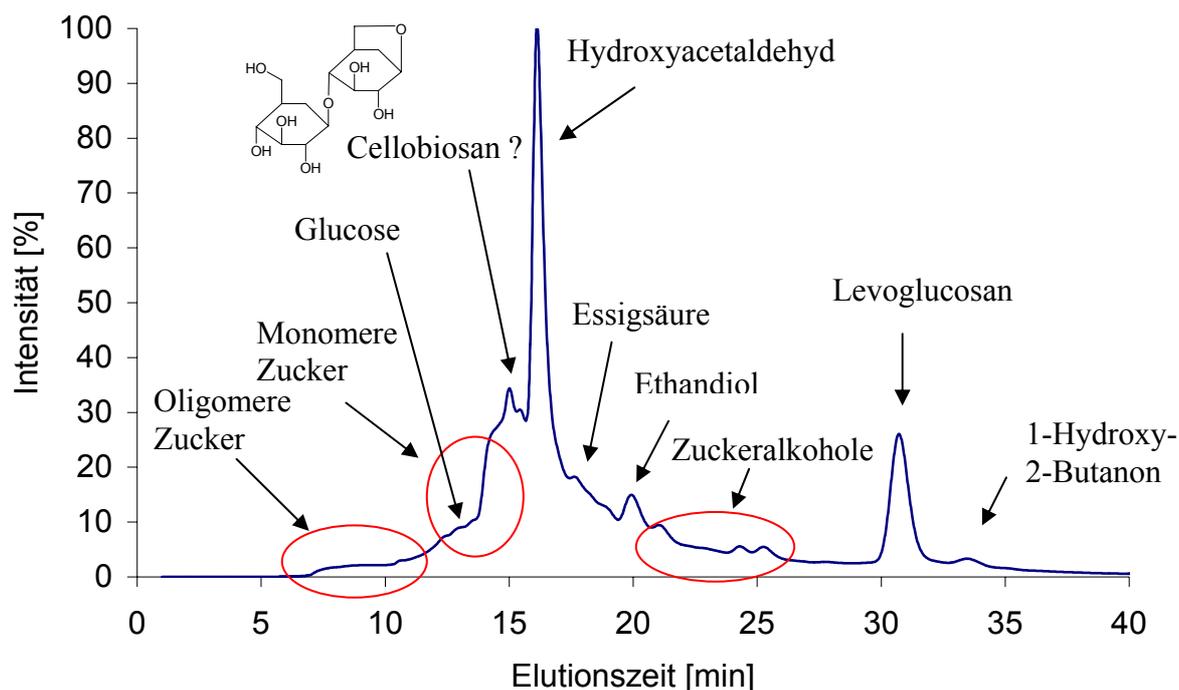


Abbildung 87 HPLC der wässrigen Fraktion von Pyrolyseöl Buche nach Fraktionierung auf C18; auf REZEX RPM, Ofentemperatur 80°C, Flussrate 0,6 ml / min Wasser

Oligomere Bestandteile werden bei der verwendeten Rezex RPM Säule zuerst eluiert. Bis zu einer Elutionszeit von etwa 11 Minuten ist ein Anstieg des Detektorsignals ohne erkennbare Peaks zu beobachten. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich eine Vielzahl an unterschiedlichen Oligomeren, die nicht einzeln detektiert werden. Anschließend folgt der Bereich, in dem monomere Zucker identifiziert werden können. Glucose lässt sich nur schwach als Peak erkennen. Das intensivste Signal wird bei 16 min von Hydroxyacetaldehyd hervorgerufen. Weiterhin lassen sich Essigsäure und Ethandiol finden. Zwischen 20 und 30 Minuten sind mehrere schwächere Peaks zu sehen. Gemäß den Angaben des Säulenherstellers werden in diesem Bereich Zuckeralkohole eluiert. Aus der GC/MS Analyse ist bekannt, dass Glucitol sowie Anhydrozucker von Zuckeralkoholen in dieser Fraktion vorhanden sind. Im Bereich über 30 Minuten lassen sich Levoglucosan und 1-Hydroxy-2-Butanon finden. Aufgrund der vorliegenden HPLC Ergebnisse ist Essigsäure noch in der gefriergetrockneten Fraktion vorhanden.

Der Peak bei 15 Minuten konnte anhand von Standards nicht bestimmt werden, aufgrund seiner Intensität kann mit großer Sicherheit vermutet werden, dass es sich um Cellobiosan handelt. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden Cellobiose und Cellulose einer Mikropyrolyse bei 460 °C unterzogen, da Cellobiosan als Hauptprodukt entsteht und somit dessen Retentionszeit ermittelt werden kann (Abbildung 88).

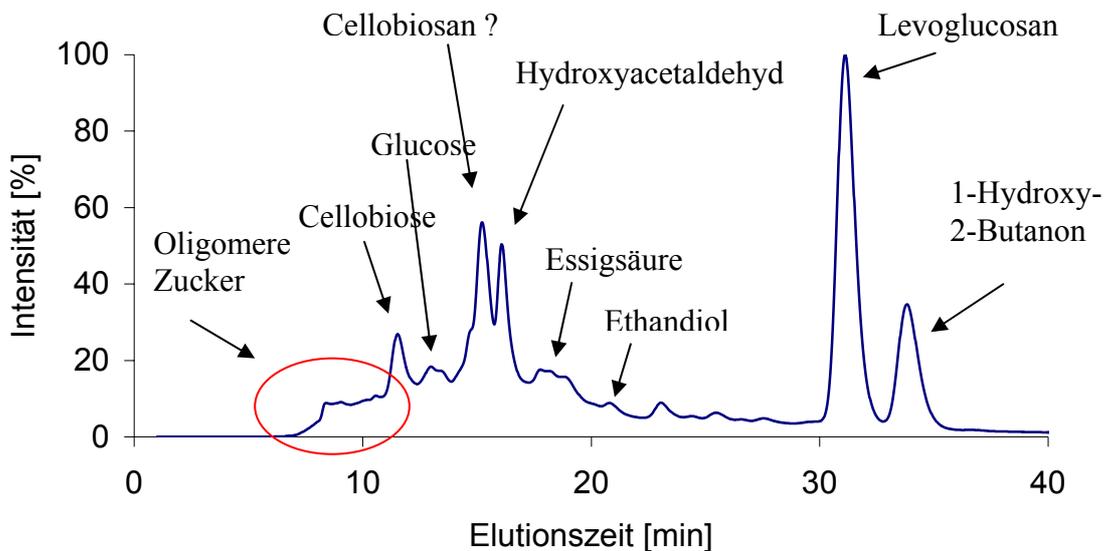


Abbildung 88 Pyrolysierte Cellobiose bei 460 °C; HPLC auf REZEX RPM, Ofentemperatur 80°C, Flussrate 0,6 ml / min Wasser

Es lassen sich dieselben Spaltprodukte wie im wasserlöslichen Anteil des Pyrolyseöls finden, allerdings mit unterschiedlichen Intensitäten. Der Peak bei 15 min wird von Cellobiosan hervorgerufen. Hauptprodukte sind neben Levoglucosan auch Hydroxyacetaldehyd und 1-Hydroxy-2-Butanon. Im Bereich unter 10 min (Bereich der oligomeren Zucker), lassen sich einige Peaks erkennen. Somit sind aus Cellobiose während der Mikropyrolyse größere oligomere Einheiten entstanden. Weiterhin lassen sich Peaks mit Retentionszeiten der Substanzen Cellobiose, Glucose, Essigsäure und Ethandiol erkennen.

In einem weiteren Test wurde Cellulose mittels Mikropyrolyse bei 460 °C abgebaut (Abbildung 89).

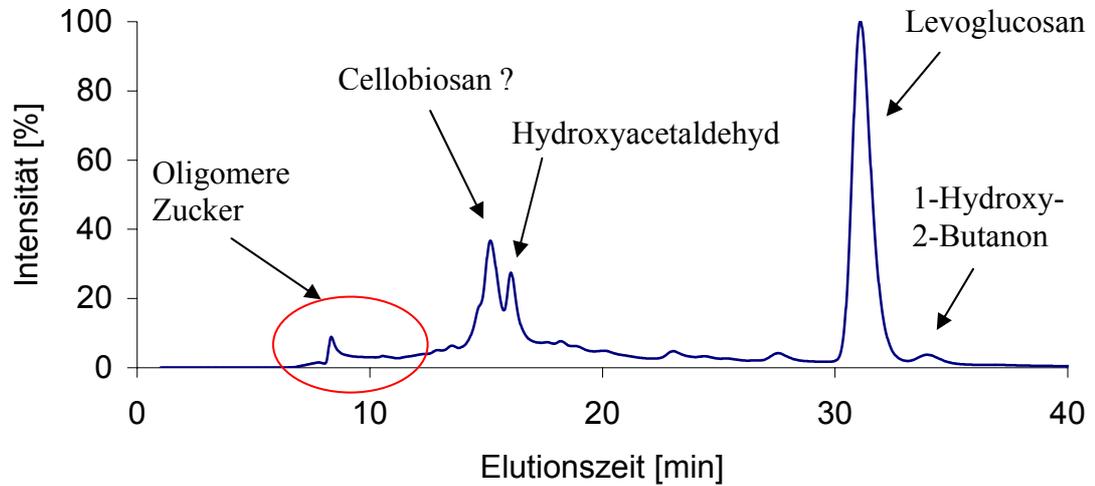


Abbildung 89 Pyrolysierte Cellulose bei 460 °C; HPLC auf REZEX RPM, Ofentemperatur 80°C, Flussrate 0,6 ml / min Wasser

Auch hier ist das Hauptprodukt Levoglucosan. Im Bereich der Oligomere ist ein Peak bei 8 Minuten zu erkennen. Es lässt sich weiterhin Cellobiosan vermuten und Hydroxyacetaldehyd und geringe Mengen 1-Hydroxy-2-Butanon finden. Glucose und Cellobiose werden nicht detektiert.

5.5 Untersuchung ligninstämmiger Substanzen mittels GPC

Ausgewählte Fraktionen der mittels verschiedener Bettmaterialien erhaltenen Festphasenextraktion wurden gelpermeationschromatographisch untersucht.

In den nun folgenden GPC-Elugrammen wurde die Adsorption gegen das Elutionsvolumen aufgetragen. Die Adsorption wurde für den höchsten Peak jedes Laufes auf 100 normiert. Es wurden ein UV-(254nm) und ein RI-(Brechungsindex) Detektor verwendet. Im UV-Detektor werden bevorzugt aromatische Moleküle nachgewiesen, da sie bei dieser Wellenlänge hohe Extinktionskoeffizienten haben. Der RI-Detektor hingegen reagiert auf Veränderungen im Brechungsindex, damit lassen sich auch kohlenhydratstämmige Produkte nachweisen, die keine UV-Strahlung bei 254 nm absorbieren. Die Kalibrierung des GPC-Systems erfolgte durch Styrolstandards, da das Pyrolyselignin untersucht werden sollte, weshalb sich die berechneten Molmassen auf aromatische Moleküle beziehen. Die Retentionszeiten sowohl des UV- als auch des RI-Detektors sind zwar identisch, doch aufgrund des unterschiedlichen Kalibrationsprinzips kommt es zur unterschiedlichen durchschnittlichen Molmassenkennwerten.

Die Reproduzierbarkeit der GPC-Molmassenbestimmung wird anhand eines erhaltenen Buchenpyrolyselignins, getrennt auf einer SPE C18 Kartusche, demonstriert. Die Elugramme der mittels 15 % Methanol / 85 % Wasser erhaltene Fraktion sind für zwei verschiedene Versuche in Abbildung 90 dargestellt.

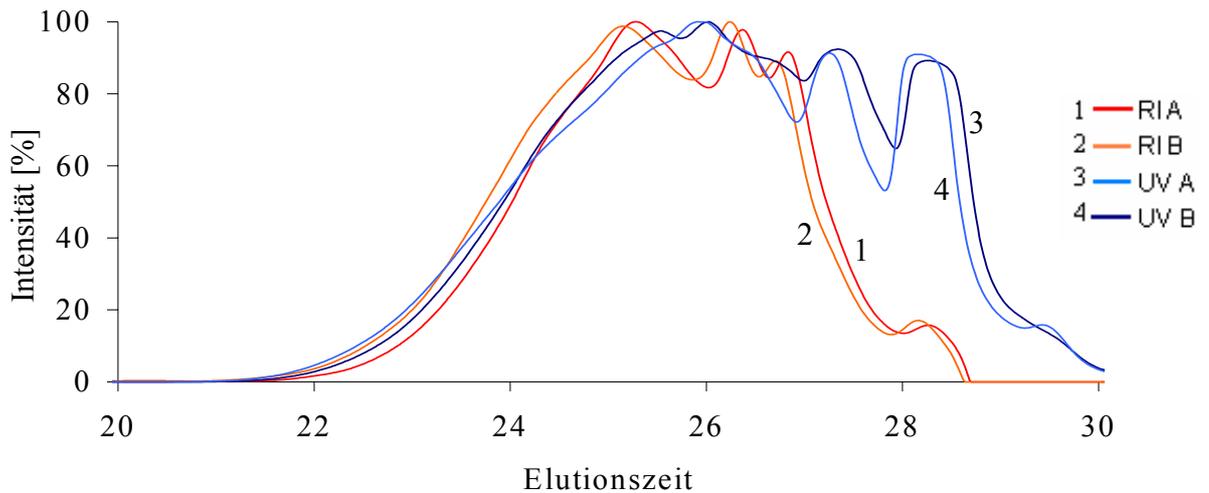


Abbildung 90 Pyrolyseöl Buche, GPC-Elugramme, Vergleich zwischen 2 Versuchen, Elution jeweils von einer SPE C18 mit 15 % Methanol / 85 % Wasser, Detektion mit RI und UV-Detektor

Die Elugramme einer wiederholten Festphasentrennung sind sich zwar sehr ähnlich, aber nicht identisch. Die Ergebnisse sind qualitativ reproduzierbar.

Der direkte Vergleich des UV- und RI-Signals der Fraktion mit 50 % Methanol als Elutionsmittel zeigt Peaks und Schultern. Die Profilkurven des UV- und des RI-Detektors der GPC-Diagramme stimmen gut überein. Die Intensitäten der einzelnen Signale unterscheiden sich. So sind im UV-Bereich drei Peaks (25,5 min, 27 min und 28,5 min) zu erkennen, während beim Brechungsindex Peaks bei etwa 25 min, 26,5 min und 27 min zu sehen ist.

Aus dem Vorliegen von Peaks im UV-Detektor (Fraktion eluiert mit 50 % Methanol / 50 % Wasser) kann geschlossen werden, dass die Signale vom Pyrolyselignin stammen. Auch im RI-Detektor sind diese Signale erkennbar (Abbildung 91).

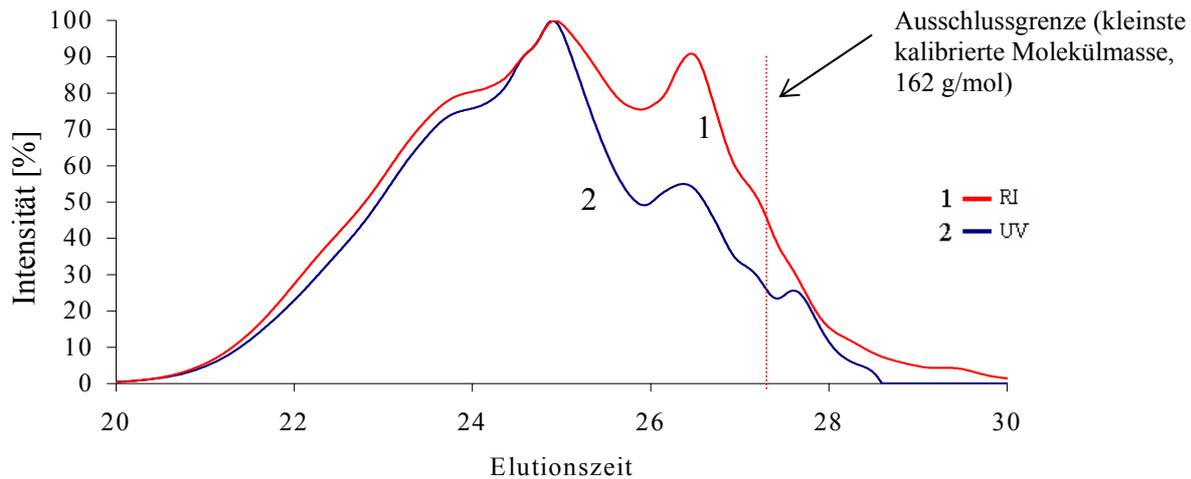


Abbildung 91 Pyrolyseöl Buche, GPC-Eluogramme nach SPE C18 mit 50% Methanol / 50 % Wasser, Detektion mit RI und UV-Detektor

Die Elution mit 15% Methanol ergibt einen abweichenden Befund (Abbildung 92). Hier befinden die Signale vom UV- und RI-Detektor nicht mehr übereinander. Nur bei einer Elutionszeit von etwa 28 Minuten ist ein gemeinsames UV- und RI-Signal zu sehen, dies liegt jedoch schon außerhalb der Kalibrationsgrenze für die GPC. Die RI-detektierten Substanzen sind nicht oder nur wenig UV-aktiv.

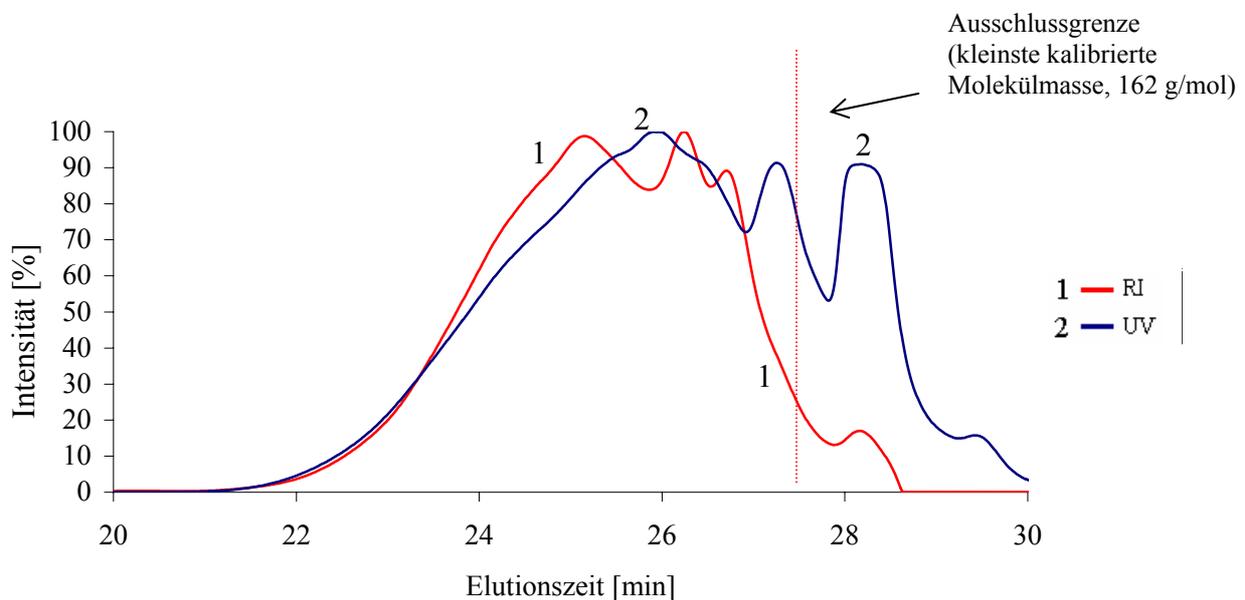


Abbildung 92 Pyrolyseöl Buche, GPC-Eluogramme nach SPE C18 mit 15% Methanol / 85 % Wasser, Detektion mit RI und UV-Detektor

Aus gaschromatographischen Untersuchungen bekannt ist, dass sich in dieser Fraktion sowohl Zucker als auch andere kohlenhydratstämmige Abbauprodukte neben phenolischen Bestandteilen befinden, führt die Anwesenheit von Zuckern zu einem RI und die von phenolischen Komponenten zu einem UV-Signal.

C18-Bettmaterial

Im folgenden werden die UV-Signale der unterschiedlichen C18-Fractionen betrachtet. (Abbildung 93). Es wurden nur die Fraktionen untersucht, die mit einem Methanolanteil von 15 % und höheren Methanolanteilen eluiert wurden.

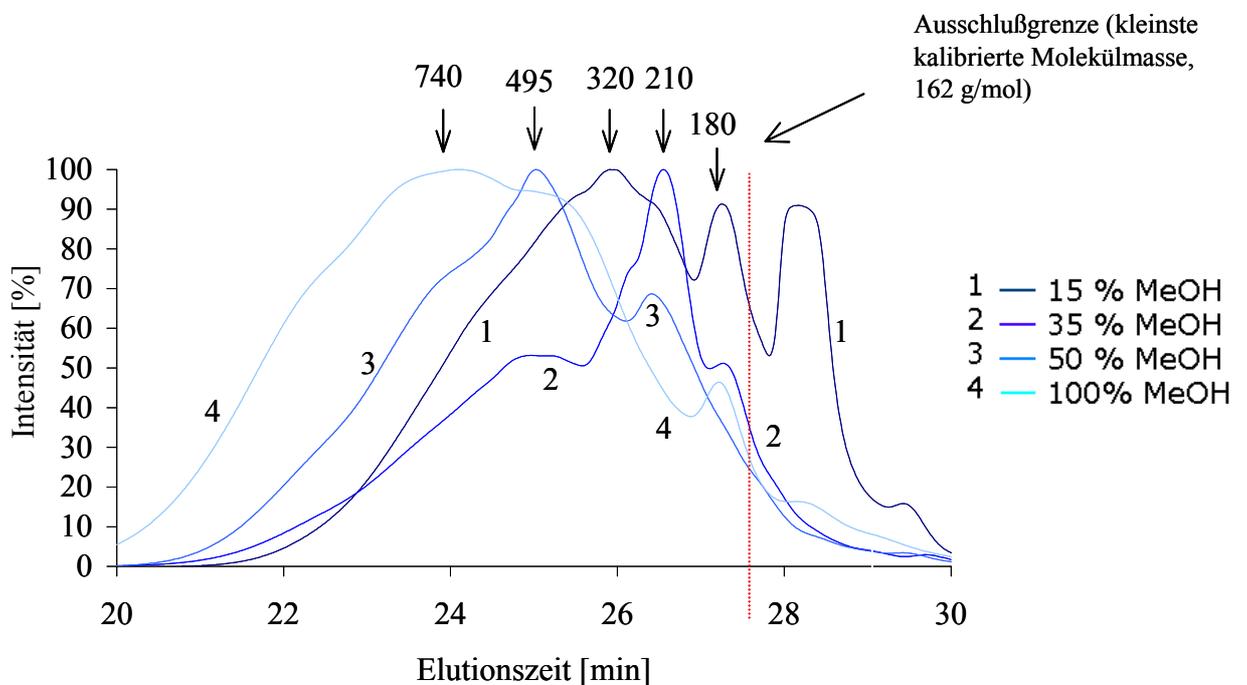


Abbildung 93 Pyrolyseöl Buche, GPC-Elugramme nach SPE C18, Fraktionen eluiert mit 15 %, 35 %, 50 % 100 % Methanol, Detektion mit UV-Detektor

Die Peaks verschieben sich mit steigendem Methanolgehalt zu früheren Elutionszeiten hin. Eine Beobachtung, die einer Verschiebung zu höheren Molmassen hin gleichkommt was höheren Molmassen entspricht.

- In der ersten Fraktion mit 15 % Methanol / 85 % Wasser ist im UV-Detektor ein starkes Signal nach etwa 27 Minuten zu erkennen, was in etwa einer Molmasse von 180 g/mol entspricht. Diese Molmasse trifft auf monomere Zucker

(z. B. Glucose: 180 g/mol) und Zuckerderivate, aber auch auf phenolische Moleküle zu. Aufgrund des nur schwachen Signals im RI-Detektor handelt es sich wahrscheinlich um aromatische Substanzen. Ein weiterer Peak befindet sich bei 26 Minuten, was einer Molekülmasse von etwa 320 g/mol entspricht.

- Die zweite Fraktion (Elution mit 35 % Methanol/ 65 % Wasser) zeigt einen Peak bei 26,7 Minuten, was einer Molekülmasse von 210 g/mol entspricht. Ebenfalls lassen sich Signale bei 25 und 27 Minuten finden, entsprechend Molmassen von 320 bzw. 180 g/mol. In den GC/MS Chromatogrammen lassen sich in dieser Fraktion Aldehyde und Ketone von Guaiacol und Syringol detektieren.
- Die dritte Fraktion (mit einem Methanolanteil von 50 %) hat den Hauptpeak bei 25 Minuten (entspricht 495 g/mol). Aus der gaschromatographischen Analyse dieser Fraktion sind hier hauptsächlich die Alkylderivate von Guaiacol und Syringol bekannt.
- Die letzte Fraktion besitzt einen Peak um 24 Minuten, was einer Molmasse um 740 g/mol entspricht. Im GC/MS sind hier aromatische Moleküle mit ungesättigten Seitenketten detektierbar.

Die durch UV-Detektor ermittelten Signale lassen sich auch im IR-Signal wiederfinden, es fehlt der Peak bei knapp 26 Minuten (320 g/mol) (Abbildung 94).

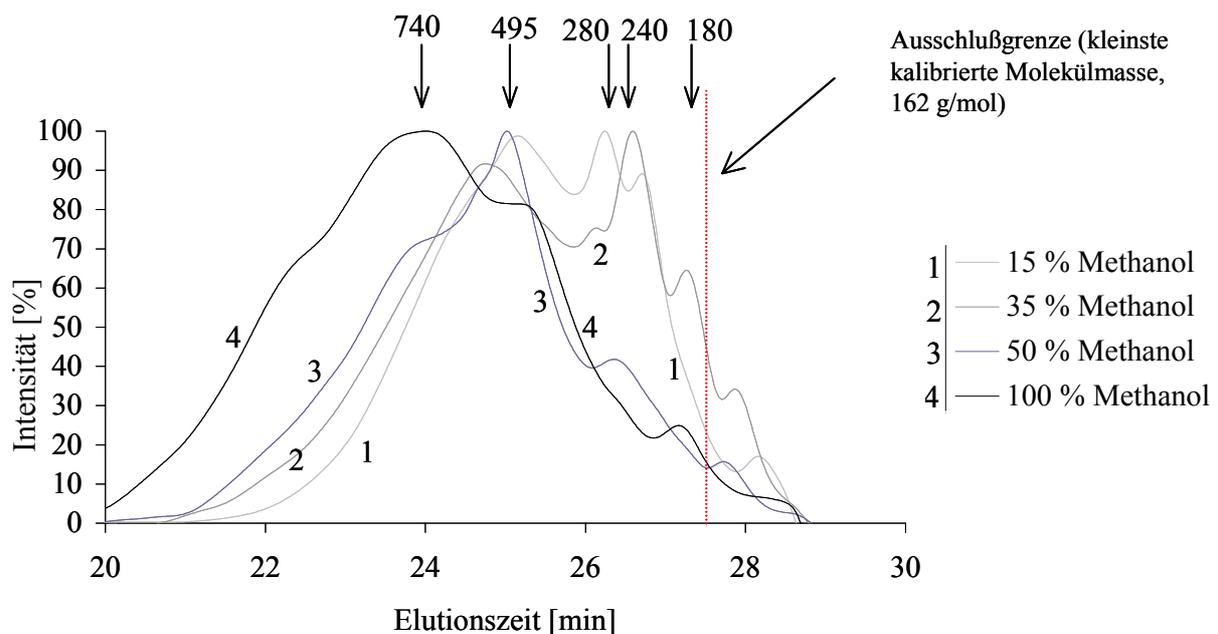


Abbildung 94 Pyrolyseöl Buche, GPC-Eluogramme nach SPE C18, Fraktionen eluiert mit 15 %, 35 %, 50 % 100 % Methanol, Detektion mit RI-Detektor

Aus dem Vergleich mit den in diesen Fraktionen gefundenen Monomeren lässt sich schlussfolgern, dass auch hier mit steigendem Methanolgehalt unpolarere Moleküle eluiert werden. Die Signale in der Größenausschlusschromatographie werden mit steigendem Methanolgehalt zu früheren Zeiten detektiert (entsprechend höheren Molekülmassen). In der letzten Fraktion z. B. sind gaschromatographisch Moleküle mit ungesättigten Seitenketten detektiert worden. Im Pyrolyselignin können sich auch Moleküle mit ungesättigten Seitenketten befinden oder höher kondensierte Moleküle, die unpolarer sind.

Es wurde ebenfalls das Pyrolyselignin von Pyrolyseöl Fichte nach SPE C18 untersucht. Dabei ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 95).

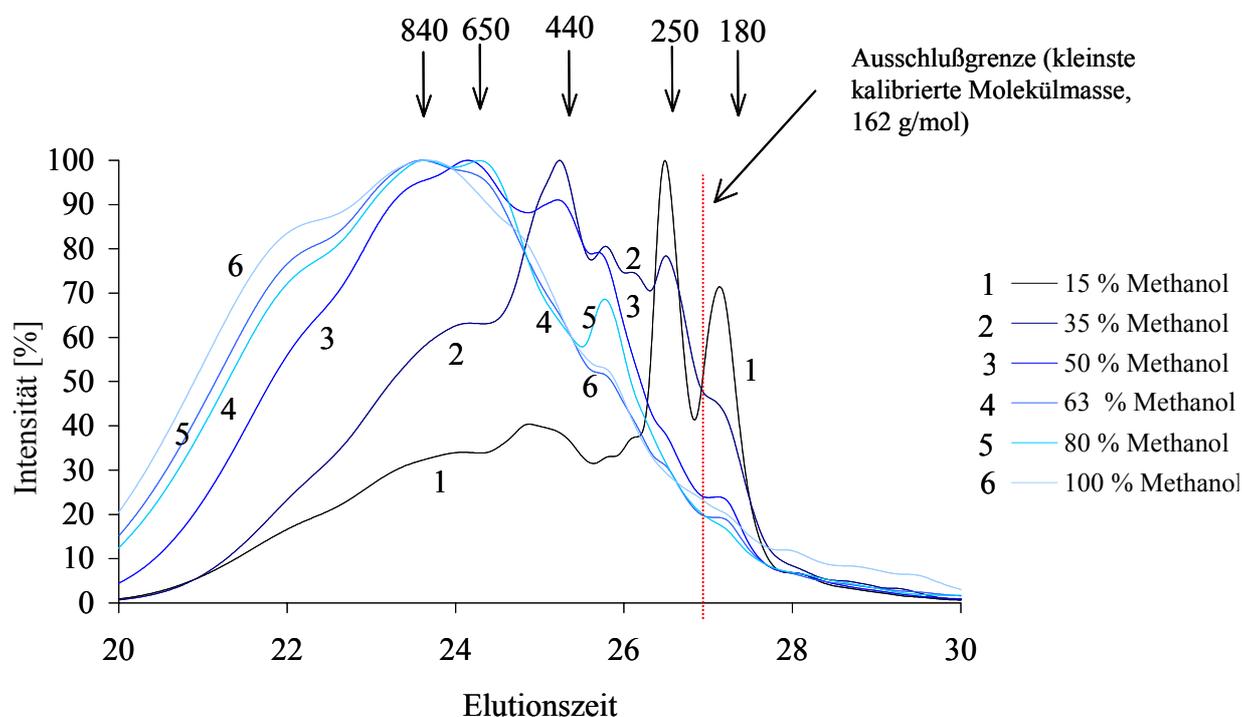


Abbildung 95 Pyrolyseöl Fichte, GPC-Eluogramme nach SPE C18, Detektion UV-Detektor

Auch hier treten Peaks mit steigendem Methanolanteil zu früheren Elutionszeiten auf. Es lässt sich ein Peak bei 27,5 Minuten erkennen (entsprechend 180 g/mol). Die auftretenden Signale bei 26,5 Minuten (250 g/mol), 25,3 Minuten (440 g/mol), 24,3 (650 g/mol) und 23,7 Minuten (840 g/mol) unterscheiden sich deutlich von denen des Buchen-Pyrolyselignins, es werden weitaus höhere Molmassen ermittelt.

Die Auftragung der berechneten Molmassen in Abhängigkeit des für die Elution verwendeten Methanolgehaltes ergibt für drei verschiedene Versuche mit Buchenpyrolyseöl auf C18-Bettmaterial folgendes Bild (Abbildung 96):

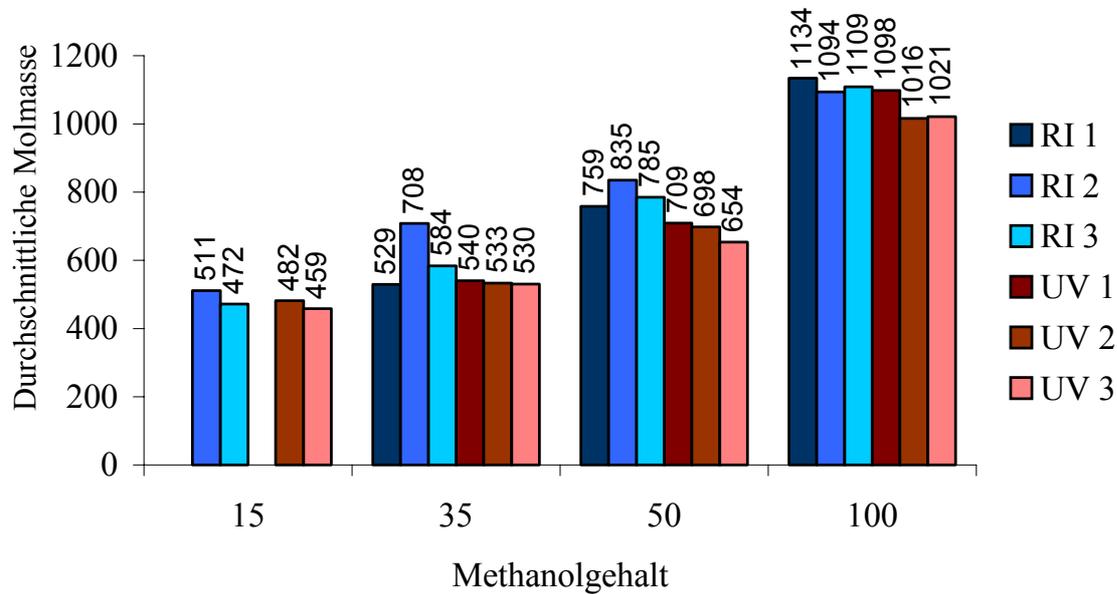


Abbildung 96 Durchschnittliche Molmasse von Buchenpyrolyseölfractionen in Abhängigkeit vom Methanolgehalt nach Trennung auf einer SPE C18

Die erste Fraktion, die mit reinem Wasser eluiert wurde, konnte nicht analysiert werden. In den folgenden Fraktionen steigt bei den Umkehrphasen das mittlere Molgewicht [Mw] im RI von ca. 500 kontinuierlich auf ca. 1100 ansteigt und 1000 im UV.

Die Untersuchung des Pyrolyselignins aus Pyrolyseöl Fichte, zeigt ebenfalls einen Anstieg der berechneten durchschnittlichen Molmassen mit steigendem Methanolgehalt (Abbildung 97).

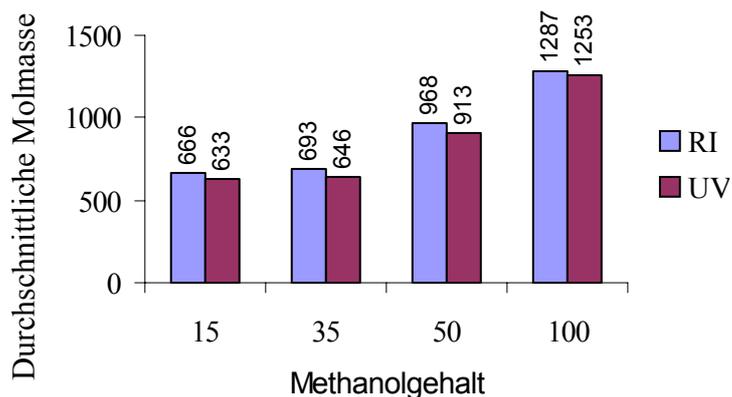


Abbildung 97 Durchschnittliches Molmassen von Pyrolyseöl Fichte in Abhängigkeit vom Methanolgehalt nach Trennung auf einer SPE C18

Auch hier steigt die Molmasse von Fraktion zu Fraktion an. Die berechneten Werte variieren zwischen RI- und UV-Detektor weniger als im Buchen-Pyrolyselignin. Nach der Elution mit 15 % Methanol betragen die Molmassen 666 (RI) bzw. 633 (UV) g/mol und steigen kontinuierlich bis auf fast 1300 g/mol an. Dieser Wert ist um fast 200 g/mol höher als für Buchen-Pyrolyselignin.

Silica-Bettmaterial

Ähnliche Ergebnisse wie durch der Verwendung des C18-Bettmaterials ergeben sich für der Untersuchung des Pyrolyselignins von Buchen-Pyrolyseöl mit Silica-Bettmaterial (Abbildung 98). Auch hier verschieben sich die Peaks mit steigender Lösungsmittelpolarität zu früheren Elutionszeiten hin.

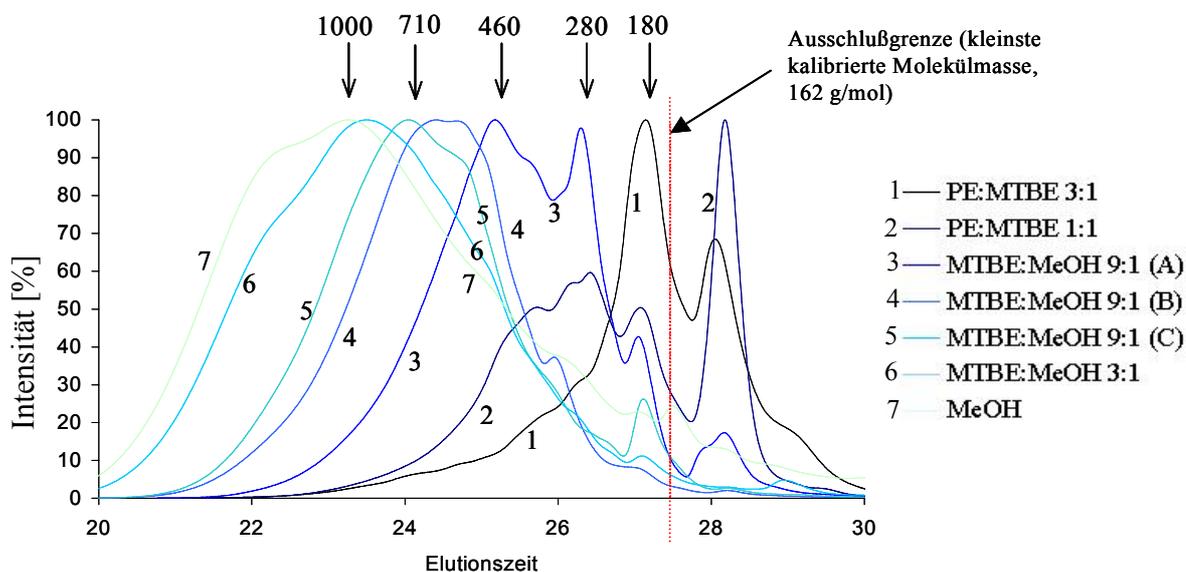


Abbildung 98 Pyrolyseöl Buche, GPC-Elugramme nach SPE Si, Detektion UV-Detektor

Die Signale bei 26,7 min und 27 min, entsprechend 180 bzw. 280 g/mol, sind aus der Untersuchung des mittels C18-Bettmaterials fraktioniertem Pyrolyseöl bekannt. Der Peak bei 25 min entspricht einer Molmasse von 460 g/mol. Das C18-Bettmaterial hingegen liefert einen Peak bei 490 g/mol. Diese Differenz lässt sich nun auch beim Signal bei 24 Minuten erkennen. Hier wurde eine Molmasse von 710 g/mol berechnet, für das C18-Bettmaterial beträgt der Wert 740 g/mol.

Es lassen sich Peaks zu früheren Elutionszeiten, entsprechend höheren Molekülmassen, als bei der Umkehrphase erkennen. Im IR-Signal hingegen sind die frühesten Peaks etwa bei 24 min zu erkennen, was einer Masse von etwa 710 g/mol entspricht (Abbildung 99). Ab 22 Minuten lassen sich bereits Änderungen des Brechungsindex beobachten.

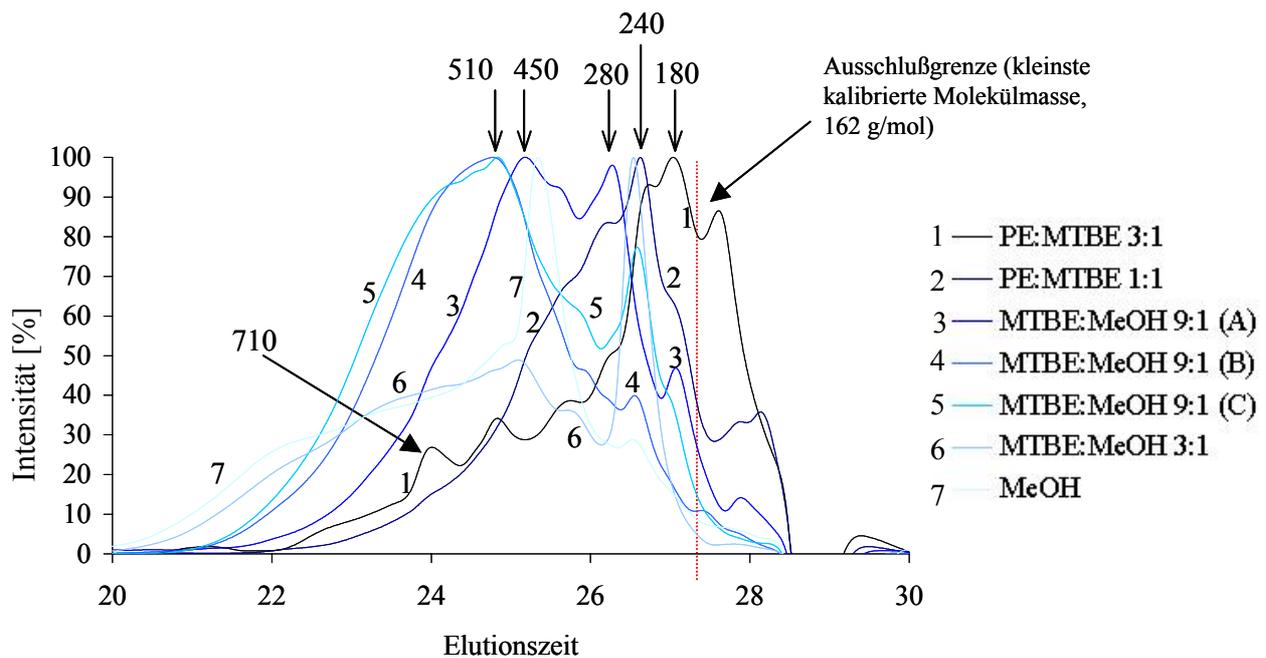


Abbildung 99 Pyrolyseöl Buche, GPC-Eluogramme nach SPE Si, Detektion RI-Detektor

Die höhermolekularen Anteile des Pyrolyselignins, die von Lösungsmittel höherer Polarität eluiert werden, geben nur schwache RI-Signale.

Das Elugramm der ersten Fraktion (PE:MTBE 3:1) zeigt mehrere Peaks. Diese könnten von oligomeren kohlenhydratstämmigen Substanzen stammen, da sich im UV keine Signale beobachten lassen.

Die mittels einer präparativen SI (SUPELCO VERSAFLASH[®]) erhaltenen Fraktionen aus dem Pyrolyseöl Fichte ergeben sich folgende Elugramme (Abbildung 100).

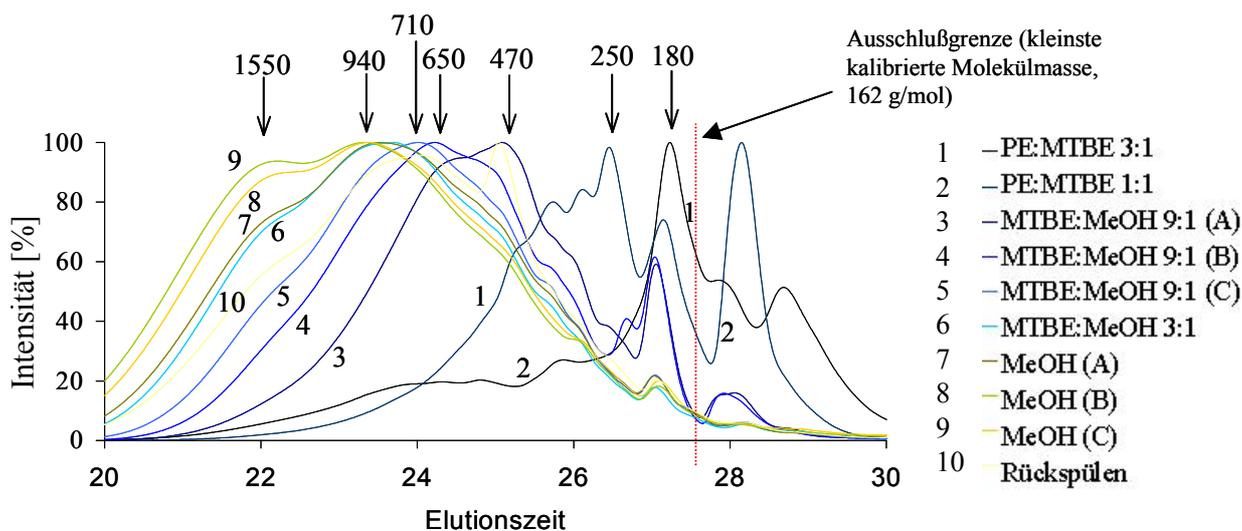


Abbildung 100 Pyrolyseöl Buche, GPC-Elugramme nach SUPELCO VERSAFLASH Si, UV-Detektor

Auch hier verschieben sich die Signale mit steigender Polarität des Lösungsmittels zu früheren Elutionszeiten hin, die detektierten Maxima entsprechen etwa Massen von 180, 250, 470, 650, 710, 940 und 1550 g/mol. Das RI-Signal ergibt ein ähnliches Bild (Abbildung 101).

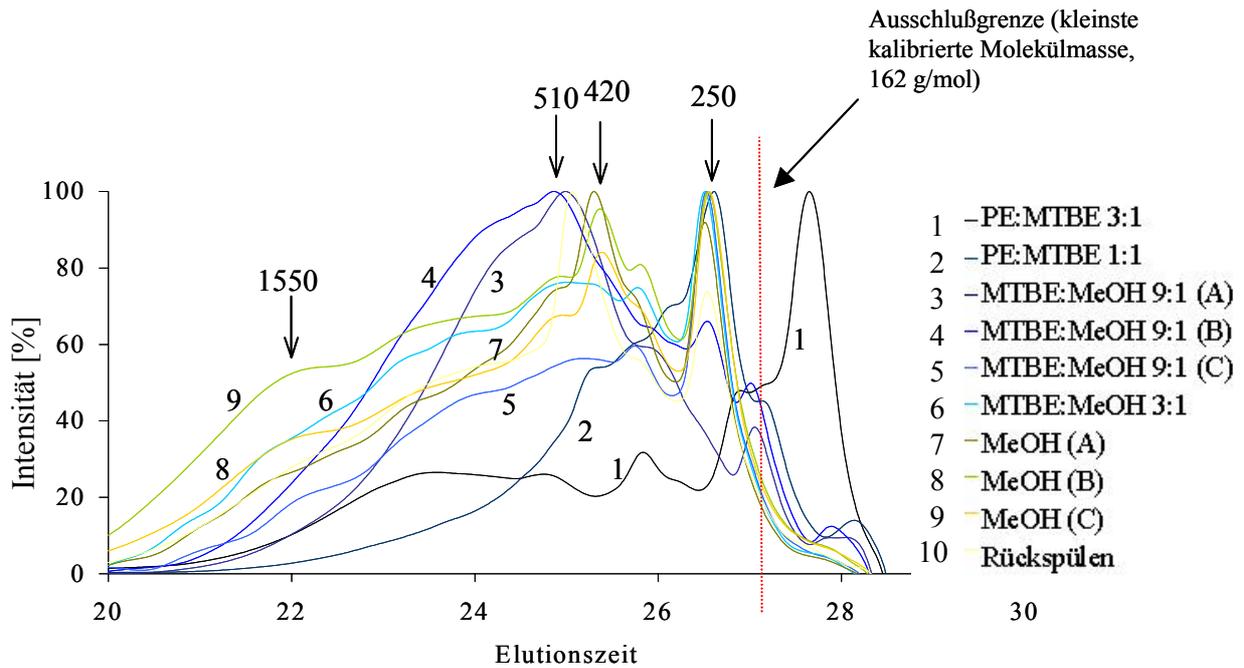


Abbildung 101 Pyrolyseöl Buche, GPC-Eluogramme nach SUPELCO VERSAFLASH Si, RI-Detektor

Hier sind zu früheren Elutionszeiten geringere Signale als im UV-Detektor zu beobachten. Monomere aromatische Bestandteile sind bis zu einem Gewicht von 210 g/mol (Sinapylalkohol) bekannt, höhere Molgewichte entsprechen oligomeren Bestandteilen. Trimere Bestandteile haben z. B. eine Masse von etwa 420-460 g/mol. Hierdurch lässt sich der Peak bei 25,5 min erklären.

Die Auftragung der berechneten Molgewichte in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel zeigt für Buchenpyrolyseöl sowohl im UV- als auch RI-Detektor einen Anstieg des Molgewichtes (Abbildung 102).

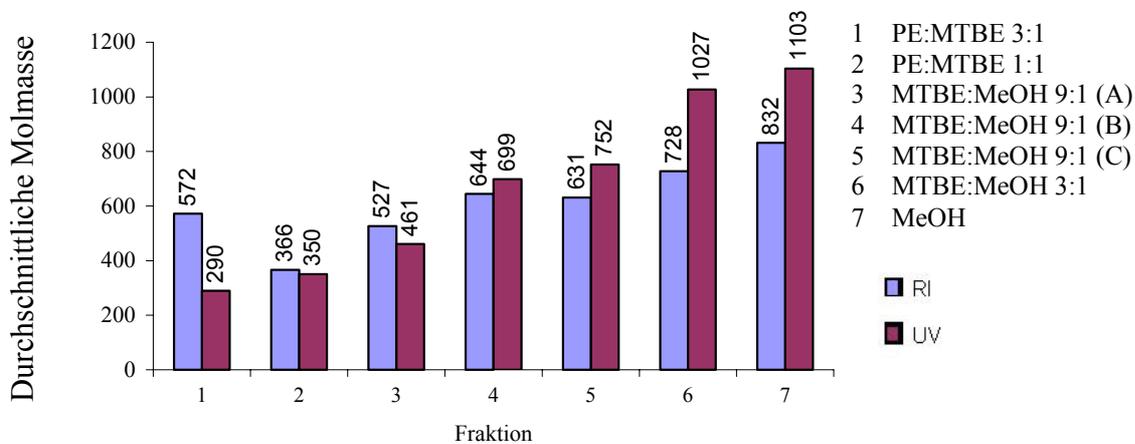


Abbildung 102 Berechnete Molgewichte von Buchenpyrolyseöl nach SPE-Si

In der ersten analysierten Fraktion variieren UV und IR-Signal um gut 280 Einheiten (290 bzw. 570 g/mol). Die Molmassenverteilung zeigt eine breite Dispersion, weshalb die Angabe der durchschnittlichen Molekülgröße nicht verlässlich ist. Eine weitere Fehlerquelle für die Berechnung ist, dass sich neben aromatischen Molekülen auch kohlenhydratstämmige Produkte in der Probe befinden.

In den folgenden Fraktionen steigt das durchschnittliche Molgewicht von 350 g/mol bis auf 832 g/mol (RI) bzw. 1103 g/mol (UV) kontinuierlich an. Anhand von beiden Detektoren ist ein eindeutiger Anstieg der durchschnittlichen Molekülmassen zu erkennen. (Abbildung 103).

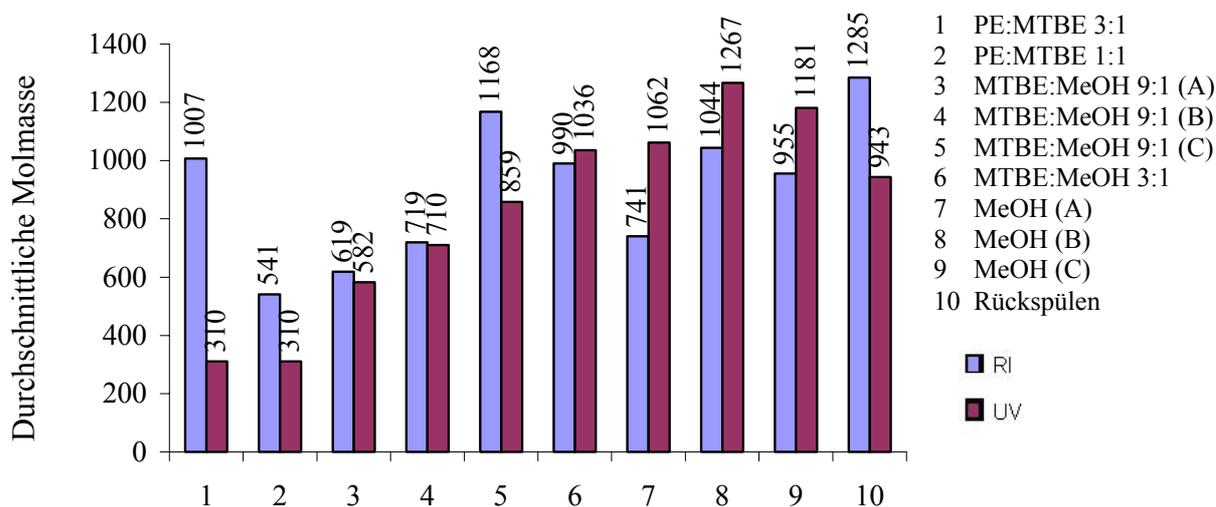


Abbildung 103 Berechnete Molmassen von Buchenpyrolyseöl nach VERSAFLASH-Si

5.5.1 Schlussfolgerungen

Pyrolyselignin lässt sich mit Festphasenextraktion, sowohl unter Einsatz von Normalphasen als auch Umkehrphasen, in verschiedene Fraktionen aufteilen. Die Auftrennung des Pyrolyselignins kann sowohl auf die unterschiedlichen Molekülgrößen des Lignins als auch auf die Gehalte an funktionellen Gruppen zurückgeführt werden. Durch den Vergleich der gaschromatographisch analysierten Substanzklassen können Rückschlüsse auf funktionelle Gruppen des Pyrolyselignins getroffen werden. Zum Nachweis verschiedener funktioneller Gruppen werden größere Mengen an fraktioniertem Pyrolyselignin benötigt (im Gramm-Maßstab). Unterschiedliche berechnete Molmassen lassen sich nur auf die Lagerzeit, nicht aber die Rohstoffe zurückführen [BAYERBACH 2006].

Vom Nadelholz erhaltene Signale sind zu früheren Elutionszeiten (höheren Massen) zu finden als die des Laubholzes. Je kleiner die Elutionszeit ist, desto schwächer ist das Signal im RI ausgeprägt. Peaks zu späteren Elutionszeiten (=kleineren Massen) sind sowohl UV als auch RI-Signal ausgeprägt. Dabei kann es sich sowohl um aromatische als auch kohlenhydratstämmige monomere Komponenten handeln. Da die Kalibration mit Polystyrolstandards durchgeführt worden ist, sich in den Fraktionen aber noch kohlenhydratstämmige Substanzen befinden können, ist die Berechnung der Molmassen nur eingeschränkt zu verwenden. Allerdings lässt sich jeweils eine eindeutige Zunahme mit fortschreitender Elution (Erhöhung des organischen Lösungsmittelanteils) beobachten.

5.6 Nachweis von leichtflüchtigen Substanzen

Die leichtflüchtigen Bestandteile von Buchenpyrolyseöl wurden mit Hilfe der Thermoextraktion und Headspace-Analyse untersucht.

5.6.1 Thermoextraktion und –desorption

Pyrolyseöl wurde in Porzellanschiffchen eingewogen, mittels Thermoextraktion auf Aktivkohle (Carbosieve III[®]) überführt, thermodesorbiert und per GC/MS charakterisiert. Zur Anreicherung wurde Aktivkohle (Carbosieve III[®]) gewählt, da die leichtflüchtigen Bestandteile wie z. B. Lösungsmittel absorbiert werden sollten.

5.6.1.1 Massendifferenz

Es wurde versucht, eine möglichst reproduzierbar große Oberfläche zu benetzen. Die besten Extraktionsbedingungen sind eine Extraktionszeit von 10 Minuten bei 30°C (Stickstoffstrom von 100 ml / min). Die verwendeten Schiffchen wurden vor und nach der Thermodesorption gewogen (Tabelle 38).

Tabelle 38 Thermoextrahierte Proben

Versuch	Einwaage [mg]	Δm nach Ausheizen [mg]	Massendifferenz [%]	Kommentar
1	6,766	0,766	11,32	
2	8,222	0,748	9,098	
3	10,073	0,743	7,37	
4	14,713	1,185	8,05	Vergrößerte Oberfläche
5	6,397	0,686	10,72	Probe aus oberer Schicht

Unter diesen Bedingungen stellte sich absolut ein reproduzierbarer Massenverlust ein (Versuch 1-3), die relativen Massendifferenzen schwankten nur aufgrund der unterschiedlichen Einwaage.

Es ergab sich ein weitaus höherer Masseverlust bei einer vergrößerten Oberfläche (Versuch 4), indem die Wände des Schiffchens ebenfalls mit Pyrolyseöl benetzt wurden. Als nur Bestandteile von der Oberfläche der gelagerten Probe genommen wurde, war der Massenverlust geringer, da dort schon ein Teil der leichtflüchtigen

Komponenten verdampft war (Versuch 5). Wie erwartet, kommt es bei konstanter Ausheizzeit und –temperatur nur auf die Oberfläche und nicht auf das Volumen der ausgeheizten Probe an. Die Substanzen von tieferen Schichten können nicht schnell genug durch die zähflüssige Masse bis zur Oberfläche (Grenzfläche) hindurchdiffundieren, um vom Stickstoffstrom auf das Aktivkohleröhrchen gespült zu werden.

5.6.1.2 Chromatogramme

Die detektierten Bestandteile der bei -30 °C kryofokussierten und mit 12 °C/s auf 290 °C aufgeheizten Probe sind in Abbildung 104 zu sehen.

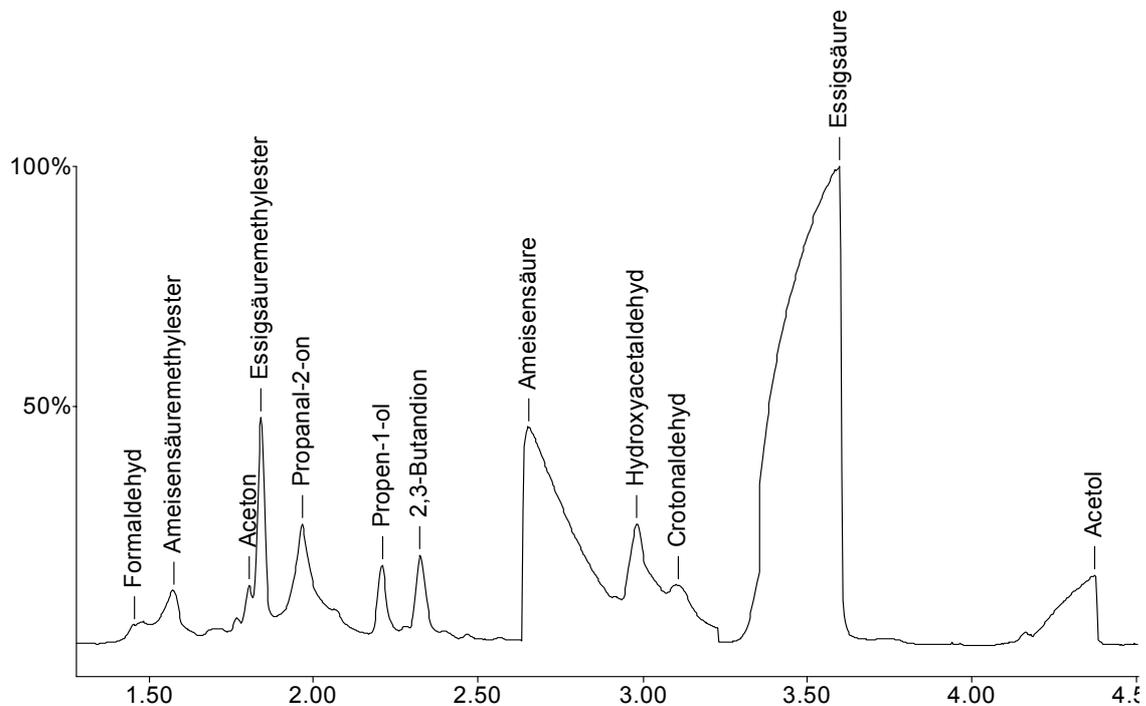


Abbildung 104 Gaschromatogramm von Pyrolyseöl Buche, Zeit von 1,4 min bis 4,5 min; Thermoextraktion 10 min bei 30 °C auf Carbosieve III[®], Thermodesorption bei -30 °C ; Heizgeschwindigkeit 12 °C/min GC: Agilent 6890N (G1530); MS: 5973 inert; ZB 1701, 60 m, 45 °C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 180 °C , 20 °C bis 280 °C ; 20 Minuten

Leichtflüchtige Substanzen wie Formaldehyd und Aceton können identifiziert werden. Letzteres wird in der Analyse von Proben mit Internem Standard vom Lösungsmittel (Standard: Aceton) überdeckt. Die Anwesenheit von Aceton in Pyrolyseöl ist plausibel, da das Derivat 1-Hydroxy-2-Propanon schon in Pyrolyseöl nachgewiesen wurde.

Ameisen- und Essigsäure werden hier sowohl als freie Säuren wie auch als Methylester nachgewiesen. Allerdings kann kein freies Methanol detektiert werden. Dieses ist nur nachweisbar, wenn die thermodesorbierte Probe bei -70 °C kryofokussiert wird und das Inlet mit der geringstmöglichen Aufheizgeschwindigkeit von $0,5\text{ °C/min}$ aufgeheizt wird (Abbildung 105).

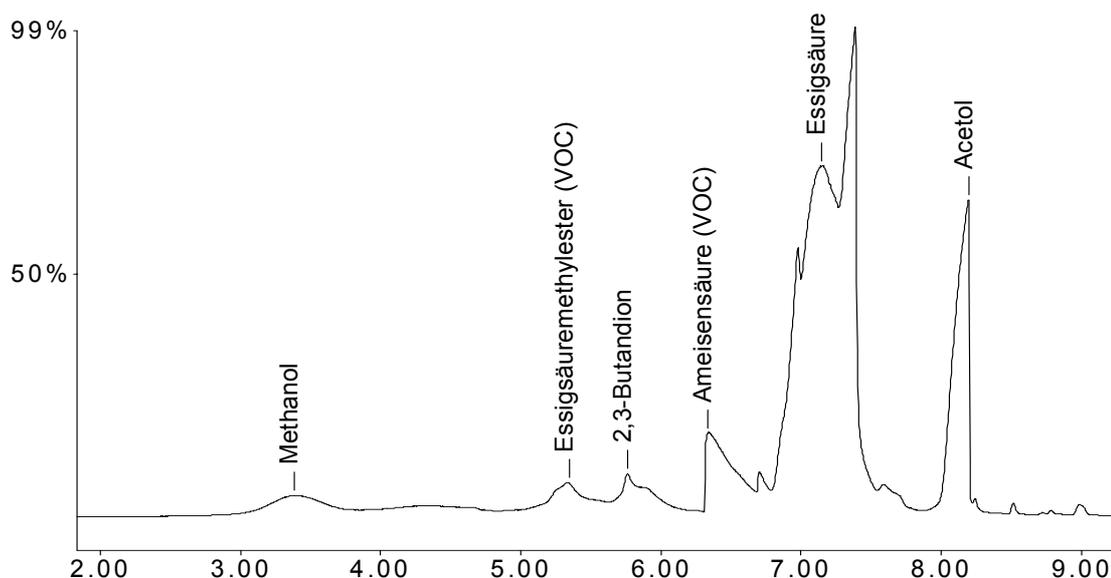


Abbildung 105 VOC bei -70 °C Zeit bis 9 min; Thermoextraktion 10 min bei 30 °C auf Carbosieve III[®], Thermodesorption bei -70 °C ; Heizgeschwindigkeit $0,5\text{ °C/min}$ GC: Agilent 6890N (G1530); MS: 5973 inert; ZB 1701, 60 m, 45 °C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 180 °C , 20 °C bis 280 °C , 20 Minuten

Unter diesen Bedingungen sind nur noch geringe Mengen an Essigsäuremethylester zu identifizieren, Ameisensäuremethylester kann nicht mehr detektiert werden. Zur Erklärung bieten sich zwei Möglichkeiten an: Ein langsames Aufheizen des Inlets liefert genug Energie zur Spaltung der Ester in Methanol und die entsprechende Säure. Oder die Ester können durch den eingestellten Split während einer langsameren Aufheizung aufgrund ihrer guten Flüchtigkeit ausgetragen werden.

Im weiteren Verlauf des Chromatogramms sind Buttersäure, Isocrotonsäure und 2-Butensäure zu finden (10–12 Minuten). Diese Bestandteile lassen sich in flüssigen Proben nur sehr schwer oder gar nicht nachweisen. Weiterhin lassen sich Komponenten finden, die schon aus der Analyse der flüssigen Proben bekannt sind (z. B. Acetol, Propansäure, 2-Furaldehyd, (5H)-Furan-2-on; Abbildung 106).

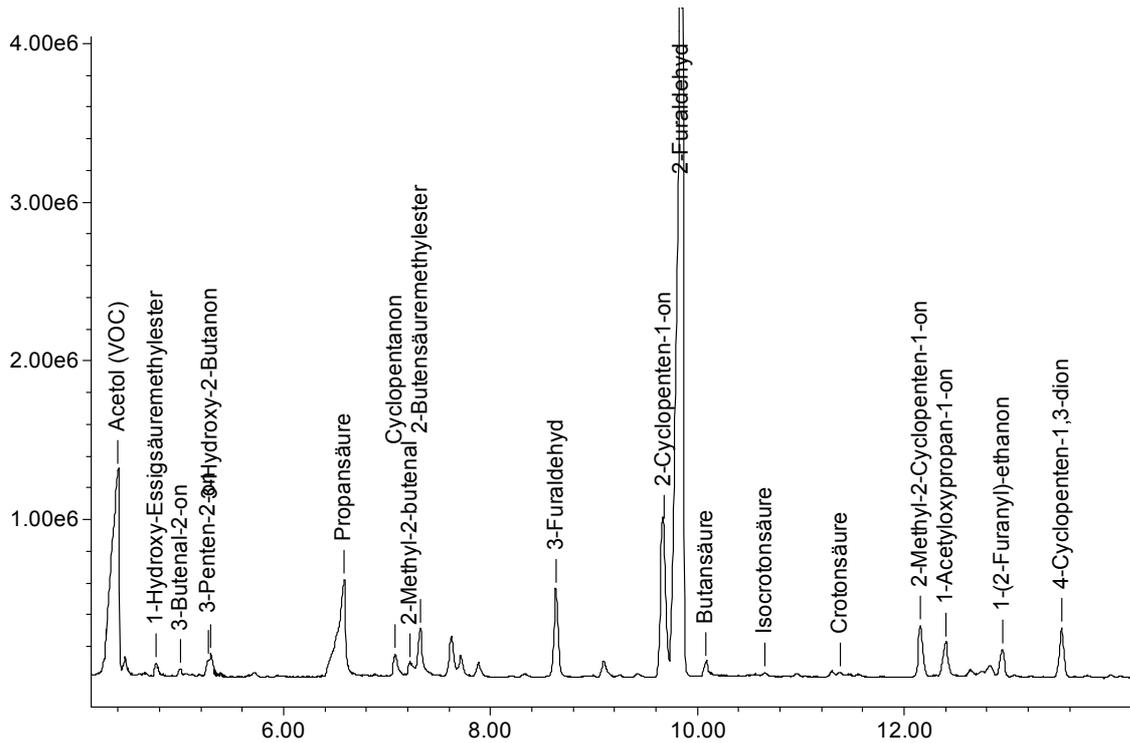


Abbildung 106 Gaschromatogramm von Pyrolyseöl Buche, Zeit von 4–14 min; Thermoextraktion 10 min bei 30 °C auf Carbosieve III[®], Thermodesorption bei –30°C; Heizgeschwindigkeit 12 °C / min GC: Agilent 6890N (G1530); MS: 5973 inert; ZB 1701, 60 m, 45°C für 4 Minuten, 3 °C / min bis 180 °C, 20 °C bis 280°C, 20 Minuten

Unter den Substanzen mit höheren Retentionszeiten kann Benzaldehyd identifiziert werden, das sich sonst nur schwer nachweisen lässt (RT = 14 Minuten).

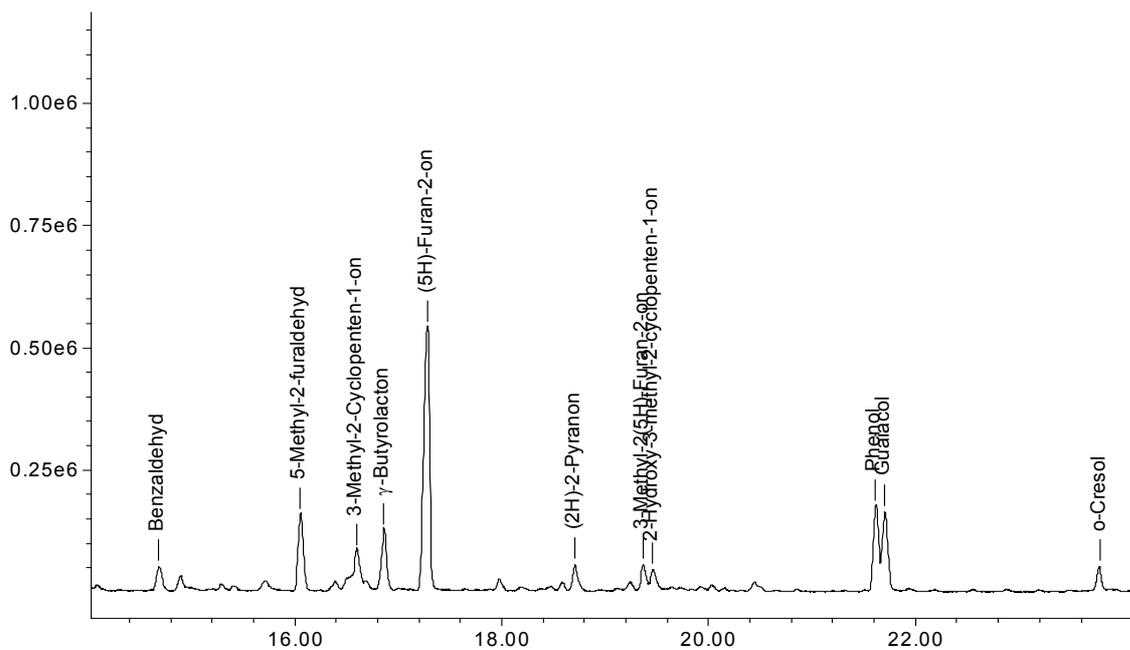


Abbildung 107 Gaschromatogramm von Pyrolyseöl Buche, Zeit von 14–24 min; Thermoextraktion 10 min bei 30 °C auf Carbosieve III[®], Thermodesorption bei –30°C; Heizgeschwindigkeit 12 °C / min GC: Agilent 6890N (G1530); MS: 5973 inert; ZB 1701, 60 m, 45°C für 4 Minuten, 3 °C / min bis 180 °C, 20 °C bis 280°C, 20 Minuten

Die Adsorption von Bestandteilen auf Carbosieve III[®] erfolgt in nachweisbaren Mengen etwa bis zu einer Molmasse von 140 (Ethylguaiacol), wobei die Intensität mit höherer Retentionszeit und somit steigender Molmasse abnimmt. Daher sind die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Komponenten untereinander nicht mit den gelösten Proben vergleichbar, allerdings ist noch ein Intensitätsmuster zu erkennen.

Die Thermoextraktion mit anschließender – desorption ist eine Methode zum Nachweis leichtflüchtiger Bestandteile des Pyrolyseöls. Eine Quantifizierung ist indes schwierig, da Pyrolyseöl eine äußerst komplexe Matrix ist, aus der Komponenten aufgrund ihrer unterschiedlichen Flüchtigkeit nicht quantitativ thermoextrahiert werden können.

5.6.2 Headspace

Im Gegensatz zur Thermoextraktion beruht der Nachweis von Substanzen mit Hilfe von Headspace-Analysen auf der Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen flüssiger Phase und dem darüber befindlichen Gasraum. Da dieses Gleichgewicht temperaturabhängig ist, wurden Extraktionstemperaturen von 60 °C, 70 °C und 80 °C getestet. Die Desorptionszeit betrug jeweils 50 min, und es wurde mit und ohne Natriumchloridzugabe experimentiert.

Allgemein ist festzustellen, dass nur leichtflüchtige Komponenten gut in die Gasphase übergehen. Je schwerer die Moleküle werden, desto schlechter lassen sie sich nachweisen.

Formaldehyd lässt sich bei 80 °C detektieren (massenspektrometrische Identifikation). Trotz hoher Natriumchloridzugabe werden Wasser, Ameisensäuremethylester und Methanol nicht getrennt detektiert (Abbildung 108).

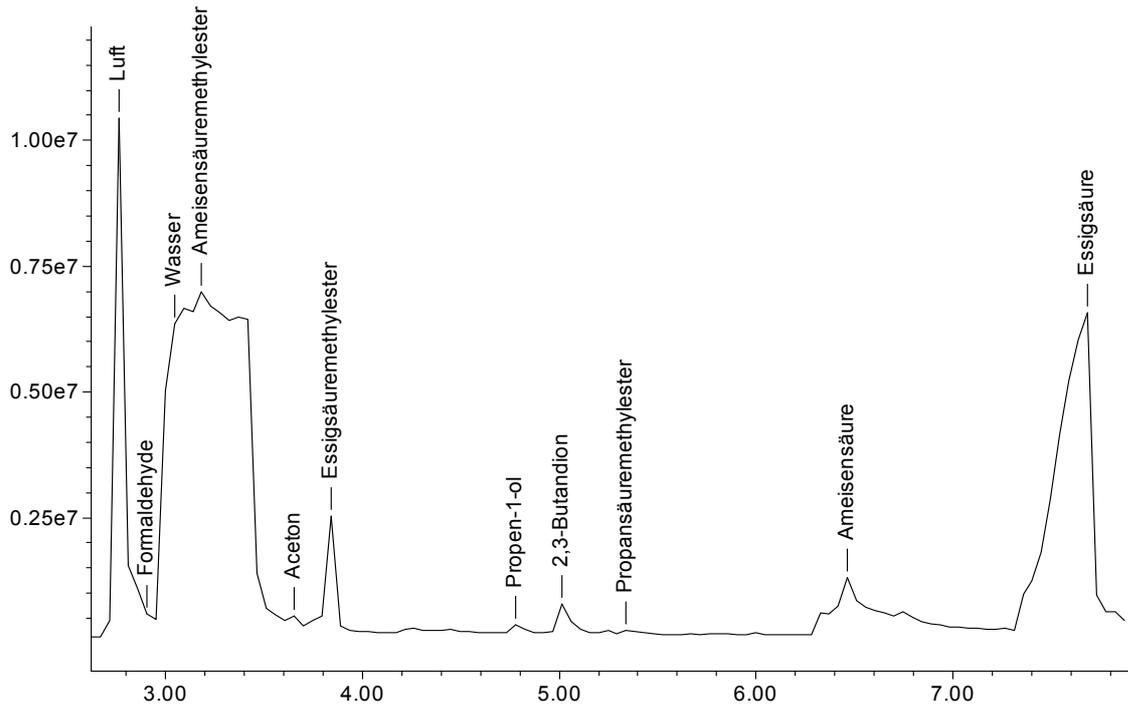


Abbildung 108 Headspace-Analysen von Pyrolyseöl Buche, Desorptionstemperatur 80 °C; Natriumchloridzugabe, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

Weiterhin werden Propen-1-ol und 2,3-Butandion gefunden. Auch Propansäuremethylester kommt bei einer RT von 5,3 min vor. Wasser wird bei Temperaturen ≥ 80 °C trotz Aussalzens sehr stark detektiert, nicht ausgesalzene Proben weisen bei Konditionierungstemperaturen über 70 °C eine Überladung mit Wasser auf.

Temperaturen ≤ 70 °C führen zu einer geringeren Extraktion von Wasser, es lassen sich drei getrennte Peaks (Wasser, Acetaldehyd und Ameisensäuremethylester) erkennen (Abbildung 109). Dabei nimmt die Intensität der Peaks gegenüber höheren Extraktionstemperaturen ab.

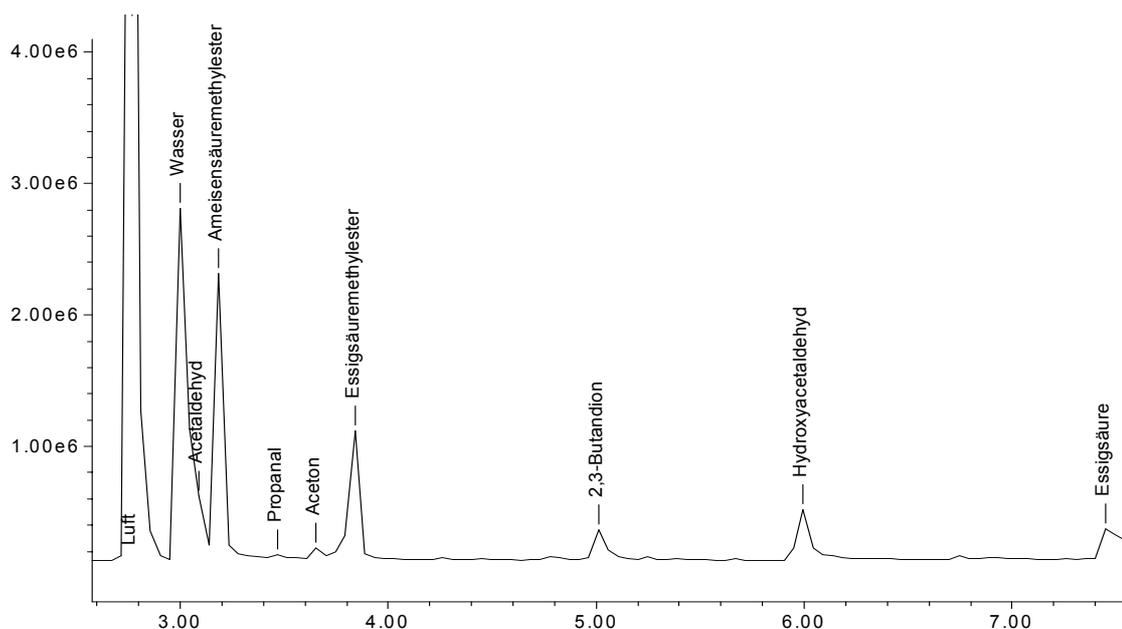


Abbildung 109 Headspace von Pyrolyseöl Buche, 60 °C; Desorptionstemperatur 70 °C; Natriumchloridzugabe, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

Ameisensäuremethylester sowie Essigsäuremethylester werden detektiert. Daraus kann geschlossen werden, dass diese Komponenten in Pyrolyseöl vorhanden sind und nicht erst bei der Anlagerung von Methanol und der entsprechenden Säure auf Aktivkohle als Sekundärreaktion entstehen.

Es sind auch weitere leichtflüchtige Bestandteile (Propanal, 2,3-Butandion, Hydroxyacetaldehyd) detektierbar, allerdings in geringerer Anzahl als bei der Thermoextraktion mit anschließender Thermodesorption.

5.6.3 Pyrolyse-GC/MS von Pyrolyseöl

Im Chromatogramm können zu Beginn viele leichtflüchtige Bestandteile gefunden werden: Formaldehyd, Wasser, Aceton, Propanal-2-on, Crotonaldehyd und 2,3-Butandion (Abbildung 110). Diese Substanzen lassen sich auch mittels Thermoextraktion nachweisen (Kapitel 5.6.1). In Aceton gelöstem Pyrolyseöl werden diese Substanzen vom Aceton überdeckt.

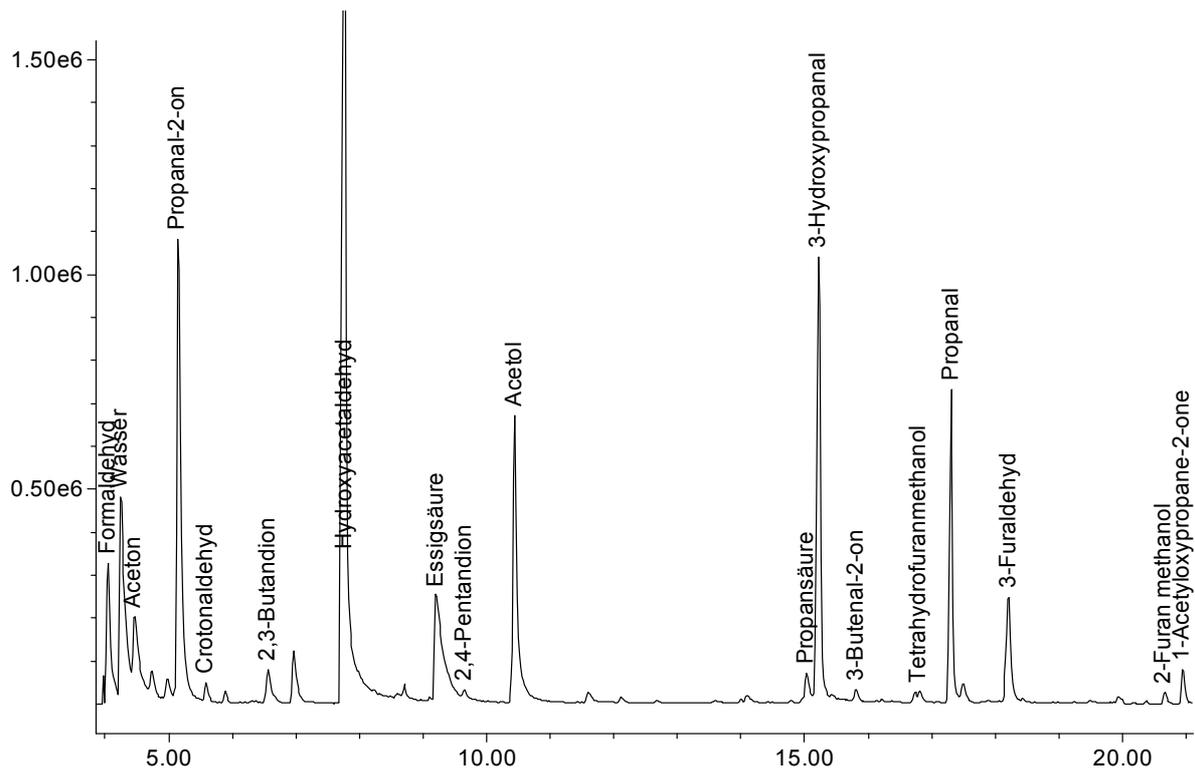


Abbildung 110 Pyrolyseöl Buche, Pyrolyse-GC/MS, Ausschnitt 3-22 min; Ausschnitt GC: HP 6890 mit HP 5973N, ZB1701, Split 1:50; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

Im weiteren Verlauf ähnelt das Chromatogramm sehr stark dem in Aceton gelösten Pyrolyseöl. Eine Quantifizierung wurde nicht durchgeführt.

Der weitere Verlauf des Chromatogramms ist in Abbildung 111 - Abbildung 113 zu sehen, es ähnelt dem unfraktioniert analysiertem Pyrolyseöl sehr stark.

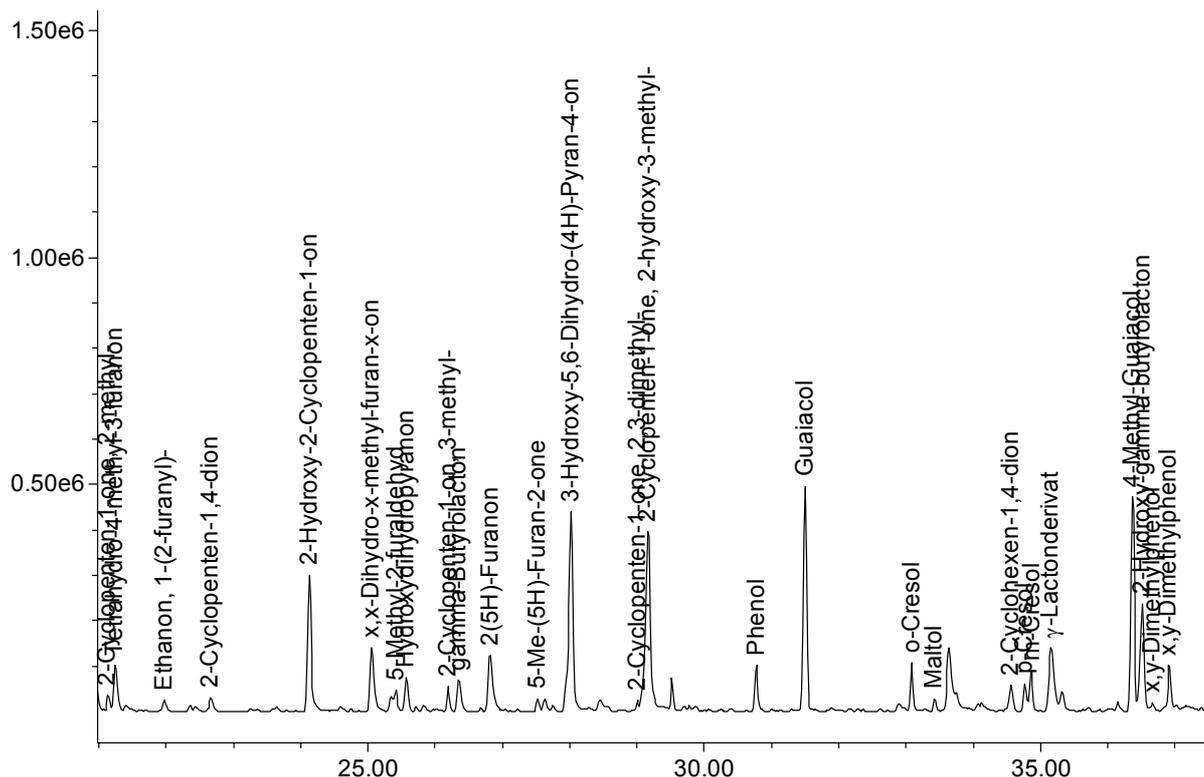


Abbildung 111 Pyrolyseöl Buche, Pyrolyse-GC/MS, Ausschnitt 22-38 min; Ausschnitt GC: HP 6890 mit HP 5973N, ZB1701, Split 1:50; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

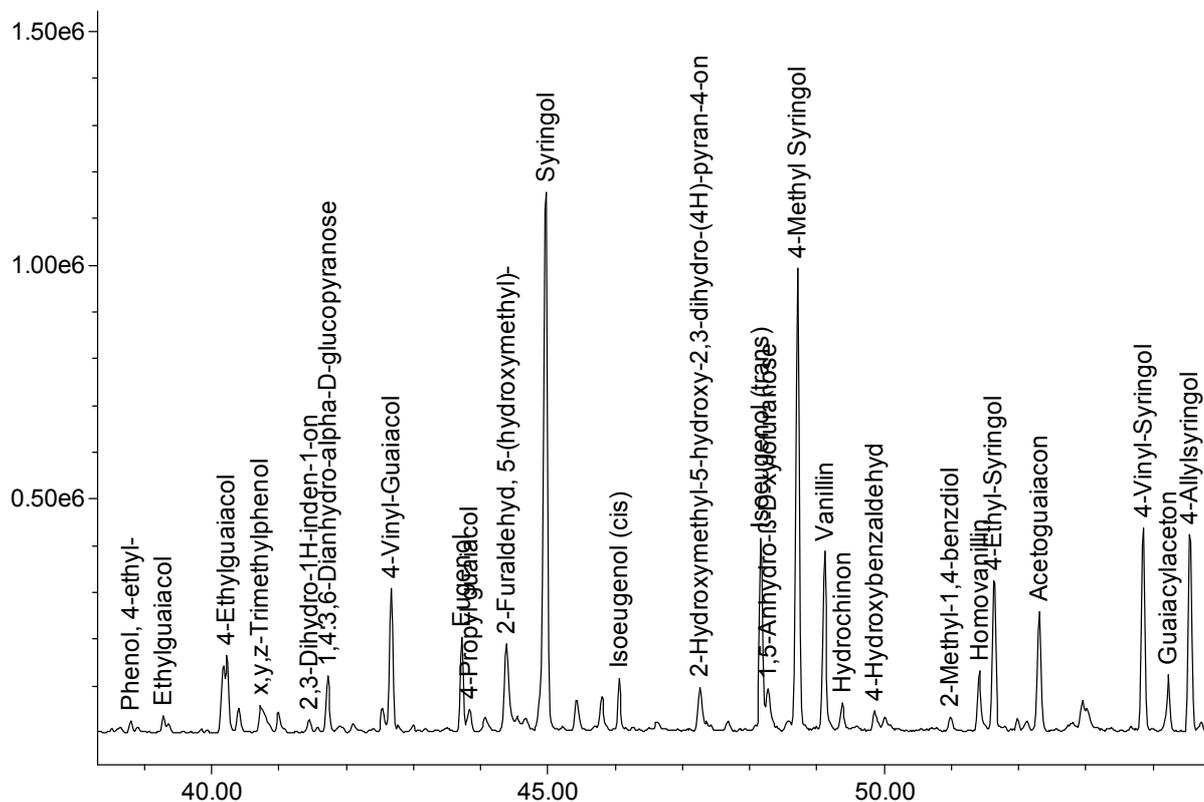


Abbildung 112 Pyrolyseöl Buche, Pyrolyse-GC/MS, Ausschnitt 38-55 min; Ausschnitt HP 6890 mit HP 5973N, ZB1701, Split 1:50; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

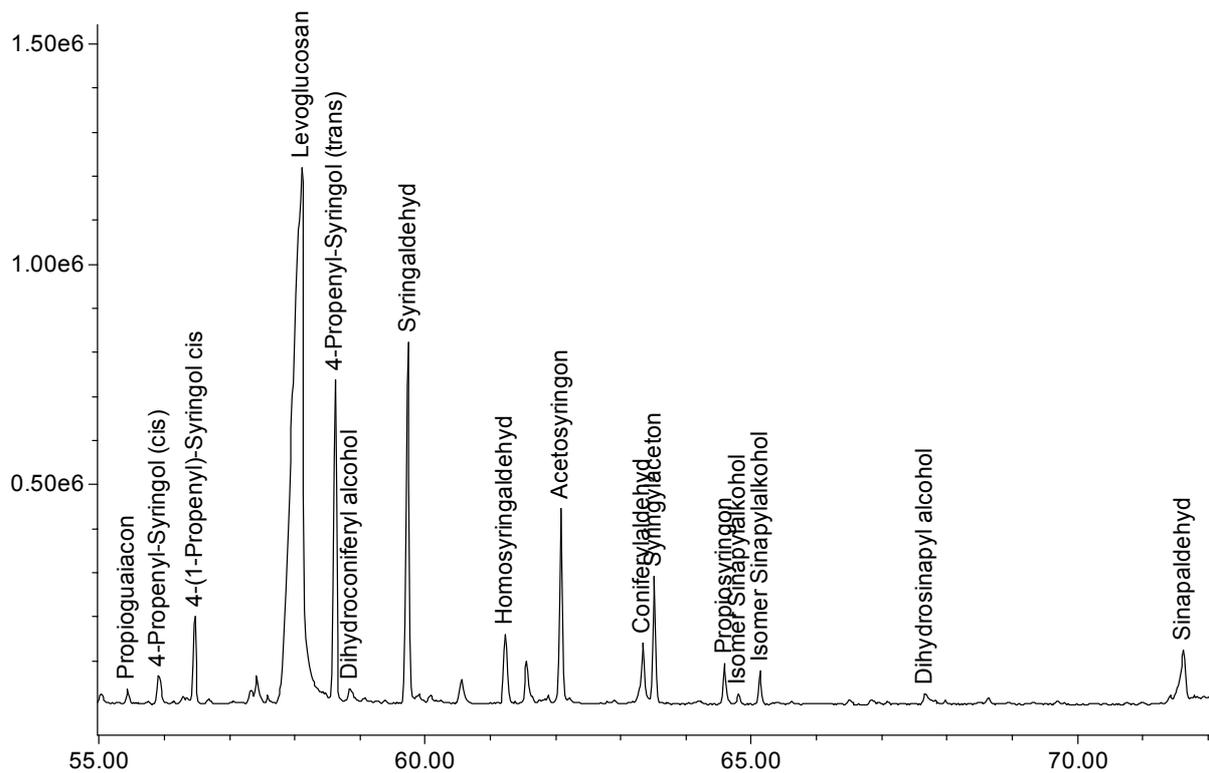


Abbildung 113 Pyrolyseöl Buche, Pyrolyse-GC/MS, Ausschnitt 55-72 min; GC: HP 6890 mit HP 5973N, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

Leichtflüchtige Substanzen wie Aceton oder Propanal-2-on lassen sich nur durch Thermoextraktion, Headspace oder Pyrolyse-GC/MS nachweisen. Durch die Thermoextraktion werden diese leichtflüchtigen Komponenten angereichert. Nur anhand von Thermoextraktion lassen sich Butan- und Butensäure nachweisen. Methylpropionat kann nur anhand der Thermoextraktion von Pyrolyseöl gefunden werden. Die Analyse von gelöstem Pyrolyseöl zeigt nur Methanol und Propansäure, nicht aber Propansäuremethylester. Dieser ist aufgrund seiner guten Flüchtigkeit nur in Headspace-Untersuchungen detektierbar. Benzaldehydderivate lassen sich durch Thermoextraktion oder Pyrolyse GC/MS nachweisen.

5.7 Nachweis von Substanzklassen

5.7.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Das Buchenpyrolyseöl wurde auf PAK untersucht. PAK sind aufgrund ihrer chemischen Struktur fast nicht wasserlöslich und werden deshalb zusammen mit Pyrolyselignin aus Pyrolyseöl ausgefällt.

Gefundene PAK sind nur im ppm Bereich ($\mu\text{g PAK} / \text{g Buchenpyrolyseöl}$) nachweisbar. Folgende Substanzen wurden durch MS-SIM (Single Ion Monitoring) quantifiziert (Tabelle 39):

Tabelle 39 PAK in Pyrolyseöl Buche

Substanz	R. T.	$\mu\text{g PAK} / \text{g Pyrolyseöl}$ (ppm)
1) Naphthalin	6,17	16,65
2) Acenaphthylen	9,46	1,51
3) Acenaphthen	9,65	1,15
4) Fluoren	10,89	5,03
5) Phenantren	13,36	3,89
6) Anthracen	13,47	1,40
7) Fluoranthen	16,41	0,75
8) Pyren	16,95	1,00
9) Benzo[a]anthracen	20,62	0,18
10) Chrysen	20,77	0,14
11) Benzo[b]fluoranthen	26,26	0,03
12) Benzo[k]fluoranthen	26,42	0,05
13) Benzo[a]pyren	28,51	0,08
14) Indeno[1,2,3-c,d]pyren	0	0
15) Dibenzo[a,h]anthracen	0	0
16) Benzo[g,h,i]perylen	0	0

Naphthalin stellt den höchsten Anteil der PAK. Es lassen sich aber auch höhermolekulare PAK bis hin zu 5-Ring-Systemen (Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren) detektieren. Diese Substanzen liegen nur in geringen Mengen im Pyrolyseöl vor, dennoch kann dem Pyrolyseöl ein mutagenes Risiko nicht abgesprochen werden.

5.7.2 Nachweis von Säuren

Aufgrund der in der Literatur beschriebenen Komponenten sollte versucht werden, Säuren (außer den bekannten Säuren Ameisensäure, Essigsäure und Propansäure) nachzuweisen.

- Eine Benzylierung des gesamten Öls mit Benzylbromid brachte aufgrund zahlreicher Nebenprodukte keine neuen Erkenntnisse, zugegebene Oenanthsäure (Heptansäure) als Interner Standard ließ sich in benzylierter Form problemlos wiederfinden und identifizieren.
- Eine Isolierung des n-Hexan löslichen Anteils mit anschließender Silylierung brachte keine neuen Erkenntnisse.
- Ein Pyrolyse-GC/MS mit Derivatisierung (TMAH = Tetramethylammoniumhydroxid) brachte ebenfalls keine neuen Erkenntnisse.
- Mittels Thermoextraktion konnten Butansäure, Crotonsäure (2-Butensäure (cis)) und Isocotonsäure (2-Butensäure (trans)) nachgewiesen werden (Kapitel 5.6).

6 Neue Erkenntnisse zur Zusammensetzung von Pyrolyseöl Buche

Pyrolyseöl enthält eine große Anzahl an unterschiedlichsten Substanzen und Substanzklassen. Die Auftrennung in verschiedene Fraktionen bzw. die Verwendung unterschiedlicher Methoden führt zur Identifizierung einer Vielzahl von Substanzen. Dabei lassen sich nicht immer alle Komponenten identifizieren, sondern nur nach spezifischen Behandlungs- bzw. Nachweismethoden.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse wurde nun eine Quantifizierung des nicht fraktionierten Pyrolyseöls durchgeführt. Es lassen sich 28,9 % des gesamten Pyrolyseöls gaschromatographisch nachweisen. Eine Übersicht ist in Tabelle 40, eine genaue Auflistung gefundener Komponenten in Tabelle 41 gegeben (Abbildung 139 bis Abbildung 145 ab Seite 184). Ohne Fraktionierung lassen sich 89 Substanzen identifizieren, mit Fraktionierung 298 (Tabelle 42), dazu kommen noch kohlenhydratstämmige Substanzen nach Derivatisierung.

Tabelle 40 Quantifizierung von Substanzen in Pyrolyseöl Buche mittels GC/MS, Gewichtsprozent bezogen auf das gesamte Öl; Zusammenfassung

Zusammenfassung	
Substanzgruppe	m.%
Säuren	5,220
Nichtaromatische Alkohole	0,268
Nichtaromatische Aldehyde	9,457
Nichtaromatische Ketone	3,582
Furane	1,574
Pyrane	0,537
Zucker	2,998
Benzole	0,000
Catechole	0,014
Aromatische Aldehyde	0,000
Aromatische Ketone	0,000
Ligninstämmige Phenole	0,164
Guaiacole (Methoxyphenole)	1,087
Syringole (Dimethoxyphenole)	2,646
Verschiedenes	1,398
Total	28,945

Tabelle 41 Quantifizierung von Substanzen in Pyrolyseöl Buche mittels GC/MS, Gewichtsprozent bezogen auf das gesamte Öl; detaillierte Aufstellung

Verbindung	m. %
Säuren	5,220
Essigsäure	5,220
Nichtaromatische Alkohole	0,268
Methanol	0,268
Nichtaromatische Aldehyde	9,457
Formaldehyd	0,015
Hydroxyacetaldehyd	4,729
Propanal, 3-hydroxy-	2,027
Butandial	2,619
Butandialdehyd, 2-hydroxy-	0,069
Nichtaromatische Ketone	3,582
Hydroxypropanon; Acetol	2,276
Butanon-2, 1-hydroxy-	0,188
Cyclopentene-1-on, 2-	0,129
Propan-2-on, 1-acetoxy-	0,026
2-Cyclopenten-1-on, 2-hydroxy-	0,420
2-Cyclopenten-1-on, 3-methyl-	0,096
2-Cyclohexen-1,4-dion	0,034
2-Cyclopenten-1-on, 2-hydroxy-3-methyl-; MCP; Cycloten	0,412
Furane	1,574
Furaldehyd, 2-	0,422
Furan, 2-acetyl-	0,027
(5H)Furan-2-on	0,546
2-Cyclopenten-1-on, 3-methyl- und (3H)-Furan-2-on, dihydro-	0,167
(5H)-Furan-2-on, 5-methyl-	0,061
Derivat von Furanon, methyl-	0,094
Furaldehyd, 2-, 5-(hydroxymethyl)-	0,257
Pyrane	0,537
(4H)-Pyran-4-one, 3-hydroxy-5,6-dihydro-	0,167
Pyran-4-on, 3-hydroxy-2-methyl-; Maltol	0,141
Maltolderivat überlagert mit Kohlenhydratderivat	0,089
Pyranonderivat	0,139
Zucker	2,998
α -D-Glucopyranose, 1,4:3,6-dianhydro-	0,146
Arabinofuranose, 1,5-anhydro-	0,035
Levoglucosan; β -D-Glucopyranose, α -anhydro-	2,305
unbekannter Anhydrozucker	0,361
unbekannter Anhydrozucker	0,077
unbekannter Anhydrozucker	0,074
Catechole	0,014
Hydroquinone; Benzene, 1,4-dihydroxy-	0,014
Ligninstämmige Phenole	0,164
Phenol	0,043
Cresol, o-; Phenol, 2-methyl-	0,025
Phenol, 2-ethyl-	0,004

Phenol, 2,4-dimethyl-	0,021
Phenol, 2,4,6-trimethyl-	0,008
Phenol, 2,3-dimethyl-	0,031
Phenol, 4-ethyl-	0,003
Phenol, C3-	0,016
Phenol, C4-	0,012
Guaiacole / Methoxyphenole	1,087
Guaiacol, Phenol, 2-methoxy-	0,128
Guaiacol, 3-methyl-	0,005
Guaiacol, 4-methyl-	0,117
Guaiacol, 4-ethyl-	0,019
Guaiacol, 4-vinyl-	0,036
Eugenol; Guaiacol, 4-allyl-	0,057
Guaiacol, 4-propyl-	0,020
Isoeugenol (cis); Guaiacol, 4-propenyl-	0,026
Isoeugenol (trans); Guaiacol, 4-propenyl-	0,093
Vanillin	0,172
Homovanillin; Phenylacetaldehyd, 4-hydroxy-3-methoxy-	0,074
Acetoguaiacon; Phenylethanon, 4-hydroxy-3-methoxy-	0,074
Guaiacylacetone	0,026
Propioguaiacon	0,015
Isomer des Coniferylalkohols	0,036
Coniferylaldehyd	0,188
Syringole/Dimethoxyphenole	2,646
Syringol; Phenol, 2,6-dimethoxy-	0,911
Syringol, 4-methyl-	0,199
Syringol, 4-ethyl-	0,048
Syringol, 4-propyl-	0,115
Syringol, 4-allyl-	0,078
Syringol, 4-propenyl- (cis)	0,150
Syringol, 4-propenyl- (trans)	0,150
Syringaldehyd	0,329
Homosyringaldehyd	0,084
Acetosyringon	0,143
Syringylacetone	0,096
Propiosyringon	0,034
Isomer Sinapylalkohol	0,046
Sinapinaldehyd	0,264
Verschiedenes	1,398
Ameisensäuremethylester	0,084
Kohlenhydratderivat und 2-Cyclopenten-1-on, 2-methyl-	0,279
Kohlenhydratderivat	0,333
Dioxolan-Derivat	0,013
Lactonderivat	0,040
Kohlenhydratderivat und Benzolderivat	0,065
Kohlenhydratderivat	0,086
Kohlenhydratderivat überlagert mit Benzolderivat	0,032
Dihydroindenonderivat überlagert mit Kohlenhydratderivat	0,006
Kohlenhydratderivat überlagert mit Benzolderivat	0,017
Lactonderivat	0,100
Kohlenhydratderivat	0,062
Kohlenhydratderivat überlagert	0,114
Kohlenhydratderivat	0,044
Benzaldehydderivat	0,022
Kohlenhydratderivat	0,071
Kohlenhydratderivat	0,030

Es kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nun folgende Zusammensetzung für Buchenpyrolyseöl angegeben werden (Abbildung 114).

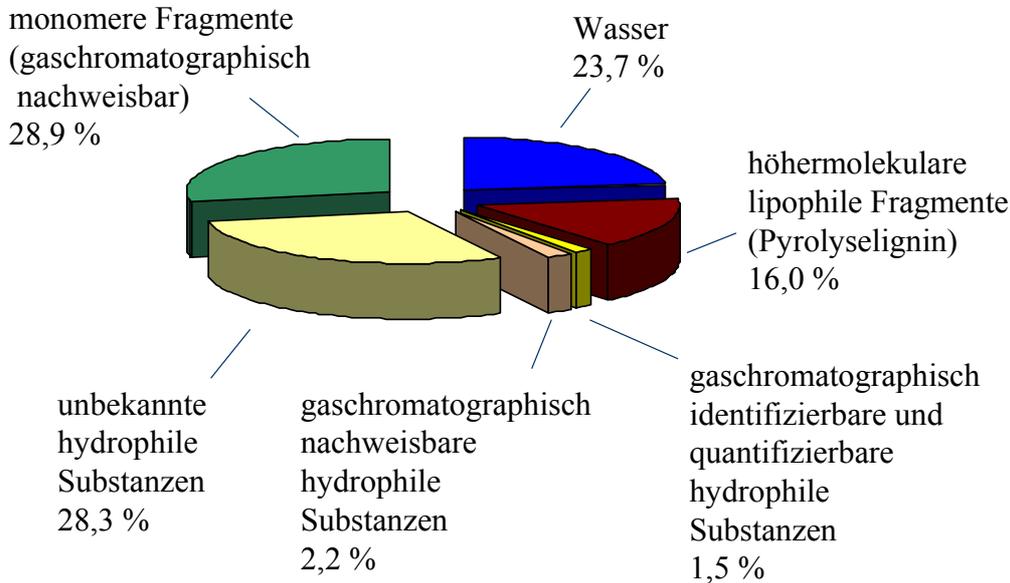


Abbildung 114 Zusammensetzung von Buchenpyrolyseöl, erstellt aus den vorliegenden Ergebnissen

Zu den einzelnen Punkten muss folgende Betrachtung mit einbezogen werden:

- Wassergehalt: Der Wassergehalt im Öl beträgt 23,7 % und wurde mittels Karl-Fischer-Titration ermittelt.
- höhermolekulare lipophile Fragmente (Pyrolyselignin): Neben höhermolekularen ligninstämmigen Abbauprodukten werden auch in geringen Mengen monomere aromatische Komponenten sowie kohlenhydratstämmige Abbauprodukte mit ausgefällt. Der Wert von 16,0 % ist die maximal ausfällbare Menge [BAYERBACH, 2006], die in Pyrolyseöl enthaltene Menge an Pyrolyselignin ist geringer. PAK, die nur in ganz geringen Mengen in Pyrolyseöl vorkommen, werden hiermit ebenfalls erfasst.
- hydrophile Substanzen: Durch Gefriertrocknung der mittels SPE-C18 erhaltenen wässrigen Fraktion und anschließendem Auswiegen ließen sich die hydrophilen Bestandteile bestimmen. Mittels Acetylierung konnte ein Teil der gefundenen Bestandteile gaschromatographisch identifiziert werden. Eine Quantifizierung

war aufgrund von wenigen Referenzsubstanzen nur in geringem Maße möglich. Als neue hydrophile Substanzen konnten 1,5 % des Buchenpyrolyseöls identifiziert und quantifiziert werden. Unbekannte kohlenhydratstämmige Substanzen wurden anhand von geschätzten Faktoren quantifiziert und betragen 2,2 % vom gesamten Öl. Durch HPLC-Untersuchungen können oligomere Bestandteile nachgewiesen, jedoch nicht analysiert werden. Unbekannt bleiben 28,3 % (ermittelt durch gravimetrische Analyse) der wässrigen Fraktion des Buchenpyrolyseöls. Der hohe Anteil hydrophiler Substanzen kann das im Pyrolyseöl vorhandene Wasser binden und sorgt somit für eine homogene Flüssigkeit. Die Übersicht über die gefundenen kohlenhydratstämmigen Substanzen nach Derivatisierung ist in Tabelle 34 (Seite 110) gegeben.

- GC/MS: Die per GC/MS quantifizierten Komponenten können auch noch im Pyrolyselignin nachgewiesen werden [BAYERBACH, 2006], di- und trimere aromatische Verbindungen können nicht durch vorhandene Techniken gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Tabelle 42 Nachgewiesene Substanzen aus Pyrolyseöl Fichte und Pyrolyseöl Buche mit ihren Elutionsparametern von verschiedenen SPE-Säulen sowie durch Thermoextraktion und PY-GC/MS gefundene Substanzen in Pyrolyseöl Buche

Legende:

Gefunden von...

D= Diebold 2002
I = Intern bekannt
V = veröffentlicht

Verbindungen wurden nur gefunden in...

B = Buche
F = flüchtige Verbindungen
N = Normalphase
R = Umkehrphase (Reversed Phase)

√ = vorhanden

Nr.	R.T.	Substanz	Pyrolyseöl Fichte										Pyrolyseöl Buche							
			SUPELCO	SI selbstgip.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß	SI	C18	Thermo- extraktion	PY- GC/MS	Head- space				
1	1.52	Formaldehyd	D,I	F														√	√	√
2		Ameisensäuremethylester	D															√		√
3		Wasser	D,I	F														√	√	√
4	1.70	Aceton	D,I	F														√	√	√
5	1.96	Propanal-2-on (Methylglyoxal)	D,I	F														√	√	
6	2.42	2,3-Butandion	D,I	F														√	√	√
7	2.50	Methylpropionat		F														√		
8	2.65	Butansäure, 2-oxo-		F														√		
9	3.29	2-Butenal	D,I	N				MTBE:Me OH 9:1							MTBE:MeOH 9:1(B)	15 % MeOH		√		
10		Crotonaldehyd	D,I	F															√	
11	5.01	3-Butenal-2-on	I															√	√	
12		Methanol	D,I	G														√	√	
13	5.07	Butansäure, 3-methyl-		F														√		
14	5.19	3-Penten-2-on		F														√		
15	5.31	2-Butanon, 3-hydroxy-	I																	
16	5.72	2-Oxopropansäure																√		
17	8.48	1-Propanol														15 % MeOH				
18	8.79	Ameisensäure	D,I			MeOH pur b	PE:EE 4:1			Aufgabe		H2O pur			15 %		√		√	

Pyrolyseöl Fichte/Tanne													
Nr.	RT	Substanz			SUPELCO	SI selbstgep.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß
19	9.40	2-Propanone, 1-methoxy-					PE:EE 4:1						
20	9.70	2-Pentanol,2-methyl-		N	PE:MTBE 1:1		PE:EE 9:1	PE:MTBE 3:1					
21	9.7	Essigsäuremethylester			PE:MTBE 3:1								
22	10.13	Hydroxyacetaldehyd	D,I				PE:EE 2:1	MTBE:MeO H 9:1	MTBE:Me OH 9:1	H2O pur	Aufgabe	15% MeOH	35 % MeOH
23	10.56	Isocrotonsäure		F									
24		Butansäure											
25	10.64	2-Pentanon	D,I										
26	10.66	Furan, 2-ethyl-	I	F									
27	11.12	2-Propensäuremethylester					MTBE pur						
28	11.23	Essigsäure	D,I		MeOH (A)		PE:EE 4:1	PE:MTBE 6:1	PE:MTBE 6:1	H2O pur	Aufgabe	H2O pur	H2O pur
29	11.3	Hydroxy-oxo-butanal	I		MeOH (A)								
30	11.49	Essigsäure, Hydroxy-, methyl ester		B									
31	12.24	1-Hydroxy-2-Propanon (Acetol)	D,I		MTBE:MeOH 3:1	PE:EE 2:1 b	PE:EE 2:1	PE:MTBE 1:1	PE:MTBE 1:1	H2O pur	Aufgabe	H2O pur	H2O pur
32	12.49	Propanal, 2,3-dihydroxy-		R									H2O pur
33		Propansäuremethylester											
34	12.75	Furan, 2-methoxy-	I	F									
35	12.9	1-Butanol, 4-methoxy-			MeOH (A)								
36	12.90	Propansäure	D,I	N		PE:EE 2:1 a	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1					
37	12.95	Ethanon, 1-(2-furanyl)-	I	F									
38	13.07	2,4-Hexadien, 2,5-dimethyl-		F									
39	13.45	1-Hydroxy-2-butanon	D,I		PE:MTBE 1:1		PE:EE 4:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 6:1				
40	13.53	2-Propensäure	I	N	Rückspülen	PE:EE 2:1 a							
41	13.55	1,2-Ethandiol	I		MeOH (C)		MTBE pur	MTBE:MeO H 9:1	MTBE:Me OH 4:1		Aufgabe	15% MeOH	15 % MeOH
42	14.00	2-Cyclohexen-1-on	I	F									

Pyrolyseöl Buche				
SI	C18	Thermo- extraktion	PY- GC/MS	Head- space
	MeOH			
	15 % MeOH			
		√		√
MTBE:MeOH 9:1(A)	15 % MeOH	√	√	
		√		
		√		
MTBE:MeOH 9:1(B)				
		√		
PE:MTBE 3:1		√		
PE:MTBE 6:1	H2O pur	√	√	√
MTBE:MeOH 9:1(A)	15 % MeOH	√		
PE:MTBE 3:1	H2O pur	√	√	
	H2O pur			
				√
		√		
		√		
PE:MTBE 6:1			√	
		√		
		√		
PE:MTBE 1:1	H2O pur			
PE:MTBE 1:1		√		
MTBE:MeOH 9:1(C)	H2O pur	√		
		√		

Pyrolyseöl Fichte													
Nr.	RT	Substanz			SUPELCO	SI selbstgep.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß
43	14.01	3-Hydroxypropanal	I			MTBE:PE 1:1	PE:MTBE 1:1					10%MeOH	
44	14.19	Furan-(3H)-2-on	D,I	N			PE:EE 2:1		PE:MTBE 1:1				
45	15.15	Furaldehyd-(3),Furfural-3	D,I			PE:EE 4:1 b		PE:MTBE 6:1					35 % MeOH
46	15.24	2,5-Dimethoxy-Tetrahydrofuran (trans)	I						MTBE:Me OH 9:1				
47	15.72	2-Furansäuremethylester		F									
48	15.86	Butandial			Rückspülen	MTBE:PE 1:1	PE:EE 2:1	PE:MTBE 1:1	PE:MTBE 3:1				
49	16.06	2-Furancarboxaldehyd, 5-methyl-	D	F									
50	16.15	2-Hydroxy-3-oxobutanal	I	N		PE:EE 4:1 b	PE:EE 4:1						
51	16.34	Propanal		B									
52	16.57	(2H)-Furan-3-on	I	B									
53	16.59	Furaldehyd-(2),Furfural-2	D		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 a	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1			C185	H2O pur	H2O pur
54	16.70	2-Butanon, 1-(Acetyloxy)-		F									
55	16.87	Butansäure, 4-hydroxy-		F									
56	16.99	2-Cyclopenten-1-on	D,I	N,F	MTBE:MeOH 9:1 (B)	PE:EE 2:1 a	PE:EE 4:1						
57	17.27	1,2-Ethandiol, monoformate		B									
58	17.30	2,5-Dimethoxy-tetrahydrofuran (cis)	I	B									
59	17.32	Furfural	D,I	B									
60	18.19	2(5H)-Furanon, 5,5-dimethyl-	I	F									
61	18.39	3-Butensäure		N,F	PE:MTBE 3:1	PE:EE 2:1 a	PE:EE 4:1						
62	18.48	2(3H)-Furanon, Dihydro-5-methyl-	I	F									
63	18.5	2-Pentanon, 4-hydroxy-		N	MTBE:MeOH 9:1 (B)								
64	18.59	Benzaldehyd, 4-hydroxy-	I	F									
65	19.00	2,3-Dihydro-5-methyl-furan-2-on (alpha-Angelicalacton)	D,I			PE:EE 4:1 a			PE:MTBE 3:1				
66	19.19	2-Furfurylalkohol	I	N	MeOH (C)	PE:EE 4:1 b	PE:EE 4:1	MTBE:MeO	MTBE:Me				

Pyrolyseöl Buche				
SI	C18	Thermo- extraktion	PY- GC/MS	Head- space
PE:MTBE 3:1			√	
PE:MTBE 1:1		√		
PE:MTBE 6:1		√	√	
PE:MTBE 6:1	H2O pur			
		√		
PE:MTBE 1:1	100 % MeOH			
		√		
PE:MTBE 6:1				
	50 % MeOH	√		
MTBE:MeOH 9:1(B)				
PE:MTBE 6:1		√		
		√		
		√		
		√		
PE:MTBE 1:1				
	H2O pur			
	100 % MeOH			
		√		
PE:MTBE 6:1		√		
		√		
		√		
		√		
PE:MTBE 3:1			√	

Pyrolyseöl Fichte/Tanne													
Nr.	RT	Substanz			SUPELCO	SI selbstgep.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß
								H 4:1	OH 9:1				
67	19.25	2-Cyclopenten-1-on, 2,3-dimethyl-	I	F									
68	19.38	Cyclopentanon, 3-methyl-	I	F									
69	19.72	1-Acetyloxypropan-2-on	D	N		PE:EE 2:1 a	PE:EE 4:1						
70	19.75	Tetrahydro-4-methyl-3-furanon bzw. 2-Ethyl-butanal		N		MTBE:PE 1:1	PE:EE 4:1						
71	19.81	2-Methyl-Cyclopenten-1-one	I	N,F	PE:MTBE 1:1	PE:EE 4:1 a	PE:EE 9:1						
72	20.04	2-Furanon, 2,5-Dihydro-3,5-dimethyl	I	F									
73	20.19	Crotonsäure			PE:MTBE 3:1								
74	20.45	2-Cyclohexen-1,4-dion	I	F									
75	20.60	2-Acetylfuran	I	N		PE:EE 4:1 a	PE:EE 9:1						
76	20.67	2-Butanon	D,I	B									
77	20.82	1,2-Ethandiol, monoacetate											
78	21.22	4-Cyclopenten-1,3-dion	I		MTBE:MeOH 9:1 (B)	PE:EE 4:1 b	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1				15 % MeOH	
79	21.79	2-Hydroxy-butandialderivat	I		MeOH (C)	MTBE:PE 1:1	PE:EE 2:1	PE:MTBE 1:1					
80	21.83	2-Butensäuremethylester, (E)-		R,F									
81	21.99	2H-Pyran-2-on, 5,6-Dihydro-	I	B									
82	22.72	Benzaldehyd	I	N,F	PE:MTBE 3:1	PE:EE 9:1 b	PE:EE 9:1	PE	PE				
83	22.77	2-Hydroxy-2-Cyclopenten-1-on	I				PE:EE 4:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 6:1	H2O pur	Aufgabe	H2O pur	H2O pur
84	23.25	2,5-Dihydro-Furanderivat	I	N	PE:MTBE 3:1				MTBE:MeOH 4:1				
85	23.5	2(3H)-Furanon, Dihydro-4-hydroxy-			MTBE:MeOH 9:1 (B)								
86	23.63	1-Methoxy-3-methyl-benzol (Methyl anisol)	I	N		PE:EE 9:1 b		PE	PE				
87	23.70	Dihydro-methyl-furanon	I		PE:MTBE 1:1		MTBE pur	MTBE:MeOH 9:1			Aufgabe	H2O pur	
88	23.71	5-Methyl-2-furaldehyde	D,I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 b	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1	PE:MTBE 6:1		10%MeOH		35 % MeOH
89	23.95	4-Methyl-5H-furan-2-on	D										

Pyrolyseöl Buche				
SI	C18	Thermo-extraktion	PY-GC/MS	Head-space
		√		
		√		
PE:MTBE 6:1			√	
PE:MTBE 6:1				
PE:MTBE 6:1		√		
		√		
	15 % MeOH	√		
		√		
PE:MTBE 6:1				
PE:MTBE 3:1	35 % MeOH			
PE:MTBE 1:1				
PE:MTBE 6:1	15 % MeOH		√	
PE:MTBE 1:1	H2O pur			
PE:MTBE 3:1				
MTBE:MeOH 9:1(B)	15 % MeOH			
		√		
PE:MTBE 6:1	H2O pur	√	√	
PE:MTBE 1:1	H2O pur	√	√	
PE:MTBE 6:1		√	√	
MTBE:MeOH				

Pyrolyseöl Fichte													
Nr.	RT	Substanz			SUPELCO	SI selbstgep.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß
90	24.0	2-Cyclopenten-1-on, 2-Hydroxy-	I		MTBE:MeOH 3:1								
91	24.09	2,5-Hexandion	I	B									
92	24.12	3-Hydroxy-5,6-dihydro-(4H)-pyran-4- onderivat	I		MTBE:MeOH 9:1 (B)	PE:EE 2:1 b	MTBE pur					15 % MeOH	
93	24.14	2-Butensäure, 2-Methyl-, (E)-			PE:MTBE 3:1							35 % MeOH	
94	24.38	2H-Pyran, 3,4-Dihydro-	I							H2O pur			
95	24.40	3-Methyl-2-cyclopenten-1-on	I	N,F	PE:MTBE 1:1	PE:EE 2:1 b	PE:EE 4:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 6:1				
96	24.71	Inden	I	N				PE	PE				
97	24.80	Dihydro-2(3H)-furanone (gamma- Butyrolacton)	I		MTBE:MeOH 9:1 (A)	MTBE:PE 1:1	PE:EE 2:1	PE:MTBE 1:1	PE:MTBE 3:1	H2O pur	Aufgabe	H2O pur	H2O pur
98	24.82	2-Pentensäure											
99	25.02	3-Pentanon, 2-methyl-											
100	25.0	1-Methoxy-4-methyl-benzol			PE:MTBE 3:1								
101	25.20	(5H)-Furan-2-on	D,I			MTBE:PE 1:1	PE:EE 2:1	PE:MTBE 1:1	PE:MTBE 3:1	H2O pur	Aufgabe	H2O pur	H2O pur
102	25.4	Cyclopentanon	I		MTBE:MeOH 3:1								
103	25.60	Methyl-(5H)-furan-2-on	I			PE:EE 2:1 b	PE:EE 4:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 3:1	H2O pur	10%MeOH	H2O pur	35 % MeOH
104	25.7	2,5-Furandion, Dihydro-3-methylene-			MeOH (B)							63 % MeOH	
105	26.18	Pyran-4-on, 3-Hydroxy-5,6-dihydro-(4H)-I				PE:EE 2:1 a	PE:EE 4:1	MTBE:MeO H 9:1	PE:MTBE 3:1	35% MeOH	Aufgabe	15% MeOH	
106	26.57	2H-Pyran-2-on	I		PE:MTBE 1:1				PE:MTBE 1:1		10%MeOH	H2O pur	15 % MeOH
107	26.58	5-Hydroxymethyldihydrofuran-2-on	I										
108	26.94	Methyl-(5H)-furan-2-on	I										H2O pur
109	27.44	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (MCP)	I		PE:MTBE 1:1	PE:EE 2:1 a	PE:EE 4:1	PE:MTBE 6:1	PE:MTBE 6:1	35% MeOH			15 % MeOH
110	27.64	2(5H)-Furanon, 3-methyl-	I			PE:EE 2:1 b	PE:EE 4:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 6:1				
111	27.72	2,5-Dimethylanisole/ 2,6-Dimethylanisole	I	N		PE:EE 9:1 b		PE					

Pyrolyseöl Buche				
SI	C18	Thermo- extraktion	PY- GC/MS	Head- space
9:1(B)				
			√	
PE:MTBE 3:1				
PE:MTBE 3:1	15 % MeOH		√	
		√	√	
PE:MTBE 3:1	H2O pur	√	√	
	15 % MeOH			
PE:MTBE 6:1				
PE:MTBE 1:1		√	√	
		√		
	H2O pur	√	√	
PE:MTBE 3:1	H2O pur		√	
	H2O pur	√		
PE:MTBE 3:1				
PE:MTBE 3:1	15 % MeOH	√	√	
PE:MTBE 3:1	H2O pur			

Pyrolyseöl Fichte													Pyrolyseöl Buche					
Nr.	RT	Substanz			SUPELCO	SI selbstgep.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß	SI	C18	Thermo- extraktion	PY- GC/MS	Head- space
135	32.17	2,5-Furandicarboxaldehyd	I		MTBE:MeOH 9:1 (B)			PE:MTBE 1:1	PE:MTBE 1:1					MTBE:MeOH 9:1(C)	15 % MeOH			
136	32.48	4-Hydroxy-2-methylbenzaldehyd	I			PE:EE 9:1 b		PE:MTBE 6:1	PE					PE:MTBE 6:1	35 % MeOH			
137	32.51	2-Cyclopenten-1-on, 3-ethyl-2-hydroxy-	I												15 % MeOH			
138	32.51	2-Hydroxy-gamma-butyrolacton													H2O pur			
139	32.57	3-Methyl-(5H)-furan-2-on	I		MTBE:MeOH 9:1 (A)	MTBE:PE 1:1	PE:EE 2:1	PE:MTBE 1:1	PE:MTBE 3:1	H2O pur	10%MeOH	H2O pur	H2O pur	PE:MTBE 3:1	H2O pur			
140	32.96	2,5-Furandion, Dihydro-3-methyl-	I										35 % MeOH					
141	33.09	p-Cresol	D,I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 a	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1			50%MeOH		35 % MeOH	PE:MTBE 6:1			√	
142	33.18	m-Cresol	D,I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 a	PE:EE 4:1	PE:MTBE 6:1			50%MeOH		35 % MeOH	PE:MTBE 6:1			√	
143	33.42	2-Ethylphenol	I				PE:EE 9:1											
144	33.53	3-Methyl guaiacol	I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 9:1 b	PE:EE 9:1											
145	33.63	3,5-Dihydroxy-2-methyl-(4H)-pyran-4-on					PE:EE 2:1											
146	33.64	gamma-Lactonderivat	I		Rückspülen	MTBE b pur	MTBE pur				Aufgabe			PE:MTBE 1:1	H2O pur			
147	33.93	4-Methyl-5H-furan-2-on	I											MeOH				
148	34.0	3-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd			PE:MTBE 3:1									PE:MTBE 6:1				
149	34.04	Levocloosenon	I			MTBE:MeO H 3:1 b		MTBE:Me OH 4:1		H2O pur	Aufgabe	H2O pur	15 % MeOH	MTBE:MeOH 9:1(A)				
150	34.06	2(3H)-Furanon, Dihydro-4-hydroxy-											63 % MeOH	PE:MTBE 3:1				
151	34.3	2-Butanon, 4-hydroxy-3-methyl-			MeOH (C)													
152	34.68	3-Hexen-2-on, 3-Methyl-													15 % MeOH			
153	34.70	4-Methylguaiacol	D,I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 9:1 b	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1	PE	35% MeOH	50%MeOH	15% MeOH	50 % MeOH	PE:MTBE 6:1			√	
154	34.86	2,3-Dihydroxybenzaldehyd				PE:EE 2:1 a					50%MeOH							
155	35.11	2,3-Dimethyl-4-hydroxy-2-butenlactone				PE:EE 2:1 b					30%MeOH			PE:MTBE 3:1				
156	35.31	2,4-Dimethylphenol	D,I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 9:1 b	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1	PE:MTBE 6:1								√	
157	35.33	2,5-Dimethylphenol	D,I				PE:EE 9:1										√	
158	35.53	4H-Pyran-4-on, 3,5-Dihydroxy-2-methyl-				MTBE:PE 1:1				H2O pur			15 % MeOH	PE:MTBE 3:1	15 % MeOH			

Pyrolyseöl Fichte/Tanne													Pyrolyseöl Buche					
Nr.	RT	Substanz			SUPELCO	SI selbstgép.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß	SI	C18	Thermo- extraktion	PY- GC/MS	Head- space
159	35.73	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone												PE:MTBE 1:1				
160	36.18	2,4,6-Trimethylphenol	D,I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 9:1 b	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1	PE					PE:MTBE 6:1				
161	36.94	3,4-Dimethoxytoluol	I		PE:MTBE 3:1									PE:MTBE 6:1				
162	36.95	2,3-Dimethylphenol	D			PE:EE 4:1 a			PE:MTBE 6:1		70%MeOH		50 % MeOH	PE:MTBE 6:1				
163	37.07	3,4-Dihydroxy-5-methyl-dihydrofuran-2-on												PE:MTBE 1:1				
164	37.08	Benzoessäure, 4-formyl-												PE:MTBE 6:1				
165	37.14	4-Ethylphenol	I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 b	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1	PE:MTBE 6:1		70%MeOH		50 % MeOH	PE:MTBE 6:1			√	
166	37.22	3-Ethylphenol	I			PE:EE 9:1 b		PE:MTBE 6:1			70%MeOH			PE:MTBE 6:1				
167	37.5	2,3-Diformylphenol			PE:MTBE 3:1													
168	37.46	2(3H)-Furanon, 5-acetyldihydro-				MTBE a pur		MTBE:MeOH 9:1		H2O pur		H2O pur		MTBE:MeOH 9:1(A)	35 % MeOH			
169	37.48	Phenol, 4-Ethyl-3-methyl-	I				PE:EE 9:1							PE:MTBE 3:1				
170	37.70	3-Ethylguaiaicol	I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 9:1 b	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1	PE					PE:MTBE 6:1				
171	38.19	2-Methyl-5-hydroxybenzofuran							PE									
172	38.26	3,4-Dimethylphenol	I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 a	PE:EE 9:1		PE:MTBE 6:1		70%MeOH			PE:MTBE 6:1				
173	38.4	ortho-Methoxyacetophenon			PE:MTBE 3:1													
174	38.53	4-Ethylguaiaicol	D,I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 9:1 b	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1	PE		60%MeOH		50 % MeOH	PE:MTBE 6:1			√	
175	38.5	2,4-Dimethylphenol	I		PE:MTBE 3:1													
176	38.79	gamma-Lacton Derivat	I											PE:MTBE 1:1				
177	39.0	Benzofuran, 5-methoxy-	I	N	PE:MTBE 3:1									MTBE:MeOH 9:1(B)				
178	39.09	Phenol, x-ethyl-y-methyl	I			PE:EE 9:1 b		PE:MTBE 6:1	PE:MTBE 6:1				63 % MeOH					
179	39.35	1,4-Benzoldicarboxaldehyd, 2-Methyl-												PE:MTBE 6:1				
180	39.35	Phenol, 2-(1-methylethyl)-	I			PE:EE 4:1 a				63% MeOH				MTBE:MeOH 9:1(A)				
181	39.35	Benzol,1-Ethyl-4-methoxy-				PE:EE 9:1 b					80%MeOH							
182	39.51	2,3-Anhydro-d-mannosan	I			MTBE b pur		MTBE:MeOH	MTBE:MeOH					MTBE:MeOH	H2O pur		√	

Pyrolyseöl Fichte													
Nr.	RT	Substanz			SUPELCO	SI selbstgep.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß
								H 9:1	OH 9:1				
183	39.74	1H-Inden-1-on,2,3-dihydro-	I	N	PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 a	PE:EE 9:1		PE:MTBE 6:1				
184	39.88	Phenol, 2-Ethyl-5-methyl-	I										
185	40.09	1,4:3,6-Dihydro-alpha-D-glucopyranose			MTBE:MeOH 9:1 (B)	MTBE b pur	PE:MTBE 1:1		PE:MTBE 1:1		Aufgabe		15 % MeOH
186	40.24	4-Vinylphenol	I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 a			PE:MTBE 6:1	15% MeOH		15% MeOH	50 % MeOH
187	40.27	Phenol, 3,4,5-trimethyl-	I	N	PE:MTBE 3:1								
188	40.91	4-Propenylphenol	I		PE:MTBE 3:1		PE:EE 9:1						50 % MeOH
189	40.97	2-Cyclopenten-1-on, 2,3,4,5-Tetramethyl-	I										
190	41.04	3-Methoxycatechol	I								40%MeOH		
191	41.06	4-Vinylguaiaicol	I		MTBE:MeOH 9:1 (A)		PE:MTBE 1:1	MTBE:MeO H 9:1					35 % MeOH
192	41.75	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dion, 3-Hydroxy-5-methyl-2-(1-methylethyl)-											35 % MeOH
193	41.9	1,5-Anhydro-beta-D-xylofuranose	I		MeOH (C)								
194	42.02	5-Acetoxymethyl-2-furaldehyd	I							H2O pur	50%MeOH	15% MeOH	35 % MeOH
195	42.06	5,6-Dihydro-4-methoxy-2H-pyran		B									
196	42.23	4-Propylguaiaicol	D,I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 a		PE:MTBE 6:1	PE:MTBE 6:1	63% MeOH	60%MeOH		63 % MeOH
197	42.36	Eugenol	D,I			PE:EE 9:1 b		PE:MTBE 6:1	PE 6:1	63% MeOH	70%MeOH		50 % MeOH
198	42.52	2-Isopropoxyphenol		B									
199	42.53	5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd	I		MTBE:MeOH 9:1 (A)/4		PE:EE 2:1	PE:MTBE 1:1	PE:MTBE 1:1			15% MeOH	H2O pur
200	42.6	2-Methoxy-4-vinylphenol	I		MTBE:MeOH 9:1 (B)								
201	42.67	2-Allyl-4-methylphenol	I										63 % MeOH
202	43.02	1,2-Benzenediol (Catechol)	D,I		PE:MTBE 1:1	PE:EE 2:1 a	PE:EE 4:1	PE:MTBE	PE:MTBE	H2O pur	30%MeOH	H2O pur	H2O pur

Pyrolyseöl Buche				
SI	C18	Thermoextraktion	PY-GC/MS	Head-space
9:1(B)				
PE:MTBE 6:1			√	
	100 % MeOH			
PE:MTBE 1:1	H2O pur		√	
PE:MTBE 6:1				
PE:MTBE 6:1			√	
	35 % MeOH			
PE:MTBE 3:1				
MTBE:MeOH 9:1(B)	100 % MeOH		√	
MTBE:MeOH 9:1(C)				
	35 % MeOH			
PE:MTBE 3:1	MeOH			
PE:MTBE 1:1				
	100 % MeOH		√	
PE:MTBE 6:1	MeOH		√	
	35 % MeOH			
PE:MTBE 1:1	15 % MeOH		√	
	100 % MeOH			
PE:MTBE 3:1				

Pyrolyseöl Fichte/Tanne													
Nr.	RT	Substanz			SUPELCO	SI selbstgep.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß
								3:1	6:1				
203	43.04	1H-Inden-5-ol, 2,3-dihydro-					PE:EE 9:1						50 % MeOH
204	43.41	gamma-Lactonderivat	I		MTBE:MeOH 9:1 (C)	MTBE:MeO H 3:1 b	MTBE pur	MTBE:MeO H 9:1			Aufgabe		
205	43.5	2,5-Diethylphenol	I		PE:MTBE 3:1								
206	43.98	2,3-Anhydro-d-galactosan	I										
207	44.18	2-Hydroxybutandial	I			MTBE:MeO H 3:1 a		MTBE:MeO H 9:1	MTBE:Me OH 9:1	H2O pur			
208	44.44	Isoeugenol (cis) (2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol)	D,I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 b	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1	PE		80%MeOH		63 % MeOH
209	44.59	Syringol	D,I	B									
210	44.80	4-Methylcatechol	I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 b	PE:EE 4:1				50%MeOH		
211	45.35	Anisol, p-(1-ethylvinyl)-											
212	45.52	2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-on	I			MTBE b pur	MTBE pur	MTBE:MeO H 4:1	MTBE:Me OH 9:1		Aufgabe		
213	45.70	4-Propenylphenol (trans)	I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 a	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1	63% MeOH				50 % MeOH
214	45.79	1H-Indenol	I										50 % MeOH
215	46.10	Phenol, 3,4-dimethoxy-	I										
216	46.21	4-Methylcatechol	I		PE:MTBE 1:1	PE:EE 2:1 a	PE:EE 4:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 6:1		50%MeOH		15 % MeOH
217	46.54	Isoeugenol (trans) (2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol)	D,I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 a	PE:EE 9:1	PE:MTBE 6:1	PE	15% MeOH	40%MeOH	15% MeOH	63 % MeOH
218	46.55	1H-Inden-5-ol, 2,3-dihydro-											
219	46.68	1(3H)-Isobenzofuranon											
220	46.68	1,5-Anhydro-beta-D-xylofuranose	I			MTBE:MeO H 3:1 a					Aufgabe		
221	47.02	3,7-Benzofurandiol, 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-											
222	47.1	Benzofuran, 3-methyl-	I		PE:MTBE 3:1								
223	47.18	Benzofuran,5-methoxy-	I										63 % MeOH
224	47.34	Vanillin	I		PE:MTBE 1:1	PE:EE 2:1 a	PE:EE 4:1	PE:MTBE	PE:MTBE		50%MeOH	H2O pur	H2O pur

Pyrolyseöl Buche				
SI	C18	Thermo- extraktion	PY- GC/MS	Head- space
MTBE:MeOH 9:1(C)	H2O pur			
PE:MTBE 1:1	H2O pur			
MTBE:MeOH 9:1(B)	H2O pur			
PE:MTBE 6:1	100 % MeOH		√	
PE:MTBE 6:1	35 % MeOH		√	
PE:MTBE 6:1	15 % MeOH			
MTBE:MeOH 9:1(A)			√	
PE:MTBE 3:1				
PE:MTBE 3:1				
PE:MTBE 6:1	100 % MeOH		√	
	100 % MeOH			
	35 % MeOH			
	H2O pur		√	
	100 % MeOH			
PE:MTBE 3:1	H2O pur		√	

Pyrolyseöl Fichte													
Nr.	RT	Substanz			SUPELCO	SI selbstgep.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß
								3:1	6:1				
225	47.49	Hydrochinon (1,4-Dihydroxybenzol)	I		PE:MTBE 1:1			PE:MTBE 1:1	PE:MTBE 1:1				H2O pur
226	47.86	4-Methylsyringol	I	B									
227	47.9	Benzofuran, 7-Methyl-	I		PE:MTBE 3:1								
228	47.9	6-Hydroxy-7-methoxy-inden (cis / trans)	I										63 % MeOH
229	47.96	3,5-Dimethoxybenzaldehyd	I	B									
230	48.08	Benzaldehyd, x-Hydroxy-	I		PE:MTBE 3:1	PE:EE 4:1 b						15% MeOH	
231	48.33	1,2-Cyclohexandion											
232	48.39	Benzaldehyd, 4-(1-methylethyl)-											
233	48.81	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-ethyl-											
234	49.14	1,4-Benzenediol, 2-Methyl-	I		PE:MTBE 1:1	PE:EE 2:1 b	PE:EE 2:1	PE:MTBE 1:1	PE:MTBE 3:1		30%MeOH		H2O pur
235	49.34	1,3-Benzenediol, 5,4-Dimethyl	I								60%MeOH		
236	49.56	Ethanon, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-											35 % MeOH
237	49.59	Homovanillin	I		PE:MTBE 1:1	PE:EE 4:1 b	PE:EE 4:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 6:1	35% MeOH	40%MeOH	50% MeOH	15 % MeOH
238	49.75	4-Ethylcatechol	I		PE:MTBE 1:1		PE:EE 4:1		PE:MTBE 6:1				
239	49.91	Benzaldehyd, 4-methyl-	I	B									
240	49.93	1,3-Benzdiol, 4-ethyl-	I								60%MeOH		
241	50.06	Benzoessäure,4-hydroxy-3-methoxy-, methyl ester			PE:MTBE 1:1								15 % MeOH
242	50.42	3-Methoxycatechol	I			MTBE:PE 1:1							

Pyrolyseöl Buche				
SI	C18	Thermo-extraktion	PY-GC/MS	Head-space
PE:MTBE 3:1	H2O pur			
PE:MTBE 6:1	50 % MeOH		√	
PE:MTBE 6:1	50 % MeOH			
MTBE:MeOH 9:1(C)				
PE:MTBE 6:1	15 % MeOH			
PE:MTBE 6:1	35 % MeOH		√	
	15 % MeOH			
	100 % MeOH			
PE:MTBE 6:1				
PE:MTBE 3:1	15 % MeOH		√	
	15 % MeOH			
PE:MTBE 3:1	35 % MeOH		√	
	15 % MeOH			
	35 % MeOH			
PE:MTBE 1:1	35 % MeOH			

Pyrolyseöl Fichte/Tanne													
Nr.	RT	Substanz			SUPELCO	SI selbstgep.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß
243	50.56	Acetoguaiacon (1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-Ethanon)	I		PE:MTBE 1:1	PE:EE 2:1 a	PE:EE 2:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 6:1	H2O pur	60%MeOH	H2O pur	5 % MeOH
244	50.73	2H-1-Benzopyran-2-on,6-Methyl-											50 % MeOH
245	50.80	4-Ethylsyringol	I	B									
246	51.0	3,4-Anhydro-d-galactosan	I		MTBE:MeOH 9:1 (A)								
247	50.99	4-Propylguaiacol	D,I	B									
248	51.10	Anhydrozucker	I		MTBE:MeOH 9:1 (C)	MTBE:MeO H 3:1 b	MTBE pur	MTBE:MeO H 9:1		H2O pur	Aufgabe		
249	51.4	Ethylhomovanillin	I		MTBE:MeOH 3:1								
250	51.57	4-Hydroxybenzaldehyd	I		PE:MTBE 1:1	PE:EE 2:1 a	PE:EE 4:1		PE:MTBE 3:1		50%MeOH		15 % MeOH
251	52.15	Ethanon, 1-(3-Hydroxyphenyl)-	I										
252	52.45	Guaiacylacetone	I		MTBE:MeOH 9:1 (A)	PE:EE 2:1 b	PE:EE 4:1		PE:MTBE 6:1	H2O pur	40%MeOH	H2O pur	15 % MeOH
253	52.69	4-Propylphenol	I						PE:MTBE 3:1				15 % MeOH
254	52.96	2',4'-Dimethoxyacetophenon											50 % MeOH
255	53.0	Benzoessäure, 4-Hydroxy-	I		PE:MTBE 1:1								
256	53.15	Homovanillinalkohol	I		MTBE:MeOH 9:1 (B)	MTBE a pur							
257	53.34	4-Ethoxy-3-anisaldehyd											15 % MeOH
258	53.47	4-Vinylsyringol	I	B									
259	53.61	4-Hydroxybenzoessäuremethylester			PE:MTBE 1:1								15 % MeOH
260	53.7	2,5-Dihydroxybenzaldehyd			PE:MTBE 1:1								
261	53.70	Propioguiacon	D,I			PE:EE 4:1 b	PE:EE 4:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 6:1	H2O pur		50% MeOH	
262	53.73	4-Propylsyringol	D,I	B									
263	54.01	1,6-Anhydro-beta-D-mannopyranose	I				MTBE pur						

Pyrolyseöl Buche				
SI	C18	Thermoextraktion	PY-GC/MS	Head-space
PE:MTBE 3:1	35 % MeOH		√	
PE:MTBE 6:1	50 % MeOH		√	
MTBE:MeOH 9:1(B)	15 % MeOH			
MTBE:MeOH 9:1(C)	H2O pur			
PE:MTBE 3:1	15 % MeOH			
	35 % MeOH			
	15 % MeOH			
			√	
MTBE:MeOH 9:1(B)	100 % MeOH		√	
PE:MTBE 3:1				
	15 % MeOH			
PE:MTBE 6:1			√	
PE:MTBE 6:1	50 % MeOH		√	
MTBE:MeOH	H2O pur			

Pyrolyseöl Fichte													
Nr.	RT	Substanz			SUPELCO	SI selbstgép.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß
264	54.12	Isomer of coniferyl alcohol	I		PE:MTBE 1:1	PE:EE 2:1 b	PE:MTBE 1:1				60%MeOH	15% MeOH	15 % MeOH
265	54.12	Coniferylalkoholderivat	I		MTBE:MeOH 9:1 (A)		PE:EE 4:1	PE:MTBE 3:1	PE:MTBE 6:1	15% MeOH			35 % MeOH
266	54.19	4-Allylsyringol	I	B									
267	54.23	Acetophenon,4'-Hydroxy-	I			PE:EE 2:1 b				15% MeOH			
268	54.27	4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd			PE:MTBE 1:1								
269	54.88	Ethanon, 1-(2-hydroxyphenyl)-	I	B									
270	54.99	Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy-		B									
271	55.4	2,4'-Dihydroxy-3'-methoxyacetophenon			PE:MTBE 1:1								
272	55.5	Ethyl alpha-D-glucopyranosid			MTBE:MeOH 3:1								
273	55.6	2H-1-Benzopyran-2-on, 8-hydroxy-		R									35 % MeOH
274	55.60	4-Hydroxy-3-methylacetophenon	I			PE:EE 2:1 a				35% MeOH			35 % MeOH
275	55.9	2-Naphthalenol	I		PE:MTBE 3:1								
276	56.07	4-Propenylsyringol (cis)	D,I	B									
277	56.13	Levoglucosan	D,I		MTBE:MeOH 9:1 (C)		MTBE:MeOH 9:1	MTBE:MeOH 9:1	MTBE:MeOH 4:1	H2O pur	Aufgabe	15% MeOH	H2O pur
278	56.33	2-Naphthalenol, 3-methoxy-					PE:EE 9:1		PE:MTBE 6:1	15% MeOH			35 % MeOH
279	56.60	7-Methoxy-1-naphthol		R						50% MeOH	90%MeOH	35% MeOH	63 % MeOH
280	56.94	1-Naphthalenol, 2-methyl-									90%MeOH		63 % MeOH
281	57.13	Dihydroconiferylalkohol	I		MTBE:MeOH 9:1 (C)	MTBE:PE 1:1	PE:MTBE 1:1	PE:MTBE 1:1	PE:MTBE 1:1	H2O pur	40%MeOH	15% MeOH	15 % MeOH
282	58.23	4-Propenylsyringol (trans)	D,I	B									

Pyrolyseöl Buche				
SI	C18	Thermo-extraktion	PY-GC/MS	Head-space
9:1(C)				
	15 % MeOH		√	
PE:MTBE 3:1			√	
PE:MTBE 6:1	100 % MeOH		√	
PE:MTBE 3:1	35 % MeOH			
	35 % MeOH			
	100 % MeOH			
	35 % MeOH			
PE:MTBE 3:1	35 % MeOH			
PE:MTBE 6:1	100 % MeOH		√	
MTBE:MeOH 9:1	H2O pur		√	
PE:MTBE 1:1	35 % MeOH		√	
PE:MTBE 6:1	100 % MeOH		√	

Pyrolyseöl Fichte/Tanne													
Nr.	RT	Substanz			SUPELCO	SI selbstgép.	SPE SI	Diol	CN n	CN rp	StrataX	C18	C18 groß
283	59.33	Syringaldehyd	D,I	B									
284	59.81	Benzofuranderivat											35 % MeOH
285	59.98	Anhydrozucker (unbekannt),	I		MTBE:MeOH 9:1 (C)			MTBE:MeO H 9:1	MTBE:Me OH 9:1	50% MeOH		50% MeOH	
286	60.66	Benzaldehyd, 3-hydroxy-4-methoxy-											35 % MeOH
287	60.82	Homosyringaldehyd	I	B									
288	61.18	Coniferylalkohol (trans)	I		MTBE:MeOH 9:1 (A)		PE:MTBE 1:1				50%MeOH		
289	61.74	Acetosyringon	I	B									
290	62.10	Coniferylaldehyd	I		PE:MTBE 1:1	PE:EE 2:1 b	PE:EE 2:1		PE:MTBE 3:1	15% MeOH	50%MeOH	15% MeOH	50 % MeOH
291	63.15	Syringylaceton	I	B									
292	64.01	1,6-Anhydro-beta-D-glucofuranose	D,I										
293	64.16	Propiosyringon	I	B									
294	64.37	Ethanon, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	I	B									
295	64.72	Sinapyl alcohol (trans)	I	B									
296	66.85	3,4-Dihydroxyacetophenon		R									35 % MeOH
297	67.33	Dihydrosinapylalkohol	I	B									
298	67.35	Benzol, 1,3,5-trimethoxy-	I										H2O pur
299	67.42	Sinapaldehyd	I	B									

Pyrolyseöl Buche				
SI	C18	Thermo- extraktion	PY- GC/MS	Head- space
PE:MTBE 1:1	35 % MeOH		√	
MTBE:MeOH 9:1(C)	H2O pur	√		
PE:MTBE 1:1	35 % MeOH		√	
PE:MTBE 1:1	35 % MeOH		√	
PE:MTBE 3:1			√	
PE:MTBE 1:1	35 % MeOH		√	
MTBE:MeOH 9:1(C)				
PE:MTBE 3:1	50 % MeOH		√	
PE:MTBE 3:1				
PE:MTBE 1:1			√	
	35 % MeOH			
MTBE:MeOH 9:1(B)	35 % MeOH		√	
PE:MTBE 1:1			√	

7 Literatur

- ACHLADAS, G. E. (1991): Analysis of biomass pyrolysis liquids: separation and characterization of phenols *Journal of Chromatographie* 542, 263-275
- AKHMETVALEEV, R. R.; BIKBULATIV, R. V.; BELOGAEVA, T. A. AKBUTINA, F. A. MIFTAKHOV, M.S. (2002): Prostanoids: LXXXII. Synthesis of Key Precursors of 9-LO Thromboxans. *Russian Journal of Organic Chemistry* 38, p. 365-369
- ALPHACROM (2004): <http://www.alphacrom.de/german-pages/hplc-geraete/fcpc.htm>
- BA, T. Y.; CHAALA, A.; GARCIA-PEREZ, M.; RODRIGUE, D.; ROY, C. (2004): Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark. Characterization of water-soluble and water-insoluble fractions. *Energy & Fuels* 18, p. 704-712
- BALTES, W. (1995): *Lebensmittelchemie*, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin
- BALTES, W.; SÖCHTIG, I. (1979): Niedermolekular Inhaltsstoffe von Raucharoma-Präparaten, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 169, 9-16
- BANYASZ, J.L.; LI, S.; LYONS-HART, J. L.; SHAFER, K.H. (2001): Cellulose pyrolysis: the kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 57, p. 223-248
- BASSILAKIS, R.; CARANGELO, R. M.; WOJTOWICZ, M. A. (2001): TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis. *Fuel* 80, p. 1765-1786
- BAYERBACH, R. (2006): Über die Struktur der oligomeren Bestandteile von Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse, Dissertation, FBR Holzwirtschaft/Biologie, Universität Hamburg
- BECKMAN, D.; RADLEIN, D. (2000): Slow release fertilizer production plant from bio-oil technical-economic assessment, VTT Tied. 2024 Part2/1-Part2/23
- BELITZ, GROSCH (1992): *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 4. Aufl., Berlin: Springer
- BLIN, J.; GIRARD P. (2006): Biotox – Bio-oil Toxicity Assessment, *ThermalNet Newsletter* Feb., Issue 1
- BOON, J. J.; PASTOROVA, I; BOTTO, R. E.; ARISZ, P. W. (1994): Structural studies on cellulose pyrolysis and cellulose chars by PY-MS, PY-GC/MS, FTIR, NMR and by wet chemical techniques; *Biomass Energy* 7, 25-32
- BRAGE, C.; YU, Q.H.; SJOSTROM, K. (1996): Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor. *Fuel* 75, p. 213-219
- BRANCA, C.; DI BLASI, C.; ELEFANTE, R. (2005): Devolatilization and heterogeneous combustion of wood fast pyrolysis oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, p. 799-810
- BREMER, J. (1991): Quantifizierung der Gerüstsubstanzen von Lignocellulosen durch analytische Pyrolyse-Gaschromatographie / Massenspektrometrie, Dissertation, Universität Hamburg
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G.V.C. (2000): Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 1-73
- CHUM, H.; DIEBOLD, J.; SCAHILL, J.; JOHNSON, D.; BLACK, S.; SCHROEDER, H.; KREIBICH, R. E. (1989): Adhesives from Renewable Resources, in: *Biomass pyrolysis oil feedstocks for phenolic adhesives* (Ed.: Conner R.W.H.A.H.) ACS Symp. Series
- CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. (2001): *Organic Chemistry*, Oxford University Press, ISBN 0 19 850346 6

- CONSTANTINESCU, T. *et al* (1991): Procedeu pentru prelucrarea gudronului de lemn ; Revista de Chimie 42, 6-7, 283- 287
- CZERNIK, S. (1994): Storage of biomass pyrolysis oils. Proceedings: Estes Park, Colorado. U. S. Department of Energy, NREL, Natural Resources Canada and VTT Energy, Finland. Estes Park, Colorado. S. 67-76.
- CZERNIK S., MAGGI R., PEACOCKE G. V. C. (1999): A Review of Physical and Chemical Methods of Upgrading Biomass-Derived Pyrolysis Liquids, in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend, R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. (2004): Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. Energy & Fuels 18, p. 590-598
- DAS, P.; SREELATHA, T.; GANESH, A. (2004): Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties. Biomass and Bioenergy 27, 265-275
- DEJONGH, D. C.; RADFORD, T.; HRIBAR, J. D.; HANESSIA, S.; BIEBER, M.; DAWSON, G.; SWEELEY, C. C. (1969): Analysis of Trimethylsilyl Derivatives of Carbohydrates by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. Journal of the American Chemical Society 91, p. 1728
- DI BLASI, C. (2002): Modelling intra- and extra-particle processes of wood fast pyrolysis. Aiche Journal 48. S. 2386-2397
- DI BLASI, C.; BRANCA, C. (2001): Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis. Industrial & Engineering Chemistry Research 40. S. 5547-5556
- DIEBOLD, J. P. (1999a): A review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils; NREL/SR-570-27613
- DIEBOLD, J. P. (1999b): A review of the toxicity of biomass pyrolysis liquids formed at low temperatures, Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, University, Aston; Group, Bio-Energy Research, CLP Press, Newbury / UK, 1999, 135-164
- DIEBOLD, J. P. (2002): A review of the chemical and physical mechanisms of storage stability of fast pyrolysis bio-oils, Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook. Volume 2, CPL Press, Newbury, 2002
- DOCO, T.; O'NEILL, M. A.; PELLERIN, P. (2001): Determination of the neutral and acidic glycosyl-residue compositions of plant polysaccharides by GC-EI-MS analysis of the trimethylsilyl methyl glycoside derivatives. Carbohydrate Polymers 46, p. 249-259
- EBERHEIM, A. (2003): Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten. Dissertation, FBR Physik, Universität Gießen
- EGSGAARD, H.; LARSEN, E. (2001): Thermal Transformation of Light Tar - Specific Routes to Aromatic Aldehydes and PAK. 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain, 2000, p. 1468-1471
- ELLIOTT, D. C. (2006): Catalytic hydrogenation of bio-oil for chemicals and fuels, ThermalNet Newsletter Feb., Issue 1
- FABBRI, D.; CHIAVARI, G. (2001): Analytical pyrolysis of carbohydrates in the presence of hexamethyldisilazane. Analytica Chimica Acta 449, p. 271-280
- FABBRI, D.; VASSURA, I.; SNAPE, C. E. (2002): Simple off-line flash pyrolysis procedure with in situ silylation for the analysis of hydroxybenzenes in humic acids and coals. Journal of Chromatography A 967, p. 235-242
- FAIX, O.; FORTMANN, I.; BREMER, J.; MEIER, D. (1991a): Thermal-Degradation Products of Wood - Gas-Chromatographic Separation and Mass-Spectrometric Characterization of Polysaccharide Derived Products. Holz Als Roh-Und Werkstoff 49, p. 213-219

- FAIX, O.; FORTMANN, I.; BREMER, J.; MEIER, D. (1991b): Thermal-Degradation Products of Wood - a Collection of Electron-Impact (EI) Mass-Spectra of Polysaccharide Derived Products. *Holz Als Roh-Und Werkstoff* 49, p. 299-304
- FAIX, O.; MEIER, D.; FORTMANN, I. (1988): Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of two trimeric lignin model compounds with alkyl-aryl ether structure, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 14 115-148
- FAIX, O.; MEIER, D.; FORTMANN, I. (1990a): Thermal Degradation Products of Wood - Gas Chromatographic Separation and Mass Spectrometric Characterization of Monomeric Lignin Derived Product. *Holz als Roh- und Werkstoff* 48. S. 281-285
- FAIX, O.; MEIER, D.; FORTMANN, I. (1990b): Thermal Degradation Products of Wood - A Collection of Electronimpact (EI) Mass Spectra of Monomeric Lignin Derived Products. *Holz als Roh- und Werkstoff* 48. S. 351-354.
- FENGEL, D., WEGENER, G. (1989): *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, de Gruyter, Berlin
- FAIX, O.; MEIER, D.; GROBE, I. (1987): Studies on Isolated Lignins and Lignins in Woody Materials by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry and off-line Pyrolysis-Gas Chromatography with Flame Ionization Detection. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis* 14. S. 135-148
- FIDDLER, W.; DOERR, R. C.; WASSERMANN, A. E. (1970): Composition of an Ether-Soluble Fraction of a Liquid Smoke Solution; *J. Agr. Food Chem.* 18; 310-312
- FISHER, T.; HAJALOGOL, M.; WAYMACK, B.; KELLOGG, D. (2002): Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62, p. 331-349
- FRITZ, J.S. (1999): *Analytical Solid-Phase-Extraction*, Wiley-VCH
- FULLANA, A.; CONTRERAS, J. A.; STRIEBICH, R. C.; SIDHU, S.S. (2005): Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74, p. 315-326
- GALDAMEZ, J. R.; GARCIA, L.; BILBAO, R. (2005): Hydrogen production by steam reforming of bio-oil using coprecipitated Ni-Al catalysts. Acetic acid as a model compound. *Energy & Fuels* 19, p. 1133-1142
- GAO, S.; HEGG, D. A.; HOBBS, P.V.; KIRCHSTETTER, T.W.; MAGI, B.I.; SADILEK, M. (2003): Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: Identification, evolution, and distribution. *Journal of Geophysical Research* 108, p. SAF 27
- GARCIA, A. N.; FONT, R.; MARCILLA, A. (1994): Kinetic Study of the Flash Pyrolysis of Municipal Solid Waste in a Fluidised Bed Reactor at High Temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 31, 101
- GEHLE, D. (2005): Umsetzung von Černý-Epoxiden mit Gilman-Cupraten. Neue chirale Bausteine für Naturstoffe polyketiden Ursprungs, Dissertation, Paderborn
- GERDES, C. (2001): Pyrolyse von Biomasse-Abfall: Thermochemische Konversion mit dem Hamburger-Wirbelschichtverfahren. Dissertation. Universität Hamburg. Fachbereich Chemie
- GUILLÉN, M. D.; MANZANOS, M. J.; ZABALA, L. (1995): Study of a Commercial Liquid Smoke Flavouring by Means of Gas-Chromatography Mass-Spectrometry and Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43, p. 463-468
- GUILLÉN, M. D.; IBARGOITIA, M. L. (1996): Volatile components of aqueous liquid smokes *Vitis vinifera* L shoots and *Fagus sylvatica* L wood. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 72, p. 104-110
- GUILLÉN, M. D.; IBARGOITIA, M. L. (1998): New components with potential antioxidant and organoleptic properties, detected for the first time in liquid smoke flavoring preparations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, p. 1276-1285

- GUILLÉN, M. D.; IBARGOITIA, M. L. (1999): GC/MS analysis of lignin monomers, dimers and trimers in liquid smoke flavourings. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79, p. 1889-1903
- GUILLÉN, M. D.; MANZANOS, M. J. (1996a): Study of the components of a solid smoke flavouring preparation. *Food Chemistry* 55, p. 251-257
- GUILLÉN, M. D.; MANZANOS, M. J. (1996b): Study of the components of an aqueous smoke flavouring by means of fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography with mass spectrometry and flame ionization detectors. *Adv. Food Sci. (CMTL)* 18, p. 121-127
- GUILLÉN, M. D.; MANZANOS, M. J.; IBARGOITIA, M. L. (2001): Carbohydrate and nitrogenated compounds in liquid smoke flavorings. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, p. 2395-2403
- GUILLÉN, M. D.; SOPELANA, P.; PARTEARROYO, M. A. (2000a): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial liquid smoke flavorings of different compositions by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, p. 126-131
- GUILLÉN, M. D.; SOPELANA, P.; PARTEARROYO, M. A. (2000b): Polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid smoke flavorings obtained from different types of wood. Effect of storage in polyethylene flasks on their concentrations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, p. 5083-5087
- HANSER, C. (2002): Strukturelle Untersuchungen, Reaktionen und Anwendung von Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse. Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie
- HATAKEYAMA, H. (1992): Thermal analysis; in: *Methods in Lignin Chemistry*; (Eds.: Lin, S.Y.; Dence, C.W.); Springer Verlag, p. 200-213
- HENRICH, E.; DINJUS, E.; MEIER, D. (2003): Biomassenutzung durch Flugstrom-Druckvergasung von Pyrolyseprodukten; FVS Fachtagung
- HIMMELBLAU, D. A.; GROZDITS, G. A. (1999): Production and performance of wood composite adhesives with air-blown, fluidized-bed pyrolysis oil, in: *Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products*, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford
- HOLLNAGEL, A. (2000): Beiträge zur Chemie der nichtenzymatischen Bräunung von oligomeren Kohlenhydraten, Dissertation, TU Berlin
- KADOTA, K.; KURUSU, T.; TANIGUCHI, T.; OGASAWARA, K. (2001): Lipase-Mediated Synthesis of Both Enantiomers of Levoglucosenone from Acrolein Dimer. *Adv. Synth. Catal.* 343, p. 618-623
- KELLY, S. S.; WANG, X. M.; MYERS, M. D.; JOHNSON, D. K.; SCAHILL, J. W. (1997): Use of biomass pyrolysis oils for preparation of modified phenol formaldehyde resins, in: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion* (Eds.: Bridgwater A.V., Boocock D.G.B) Chapman & Hall, London
- KERMASHA, S.; GOETGHEBEUR, M.; DUMONT, J. (1995): Determination of Phenolic Compound Profiles in Maple Products by High-Performance Liquid-Chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43, p. 708-716
- KIM, K.; KURATA, T.; FUJIMAKI, M. (1974): Identification of Flavor Constituents in Carbonyl, Non-Carbonyl Neutral and Basic Fractions or Aqueous Smoke Condensates; *Agr. Biol. Chem* 38, 53-63
- KLAUBERT, H. (2002): Untersuchungen zur Wirbelschichtpyrolyse von Holzpartikeln; Diplomarbeit. Fachhochschule
- KOALITIONSVERTRAG CDU,CSU,SPD, 11.11.2005, Zeile 2061 ff.
- KOHLSTRUNG, R. (2001): Polyurethan-Präpolymere auf der Basis von Sacchariden und Sacharid-Derivaten, Dissertation, Fachbereich Chemie, Darmstadt

- KOMMISSION der Europäischen Gemeinschaften (2002): Vorschlag für eine Verordnung des europäischen Parlaments und des Rates über Raucharomen zur Verwendung in oder auf Lebensmitteln, 2002/0163 (COD)
- KOPF, J.; KÖLL, P. (1978): Kristall- und Molekülstruktur der 1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose, *Acta Cryst.* B34; 2502-2507
- KROHN, K.; GEHLE, D.; FLÖRKE, F. (2005): New Chiral Building Blocks and Branched 1,6-Anhydro Sugars from Regio- and Stereoisomeric Černý-Epoxides; *Eur. J. Org. Chem.*, 4557-4562
- LANGE, W. (1983): Die Untersuchung eines mittelalterlichen Holzteers aus dem Fund der Bremer Kogge. *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 8, p. 289-298
- LI, S.; LYONS-HART, J.; BANYASZ, J.; SHAFER, K. (2001): Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis. *Fuel* 80, p. 1809-1817
- LOMAX, J. A.; COMMANDEUR, J. M.; ARISZ, P. W.; BOON, J. J. (1991): Characterization of Oligomers and Sugar Ring-Cleavage Products in the Pyrolysate of Cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 19, p. 65-79
- LUO, Z. Y.; WANG, S. R.; LIAO, Y. F.; CEN, K. F. (2004): Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43, p. 5605-5610
- MAJERSKI P., PISKORZ J., RADLEIN D. (1997): Production of organic slow release fertiliser from biomass; US Patent 5 676 727
- MAGGI, R.; DELMON, B. (1994): Comparison between 'slow' and 'flash' pyrolysis oils from biomass; *Fuel* 73, 671
- MASUKU, C. P. (1990): Thermal reactions of the bonds in lignin. III. Thermolysis of alkylphenols. *Holzforschung* 44, p. 469-475
- MASUKU, C. P.; VUORI, A.; BREDENBERG, J.B. (1988): Thermal reactions of the bonds in lignin. I. Thermolysis of 4-propylguaiacol. *Holzforschung* 42, p. 361-368
- MEIER, D. (1999): New Methods for Chemical and Physical Characterization and Round Robin Testing; *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*; CPL Press; Newbury
- MEIER, D. (2001): *Energie aus Biomasse*; (Ed.: Kaltschmitt, M.), Springer Verlag, p. 477-494
- MEIER, D. (2003): FVS Fachtagung, S.156
- MEIER, D.; ANDERSONS, B.; IRBE, I.; ISHIRKOWA, J.; FAIX, O. (2001): Preliminary Study on Fungicide Effects of Fast Pyrolysis Liquids used as Wood Preservatives, in: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion* (Ed.: Bridgwater A.V.) Blackwell Science, Oxford
- MEIER, D.; BRIDGWATER, A. V.; DI BLASI, C.; PRINS, W. (1997): Integrated chemicals and fuels recovery from pyrolysis-liquids generated by ablative pyrolysis in *Biomass & Gasification* (Eds.: Kaltschmitt M., Bridgwater A.V.) CPL Press, Newbury UK
- MEIER, D.; JESUSSEK, G.; RADTKE, S. (2003): Chemical Stability of Wood Fast Pyrolysis Liquids *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*, CPL-Press, Newbury, 221-228
- MEIER, D.; LARIMER, D. R.; FAIX, O. (1986): Direct Liquefaction of Different Lignocellulosics and Their Constituents. 1. Fractionation, Elemental Composition. *Fuel* 65, p. 910-915
- MEIER, D.; OASMAA, A.; PEACOCKE, G. V. C. (1997): Properties of fast pyrolysis liquids: status of test methods. In: Bridgwater, A.V.; Boocock, D.G.B. (eds): *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Chapman & Hall. London. S. 391-408.
- MEIER, D.; SCHOELL, S.; KLAUBERT, H. (2006): New Developments in Ablative Fast Pyrolysis at PYTEC, Germany, *ThermalNet Newsletter*, Feb. 2006, p.4

- MEIER, D.; SCHOLZE, B. (1997): Fast pyrolysis liquid characteristics. In: Kaltschmitt, M.; Bridgwater, A. V. (eds): Biomass Gasification and Pyrolysis - State of the Art and Future Prospects. CPL Press. Newbury, UK. S. 431-441
- MEIER, D.; SCHOLZE, B. (2000): Characterisation of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part I. Py-GC/MS, FTIR, and functional groups, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 60, 41-54
- MEIER, D.; SCHOLZE, B.; HANSER, C. (2001): Characterisation of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part II. GPC, carbonyl groups, and ¹³C-NMR, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59 387-400
- MIFTAKHOV, M. S.; ERMOLENKO, M. S.; GAISINA, I. N.; KUZNETSOV, O. M.; SELEZNEVA, N. K.; YUSUPOVA, Z. A.; MUSLUKHOV, R. R. (2001): Chemistry of natural compounds, bioorganic, and biomolecular chemistry - Synthesis of a C(9)-C(13) fragment of acutiphycin from levoglucosan. *Russian Chemical Bulletin* 50, p. 1101-1106
- MOHAN, D.; PITTMANN, C. U.; STEELE, P. H. (2006): Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review; *Energy and Fuels* 20, 848-889
- MULDGAARD, L.; THOMSEN, I. B.; HAZELL, R. G.; BOLS, M. (2002): Investigation of the base promoted tandem syn-elimination-Favorskii rearrangement of levoglucosan sulfonates. *Perkin 1*, p. 1297-1301
- NAVARRO, I.; VOGEL, P., (2001): Synthesis of a New C(1→2)-Linked Iminodisaccharide Starting from Levoglucosenone. *Helvetica Chimica Acta* 85, p. 152-160
- NELSON, D. A.; HALLEN, R. T.; THEANDER, O. (1987): Formation of Aromatic Compounds from Carbohydrates; In: *Pyrolysis Oils from Biomass* (Eds.: Soltes, E. S.; Milne, M. A.; ACS, Washington, 1987
- NITZ, H. (2001): Thermoplastische Compounds auf Basis des nachwachsenden Rohstoffes Lignin, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Freiburg i. Br.
- OASMAA, A.; CZERNIK, S. (1999): Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils-State of the Art for End Users, *Energy & Fuels* 13, 914-921
- OASMAA, A.; KUOPPALA, E. (2003): Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 3. Storage Stability of Liquid Fuel. *Energy and Fuels* 17, p. 1075-1084
- OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; GUST, S.; SOLANAUSTA, Y. (2003a): Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids. *Energy & Fuels* 17. S. 1-12
- OASMAA, A.; KUOPPALA, R.; SOLANAUSTA, Y. (2003b): Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product liquid. *Energy and Fuels* 17, p. 433-443
- OASMAA, A.; MEIER, D. (2002): Pyrolysis Liquids Analyses the Results of IEA-EU Round Robin. In: BRIDGWATER, A. V. (ed): *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook Volume 2*. CLP Press. Newbury. S. 41-58
- OASMAA, A.; SIPILÄ, K.; SOLANAUSTA, Y.; KUOPPALA, E. (2005): Quality improvement of pyrolysis liquid: Effect of light volatiles on the stability of pyrolysis liquids. *Energy & Fuels* 19. S. 2556-2561
- OVEREND R. P., MILNE T. A., MUDGE L. K. (1985): *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion* (Eds.: Overend R.P., Milne T.A., Mudge L.K.) Elsevier Appl. Sci., London
- PANAGIOTIS N. (1998): Binders for the wood industry made with pyrolysis oil, *Newsletter of the PyNe-Network* 6
- PECINA, R.; BONN, G.; BURTSCHER, E.; BOBLETER, O. (1984): High-performance liquid chromatographic elution behaviour of alcohols, aldehydes, ketones, organic acids

- and carbohydrates on a strong cation exchange stationary phase. *Journal of chromatography* 287, p. 245-258
- PISKORZ, J.; MAJERSKI, P.; RADLEIN, D.; VLADARS-USAS, A.; SCOTT, D. S. (2000): Flash pyrolysis of cellulose for production of anhydro-oligomers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 56, p. 145-166
- PISKORZ, J.; RADLEIN, D. (1999): Determination of biodegradation rates of bio-oil by respirometry, *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, University, Aston; Group, Bio-Energy Research, CLP Press, Newbury / UK, 119-134
- PISKORZ, J.; RADLEIN, D. (2005): Pyrolysis of cellulose - from oligosaccharides to synthesis gas; *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*. Volume 2; CPL Press; Newbury
- PISKORZ, J.; RADLEIN, D.; SCOTT, D. S. (1986): On the Mechanism of the Rapid Pyrolysis of Cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 9, p. 121-137
- PISKORZ, J.; SCOTT, D. S.; RADLEIN, D. (1988): Composition of Oils Obtained by Fast Pyrolysis of Different Woods. *Acs Symposium Series* 376, p. 167-178
- POLAYGE, B. L. (2005): Thermochemical Conversion of Forest Thinnings, Master Thesis, Master of Science in Mechanical Engineering, University of Washington
- POTTHAST, K.; EIGNER, G. (1988): Neue Ergebnisse über die Zusammensetzung von Räucherrauch 1. Präparative Aufbereitung und Analyse von Aromabestandteilen aus Räucherrauch, geräucherten Fleischerzeugnissen und Räucherpräparaten unterschiedlicher technologischer Herstellung. *Fleischwirtschaft Sonderdruck* 68, p. 1-5
- POTTHAST, K.; EICHNER, R.; FISCHER, F. (1988): Neuere Ergebnisse über die Zusammensetzung von Räucherrauch 2. Chemische Zusammensetzung von Raucharomen: Einfluss von Raucherzeugungstemperaturen und Rohstoff "Holz mit oder ohne würzenden Zusätzen". *Fleischwirtschaft Sonderdruck* 68, p. 1-5
- RADLEIN, D. (1999): The production of chemicals from fast pyrolysis bio-oils. In: Bridgwater, A. V. (ed): *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*. CLP Press. Newbury / UK. S. 164-188.
- RADLEIN, D.; PISKORZ, J. (1997): Production of chemicals from bio-oil, in: *Biomass Gasification & Pyrolysis* (Eds.: Kaltschmitt M., Bridgwater A.V.) CPL Press, Newbury UK
- RADLEIN, D. (2002): Study of levoglucosan production - a review; *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*. Volume 2; CPL Press; Newbury; p. 205-242
- RADLEIN, D.; PISKORZ, J.; SCOTT, D. S. (1991): Fast Pyrolysis of Natural Polysaccharides As a Potential Industrial-Process; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 19;p 41-63
- RATSIMBA, V.; FERNANDEZ, J. M. G.; DEFAYE, J.; NIGAY, H.; VOILLEY, A. (1999): Qualitative and quantitative evaluation of mono- and disaccharides in D-fructose, D-glucose and sucrose caramels by gas-liquid chromatography-mass spectrometry Di-D-fructose dianhydrides as tracers of caramel authenticity. *Journal of Chromatography A* 844, p. 283-293
- ROGATSKY, E.; STEIN, D. (2005): Novel, highly robust method of carbohydrate pre-purification by two-dimensional liquid chromatography prior to liquid chromatography/mass spectrometry or gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1073, p. 11-16
- ROJAS-ESCUADERO, E.; ALARCON-JIMENEZ, A. L.; ELIZALDE-GALVAN, P.; ROJO-CALLEJAS, F. (2004): Optimization of carbohydrate silylation for gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 1027, p. 117-120
- ROY, C.; CALVÉ, L.; LU, X.; PAKDEL, H.; AMEN-CHEN, C. (1999): Wood composite adhesives from softwood bark-derived vacuum pyrolysis oils, in: *Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products*, Proceedings of the

- 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford
- SASSAKI, G. L.; IACOMINI, M.; GORIN, P. A. J. (2005): Methylation-GC-MS analysis of arabinofuranose- and galactofuranose-containing structures: rapid synthesis of partially O-methylated alditol acetate standards. *Anais Da Academia Brasileira De Ciencias* 77, p. 223-234
- SCHOLZE, B. (2002): Long-term Stability, Catalytic Upgrading, and Application of Pyrolysis Oils - Improving the Properties of a Potential Substitute for Fossil Fuels. Dissertation. Universität Hamburg. Fachbereich Biologie., p. 148 S
- SCHOLZE, B.; HANSER, C.; MEIER, D. (2001): Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part II. GPC, carbonyl groups, and C-13-NMR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58. S. 387-400
- SCHOLZE, B.; MEIER, D. (2001): Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 60. S. 41-54
- SCHULTZ, P. (2001): Orthogonale Schutzgruppen für Cellulose; Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät Kiel
- SEMKE, H. (2001): Charakterisierung, Funktionalisierung und Verarbeitung von Ligninen aus Dikotyledonen, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Freiburg i.Br.
- SHAFIZADEH, F. (1982): Chemistry of pyrolysis and combustion of wood, In Progress in biomass conversion, (Ed.: Sarkanen, K. V.; Tillman, D. A.; Jahn, E. C.), Academic Press, New York
- SHARMA, R. K.; BAKHSHI, N. N. (1993): Catalytic Upgrading of Pyrolysis Oil; *Energy and Fuels* 7, 306-314
- SHIHADDEH, A.; HOCHGREB, S. (2000): Diesel engine combustion of biomass pyrolysis oils. *Energy & Fuels* 14, p. 260-274
- SIMONEIT, B. R. T. *et al.* (2004): Sugars-Dominant Water soluble Organic Compounds in Soils and Characterization as Tracers in Atmospheric Particulate Matter, *Environmental Scientific Technology* 38 5939-5949
- SIPILÄ, K.; KUOPPALA, E.; FAGERNAS, L.; OASMAA, A. (1998): Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass & Bioenergy* 14. S. 103-113
- SINHA, S.; JHALANI, A.; RAVI, M. R.; RAY, A. (2000): Modelling of Pyrolysis in Wood: A Review, New Delhi, India, *SESJ-Journal* 10, p. 41-62
- STANEK, J.; GAUGLER, M. (1996): 1,6:3,4-Dianhydro- β -D-galactopyranose as Intermediate for the Synthesis of 3,4-Disubstituted D-Glucose Derivates. *Molecules* 1, p. 83-88
- STENSENG, M.; JENSEN, A.; DAM-JOHANSEN, K (2001): Investigation of biomass Pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calometry. *Journal of analytical and applied Pyrolysis* 58-59, p. 765-780
- SUTTON, D.; KELLEHER, B.; ROSS, J. R. H. (2001): Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology* 73, p. 155-173
- SUTTON, D.; KELLEHER, B.; ROSS, J. R. H. (2002): Catalytic conditioning of organic volatile products produced by peat pyrolysis. *Biomass & Bioenergy* 23, p. 209-216
- VAN DER BURGT, M. (2006): Synthesis Gas Production from Biomass via Bio-oil, *ThermalNet Newsletter* Feb., Issue 1
- VAN DER VELDE, E. G.; BROEKMAN, M. H.; VAM DE BEEK, A. I. M.; GROENEMEIJER, G. S.; ZOMER, G. (2001): Ontwikkeling van een analysemethode voor fenol en cresolen in water middels SPE en on-column derivatisering; RIVM rapport 771402026; Rijksinstituut voor Volksgezondheid en milieu; Bilthoven; April

- VORHER, W. (1976): Entwicklung eines kontinuierlichen Pyrolyseverfahrens zum Abbau von Phenollignin mit dem Ziel der Ligninverwertung unter besonderer Berücksichtigung der Rückgewinnung von Phenol aus Ablaugen eines Phenolzellstoffprozesses; Dissertation, Universität Hamburg
- WEENEN, H. (1988): Reactive intermediates and carbohydrate fragmentation in Maillard chemistry, *Food Chemistry*, 61, 393-401
- WEST, S. (2005): Charakterisierung der kohlenhydratstämmigen Produkte aus Bambus-Pyrolyseöl. Diplomarbeit, FBR Chemie/Pharmatechnik, Hochschule Magdeburg-Stendal
- WITKOWSKI, R.; TÓTH, L.; BALTES, W. (1981): Präparative Gewinnung und Analyse von Phenolfractionen aus Räucherrauch, *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* 173, p. 445-475
- WOJTOWICZ, M.A.; BASSILAKIS, R.; SMITH, W.W.; CHEN, Y.; CARANGELO, R.M. (2003): Modeling the evolution of volatile species during tobacco pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 66, p. 235-261
- WOLLWAAGE, P. C. (1969): Synthesis and Acid-Catalyzed Polymerization of 1,6-Anhydro- β -D-Glucopyranose Derivatives, The Institute of Paper Chemistry, Lawrence University, Appleton, Wisconsin
- WOOTEN, J. B.; SEEMAN, J. I.; HAJALIGOL, M. R. (2004): Observation and Characterization of Cellulose Pyrolysis Intermediates by ^{13}C CPMAS NMR. A New Mechanistic Model. *Energy and Fuels* 18, p. 1
- YAMAN, S. (2004): Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management* 45, p. 651-671
- ZHANG, S. P.; YAN, Y. J.; LI, T. C.; REN, Z. W. (2005): Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresource Technology* 96, p. 545-550
- ZHOU, J.; OEHR, K.; SIMONS, G.; BARRASS, G. (1997): Simultaneous NO_x and SO_x control using BioLime. In: KALTSCHMITT, M.; BRIDGWATER, A. V. (eds): Biomass Gasification and Pyrolysis, State of the Art and Future Prospects. CPL-Press. Newbury. S. 490-494.

8 Anhang

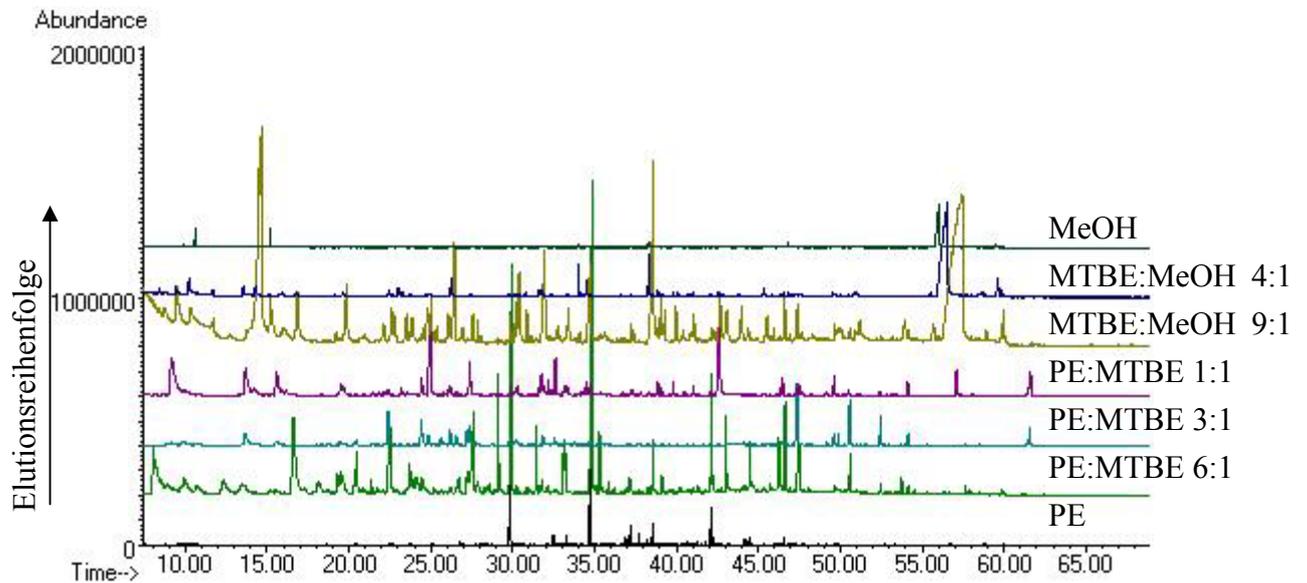


Abbildung 115 Pyrolyseöl Fichte auf einer SPE CN (Normalphase) aufgetrennt; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten; eingesetzte Lösungsmittel: Methanol (MeOH), *tert*-Butylmethylether (MTBE); Petrolether (PE) Siedebereich 40 °C bis 60 °C

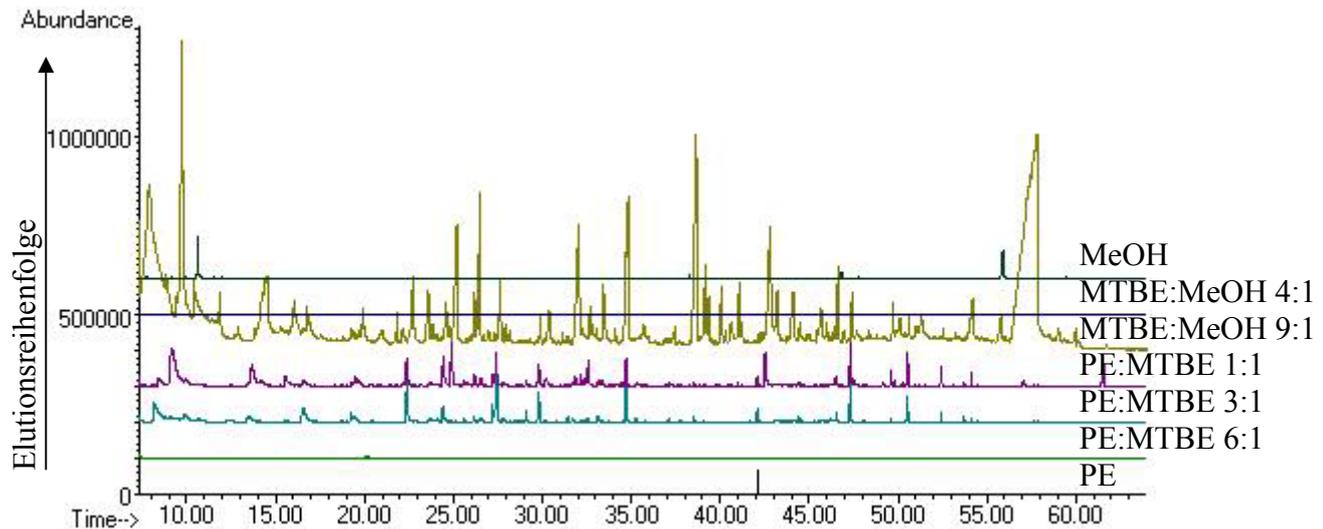


Abbildung 116 Pyrolyseöl Fichte auf einer SPE Diol aufgetrennt; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten; eingesetzte Lösungsmittel: Methanol (MeOH), *tert*-Butylmethylether (MTBE); Petrolether (PE) Siedebereich 40 °C-60 °C,

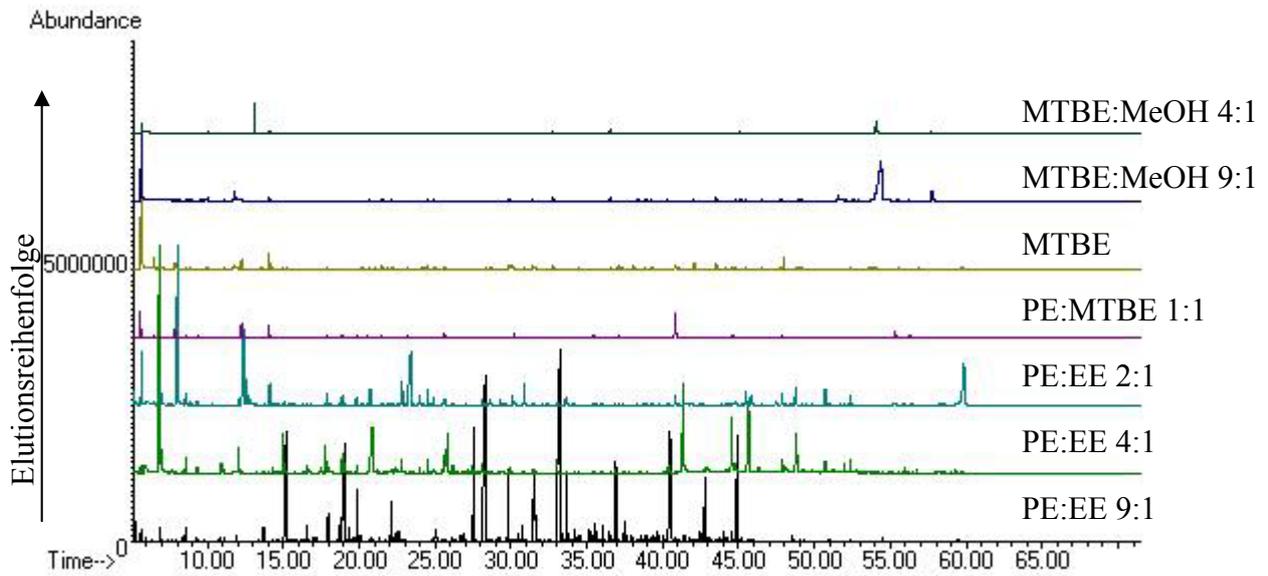


Abbildung 117 SPE Silica von Pyrolyseöl aus Fichte; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten; eingesetzte Lösungsmittel: Methanol (MeOH), *tert*-Butylmethylether (MTBE); Petrolether (PE) Siedebereich 40 °C-60 °C

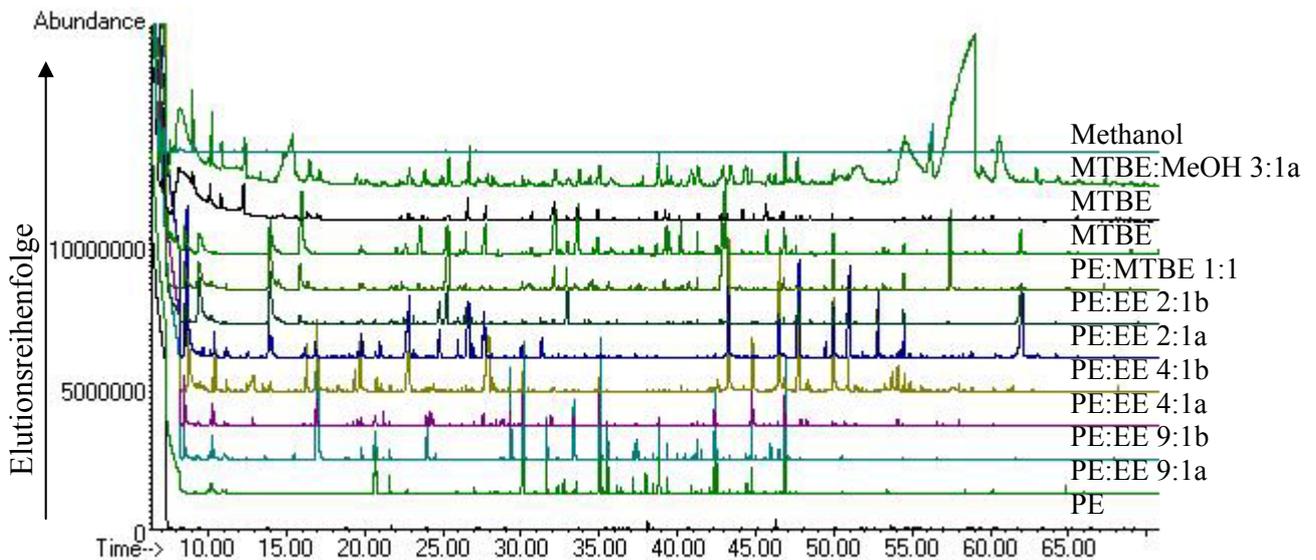


Abbildung 118 Selbstgepackte Silicagelsäule von Pyrolyseöl Fichte; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten; eingesetzte Lösungsmittel: Methanol (MeOH), *tert*-Butylmethylether (MTBE); Petrolether (PE) Siedebereich 40 °C-60 °C

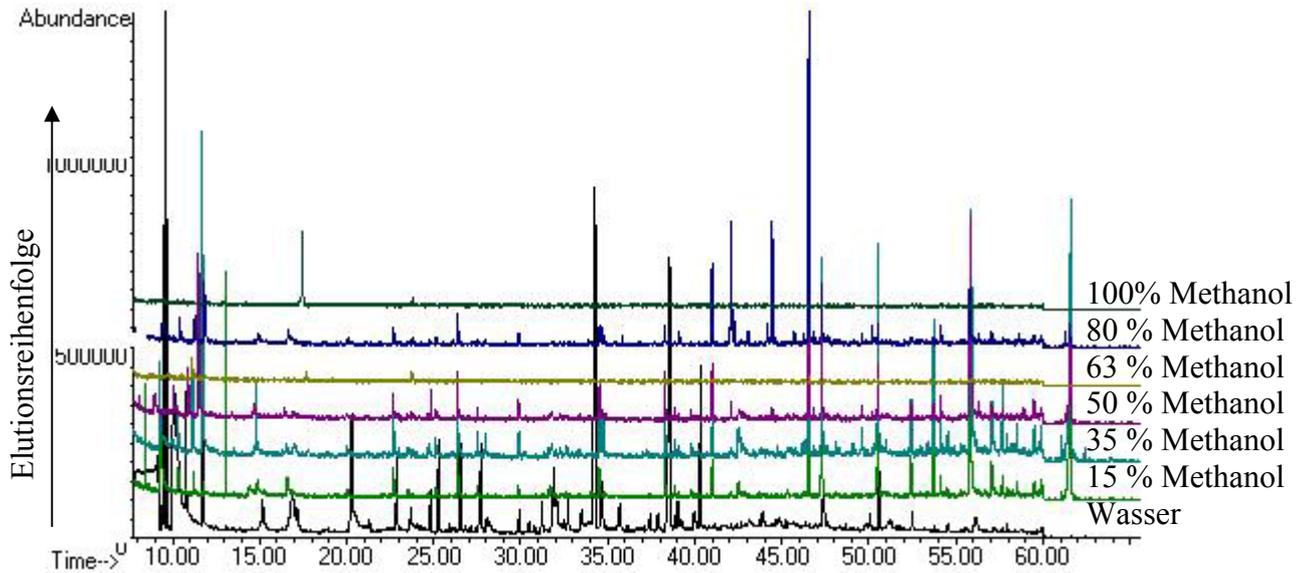


Abbildung 119 SPE CN (Umkehrphase) von Pyrolyseöl Fichte; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten; eingesetzte Lösungsmittel: Wasser, Methanol (MeOH)

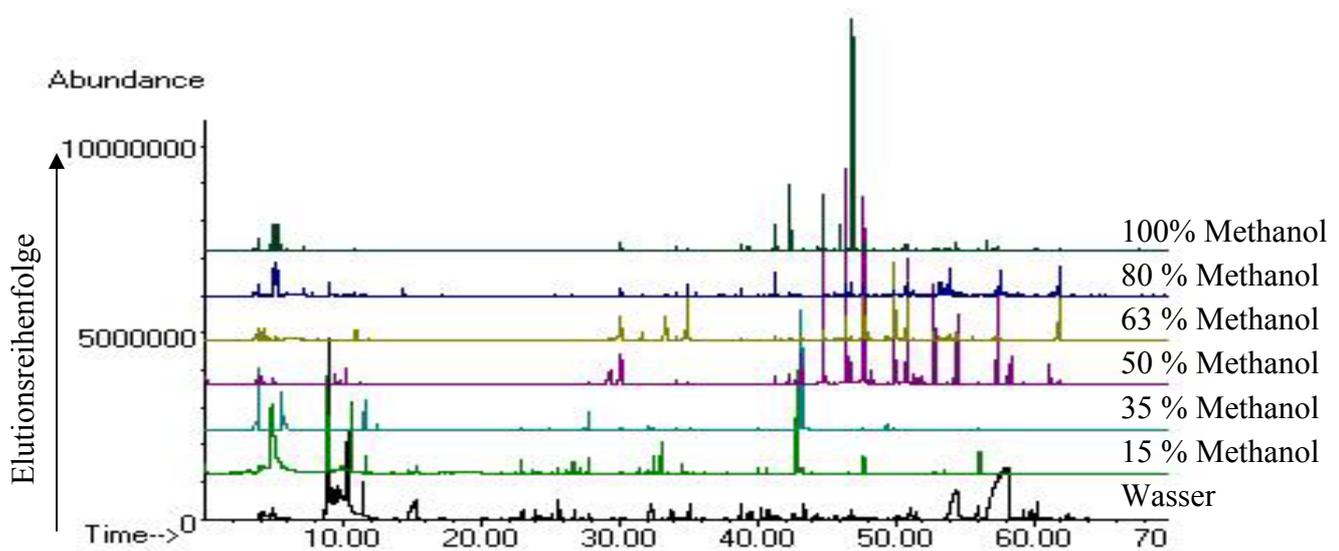


Abbildung 120 SPE StrataX von Pyrolyseöl Fichte; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten; eingesetzte Lösungsmittel: Wasser, Methanol (MeOH)

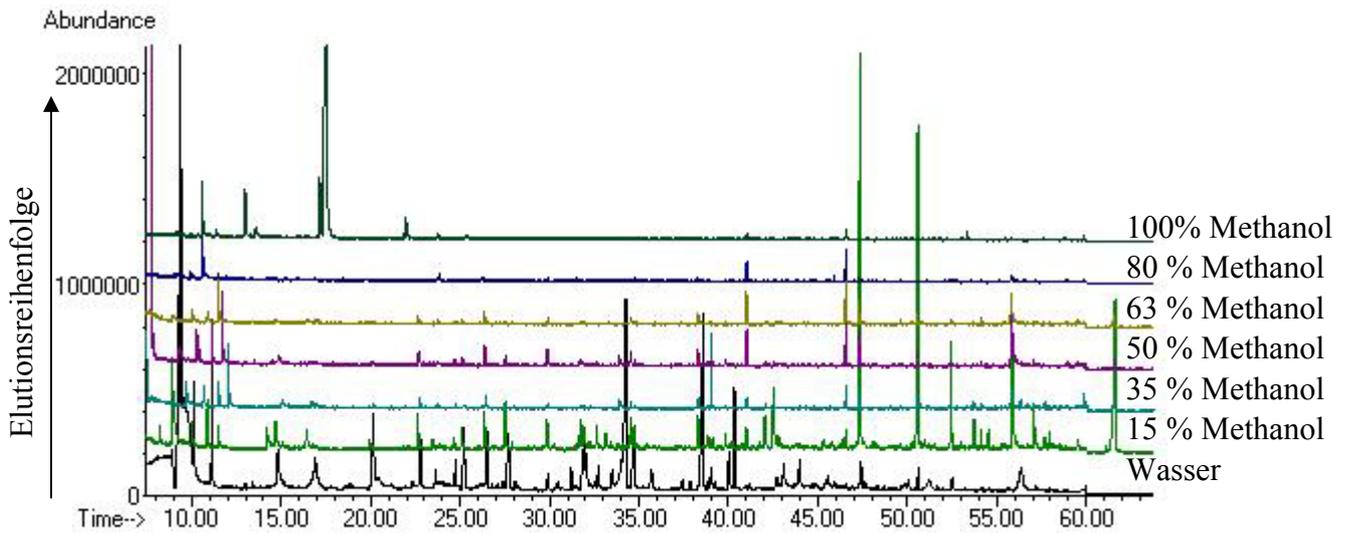


Abbildung 121 SPE C18 von Pyrolyseöl Fichte; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten; eingesetzte Lösungsmittel: Wasser, Methanol (MeOH)

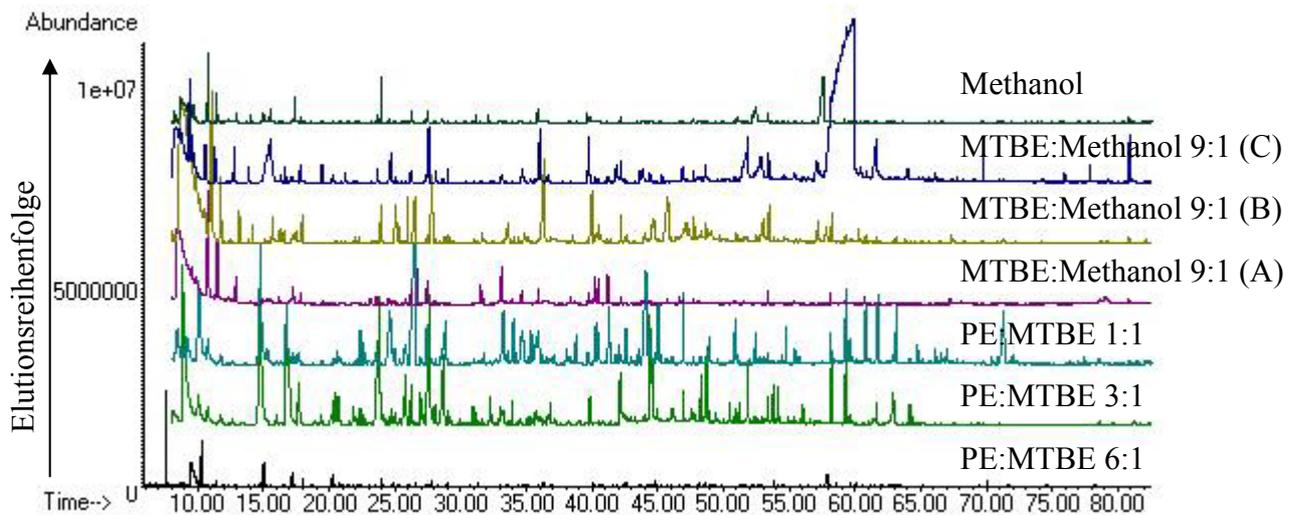


Abbildung 122 Buchenpyrolyseöl auf SPE-Si; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten; eingesetzte Lösungsmittel: Wasser, Methanol (MeOH)

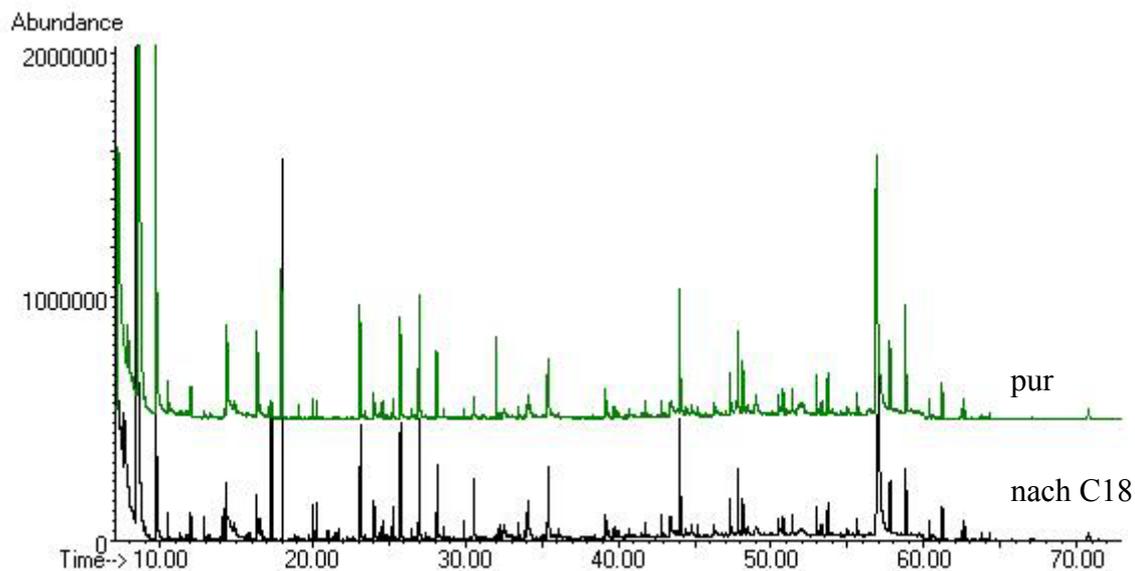


Abbildung 123 Vergleich Pyrolyseöl Buche pur und nach SPE C18; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

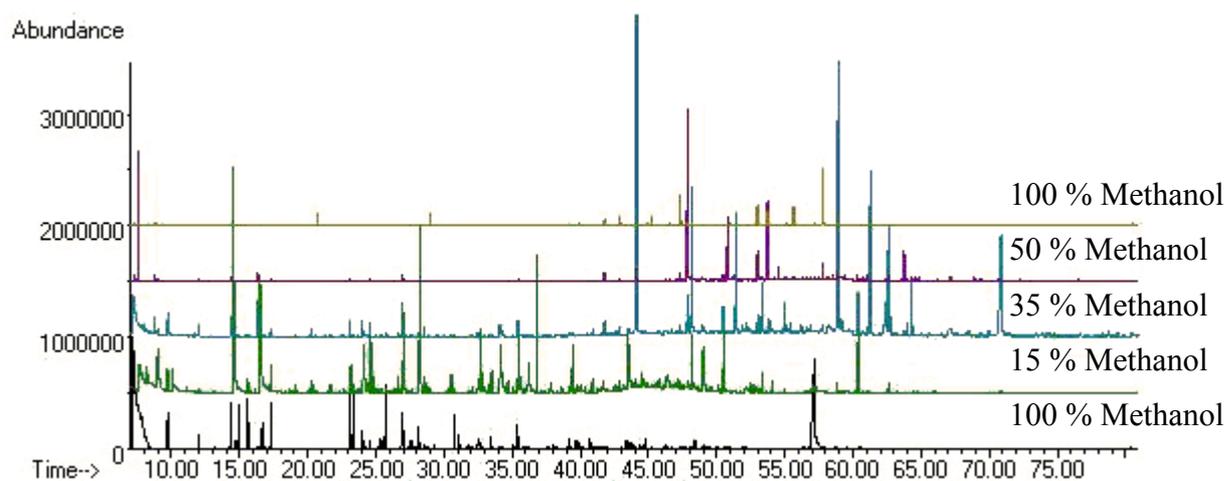


Abbildung 124 Pyrolyseöl Buche, SPE-C18, Übersicht der Gaschromatogramme; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

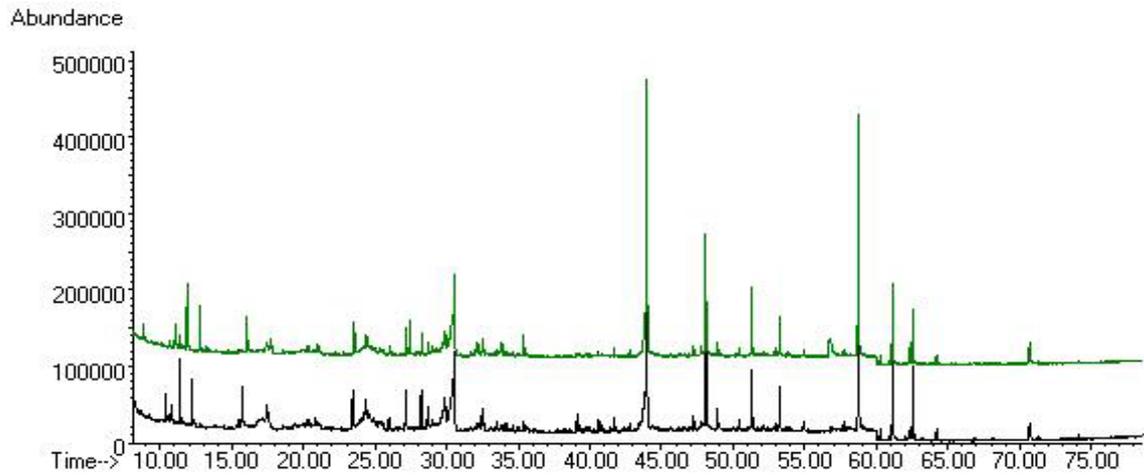


Abbildung 125 Elution von Pyrolyseöl Buche von einer C18 (500 mg); Fraktion mit 35% Methanol, Vergleich zwischen 3 und 4 ml Elution ; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

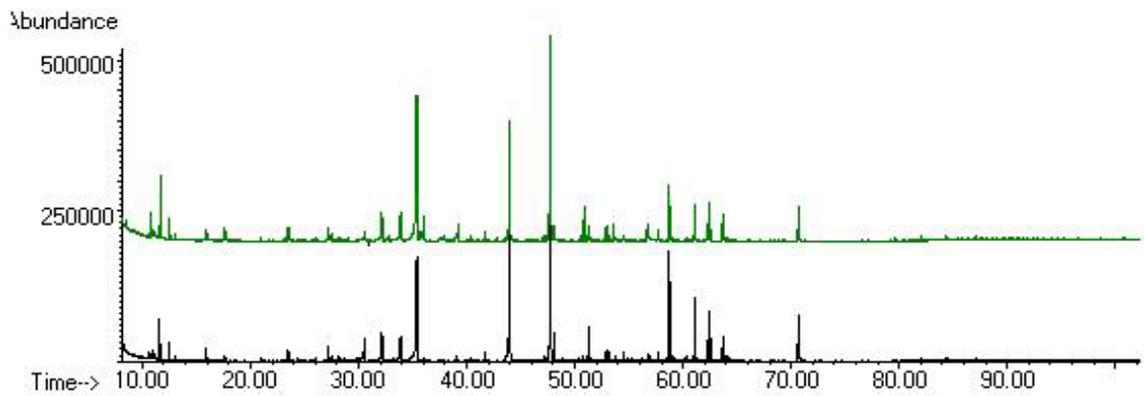


Abbildung 126 Elution von Pyrolyseöl Buche von einer C18 (500 mg); Fraktion mit 50% Methanol, Vergleich zwischen 3 und 4 ml Elution ; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

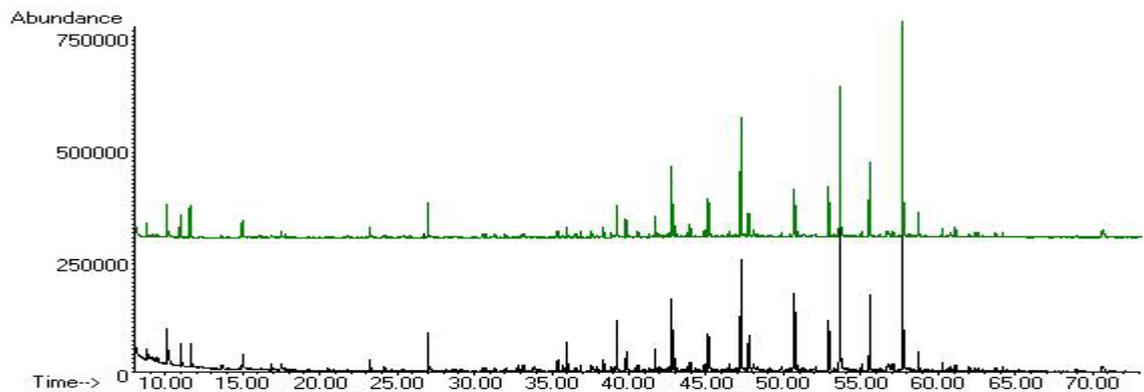


Abbildung 127 Elution von Pyrolyseöl Buche von einer C18 (500 mg); Fraktion mit 100% Methanol, Vergleich zwischen 3 und 4 ml Elution ; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

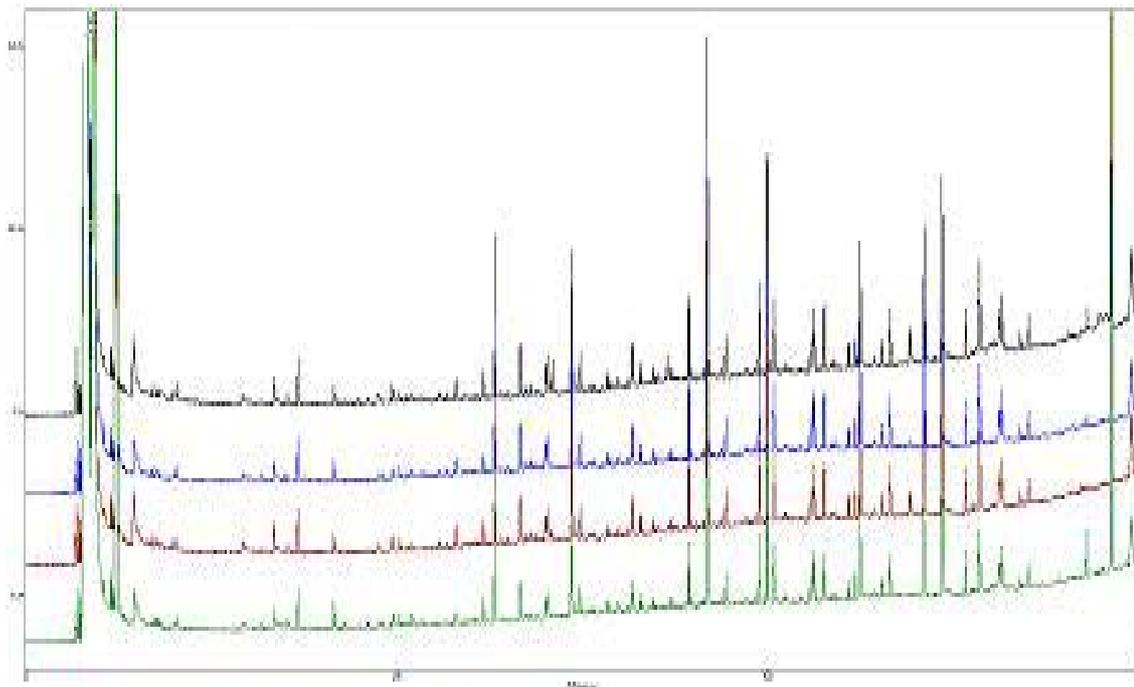


Abbildung 128 Pyrolyseöl Buche nach C18, Elution mit reinem Methanol, GC-FID mit Split 30:1, Wiederholungsmessungen; ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

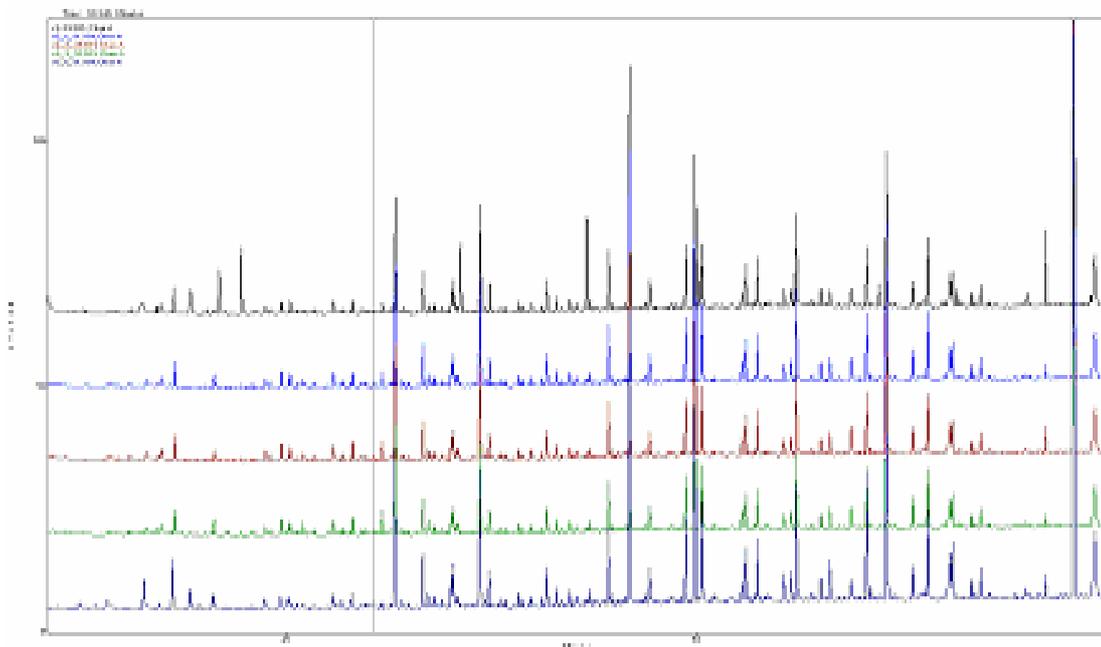


Abbildung 129 Pyrolyseöl Buche nach C18, Elution mit reinem Methanol, GC-FID ohne Split, Wiederholungsmessungen; ZB1701, splittlos; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

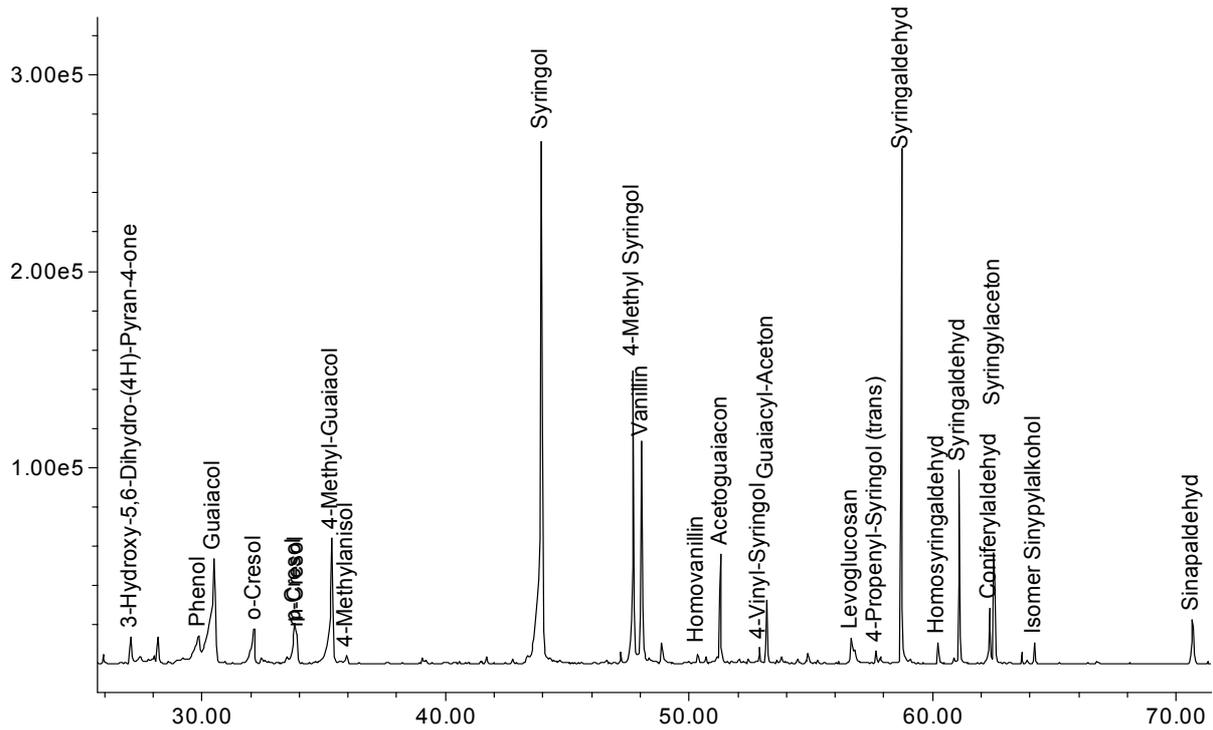


Abbildung 130 Pyrolyseöl Buche, SPE C4, Elution mit 35% Methanol, Ausschnitt GC/MS, 28-72 min, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

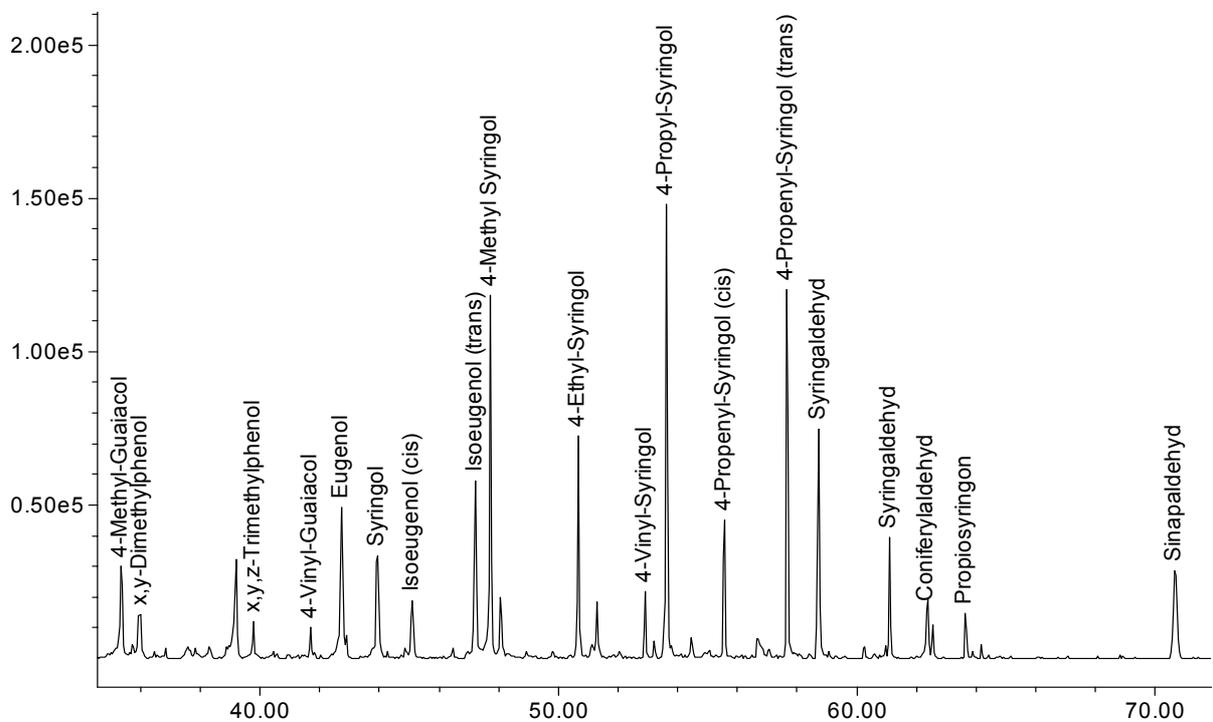


Abbildung 131 Pyrolyseöl Buche, SPE C4, Elution mit 50% Methanol, Ausschnitt GC/MS, 35-72 min, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

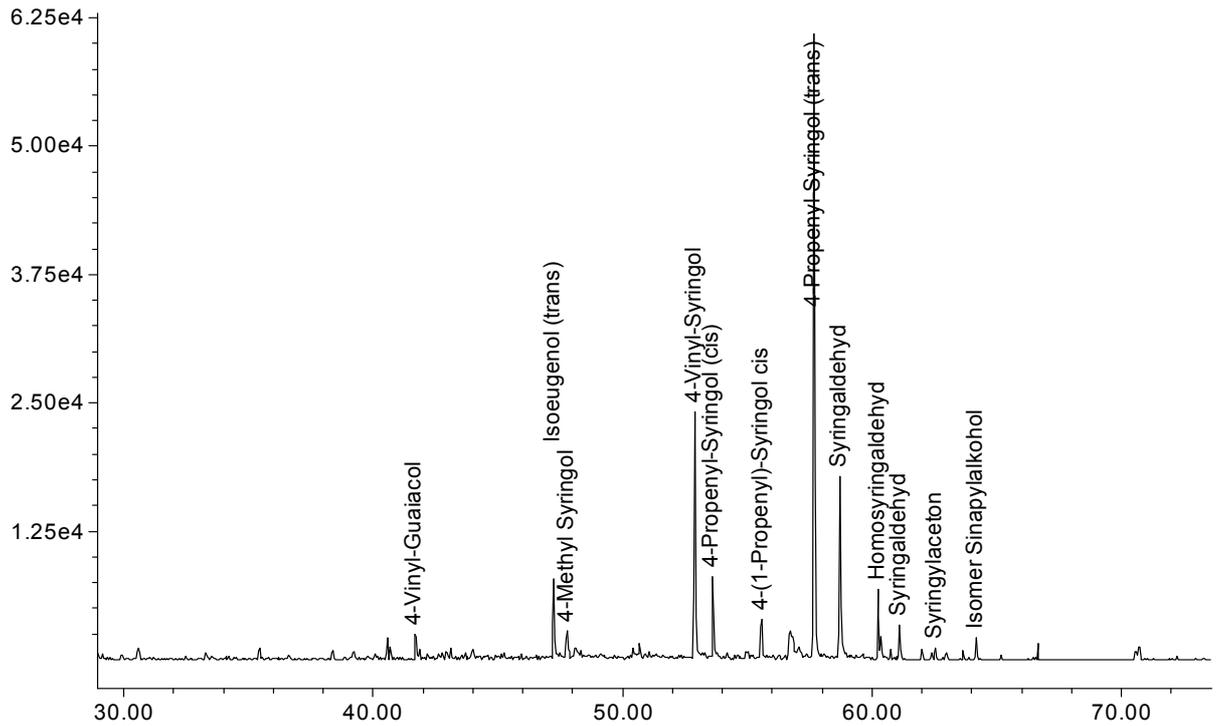


Abbildung 132 Pyrolyseöl Buche, SPE C4, Elution mit 100% Methanol, Ausschnitt GC/MS, 28-72 min, GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

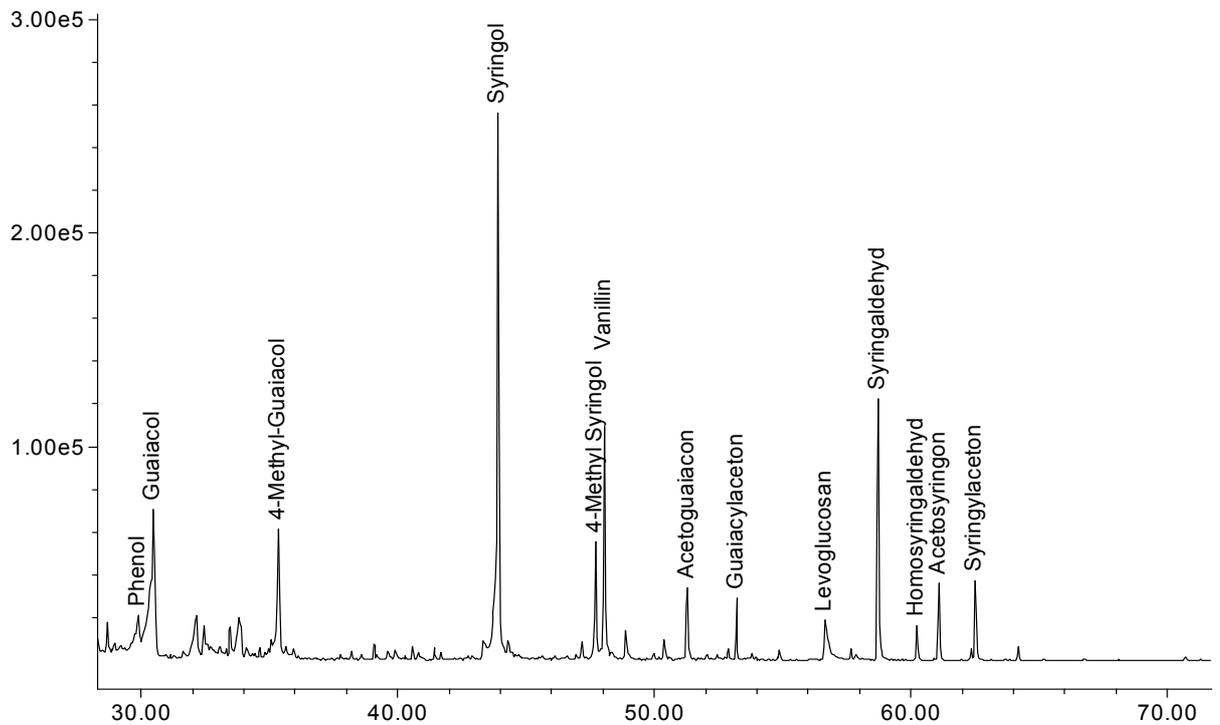


Abbildung 133 Pyrolyseöl Buche, SPE PH, Elution mit 35% Methanol, Ausschnitt GC/MS, 28-72 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

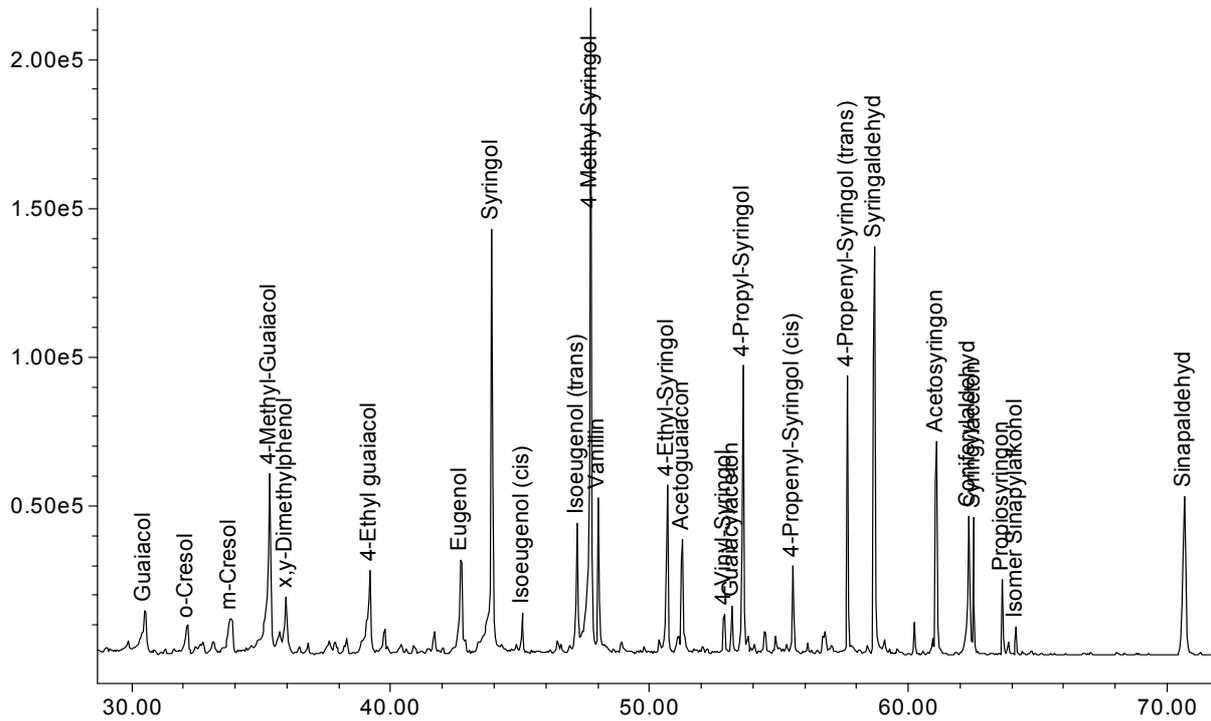


Abbildung 134 Pyrolyseöl Buche, SPE PH, Elution mit 50% Methanol, Ausschnitt GC/MS, 28-72 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

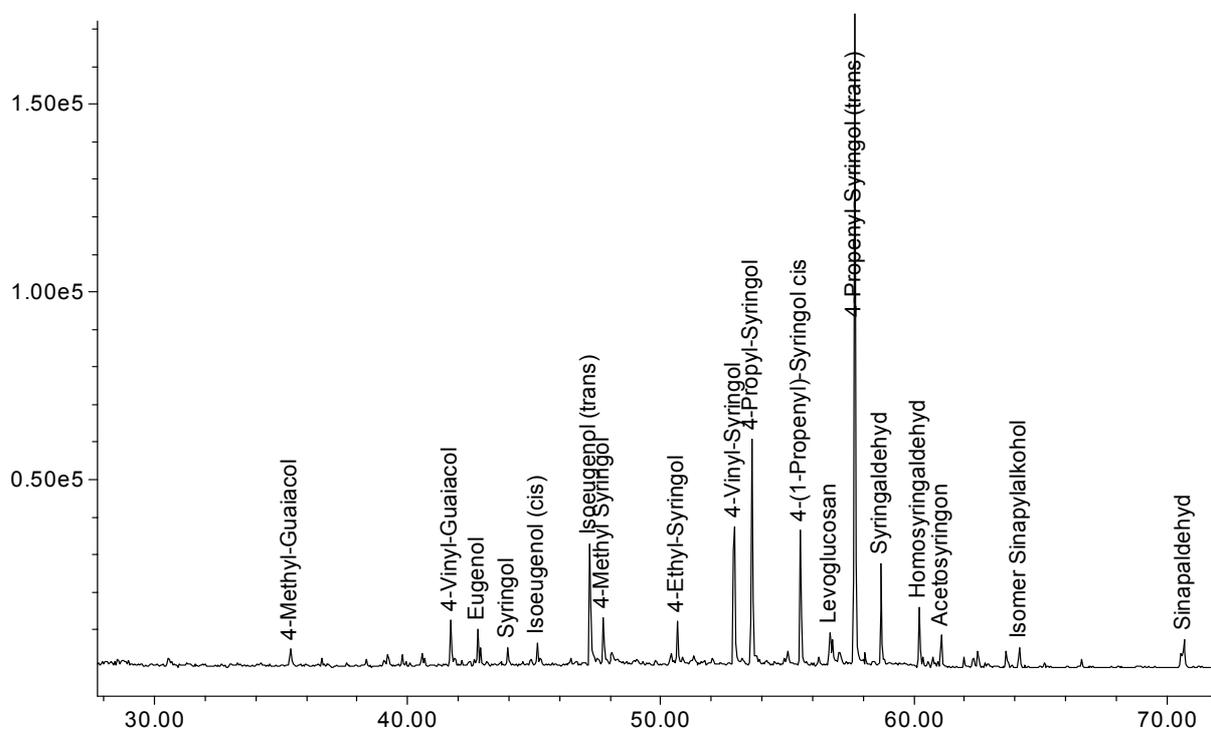


Abbildung 135 Pyrolyseöl Buche, SPE PH, Elution mit 100% Methanol, Ausschnitt GC/MS, 28-72 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

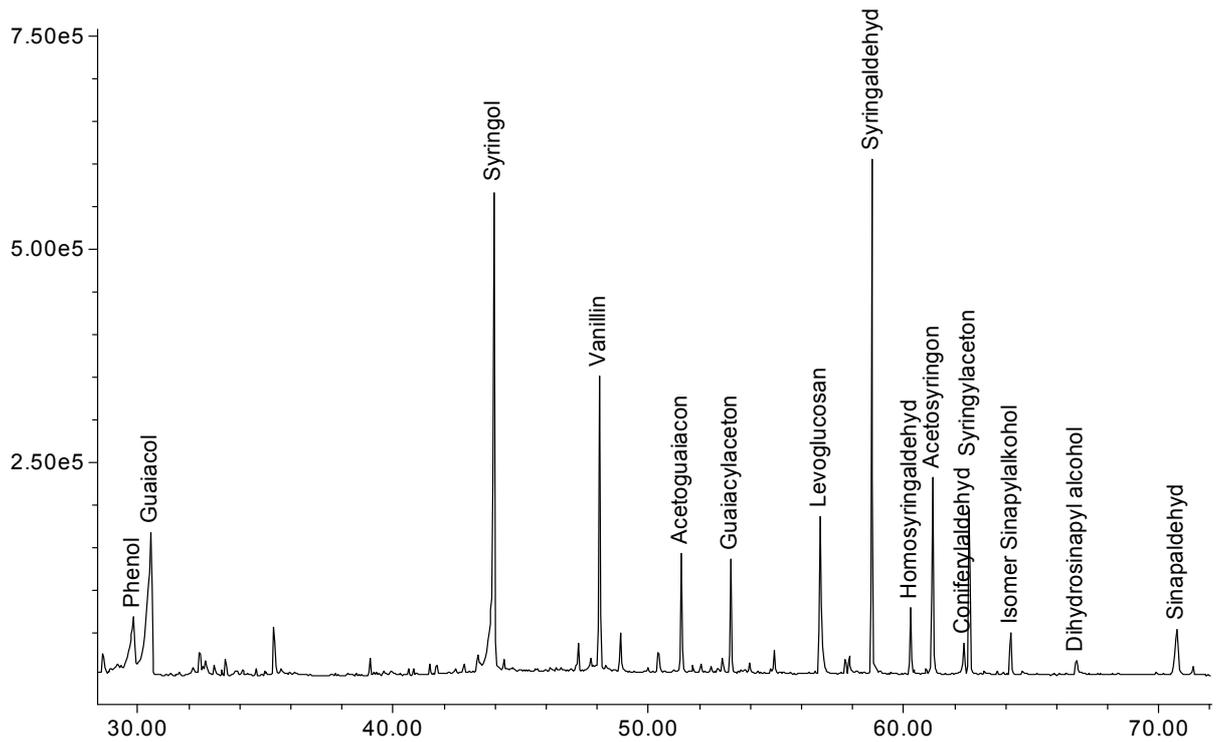


Abbildung 136 Pyrolyseöl Buche, SPE C8, Elution mit 35% Methanol, Ausschnitt GC/MS, 28-72 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

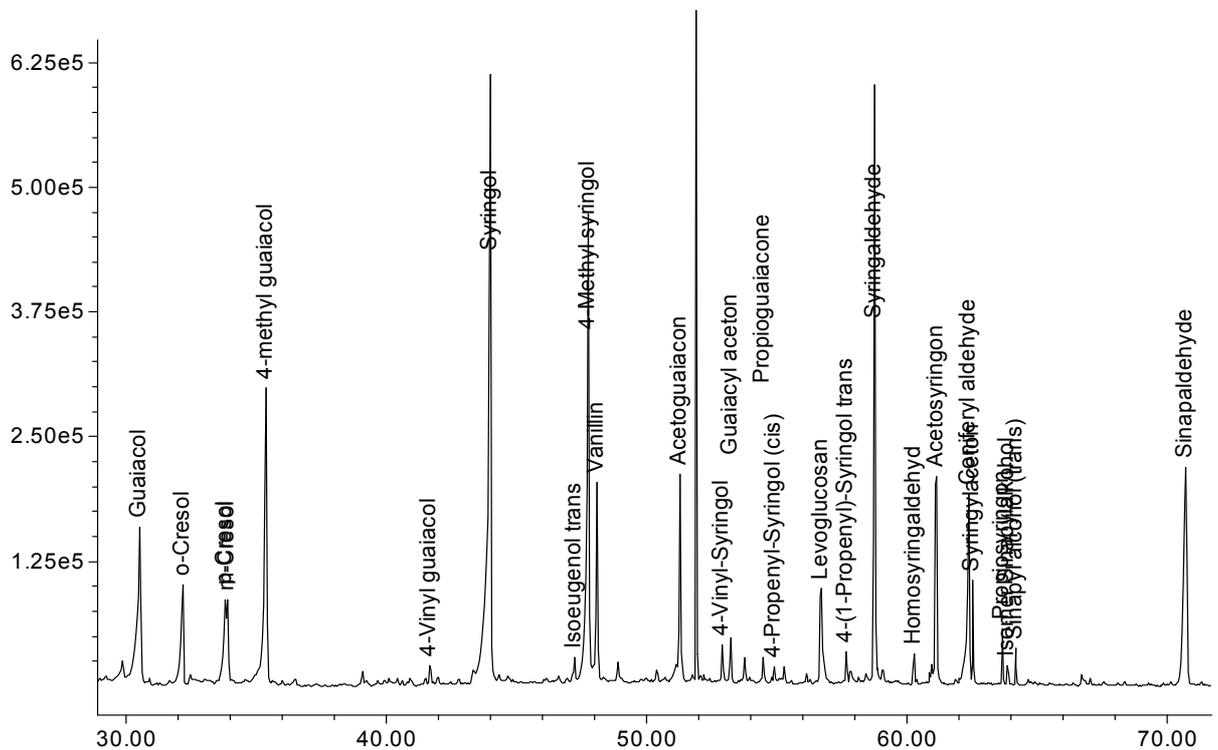


Abbildung 137 Pyrolyseöl Buche, SPE C8, Elution mit 50% Methanol, Ausschnitt GC/MS, 28-72 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

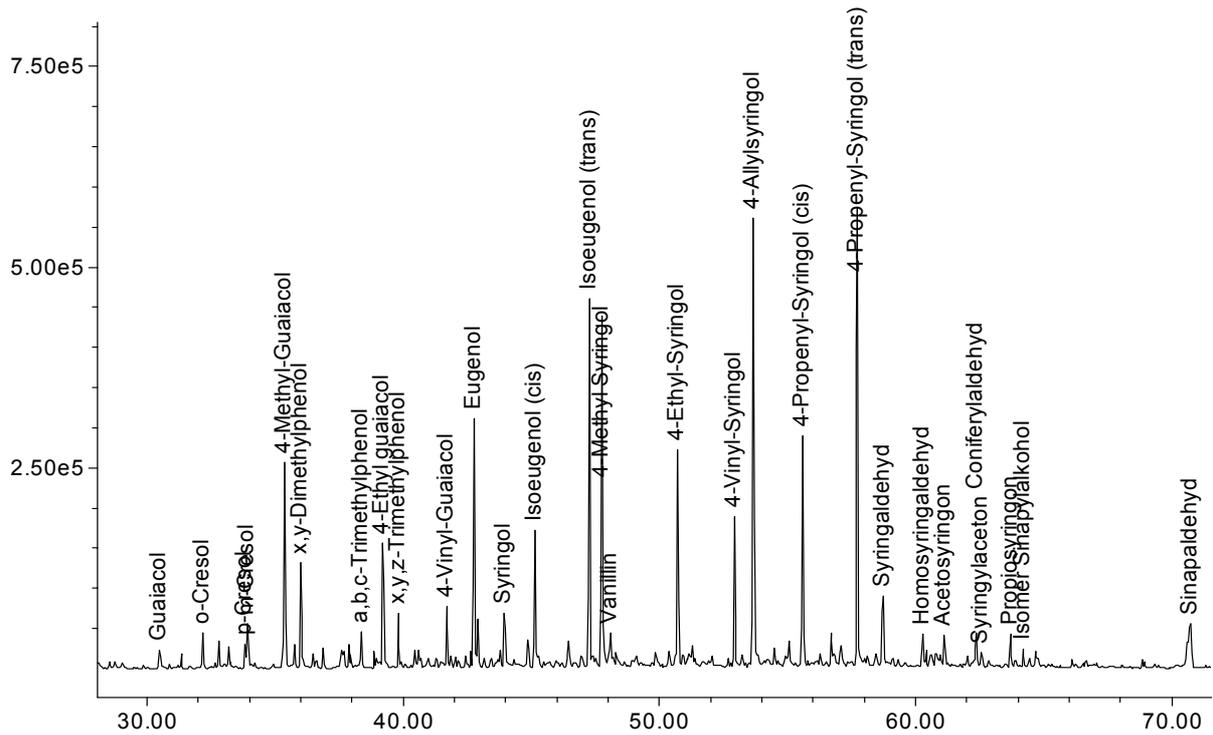


Abbildung 138 Pyrolyseöl Buche, SPE C8, Elution mit 100% Methanol, Ausschnitt GC/MS, 28-72 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

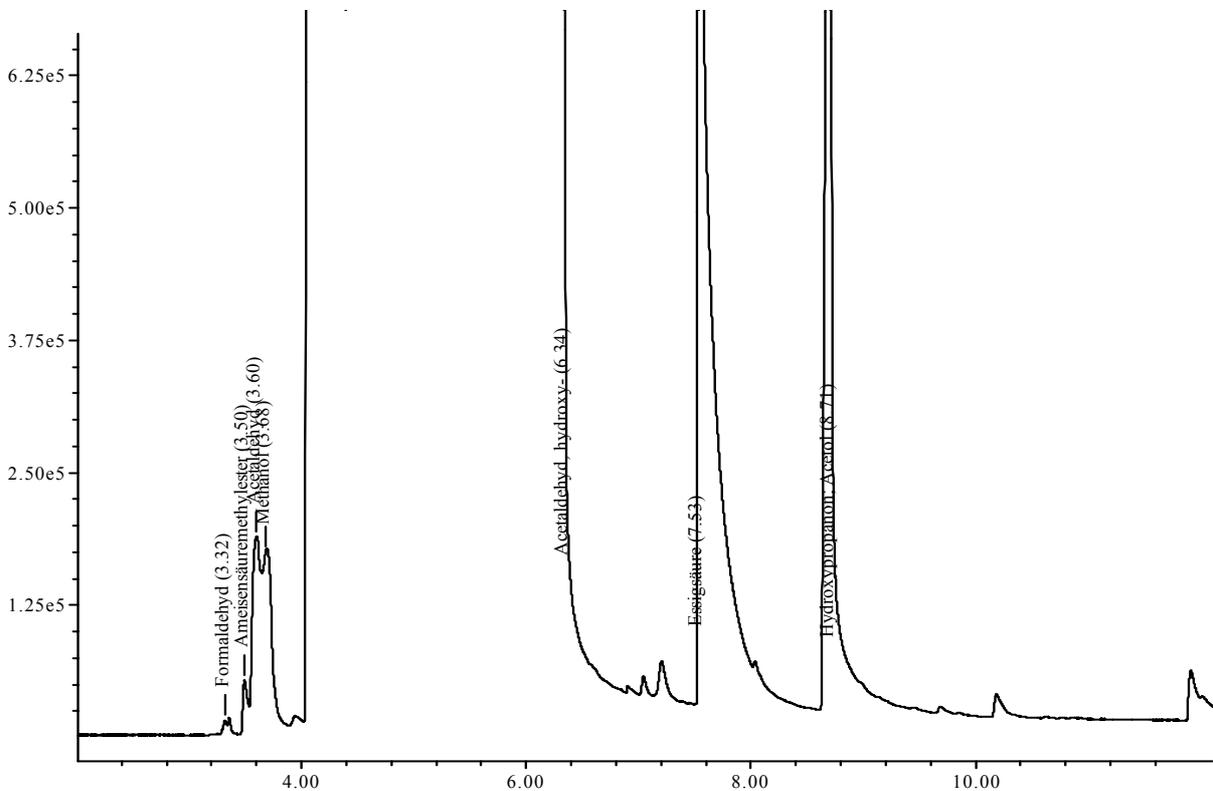


Abbildung 139 Pyrolyseöl Buche (unfraktioniert), Ausschnitt GC/MS 2-12 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

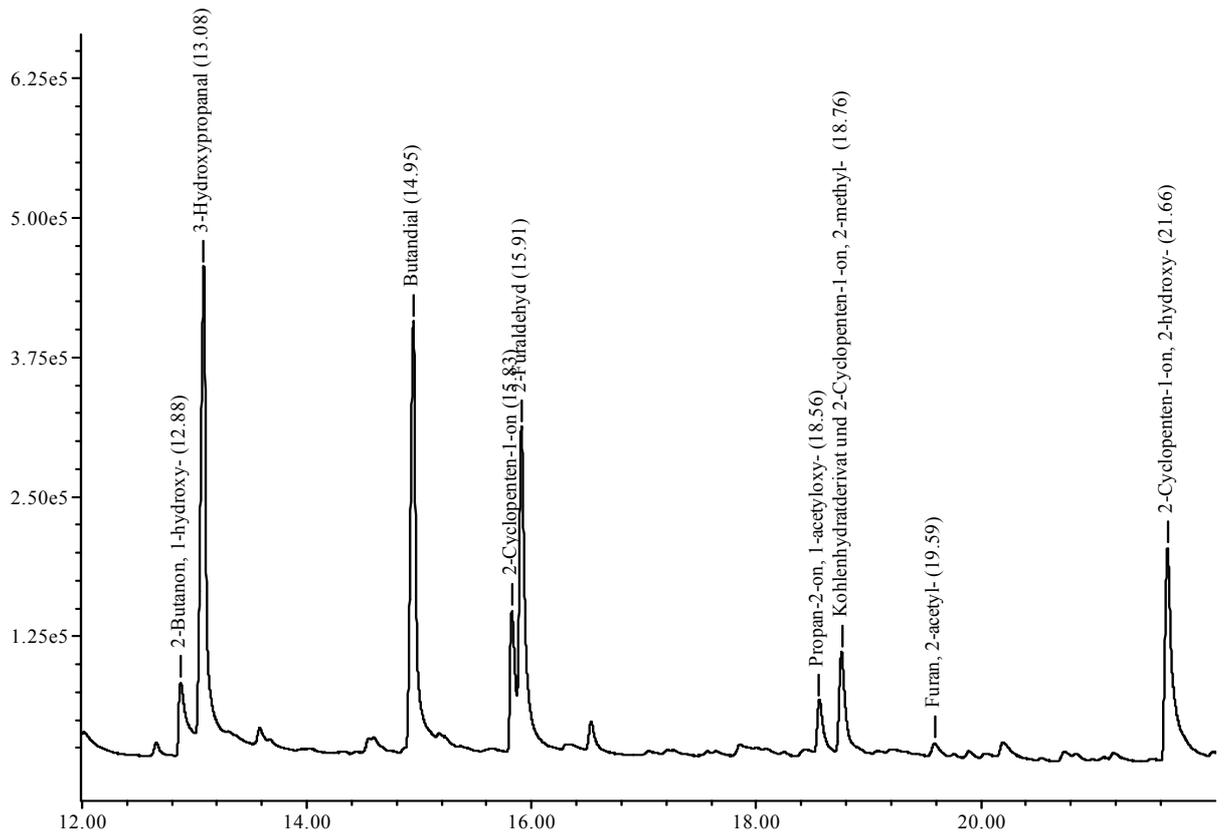


Abbildung 140 Pyrolyseöl Buche (unfraktioniert), Ausschnitt GC/MS 12-22 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

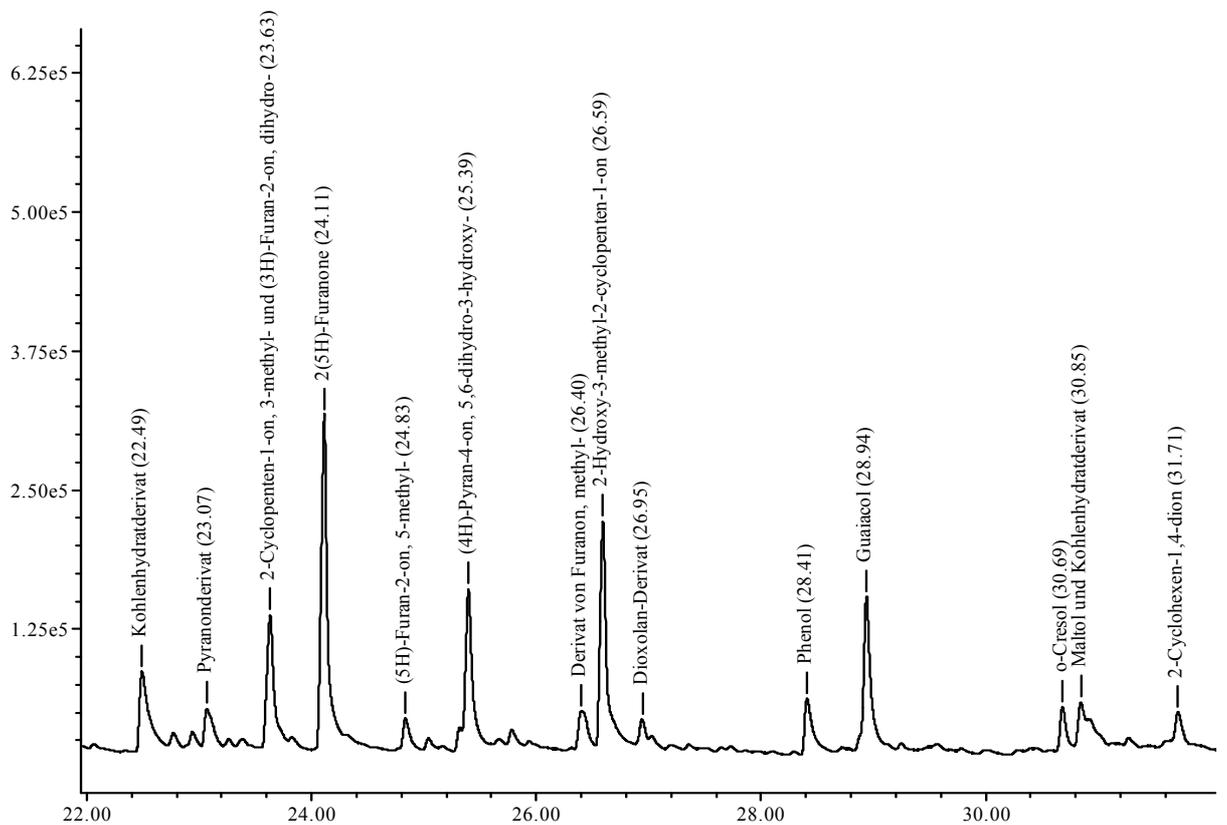


Abbildung 141 Pyrolyseöl Buche (unfraktioniert), Ausschnitt GC/MS 22-32 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

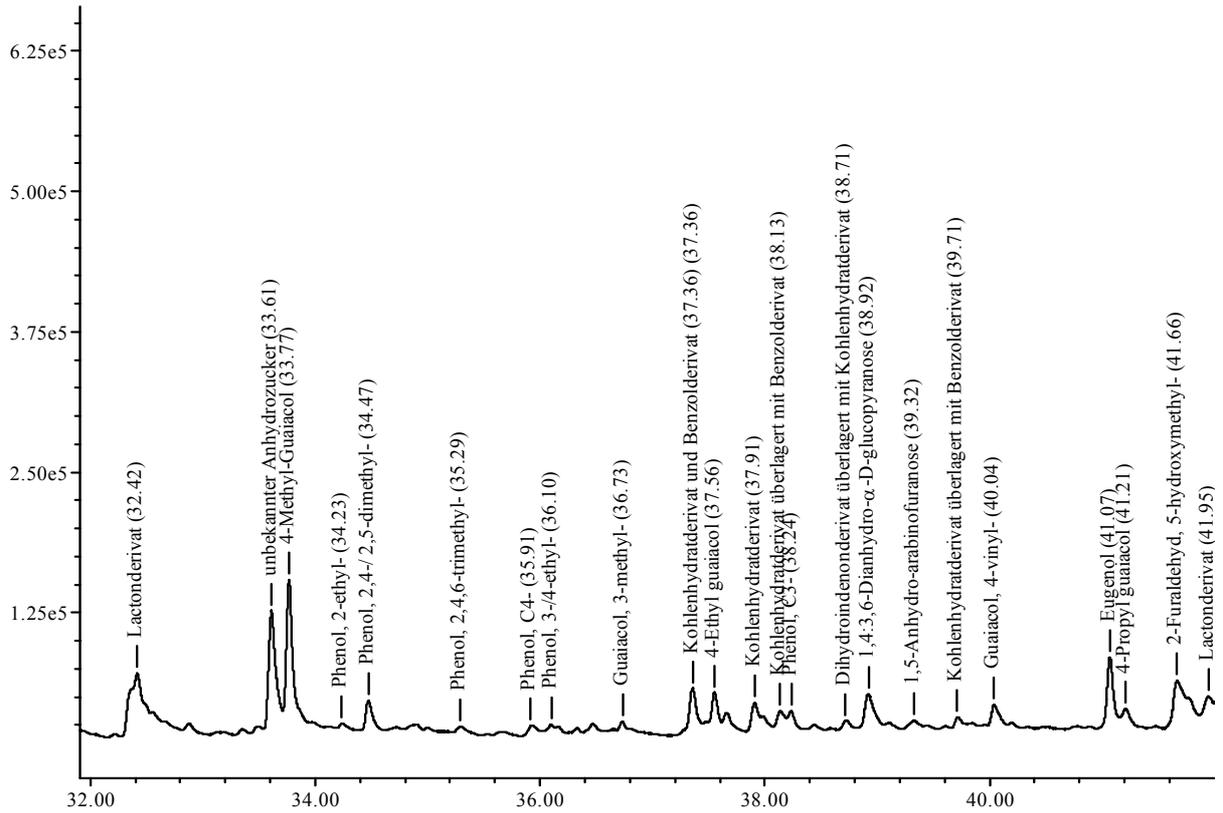


Abbildung 142 Pyrolyseöl Buche (unfraktioniert), Ausschnitt GC/MS 32-42 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

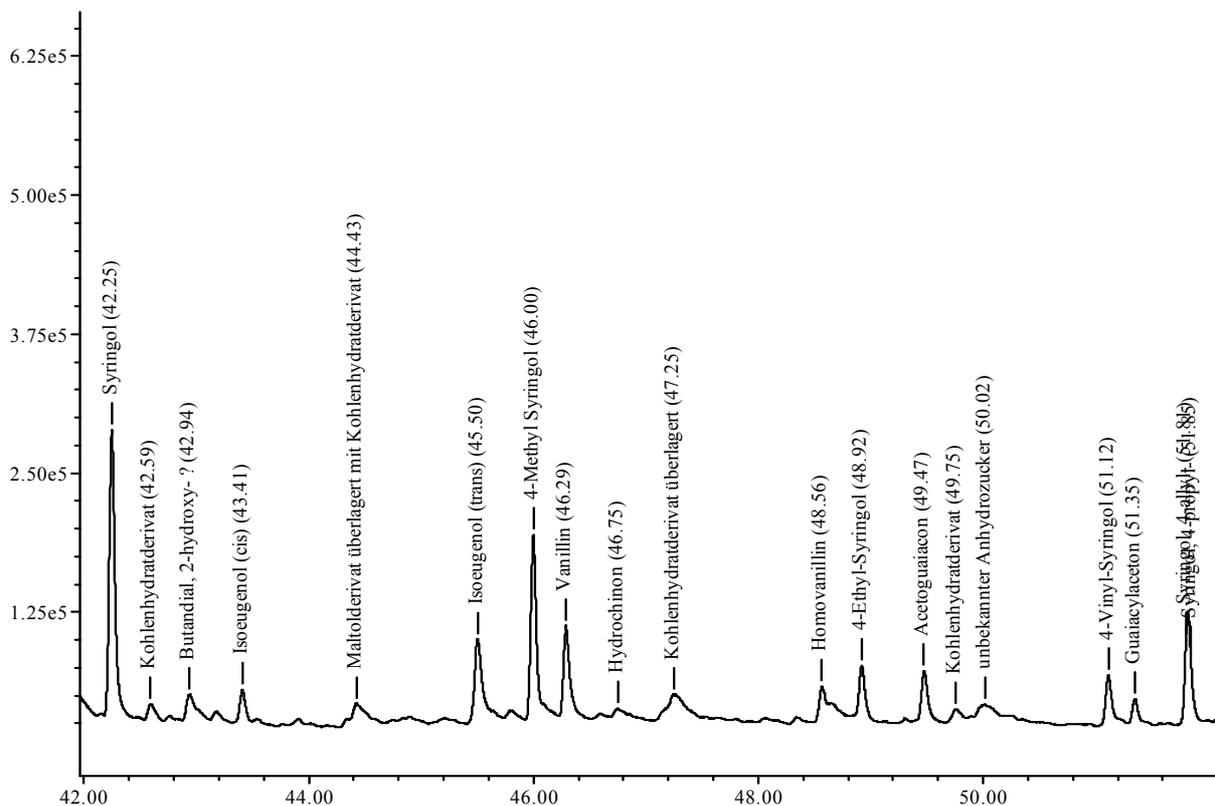


Abbildung 143 Pyrolyseöl Buche (unfraktioniert), Ausschnitt GC/MS 42-52 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

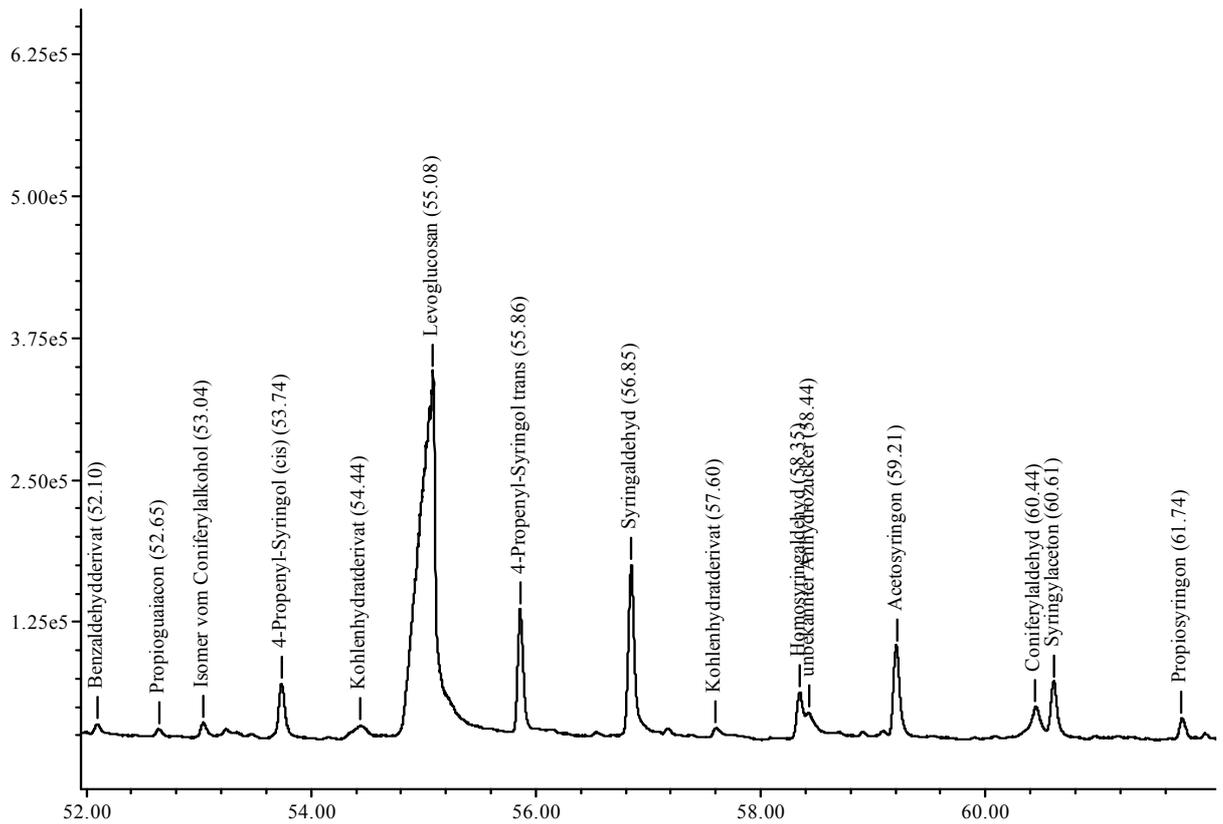


Abbildung 144 Pyrolyseöl Buche (unfraktioniert), Ausschnitt GC/MS 52-62 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

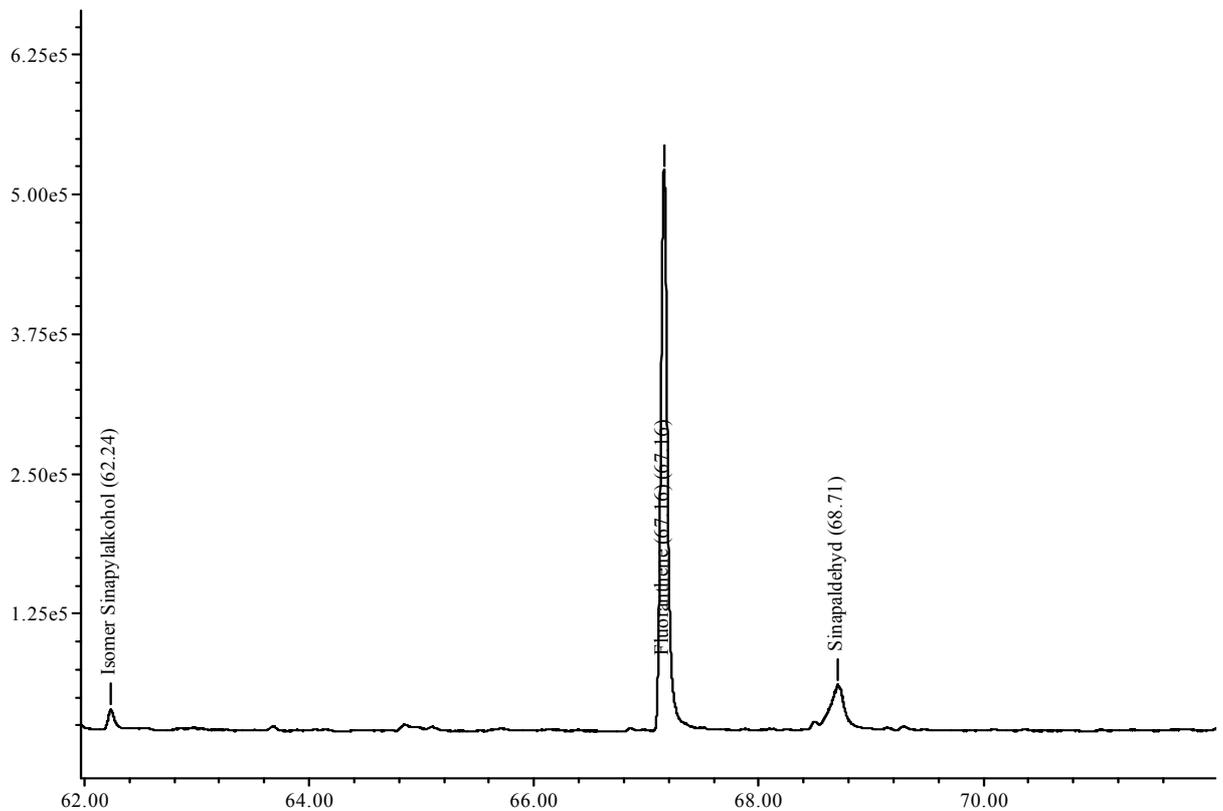


Abbildung 145 Pyrolyseöl Buche (unfraktioniert), Ausschnitt GC/MS 62-72 min; GC: HP 6890 mit HP 5972, ZB1701, Split 1:30; 45°C für 4 Minuten, 3 °C/min bis 280 °C, 20 Minuten

9 Abkürzungsverzeichnis

μ	mikro
C18	Octadecyl-modifiziertes Kieselgel
C4	Butyl-modifiziertes Kieselgel
C6	Hexyl-modifiziertes Kieselgel
C8	Decyl-modifiziertes Kieselgel
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Polymerisationsgrad
EE	Essigester (Essigsäureethylester)
FID	Flammionisationsdetektor
g	Gramm
GC	Gaschromatograph
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	High performance Liquid Chromatography
k	Kapazitätsfaktor
LC	Liquid Chromatographie
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time Of Flight
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrum
MTBE	<i>tert.</i> -Butyl-methylether (Methyl- <i>Tert.</i> -ButylEther)
NP	Normalphase
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PE	Petrolether (Petroleumsbenzin)
RI	Refraktionsindex (Brechungsindex)
RP	Umkehrphase (Reversed Phase)
R.T.	(Retention Time)Retentionszeit
SAX	Strong Anionic Exchange (Starker Ionenaustauscher)
Si	Silica
SPE	Solid Phase Extraktion (Festphasenextraktion)
StrataX	Säulenbezeichnung
TCMS	Trimethylchlorsilan
THF	Tetrahydrofuran

DANKE...

Die vorliegende Arbeit entstand am Zentrum Holzwirtschaft der Universität Hamburg in Verbindung mit dem Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft.

Ich danke Herrn Professor Dr. Oskar Faix für die Bereitstellung des Themas und die gewährte Freiheit bei der inhaltlichen Gestaltung. Herrn Professor Dr. Karl-Heinz Engel danke ich für die Übernahme des Co-Referats der vorliegenden Arbeit. Für die Aufnahme in den „Lignin“-Arbeitskreis und die Betreuung meiner Arbeit danke ich Herrn Dr. Dietrich Meier.

Dank gilt den Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für das angenehme Arbeitsklima und die außerchemischen Aktivitäten: Rolf Bayerbach, Ingrid Fortmann, Gudrun Jesussek, Thomas Leschnitz, Johanna Lewandowski, Jens Markgraf, Martina Schirmacher, Detlef Schmidl, Jürgen Sitzmann, Fabian Sümnick, Michael Wagner, Stephanie West, Michael Windt und Наталья Фаустова.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Jürgen Odermatt und Herrn Andreas Klingberg für die Hilfestellung bei der Py-GC/MS-Analyse sowie Herrn Mathias Makowski für die Unterstützung bei VOC-Messungen bedanken.

Abschließend gilt mein größter Dank meinen Eltern sowie meinen Freunden für ihre vielfältige Unterstützung.

Publikationen

BRODZINSKI, I., MEIER, D. (2004)

Development of analytical methods for bio crude oil (BCO)

Proceedings 2nd World Biomass Conference, 10.-14. Mai 2004, Rom (eds. Van Swaaij, W.P.M., Fjällström, T., Helm, P., Grassi, A.), 1966-1969.

BRODZINSKI, I., MEIER, D. (2004)

Neue analytische Methoden zur Auftrennung von Pyrolyseölen (BCO)

DGMK Tagungsbericht 2004-1 Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung

"Energetische Nutzung von Biomassen", 19.-21. April 2004 in Velen/Westf. 211-218.

DI BLASI, C.; BRANCA, C.; GALGANO, A. MEIER, D.; BRODZINSKI, I.; MALMROS, O.
(2005)

Gasification and Oxidation Kinetics of Wood-Tar in Supercritical Water; 14th European Biomass Conference, 17-21 October 2005, Paris, France, 550-553

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtsdatum	12.11.1977
Geburtsort	Hameln
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

2003 – 2006	Promotion an der Universität Hamburg
1996 - 2002	Chemiestudium an der Universität Hannover
1989-1996	Otto-Hahn-Gymnasium Springe
1987-1989	Orientierungsstufe Süd Springe
1983-1987	Grundschule Altenhagen I