Umweltinstitut des Landes Vorarlberg

Umweltanalytik

Chemisch analytische Untersuchungen von Altholz

Kurzbericht UI-01/1999

Umweltanalytik

Chemisch technische Untersuchungen von Altholz

Gesamtbearbeitung: Christoph Scheffknecht
(email: christoph.scheffknecht@vorarlberg.at)

Probenahme: Manfred Walser
Probenvorbereitung: Hansjörg Kapeller
Gaschromatographie: Rainer Florineth, Walter Hämmerle
Schwermetallanalytik: Norbert Lerchster

Impressum

Herausgeber und Medieninhaber:
Amt der Vorarlberger Landesregierung
Römerstraße 16, 6900 Bregenz

Verleger:
Umweltinstitut des Landes Vorarlberg
Montfortstraße 4, 6900 Bregenz
Tel. 05574/511-42099

Bregenz, Juli 1999

Inhaltsverzeichnis

1. ZIELSETZUNG 3

2. EINLEITUNG 3

3. AUSWAHL DER PARAMETER SOWIE FESTLEGUNG DER PRÜFMETHODEN 5

4. AUSARBEITUNG DER CHEMISCHEN ANALYTIK 5

4.1 PROBENAHME 6
4.2 PROBENVORBEREITUNG 9
4.3 BESTIMMUNG VON CHLOR, FLUOR UND BOR 9
4.4 BESTIMMUNG DER SCHWERMETALLE 9
4.5 BESTIMMUNG VON LINDAN UND PENTACHLORPHENOL (PCP) 10
4.6 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE 10

5. PRÄSENTATION UND PLAUSIBILISIERUNG DER ERGEBNISSE 13

6. DISKUSSION DER ERGEBNISSE 13

6.1 PROBENAHME 13
6.2 CHLOR, FLUOR, BOR 14
6.3 SCHWERMETALLE 15
6.4 LINDAN UND PENTACHLORPHENOL 15
6.5 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAK) 15
6.6 ALLGEMEINE BETRACHTUNG 15

7. ZUSAMMENFASSUNG 16

8. EXPERIMENTELLES 17

8.1 PROBENVORBEREITUNG 17
8.2 TROCKENRÜCKSTAND, GLÜHRÜCKSTAND 17
8.3 MIKROWELLENAUFSCHLUSS ZUR ANALYSE DER SCHWERMETALLE 17
8.4 SCHWERMETALLE 17
8.5 LINDAN UND PENTACHLORPHENOL (PCP) 17
8.6 CHLOR 18
8.7 FLUOR 18
8.8 BOR 18
8.9 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAK) 18

9. LITERATUR 19

1. Zielsetzung

Das Umweltinstitut des Landes Vorarlberg hatte im Auftrag vom Amt der Vorarlberger Landesregierung, Abteilung VIa, Allgemeine Wirtschaftsangelegenheiten zu überprüfen, ob eine Qualitätskontrolle bzw. eine Qualitätssicherung beim Einsatz von Altholz als Energieträger für Anlagen zur Wärme- und Stromgewinnung über chemische Analysen möglich ist [2].

Welche „Altholzqualität“ erreicht werden kann, hängt entscheidend von der Qualität der Sortierung des Altholzes ab. Als Brennstoff soll lediglich Altholz der Qualitätsklassen Q1-Q4 (siehe Kapitel 2) verwendet werden.
Das Ziel war daher die Ausarbeitung von Kriterien für eine objektive Kontrolle der Qualität von Altholz und somit indirekt der Sortierqualität. Zur Überprüfung dieser Kriterien mussten chemisch-analytische Methoden ausgearbeitet werden. Durch Messung mehrerer Altholzchargen wurde das Konzept in der Praxis getestet.
Zudem sollten Schadstoffe im Altholz untersucht werden, die für die Beurteilung von emissionsseitigen Luftreinhaltungsfragen relevant sind [2].

2. Einleitung

Zu Beginn des Projekts stand die konzeptive Aufgabe, Kriterien für eine Überprüfung der Altholzqualität aufzustellen. Als Qualitätsziel wurde vom Auftraggeber Altholz der Qualitätsklasse Q1-Q4 formuliert.
Das „Branchenkonzept Holz“ [3], das im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Jugend und Familie erstellt wurde, teilt Althölzer in 7 Qualitätsklassen mit weiteren Unterteilungen innerhalb der jeweiligen Klassen ein. Eine gekürzte Übersicht dieser Altholzklassen ist in der Tabelle 1 aufgeführt [2]. Für eine thermische Verwertung sind die Qualitätsklassen Q1 bis Q4 verwendbar. Daher müssen Althölzer der Klasse Q5-Q7, welche einen beträchtlichen Schadstoffanteil besitzen, vor der thermischen Verwertung aussortiert werden.

Tabelle 1
Qualitätsklassen für Rest- und Althölzer ohne Subklassen [3,2]

Q1	Naturbelassene Rest- und Althölzer
Q2	Rinde
Q3	Bindemittelhaltige und halogenfrei beschichtete Rest und Althölzer (Span- und Faserplattenreste, etc.)
Q4	Oberflächenbehandelte Rest- und Althölzer
Q5	Teerölimprägnierte Rest- und Althölzer
Q6	Salzimprägnierte Rest- und Althölzer
Q7	Halogenhaltige Holz-Kunststoff-Verbunde

Diese Qualitätsklassen beruhen auf einer Beschreibung in Textform ohne Angabe von Richtwerten für ausgewählte Parameter, die chemisch-analytisch bestimmt werden können. Eine objektive Beurteilung der Qualität des bereits zerkleinerten Altholzes und somit indirekt der Sortierung ist folglich nicht möglich.

Zur Überprüfung der Sortierung des Altholzes bzw. zur Beurteilung der Brennstoffqualität in emissionsseitiger Hinsicht existieren in Österreich derzeit bezüglich der Auswahl der Parameter oder etwaiger Grenzwerte keine gesetzlichen Vorschriften. Eine Literaturrecherche ergab, dass auch im Ausland keine derartigen Grenzwerte bekannt sind.

Richtwerte ausgewählter Schadstoffe wurden im Nachfolgebericht [4] des „Branchenkonzepts Holz“ und einem Skript zu einer VDI-Tagung [5] diskutiert.
In letzterer Literaturangabe findet sich eine tabellarische Übersicht diverser Parameter samt Empfehlungen für Richtwerte. Allerdings wird eine andere beschreibende Einteilung in Holzkategorien verwendet. Die Hölzer werden in Gruppen eingeteilt (siehe Tabelle 2) [5]. Vergleicht man diese Gruppen mit den Qualitätsklassen des „Branchenkonzeptes Holz“, so stellt man fest, dass die Qualitätsklassen Q1-Q4 im Wesentlichen den Gruppen 1 und 2 entsprechen. Da diese Zuordnung möglich ist, können die Richtwerte aus [5] für die Qualitätsklassen übernommen werden. Diese Richtwerte sind in Tabelle 3 wiedergegeben und wurden als Grundlage für die weitere Vorgangsweise herangezogen. Für Althölzer der Gruppe 3 und Gruppe 4 wurden keine Richtwerte formuliert.

Tabelle 2
Zuordnung von Holzresten als Brennstoffe für Feststofffeuerungsanlagen gemäß [5]

Gruppe 1	Holzreste, naturbelassen
Gruppe 2	Holzreste, nicht naturbelassen, ohne PVC und Holzschutzmittel
Gruppe 3	Holzreste, nicht naturbelassen, mit chlororganischen Beschichtungen und ohne Holzschutzmittel
Gruppe 4	Holzreste, mit Holzschutzmitteln

Tabelle 3
Richtwerte für Naturholz und Althölzer der Gruppe 2 gemäß Literatur [5]

Parameter	**Richtwert**	**Richtwert**	**Dimension**
	Naturholz Gr.1	**Altholz Gr. 2**	
Chlor	100	300	mg/kg
Fluor	10	30	mg/kg
Bor	15	30	mg/kg
Arsen	0.8	2	mg/kg
Cadmium	0.5	(> 0.5)	mg/kg
Blei	3	(> 3)	mg/kg
Kupfer	5	20	mg/kg
Quecksilber	0.05	0.4	mg/kg
Pentachlorphenol	1	2	mg/kg
Lindan	0.25	0.5	mg/kg
Benzo(a)pyren	0.05	0.1	mg/kg

3. Auswahl der Parameter sowie Festlegung der Prüfmethoden

Die Auswahl der Parameter, die chemisch-analytisch untersucht wurden, erfolgte in Anlehnung an die in [5] angeführten Substanzen (siehe Tabelle 3).
Bei der Auswahl der Parameter wurden einerseits Indikatorelemente bzw. -verbindungen für die Überprüfung der Qualität der Sortierung, als auch Substanzen, die nach der Verbrennung emissionsseitig von Bedeutung sind, berücksichtigt.
So sind die Metalle Kupfer, Chrom und Quecksilber („Kyanisieren"; wird heute nicht mehr angewendet) sowie Fluor, Bor und Arsen Indikatoren für anorganische Holzschutzmittel (Qualitätsklasse Q6, Gruppe 4) [13]. Diese zumeist wasserlöslichen, salzartigen Holzschutzmittel werden in DIN 4076 Teil 5 angeführt. Arsen kann vor allem durch kesseldruckimprägnierte Holzteile mit Salzen auf Arsenbasis in eine Altholzfraktion gelangen.
Organische Holzschutzmittel können in lösungsmittelfreie und -haltige unterteilt werden [13]. Bei den Lösungsmittelfreien dominieren die so genannten Teeröle. Daher sind ausgewählte Vertreter der Verbindungsklasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) besonders als Leitsubstanzen geeignet.
Lindan und Pentachlorphol (PCP, seit ca. 15 Jahren nicht mehr in Verwendung) finden sich, neben vielen anderen Verbindungen, als Bestandteile der lösungsmittelhaltigen Holzschutzmittel.
Blei und Chrom spielen als Bestandteile von Pigmenten in Anstrichen und Beschichtungsmittel eine bedeutende Rolle.
Größere Mengen an PVC-Resten im Altholz führen zu hohen Chlorgehalten (Qualitätsklasse Q7), die allerdings auch andere Ursachen haben können.
Eine ausgezeichnete Zusammenfassung der verschiedenen Altholzarten und deren wichtigste „holzfremde" Stoffe findet man in [1].

Aus der Kenntnis der Schadstoffmengen im Brennstoff kann nicht direkt auf Emissionen aus der Verbrennung von Altholz geschlossen werden, da diese von vielen Faktoren (Verbrennungsbedingungen, Filtertechnik etc.) abhängen. Dennoch ist die Kenntnis von bestimmtem „Inhaltsstoffen" des Brennstoffes von Interesse.

Bei der Festlegung der Richtwerte muss berücksichtigt werden, dass auch unbehandeltes Holz zum Teil beträchtliche Mengen an den oben diskutierten Elementen bzw. Verbindungen enthalten kann.

4. Ausarbeitung der chemischen Analytik

Bevor die in Tabelle 3 angeführten Parameter chemisch-analytisch bestimmt werden konnten musste ein Analysenschema ausgearbeitet werden (siehe Abbildung 4).
Sämtliche vom Umweltinstitut durchgeführten Verfahren wurden validiert. Dabei wurde Folgendes geprüft:

- Robustheit der Methode, Matrixeffekte
- Wiederfindungsraten, Aufstockungsversuche
- Kontamination der Probe
- Ermittlung der Verfahrenskenngrößen: Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze, Arbeitsbereich

Alle Ergebnisse des Umweltinstituts wurden mindestens doppelt bestimmt und nur bei sehr guter Übereinstimmung der einzelnen Werte verwendet.

4.1 Probenahme

Schätzt man die Messunsicherheit über das gesamte chemisch-analytische Verfahren qualitativ ab (Gauß'sche Fehlerfortpflanzung [6]), zeigt sich, dass die Probenahme im vorliegenden Fall den dominierenden Anteil an der Messunsicherheit hat [11]. Dies liegt einerseits an der starken Heterogenität des geshredderten Altholzes und andererseits an der sehr großen Stückgutgröße von ca. 30 cm. Zudem müssen sehr große Chargen (ca. 1000 m³) beprobt werden. Damit wird die sorgfältige, repräsentative und mengenproportionale Probenahme zum Schlüsselschritt der gesamten Untersuchungen.

Abbildung 1
Altholz vor dem Shreddern

Die LAGA-Richtlinie PN 2/78 [11] fordert für die Entnahme von heterogenen Abfällen, die sich nicht in Behältern befinden, eine Stichprobe pro 5 m³ Abfall mit einem Mindestgewicht von 1 kg. Nicht zerkleinerte Abfälle erfordern eine noch größere Probenmenge. Für den vorliegenden Fall bedeutet dies, dass für eine Charge von 1000 m³ Altholz ca. 200 Stichproben zu je mindestens 1 Liter gezogen werden. Diese 200 Stichproben sind wegen der großen Korngröße allerdings aus statistischer Sicht nicht ausreichend. Um klare Aussagen bei dieser

Korngröße zu den Ergebnissen einer einzelnen Mischprobe machen zu können wären geschätzt mindestens 1000 Einzelproben notwendig. Der Aufwand wäre somit enorm und das Projekt im Rahmen der vorhandenen finanziellen und personellen Resourcen nicht durchführbar gewesen.

Mit Einschränkungen können dennoch Altholzuntersuchungen mit einer weniger aufwendigen Probenahme durchgeführt werden.
Bei den oben diskutierten Mindestanforderungen wird von der Betrachtung einer einzelnen Charge ausgegangen. Werden mehrere Chargen beprobt und miteinander verglichen, steigt die Information über die Heterogenität der Probe und damit die Aussagekaft der Ergebnisse. Die Analysenwerte einzelner Proben müssen daher mit Vorbehalt betrachtet werden.
Außerdem ist die Heterogenität des fertigen „Produktes“ Altholz durch eine Vorsortierung vor dem Shreddern durch den Altholzerzeuger stark verringert.
Weiters wird bei obigen Überlegungen davon ausgegangen, dass keinerlei Information während der Probenahme über die Schadstoffzusammensetzung vorhanden ist. Da die Herkunft der einzelnen, nur grob zerkleinerten Altholzteile zum Teil bestimmbar ist, ist eine repräsentative Beprobung gerade wegen der großen Korngrösse möglich. Die Beprobung kann dann aber ausschließlich von einem qualifizierten Mitarbeiter ausgeführt werden. Der Probenehmer muss in der repräsentativen Beprobung von Abfällen sehr erfahren sein und muss zumindest die Grundzüge der nachfolgenden Analysenverfahren kennen.

Abbildung 2
Zerkleinertes Altholz (Korngröße 0-300 mm)

Vom Umweltinstiut wurden 7 Altholzchargen untersucht. Dabei wurden zwei Varianten der Probenahme angewendet:

Variante 1:
Die Entnahme der Probe vom 2.6.1998 erfolgte während der „Erzeugung“ des Altholzes durch einen Mitarbeiter der Fa. Häusle. Dabei wurden alle 50 m³ der gesiebten Altholzfraktion 0-30 mm 1 Liter Probe entnommen und in einem Plastiksack gesammelt. Dadurch wurde im Verlauf einer Woche eine annähernd repräsentative Mischprobe mit einem Volumen von ca. 8 l erhalten.

Variante 2:
Die Entnahme aller anderen Proben erfolgte direkt aus dem Schüttkegel des geshredderten Altholzes (Korngröße 0-300 mm). Hierzu wurden 30-40 Stichproben entnommen, die zu einer Mischprobe mit ca. 80 l vereinigt wurden.

Die zweite Variante hat den Vorteil, dass die Beprobung unabhängig vom Altholzerzeuger durchgeführt werden kann und daher zur Kontrolle verwendet werden kann. Die Probenahme selber kann bei dieser Variante allerdings nur von qualifiziertem Fachpersonal durchgeführt werden.

Abbildung 3
Nahaufnahme des zerkleinerten Altholzes (0-300 mm)
mit Meterstab zum Größenvergleich

4.2 Probenvorbereitung

Die Stückgutgröße des beprobten Altholzes ist für die weitere Zerkleinerung mit Labor-Mühlen zu groß. Deshalb wurde das Altholz mit einer Korngröße von 0-300 mm in Zusammenarbeit mit dem Maschinenring Vorarlberg mit einem Grünabfall-Häcksler auf eine Korngröße von 0-30 mm zerkleinert.

Die Probenvorbereitung hat auf die Genauigkeit der Ergebnisse ebenfalls einen großen Einfluss. Die Streuung der Ergebnisse hängt von der Korngröße der Probe und von der Einwaage für die jeweilige Analyse ab. Daher wurde die Mindestmahlfeinheit für die einzelnen Parameter bestimmt.
Für die Parameter Chlor, Fluor und Bor, sowie die Bestimmung des Trockenrückstandes und der Glührückstandes erwies sich die Zerkleinerung der Probe auf eine Korngröße von 0-2 mm mit einem Schneidrotor aufgrund der großen Einwaagen für diese Methoden als ausreichend.
Bei allen anderen Parametern musste die Probe jedoch mit einer Ultrazentrifugalmühle noch weiter auf 0-0.5 mm gemahlen werden, um Standardabweichungen von unter 10 % zu erreichen.

4.3 Bestimmung von Chlor, Fluor und Bor

Die Bestimmung von Chlor, Fluor und Bor konnte aus gerätetechnischen Gründen nicht am Umweltinstiut durchgeführt werden. Daher wurden die Analysen vom Labor Dr. Rietzler & Kunze in Freiberg als Subauftragnehmer über das Labor Böhler Analytik in Feldkirch und durch das Labor der Firma Bioenergiesysteme (BIOS) in Graz im Auftrag des Umweltinstiuts durchgeführt [10]. Die Methoden der beiden Labors unterscheiden sich beträchtlich. Bei beiden wird die Probe zuerst in reinem Sauerstoff verbrannt und die Verbrennungsgase in einer Hydrogencarbonat-Lösung absorbiert. Die eigentliche Messung erfolgte jedoch unterschiedlich. Für Details wird auf das Kapitel 8, Experimentelles verwiesen. Allgemein kann jedoch angemerkt werden, dass vom Labor BIOS fortschrittlichere und zuverlässigere Methoden angewendet wurden.

4.4 Bestimmung der Schwermetalle

Erste Versuche der Bestimmung der Schwermetalle aus der Probe mit einer Korngröße von 2 mm zeigten, dass die Ergebnisse von Fünffachbestimmungen eine zu große Standardabweichung aufwiesen. Erst ab einer Korngröße 0-0.5 mm wurden sehr gute Resultate erzielt. Dieser Effekt wird durch die hohe Inhomogenität der Probe bedingt.
Durch einen Hochdruck-Mikrowellen-Aufschluss mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid (5:2) als Aufschlussreagens und nachfolgender Verdünnung erhält man eine klare Messlösung für die nachfolgende AAS-Bestimmung.
Vergleichsweise wurde auch der „klassische“ Königswasseraufschluss durchgeführt. Diese Aufschlussvariante hat den Vorteil einer höheren Einwaage. Die Analysenergebnisse der beiden Aufschlussarten sind identisch, was auf einen vollständigen Aufschluss hindeutet.

Die eigentliche Messung der Metalle Arsen, Cadmium, Blei, Kupfer und Quecksilber erfolgte mit der Atomabsorptionsspektrometrie nach Standardmethoden (siehe experimentellen Teil). Die Wiederfindungsraten lagen je nach Metall zwischen 90 und 110 %.

4.5 Bestimmung von Lindan und Pentachlorphenol (PCP)

Für die Bestimmung von Lindan und Pentachlorphenol in Altholz wurde eine eigene Methode entwickelt.
Die Prüfung auf Inhomogenitäten der Proben und die damit verbundenen Streuungen bei Mehrfachbestimmungen ergab, dass die Korngröße unter 0.5 mm liegen muss.

Anschließend wurden 2 Extraktionsverfahren verglichen:

Variante 1:
Das zerkleinerte Altholz wird mit Soda-Lösung extrahiert, die Lösung filtriert und mit Schwefelsäure auf pH 2 eingestellt. Diese Lösung wird mit Toluol extrahiert und das Toluol über Natriumsulfat getrocknet [8].

Variante 2:
Das zerkleinerte Altholz wird mit Toluol im Ultraschallbad extrahiert

Während bei unbehandeltem Holz für beide Extraktionsverfahren die gleichen Wiederfindungen gefunden wurden, konnten für die Variante 1 bei Extraktion von Altholz lediglich Wiederfindungsraten unter 50 % ermittelt werden. Da die Variante 2 bessere Ergebnisse liefert und zudem einfacher in der Durchführung ist, fiel die Wahl auf dieses Extraktionsverfahren.

Die Derivatisierung von Pentachlorphenol für die nachfolgende GC/MS-Bestimmung erfolgte mit Acetylchlorid und Pyridin. Wie Aufstockungsversuche zeigten, verläuft die Derivatisierung vollständig. Zur Bestimmung der Verluste von Lindan wurde die extrahierte Probe vor der Derivatisierung auf Lindan untersucht. Es konnten keine Minderbefunde an Lindan durch die Derivatisierung festgestellt werden.
Bezüglich Details der Analysenmethode wird auf Literaturstelle [7] verwiesen.

4.6 Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Als Leitparameter für eine Kontamination der Altholzchargen mit Teeröl wird in den Empfehlungen für Richtwerte [5] der Parameter Benzo(a)pyren, als ein Vertreter der Stoffgruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, vorgeschlagen.
Die Bestimmung der Substanzklasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgte aus der Probe mit einer Korngröße < 0.5 mm. Für die Altholzanalysen wurde eine vereinfachte Methode verwendet. Die Ultraschall-Extraktion der Altholzprobe erfolgte mit Acetonitril, das gleichzeitig als Eluent für die nachfolgende HPLC-Bestimmung dient. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Analysen relativ einfach durchgeführt werden können. Die Werte hängen allerdings stark von der Extraktionsmethode und vom Lösungsmittel ab. Ein Vergleich mit anderen Methoden ist daher nur eingeschränkt möglich.
Folgende Substanzen wurden ausgewertet:

Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(g,h,i)perylen, Benzo(k)fluoranthen, Fluoranthen, Indeno(1,2,3)pyren

Abbildung 4
Analysenschema der Altholzuntersuchungen

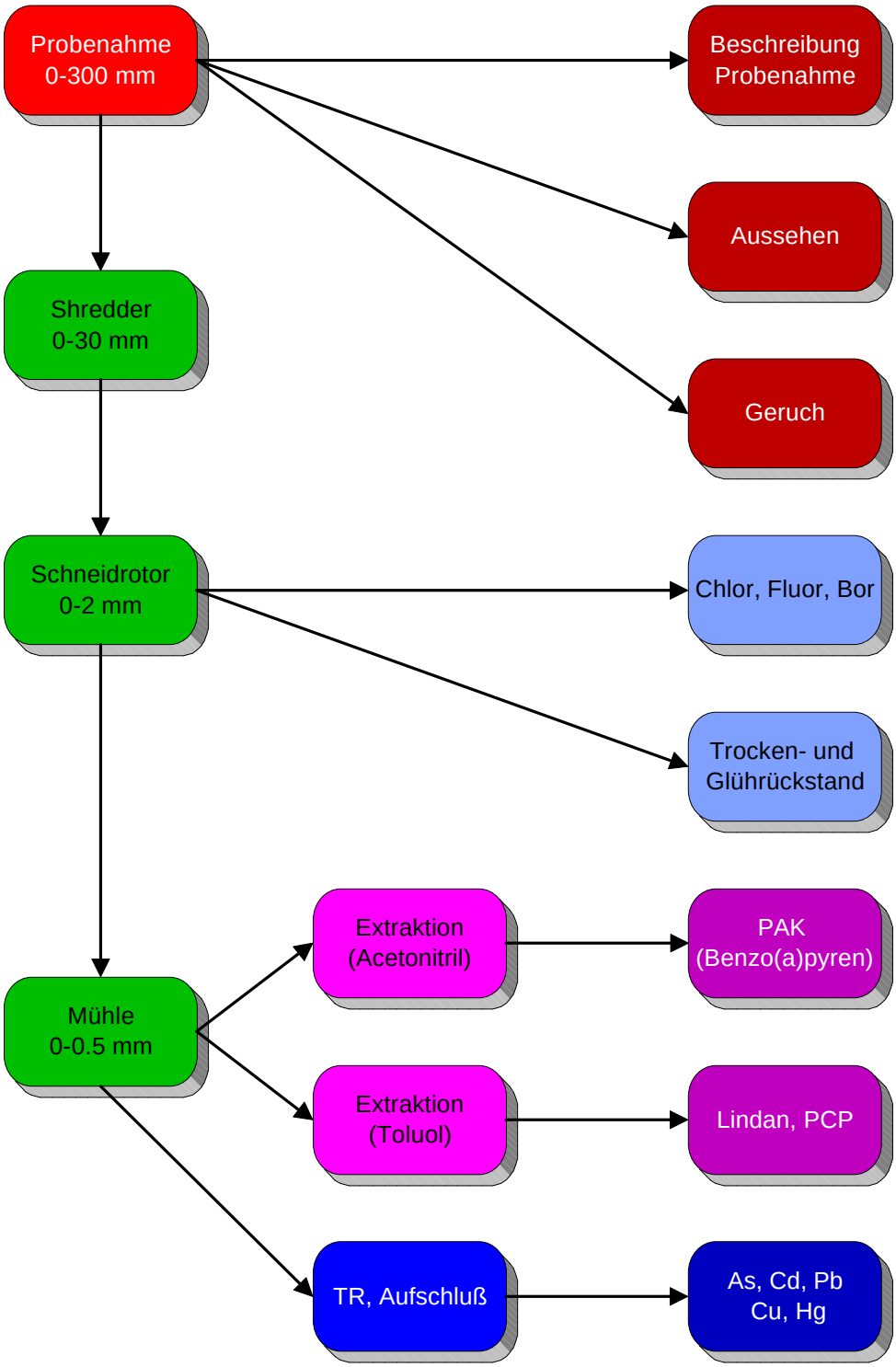

Tabelle 4
Ergebnisse der Altholzuntersuchungen

	Dimension	Richtwert Naturholz	Richtwert Altholz Gruppe 2	Altholz Fa.Mawera, Hard	Altholz Fa. Häusle, Lustenau	Altholz Fa. Häusle, Lustenau	Altholz Fa. Häusle, Lustenau	Altholz Fa. Häusle, Lustenau	Altholz Fa. Häusle, Lustenau	Altholz Fa. Häusle, Lustenau	Brennholz, Buche naturbelassen	Brennholz, Buche naturbelassen	Buchenrinde
Probenahmedatum				17.06.1998	23.06.1998	02.06.1998	11.08.1998	08.10.1998	04.11.1998	22.12.1998	14.10.1998	04.02.1999	27.10.1998
Auftragsnummer				1522/98	1672/98	1676/98	2343/98	2679/98	2996/98	12/99	2871/98	440/99	2910/98
Trockenrückstand	Gew.%			92.0	89.0	88.6	80.8	82.2	84.5		91.2		87.4
Glührückstand	Gew.%			3.94	10.4	5.34	5.64	6.36	5.62		5.80		6.40
Chlor im TR; Labor BIOS	mg/kg	100	**300**	770	170	510	950	380	250	280	40	30	30
Chlor im TR; Labor Rietzler	mg/kg	100	**300**	*(410)*	*(530)*	*(1200)*	*(1500)*	*(380)*	*(390)*		*(630)*		*(190)*
Fluor im TR; Labor BIOS	mg/kg	10	**30**	16	9.5	178	13	22	17	19	4.1	19	2.3
Fluor im TR; Labor Rietzler	mg/kg	10	**30**	*(20)*	*(40)*	*(80)*	*(140)*	*(250)*	*(130)*		*(320)*		*(190)*
Bor im TR; Labor Rietzler	mg/kg	15	**30**	10	15	14	33	22	35		10		20
Arsen im TR	mg/kg	0.8	**2**	2.1	< 0.66	< 0.60	1.1	1.2	< 0.59	< 0.62	< 0.16		< 0.16
Cadmium im TR	mg/kg	0.5	**(> 0.5)**	1.0	1.1	0.52	0.42	0.62	0.63	0.27	0.022		0.046
Kupfer im TR	mg/kg	5	**20**	25	10	8.6	13	10	5.8	5.8	5.5		3.7
Quecksilber im TR	mg/kg	0.05	**0.4**	0.25	0.12	0.057	0.19	1.0	0.25	0.026	0.090		0.007
Blei im TR	mg/kg	3	**(> 3)**	580	240	160	230	560	130	130	1.2		2.5
Benzo(a)pyren im TR	µg/kg	50	**100**	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10		< 10
Lindan im TR	µg/kg	250	**500**	< 100	< 100	220	< 100	430	170	370	< 30		< 30
Pentachlorphenol im TR	µg/kg	1000	**2000**	< 500	< 500	1100	690	770	700	670	< 100		< 300

5. Präsentation und Plausibilisierung der Ergebnisse

Damit eine Aussage über die Qualität der Untersuchungen getroffen werden kann, wurden insgesamt sieben Altholzchargen und drei Vergleichsproben untersucht. Die Vergleichsproben bestanden aus 2 unbehandelten Buchenholzproben sowie einer Rindenprobe.
Die Ergebnisse der Untersuchungen sowie die zugehörigen Richtwerte sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Werte wurden auf den Trockenrückstand bezogen und sind somit unabhängig vom Feuchtegehalt der Probe.
Die Werte für Chlor und Fluor, die vom Labor Rietzler bestimmt wurden, sind in der Tabelle kursiv und eingeklammert dargestellt. Diese Werte halten einer Plausibilitätsprüfung nicht stand. So ist die Referenzprobe (unbehandeltes Buchenholz) eine der am meisten mit Chlor und Fluor belasteten Proben und liegt deutlich über dem Mittelwert der Altholzergebnisse (735 bzw. 110 mg/l). Diese Werte werden daher im Folgenden nicht weiter betrachtet.
Die Werte für den Borgehalt wurden vom Labor Rietzler in der gleichen Analysenserie ermittelt. Eine Überprüfung der Plausibilität ist aufgrund fehlender Vergleichsdaten nicht möglich.
Die gesamte Analysenserie wurde nochmals auf Chlor und Fluor durch das Labor BIOS untersucht, wobei die erhaltenen Analysenergebnisse nunmehr plausibel sind.
Die Analysenwerte der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe liegen alle unter der Nachweisgrenze von 10 µg/kg und wurden daher nicht in die Tabelle aufgenommen.

Hinweis:

Im Auftrag der Vorarlberger Landesregierung, Abteilung Umweltschutz, wurden während eines Testlaufs in der Heizungs-Versuchsanlage bei der Firma Mawera in Hard gleichzeitig mit der Altholzprobe Asche-, Staub- und Kondensatuntersuchungen durchgeführt. Die Daten dieser Untersuchungen wurden von Herrn DI Josef Matt zusammengefasst [9].

6. Diskussion der Ergebnisse

Zur besseren Übersicht sind die Mittelwerte der Altholzanalysen den Richtwerten in Tabelle 5 gegenübergestellt. Falls Messwerte, die zur Mittelwertbildung herangezogen wurden unter der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze lagen, wurde der Mittelwert als Intervall angegeben [14]. Dabei wird bei der Mittelwertbildung der Messwert, der unter einer analytischen Verfahrenskenngrösse liegt, einmal als Null und einmal der Wert der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze selber eingesetzt („Worst-case/ Best-case“). Diese Darstellungsform ist in diesem Fall die einzige fachlich richtige Möglichkeit zur Mittelwertbildung. Um einen Vergleich mit Analysenergebnissen von unbehandeltem Holz zu ermöglichen wurden diese Daten ebenfalls in die Tabelle aufgenommen.
Für die Interpretation der Daten ist die Kenntnis der angewendeten Analysenmethoden notwendig, da diese Einfluss auf das Ergebnis haben können.

6.1 Probenahme

Wie in Kapitel 4 bereits erwähnt, liefert die Probenahme bei sämtliche Analysen den größten Anteil an der Messunsicherheit über das gesamte Verfahren [11].
Die Schwankungen der Analysenwerte bei einzelnen Altholzchargen werden durch verschiedene Faktoren bedingt, die sich gegenseitig überlagern. So variiert der Gehalt einzelner

Schadstoffe mit der Zusammensetzung des Altholzes. Weiters spielt die Sortierung vor dem Shreddern eine entscheidende Rolle. Der dritte Anteil ist die Messunsicherheit des Analysenverfahrens, welches ja auch die Probenahme inkludiert. Die Qualität der Probenahme kann daher nur indirekt abgeschätzt werden.

Betrachtet man die Werte eines einzelnen Parameters bei verschiedenen Proben (Tabelle 4), so kann die Schwankung allein mit der unterschiedlichen Zusammensetzung der einzelnen Altholzfraktionen und der natürlichen Schwankung von unbehandeltem Holz [1,4] erklärt werden. Die Variationsbreite der Schadstoffgehalte in Naturholz ist in der selben Größenordnung, wobei aufgrund einer vergleichsweise homogenen Verteilung der Probenahmefehler in diesem Fall nur gering ist.
Ein Vergleich der Mittelwerte der gefundenen Werte zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten [1]. Die Streuung der Literaturdaten untereinander ist zum Teil sogar erheblich größer.
Die angewandte Probenahmemethode bzw. das Verfahren bei der Untersuchung der sieben Altholzchargen zeigen somit keine signifikanten systematischen Fehler bzw. eine zusätzliche signifikante Streuung.
Die Streuung der durchgeführten Doppelbestimmungen über das gesamte Verfahren aus jeweils einer Probe liegt durchwegs (zum Teil deutlich) unter 10 Prozent. Dies weist auf eine - verglichen mit anderen Abfallproben- moderate Heterogenität von sortiertem Altholz hin.

Dennoch ist es wichtig, die Grenzen der Aussagekraft bei der Beurteilung der Analysenergebnisse zu kennen. Dies ist vorallem bei singulären Kontroll-Proben wichtig, die zur Überprüfung der Qualität von Altholz herangezogen werden.

6.2 Chlor, Fluor, Bor

Die Chlorgehalte der meisten beprobten Altholzchargen und der Mittelwert liegen über dem tabellierten Richtwert. Zum Teil sind die Überschreitungen beträchtlich. Der Richtwert für Chlor mit 300 mg/kg erscheint zu tief angesetzt und dürfte selbst mit sehr guter Sortierung nur schwer einhaltbar sein. Eine Erhöhung auf bis zu etwa 700 mg/kg dürfte notwendig sein.

Der Fluorgehalt der Altholzprobe vom 2.6.1998 liegt mit 178 mg/kg deutlich über dem Richtwert von 30 mg/kg. Wird dieser Wert als Ausreißer behandelt und nicht in die Mittelwertbildung miteinbezogen, liegt der Mittelwert (16 mg/kg) klar unter dem Richtwert.
Der Richtwert ist somit einhaltbar. Ob dieser Ausreißer durch eine nicht repräsentative Probenahme oder durch eine kontaminierte Charge zustande gekommen ist, kann nicht unterschieden werden.

Auch beim Bor sind Richtwertüberschreitungen feststellbar. Es handelt sich aber nur um geringfügige Überschreitungen. Die gemessenen Borwerte für Naturholz unterscheiden sich nicht signifikant von den analytisch bestimmten Altholzwerten. Das heißt, dass in Altholz kaum höhere Borbelastungen als im unbehandelten Holz zu finden sind. Dieser Befund ist nicht plausibel. Damit besteht der Verdacht, dass die Analysenwerte allgemein zu hoch sind und eventuell wie bei den Werten für Chlor und Fluor ein Analysenfehler vorliegt.

6.3 Schwermetalle

Die Richtwerte für Arsen, Kupfer und Quecksilber wurden in den untersuchten Altholzproben je einmal überschritten. Die Mittelwerte liegen jedoch deutlich unter den Richtwerten. Werden die einzeln aufgetretenen Richtwertüberschreitungen nicht berücksichtigt können diese eingehalten werden.
Für die Metalle Cadmium und Blei wurden keine Richtwerte angegeben. Vergleicht man die gefundenen Cadmium-Gehalte behelfsmäßig mit den Werten für Klärschlamm bzw. –dünger, so findet man in Altholz im Durchschnitt nur die Hälfte. Die Werte streuen zwischen den einzelnen Proben nur wenig. Ein Richtwert für Cadmium von 1.5 mg/kg dürfte leicht einhaltbar sein (Zum Vergleich: Vorarlberger Klärschlammverordnung: 4 mg/kg).
Die Bleidaten liegen mit 130 – 580 mg/kg im Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte. Die Schwankungen der Bleigehalte zwischen den einzelen Altholzproben sind nur gering.

6.4 Lindan und Pentachlorphenol

Die Richtwerte für Lindan und Pentachlorphenol werden ausnahmslos eingehalten und liegen bezüglich des Mittelwerts unter den Naturholzrichtwerten. Diese beiden Parameter dürften für die Bestimmung der Altholzqualität, wie die Analysendaten zeigen, nur bedingt tauglich sein.

6.5 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Der Gehalt an Benzo(a)pyren kann als Leitparameter für eine Verunreinigung des sortierten Altholzes mit teerölimprägnierten Hölzern (Qualitätsklasse Q5 bzw. Gruppe 4) herangezogen werden. Diese Analyse ist nur bei Geruch nach Teeröl notwendig. Bei keiner der untersuchten Proben konnte jedoch ein Geruch nach Teeröl festgestellt werden. Dennoch wurden alle Proben auf PAK untersucht. Das Resultat bestätigt den sensorischen Befund; alle Werte liegen unter der analytischen Nachweisgrenze und deutlich unter dem Richtwert. Die Analyse anderer aromatischen polycyclischen Verbindungen (Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(g,h,i)perylen, Benzo(k)fluoranthen, Fluoranthen, Indeno(1,2,3)pyren) ergab, dass auch hier alle Werte unter der Nachweisgrenze liegen. Dieses Ergebnis muss aber in Zusammenhang mit der gewählten Analysenmethode, vor allem mit dem Extraktionslösungsmittel gesehen werden.
Für eine Beurteilung der Qualität der Sortierung erscheint die routinemässige Analyse der PAK aufgrund der vorliegenden Daten nicht zielführend. Es ist, wie bereits oben erwähnt, ausreichend, diese Analysen nur bei auffälligem Geruch nach Teeröl durchzuführen.

6.6 Allgemeine Betrachtung

Durch bedingt repräsentative Proben oder unzureichende Sortierung und damit höher belasteten Chargen können einzelne Überschreitungen der Richtwerte, wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, jederzeit auftreten. Eine Unterscheidung der beiden Ursachen ist im Nachhinein nicht möglich. Um diese Fälle beurteilen zu können, wäre eine Anlehnung an die „4 von 5 Regel“ der Abwasseremissionsverordnung [12] denkbar: Ein Richtwert gilt als eingehalten, wenn bei fünf aufeinander folgenden Messungen (Chargen) vier Messwerte nicht größer sind als der Richtwert und lediglich ein Messwert den Richtwert um nicht mehr als 50 Prozent überschreitet. Betrachtet man die gefundenen Analysenwerte unter diesen Voraussetzungen, so erfüllen nur die Parameter Chlor, Fluor und Quecksilber diese Anforderungen nicht.

Tabelle 5
Mittelwerte der Holzuntersuchungen

	Dim.	Richtwert Altholz Gruppe 2 [5]	Mittelwert Altholz	Anzahl der Werte über dem Richtwert Gruppe 2	Richtwert Naturholz [5]	Mittelwert Rinde und unbehandeltes Holz	Anzahl der Werte über dem Richtwert Naturholz
Trockenrückstand	Gew.%		86.2			89.3	
Glührückstand	Gew.%		6.22			6.10	
Chlor im TR	mg/kg	300	473	4 von 7	100	33	0 von 3
Fluor im TR	mg/kg	30	39 (16*)	1 von 7	10	8.5	1 von 3
Bor im TR	mg/kg	30	22	2 von 6	15	15	1 von 2
Arsen im TR	mg/kg	2	0.63 - 0.98#	1 von 7	0.8	< 0.16	0 von 2
Cadmium im TR	mg/kg	(> 0.5)	0.65	0 von 7	0.5	0.034	0 von 2
Kupfer im TR	mg/kg	20	11.2	1 von 7	5	4.6	1 von 2
Quecksilber im TR	mg/kg	0.4	0.27	1 von 7	0.05	0.049	1 von 2
Blei im TR	mg/kg	(> 3)	290	0 von 7	3	1.9	0 von 2
Benzo(a)pyren im TR	µg/kg	100	< 10	0 von 7	50	< 10	0 von 2
Lindan im TR	µg/kg	500	170 – 210#	0 von 7	250	< 30	0 von 2
Pentachlor-phenol im TR	µg/kg	2000	560 – 700#	0 von 7	1000	< 300	0 von 2

* Ausreißerbereinigt
# Angabe des Mittelwertes als Intervall (siehe auch erster Absatz von Kapitel 6) [14]

7. Zusammenfassung

- Für eine objektive Überprüfung der Altholzqualität wurden nach Sichtung der Literatur die in Tabelle 3 angeführten Parameter und Richtwerte ausgewählt. Die Analyse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist nur bei Geruch nach Teeröl notwendig.

- Eine objektive Beurteilung der Qualität von Altholz (Qualitätsklasse Q1-Q4) und somit indirekt der Sortierqualität über chemisch-analytische Untersuchungen ist möglich. Da eine repräsentative Probenahme unter den vorliegenden Bedingungen nur eingeschränkt durchgeführt werden kann, sind Einzel-Ergebnisse mit Vorsicht zu bewerten. Bei Analysenserien kann im Falle von Richtwertüberschreitungen in einzelnen Proben nicht zwischen unvermeidbaren Probenahmefehlern und Qualität der Sortierung des Altholzes unterschieden werden. Um Richtwertüberschreitungen in der Praxis handhaben zu können, wird die 4 von 5 Regel [12] vorgeschlagen.

- Bei sorgfältiger Sortierung von Altholz der Qualitätsklassen Q1 bis Q4 können die Richtwerte (ausgenommen Chlor) aus Tabelle 3 unter Anwendung der „4 von 5 Regel“ eingehalten werden.

8. Experimentelles

Zur Sicherung der Analysenqualität und zur Beurteilung der Inhomogenität der Proben wurden grundsätzlich Doppelbestimmungen durchgeführt. Alle Analysen wurden, sofern nicht anders angegeben durch das Labor des Umweltinstituts durchgeführt.

8.1 Probenvorbereitung

Die Rohprobe (ca. 80 l) wird mit einem Grünabfall-Häcksler des Maschinenrings auf eine Korngröße von ca. 3 cm geshreddert.
Die weitere Zerkleinerung der Probe auf eine Korngröße < 2 mm erfolgt mit einem Schneidrotor mit Wolframcarbidschneiden (Retsch SM 2000).
Mit einer Ultrazentrifugalmühle mit Titanrotor (Retsch ZM 100) wird die Probe auf Analysenfeinheit (< 0.5 mm) gemahlen.

8.2 Trockenrückstand, Glührückstand

Der Trockenrückstand wird bei 105°C im Trockenschrank nach DIN 38414-S2 bestimmt.
Die Bestimmung des Glührückstandes erfolgt im Tiegelofen bei 550°C gemäß DIN 38414-S3.

8.3 Mikrowellenaufschluss zur Analyse der Schwermetalle

500 mg der Probe mit einer Korngröße < 0.5 mm werden mit 5 ml HNO_3 und 2 ml H_2O_2 in Hochdruck-Teflongefäßen in der Mikrowelle (Firma MLS, Leutkirch) aufgeschlossen.
Durch Auffüllen mit Wasser auf 20 ml erhält man die Stamm-Messlösung für die AAS-Bestimmungen.

8.4 Schwermetalle

Element	Methode	Norm
Arsen	Grahitrohr-AAS	
Cadmium	Graphitrohr-AAS	DIN 38406-E19-2
Blei	Graphitrohr-AAS	DIN 38406-E6-3
Kupfer	Flammen-AAS	ISO 8288
Quecksilber	Kaltdampf-AAS	ISO 5666

Graphitrohr-AAS: Perkin-Elmer ZL 4100
Flammen-AAS: Varian SpectrAA 400
Kaltdampf-AAS: Perkin Elmer FIMS 400

8.5 Lindan und Pentachlorphenol (PCP)

Nach der Extraktion der Probe (Korngröße < 0.5 mm) mit Toluol und anschließender Trocknung des Extraktes über Natriumsulfat wird das PCP mit Acetylchlorid/Pyridin derivatisiert.
Das Lindan bleibt dabei unverändert. Nach Hydrolyse des überschüssigen Acetylchlorids mit Wasser wird der Toluol-Extrakt nochmals mit Natriumsulfat getrocknet. Die Bestimmung der

beiden Analyten erfolgt gaschromatographisch (GC-Säule: DB-5MS 0.25 µm) mit einem Massenspektrometer als Detektor (Fisons GC 8000 und MD 800).
Genauere Details zur Methode sind der Arbeitsvorschrift (SOP ugtLind-PCP_01) zu entnehmen, die beim Umweltinstitut angefordert werden kann [7].

8.6 Chlor

Methode des Labor BIOS, Graz:
Die Probe wird in reinem Sauerstoff in der Parr-Bombe mit Carbonat/Hydrogencarbonat-Puffer als Absorptionslösung verbrannt. Anschließend wird der Chlorgehalt als Chlorid mittels Ionenchromatographie bestimmt.

Methode des Labor Rietzler im Auftrag der Böhler Analytik:
Die Probe wird in reinem Sauerstoff im Kalorimeter mit Natriumcarbonat als Puffer verbrannt. Die Bestimmung des Chlors als Chlorid erfolgt nasschemisch nach „Mohr“.

8.7 Fluor

Methode des Labor BIOS, Graz:
Die Probe wird in reinem Sauerstoff in der Parr-Bombe mit Carbonat/Hydrogencarbonat-Puffer als Absorptionslösung verbrannt. Anschließend wird der Fluorgehalt als Fluorid mit einer ionenselektiven Elektrode bestimmt.

Methode des Labor Rietzler im Auftrag der Böhler Analytik:
Die Probe wird in reinem Sauerstoff im Kalorimeter mit Natriumcarbonat als Puffer verbrannt. Der Fluorgehalt wird nach einer Wasserdampfdestillation photometrisch als Lanthan-Alizarinkomplex bei 620 nm bestimmt.

8.8 Bor

Methode des Labor Rietzler im Auftrag der Böhler Analytik:
Der Gehalt an Bor wird nach Aufschluss oder Heißwasserextraktion mit ICP nach DIN 38406-E22 bestimmt.

8.9 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die auf < 0.5 mm gemahlene Probe wird im Ultraschallbad eine Stunde mit Acetonitril extrahiert. Der Extrakt wird nach DIN 38414-S21 mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektion bestimmt. Folgende Substanzen werden ausgewertet: Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(g,h,i)perylen, Benzo(k)fluoranthen, Fluoranthen, Indeno(1,2,3)pyren.
Verwendete Geräte: Pumpe P2000 und Sampler AS 1000 von Thermoseparation, HPLC Säule LiChrospher PAH von Merck sowie Fluoreszenzdektor Hitachi F-2000

9. Literatur

[1] Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg, „Handbuch Abfall 1; Möglichkeit und Grenzen einer Verwertung von Rest- und Altholz“, Dezember 1995

[2] Christian Häusle, Adolf Groß, „Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung beim Einsatz von Altholz als Energieträger für Anlagen zur Wärme- und Energiegewinnung; Entwurf“, Mai 1998

[3] Institut für Verfahrens-, Brennstoff- und Umwelttechnik der TU Wien im Auftrag des BMfUJF, „Branchenkonzept Holz“

[4] Institut für Verfahrens-, Brennstoff- und Umwelttechnik der TU Wien im Auftrag des BMfUJF, „Thermische Verwertung und Behandlung von Holz- und Papierabfällen“, 1996

[5] Marutzky, „Qualitätsanforderungen an die stoffliche und thermische Verwertung von Rest- und Gebrauchthölzern“, Vortrag auf dem VDI Seminar „Alt und Restholz“ am 20.5.1996, Düsseldorf

[6] Eurachem, „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“, First Edition, 1995

[7] Rainer Florineth, Walter Hämmerle, SOP ugtLind-PCP_01, „Bestimmung von Lindan u. PCP in Altholz mit GC/MS“, Umweltinstitut in Bregenz, September 1998

[8] Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Probenahme, Probenvorbereitung und Analytik von Rest- und Gebrauchtholz, Internet: http://www.bayern.de/LFU/genuhyg/holzanalyse/index.html

[9] Josef Matt, Amt der Vorarlberger Landesregierung, Abteilung Umweltschutz, „Altholzverbrennung, Emissionsmessungen und Ascheuntersuchungen, Versuchsanlage Mawera, Kurzbericht“, Juli 1998

[10] BIOS-Bioenergiesysteme, „Messbericht und Gutachten, Feuerungsversuche mit Altholz in einer modernen Rostfeuerung bei der Fa. Mawera GmbH & Co KG“, Graz

[11] H.H. Rump, B. Scholz, „Untersuchung von Abfällen, Reststoffen und Altlasten“, VCH Weinheim 1995

[12] Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 186. Verordnung, „Allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen (AAEV)“, 19.4.1996

[13] Römpp Lexikon Chemie, Georg Thieme Verlag 1998

[14] Abschlussbericht der Arbeitsgruppe Chemische Analytik der Ämter der Landesregierungen, „Qualitätssicherung von Umweltmessdaten“, Umweltbundesamt Wien 1996