

Schwermetall- und Chlorgehalte in Altholzsortimenten

Heinz Riedel, Gerhard Schmoeckel, Clemens Marb

Der Beitrag enthält Ergebnisse zu relevanten Schadstoffen (Cl, As, Cd, Cr, Cu, Pb) von Altholzsortimenten, die nach der Altholzverordnung (*AltholzV*, 2002) den Kategorien A I (naturbelassen), A II (lackiert, beschichtet) und A III (mit halogenorganischen Verbindungen behandelt) zugeordnet worden sind. 58 Proben wurden mit Röntgenfluoreszenz- (Oberflächen, homogenisierte Teilproben) und mit massenspektrometrischem Verfahren (ICP-MS aufgeschlossener Teilproben) untersucht. Die Ergebnisse belegen, dass 36 % der Proben der o. g. für die stoffliche Verwertung zulässigen Kategorien erhöhte Schadstoffgehalte aufweisen. D. h., die Aufteilung der Althölzer entsprechend der *AltholzV* (2002) und nach optischen Kriterien genügt nicht, um bei der stofflichen Verwertung von Althölzern einen diffusen Eintrag von Schadstoffen in Holzwerkstoffe sicher auszuschließen. Zu einer analogen Aussage kommt man, wenn man die Schadstoffwerte mit den restriktiveren, in der *DIN 14961-4* (2011) genannten zulässigen Maximalwerten für den nichtindustriellen Gebrauch vergleicht.

Schlüsselwörter: Altholz, stoffliche Verwertung, Schwermetalle, Chlor, Röntgenfluoreszenzanalyse, Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Einleitung

Im Jahr 2007 wurden fast 130 Mio. m³ des vielseitig verwendbaren Rohstoffs Holz in Deutschland verbraucht (*Mantau*, 2009). Experten prognostizieren seit etlichen Jahren einen erheblichen Anstieg des Holzbedarfs in Europa bis zum Jahr 2020 (*Boehme*, 2003; *Marutzky*, 2006; *BVSE & VHI*, 2010). Demzufolge kann es in Deutschland zu einer jährlichen Deckungslücke von 20-40 Mio. m³ kommen. Aufgrund dessen und der im Jahr 2011 beschlossenen Energiewende ist davon auszugehen, dass künftig die Verwendung von Althölzern verstärkt sowohl für die stoffliche als auch für die energetische Verwertung zur Ressourcensicherung beizutragen hat. Derzeit werden jährlich in Deutschland ca. 8 Mio. t Althölzer gesammelt und verwertet, rund 1,6 Mio. t davon stofflich (*Härtel*, 2010).

Um bei der Verwertung von potenziell belasteten Althölzern Schäden für die Umwelt auszuschließen, beinhaltet die Altholzverordnung (*AltholzV*, 2002) verpflichtende Vorgehensweisen sowohl für die stoffliche als auch energetische Verwertung (*Heinze*, 2003). Für Althölzer, die zu Holzhackschnitzeln und Holzspänen für die Herstellung von Holzwerkstoffen verarbeitet werden, nennt die *AltholzV* (2002) explizit Schadstoffgrenzwerte. Für Altholz zur energetischen Verwertung enthält sie Vorgaben zur Getrennthaltung und Zuordnung in eine von vier

Altholzkategorien. Vorrangiges Ziel der *AltholzV* (2002) ist es, den Eintrag von schadstoffbelasteten Hölzern in den Stoffkreislauf zu verhindern und eine umweltverträgliche energetische Verwertung zu gewährleisten.

Für die energetische Nutzung von Altholz unterscheidet das Immissionsschutzrecht (*1. BImSchV*, 2010; *4. BImSchV*, 2013; *TA Luft*, 2002) zwischen naturbelassenem Holz, Holzwerkstoffen, soweit die Beschichtungen keine halogenorganischen Verbindungen oder Schwermetalle enthalten und keine Holzschutzmittel aufgetragen oder enthalten sind, und sonstigem Holz. Anhand dieser Einstufungen wird festgelegt, in welchen Feuerungsanlagen Altholz zu verbrennen ist.

Eine Schlüsselrolle für eine umweltgerechte Altholzverwertung kommt der Ermittlung der Schadstoffbelastung zu. Inwiefern die Inaugenscheinnahme der Althölzer entsprechend den Vorgaben der *AltholzV* (2002) Anhang III genügt, zeigt diese Studie anhand der Schadstoffgehalte ausgewählter Altholzsortimente exemplarisch für einen Betrieb. Die Analysenwerte werden mit den Grenzwerten zur stofflichen Verwertung der *AltholzV* (2002) Anhang II verglichen. Daneben erfolgt eine Bewertung anhand der zulässigen Gehalte von Gebrauchtholz zur nichtindustriellen Verwendung (*DIN EN 14961-4*, 2011).

Tab. 1: Übersicht über die gezogenen Altholzproben unterteilt nach *AltholzV* (2002) in Holzkategorie und Sortimentzuordnung mit Angabe der Abfallschlüsselnummern (AVV-Nr.) (AVV, 2001) sowie der jeweiligen Probenzahl N (Bezeichnungen: o. s. V.: ohne schädliche Verunreinigungen, *: gefährliche Abfälle (AVV, 2001))

Tab. 1: Overview of solid waste wood samples divided by *AltholzV* (2002) in waste wood categories (Kat.) and assortment assignment with stating the waste code (AVV-Nr.) (AVV, 2001) and the number of samples N (Abbreviations: o. s. V.: without harmful impurities, *: hazardous waste (AVV, 2001))

Kategorie A I:

Naturbelassenes, lediglich mechanisch behandeltes Holz, das nicht mehr als unerheblich mit holzfremden Stoffen verunreinigt wurde

Sortiment (Nr., Bezeichnung)	AVV-Nr.	N
1 Holzabfälle aus der Holzbe- und -verarbeitung – Verschnitt, Abschnitte, Späne von naturbelassenem Vollholz	03 01 05	1
2 Möbel – Möbel aus naturbelassenem Vollholz	20 01 38	1
3 Verpackungen – Paletten – Paletten aus Vollholz, wie z. B.: Europaletten, Industriepaletten aus Vollholz	15 01 03	5
4 Verpackungen – Transportkisten, Verschlüsse aus Vollholz	15 01 03	3
5 Verpackungen – Obst-, Gemüse- und Zierpflanzenkisten sowie ähnliche Kisten aus Vollholz	15 01 03	1
6 Verpackungen – Kabeltrommeln aus Vollholz (Herstellung nach 1989)	15 01 03	1
7 Altholz aus dem Baubereich – Baustellensortimente – Naturbelassenes Vollholz	17 02 01	5

Kategorie A II:

Behandeltes Holz ohne halogenorganische Verbindungen (Beschichtung) und ohne Holzschutzmittel

Sortiment (Nr., Bezeichnung)	AVV-Nr.	N
8 Holzabfälle aus der Holzbe- und -verarbeitung – Verschnitt, Abschnitte, Späne v. Holzwerkstoffen u. sonstigen behandeltem Holz (o. s. V.)	03 01 05	4
9 Verpackungen – Paletten – Paletten aus Holzwerkstoffen	15 01 03	2
10 Verpackungen – Transportkisten aus Holzwerkstoffen	15 01 03	2
11 Altholz aus dem Baubereich – Baustellensortimente – Holzwerkstoffe, Schalhälzer, behandeltes Vollholz (o. s. V.)	17 02 01	4
12 Altholz aus dem Baubereich – Altholz aus dem Abbruch und Rückbau – Türblätter und Zargen von Innentüren (o. s. V.)	17 02 01	2
13 Altholz aus dem Baubereich – Altholz aus dem Abbruch und Rückbau – Profilblätter für die Raumausrüstung, Deckenpaneele, Zierbalken usw. (o. s. V.)	17 02 01	3
14 Altholz aus dem Baubereich – Altholz aus dem Abbruch und Rückbau – Dielen, Fehlböden, Bretterschalungen aus dem Innenausbau (o. s. V.)	17 02 01	4
15 Altholz aus dem Baubereich – Altholz aus dem Abbruch und Rückbau – Bauspanplatten	17 02 01	1
16 Möbel – Möbel ohne halogenorganische Verbindungen in der Beschichtung	20 01 38	14

Kategorie A III:

Behandeltes Holz mit halogenorganischen Verbindungen (Beschichtung) und ohne Holzschutzmittel

Sortiment (Nr., Bezeichnung)	AVV-Nr.	N
17 Verpackungen – Paletten – Sonstige Paletten, mit Verbundmaterialien	15 01 03	1
18 Möbel – Möbel mit halogenorganischen Verbindungen in der Beschichtung	20 01 38	2
19 Altholz aus dem Sperrmüll (Mischsortiment)	20 03 07	2

Stand des Wissens

Über die Schadstoffgehalte von Althölzern – meist aufbereitete Mischproben, wie sie die *AltholzV* (2002) fordert – oder geeignete Messverfahren zu deren Bestimmung gibt es etliche Veröffentlichungen, z. B. *Völker* (2001), *Bahadir et al.* (2001), *Pieper und Bahadir* (2003), *Vogt und Schulze* (2005), *Kantonschemiker der Urkantone* (2010), *Reichle* (1998) sowie *Bringezu und Voss* (1993). Ebenso wurden seit über eineinhalb Jahrzehnten Schnellerkennungsmethoden für Schadstoffe in Althölzern mit dem Ziel entwickelt und geprüft (*Bahadir et al.*, 2001; *Pieper und Bahadir*, 2003; *Vogt und Schulze*, 2005; *Kantonschemiker der Urkantone*, 2010), einen Schadstoffeintrag sicher auszuschließen.

Da sich die Grenzwerte der *AltholzV* (2002) auf Mischproben beziehen, können Chargen zur stofflichen Verwertung durchaus Hölzer mit weit höheren Schadstoffkonzentrationen enthalten. Dadurch findet ein diffuser Eintrag von Schadstoffen in Recyclingprodukte statt (*Völker*, 2001).

Aufgrund des hohen Aufwandes konnten sich in der betrieblichen Praxis die derzeit zur Verfügung stehenden Analyseverfahren bei der Eingangskontrolle von Altholz bislang nicht durchsetzen.

Vorgehensweise

Probenahme

Die Probenahmen zur Ermittlung von Schadstoffgehalten in Altholzsortimenten erfolgten im Mai/September 2011 auf dem Gelände eines großen zertifizierten Entsorgungsbetriebs in Bayern. Angelieferte Holzabfälle der Kategorie A I + A II werden separat von Holzabfällen der Kategorie A II + A III + A IV gelagert. Aus diesen beiden Haufwerken wurden insgesamt 58 Einzelholzproben selektiert und durch Fachpersonal des Entsorgungsbetriebs den Sortimenten der *AltholzV* (2002) zugeordnet (siehe Tab. 1). Die selektive Auswahl der Hölzer spiegelt

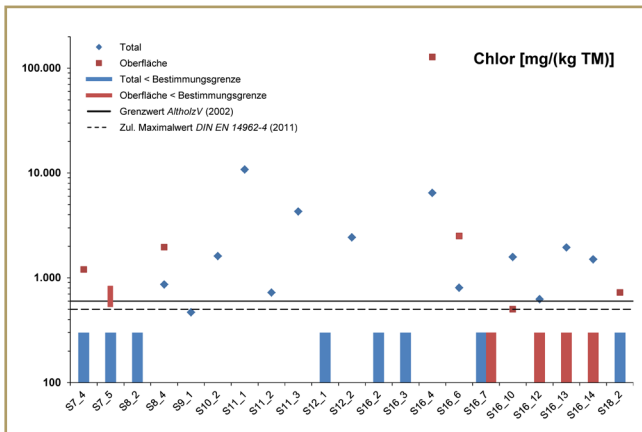


Abb. 1: Chlorgehalte verschiedener Altholzsortimente, ermittelt mit dem RFA-Gerät Spectro XEPOS plus, im Vergleich zu dem Grenzwert der AltholzV (2002) und dem zulässigen Maximalwert der DIN EN 14961-4 (2011) für Gebrauchtholz zur nichtindustriellen Verwendung

Fig. 1: Chlorine concentrations of different types of waste wood, measured by XFA device Spectro XEPOS plus, compared to the limit value of AltholzV (2002) and the permissible maximum value of DIN EN 14961-4 (2011) for wood chips for non-industrial use

nicht die Zusammensetzung der Haufwerke wider, sondern hatte das Ziel, Einzelproben zu erhalten, die zum einen ein möglichst breites Spektrum aller Sortimente der AltholzV(2002) abdecken und zum anderen möglicherweise schadstoffbelastet sind. Der Schwerpunkt der Beprobung lag auf A I- und A II-Hölzern, A IV-Hölzer blieben unberücksichtigt. Altholzproben mit einer Kantenlänge größer 50 cm wurden in kleinere, transportable Stücke (Kantenlänge < 30 cm) gebrochen oder gesägt.

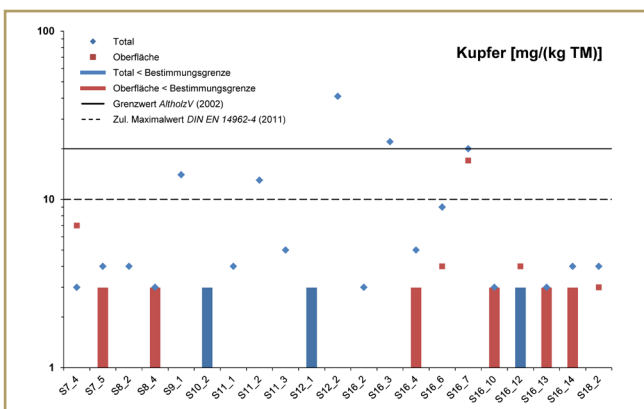


Abb. 2: Kupfergehalte verschiedener Altholzsortimente, ermittelt mit dem RFA-Gerät Spectro XEPOS plus, im Vergleich zu dem Grenzwert der AltholzV (2002) und dem zulässigen Maximalwert der DIN EN 14961-4 (2011) für Gebrauchtholz zur nichtindustriellen Verwendung

Fig. 2: Copper concentrations of different types of waste wood, measured by XFA device Spectro XEPOS plus, compared to the limit value of AltholzV (2002) and the permissible maximum value of DIN EN 14961-4 (2011) for wood chips for non-industrial use

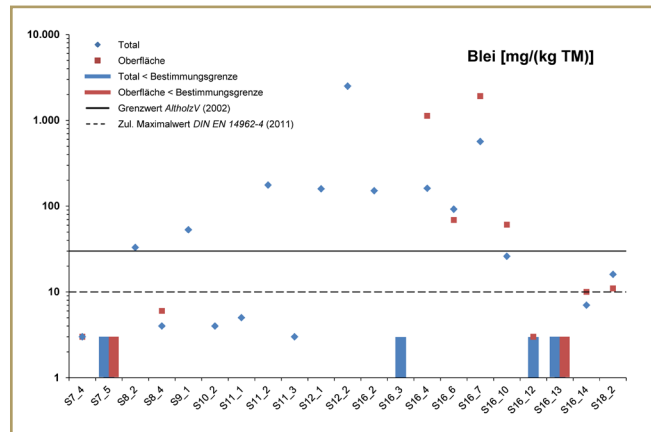


Abb. 3: Bleigehalte verschiedener Altholzsortimente, ermittelt mit dem RFA-Gerät Spectro XEPOS plus, im Vergleich zu dem Grenzwert der AltholzV (2002) und dem zulässigen Maximalwert der DIN EN 14961-4 (2011) für Gebrauchtholz zur nichtindustriellen Verwendung

Fig. 3: Lead concentrations of different types of waste wood, measured by XFA device Spectro XEPOS plus, compared to the limit value of AltholzV (2002) and the permissible maximum value of DIN EN 14961-4 (2011) for wood chips for non-industrial use

Die im Folgenden verwendete Bezeichnung der Altholzproben setzt sich aus der Sortiment- sowie der Probennummer zusammen (z. B. S1_1 = Sortiment 1_Probe 1).

Bestimmung der Schadstoffgehalte

Die Elementkonzentrationen in den Altholzproben wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelt. Die Durchführung der RFA erfordert keinen Aufschluss des Probenmaterials; das Messprinzip erlaubt eine Bestimmung der Elementgehalte in den oberflächennahen Schichten (Eindringtiefe < 0,1 mm) des zu untersuchenden Materials. Im Vergleich zu anderen Analysemethoden (z. B. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma (ICP-MS)) ist der Aufwand der Probenaufbereitung bei der RFA relativ gering. Dies ermöglicht eine hohe Anzahl an Analysen in kurzer Zeit.

Bei inhomogenen Materialien, z. B. behandeltem oder beschichtetem Altholz, kann die Elementzusammensetzung der Oberfläche jedoch substantiell von der Schadstoffkonzentration des gesamten Holzkörpers abweichen (Völker, 2001). Entsprechend dem Untersuchungsziel – Bestimmung der Elementgehalte (i) in der Holzoberfläche oder (ii) im gesamten Holzkörper – und dem verwendeten RFA-Spektrometer sind unterschiedliche Aufbereitungsschritte der Holzproben erforderlich (vgl. Tab. 2).

Zur Ermittlung der Elementgehalte in den Oberflächen der Althölzer wurden je nach Verfügbarkeit ein mobiles (Niton XL3t 700, Fa. Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich) sowie ein stationäres energiedispersives RFA-Gerät (XEPOS plus, Fa. Spectro Analytical Instruments GmbH, Kleve) verwendet. Das mobile Handgerät ermöglicht eine Analyse der Elementgehalte ohne weitere Aufbereitung der Proben. Jede Altholzprobe wurde an drei unterschiedlichen Punkten der Oberfläche gemessen. Die Elementgehalte sind als Wertebereich der Dreifachmessung angegeben. Zur Bestimmung der Oberflächengehalte mit dem

Tab. 2: Überblick über die angewandten Analysemethoden, -geräte und die dazu erforderlichen Probenaufbereitungsschritte für die Altholzproben (0: Keine Aufbereitung, 1: Lochsäge, 2: Kreissäge, 3: Mahlen, 4: Pressen von Tabletten, 5: Aufschluss mit Königswasser)

Tab. 2: Overview of the methods of analysis, equipment and the necessary preparation steps for the wood samples (0: No treatment, 1: Hole saw, 2: Circular saw, 3: Grinding, 4: Pressing of tablets, 5: Digestion with aqua regia)

Analysemethode	Analysegerät	Erfasstes „Volumenelement“	Aufbereitungsschritte					
			0	1	2	3	4	5
Röntgenfluoreszenz	Niton XL3t 700 (mobil)	Oberflächennahe Schicht	x	–	–	–	–	–
	Spectro XEPOS plus (stationär)	Oberflächennahe Schicht	–	x	–	–	–	–
		Gesamtholz	–	–	x	x	x	–
Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma	Agilent 7500cx (stationär)	Gesamtholz	–	–	x	x	–	x

stationären Gerät wurden die Proben mit einer entsprechend den Maßen des zylindrischen Probenhalters (Durchmesser 40 mm) passenden Lochsäge herausgesägt. Dabei wurde darauf geachtet, die Oberflächenstruktur nicht zu beschädigen, um die Ergebnisse nicht zu verfälschen.

Die Ermittlung der Elementgehalte im gesamten Holzkörper („Gesamtholz“) erforderte eine Homogenisierung der Probe. Dazu wurde das Altholz mit einer Kreissäge in Stücke geschnitten, wobei das Verhältnis Oberfläche zu Volumen des Originalstückes beibehalten wurde. Anschließend wurden die zerkleinerten Proben mit einer Schneidmühle (SM 2000, Fa. Retsch GmbH, Haan) bis auf eine Körnung kleiner 0,5 mm gemahlen, manuell homogenisiert und unter Zugabe von Wachs tablettiert. Die Analyse der Elementgehalte im so aufbereiteten Gesamtholz erfolgte mit dem stationären RFA-Gerät (Spectro XEPOS plus). Von den harten Schneide- und Mahlwerkzeugen ist ein vom Werkzeug stammender Materialeintrag in das „weiche“ Holz nicht zu erwarten. Zusätzlich wurden die Elementgehalte im Gesamtholz einzelner Proben mittels ICP-MS (7500cx, Fa. Agilent Technologies Deutschland GmbH, Böblingen) bestimmt. Hierzu wurde das gemahlene, homogenisierte Material mit Königswasser aufgeschlossen und die Aufschlusslösung massenspektrometrisch untersucht.

Tab. 3: Überblick über die mit den eingesetzten Analysegeräten bestimmbar Elemente der AltholzV (2002)

Tab. 3: Chemical elements of AltholzV (2002) determinable with the used analysis devices

Analysemethode	Röntgenfluoreszenz		Massenspektrometrie ¹⁾
	Niton XL3t 700	Spectro XEPOS plus	Agilent 7500cx
Arsen	x	x	x
Cadmium	x	x	x
Chlor	x	x	–
Chrom	x	x	x
Kupfer	x	x	x
Quecksilber	x	–	–
Blei	x	x	x

¹⁾ mit induktiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma

In Tab. 3 sind die mit den o. g. Analysegeräten bestimmbar Elemente der AltholzV (2002) dargestellt. Mit dem mobilen Analysegerät XL3t 700 können bis auf Fluor und die organischen Substanzen Pentachlorphenol und polychlorierte Biphenyle alle genannten Stoffe bestimmt werden.

Die für den Vergleich herangezogenen Grenzwerte für Altholz (AltholzV, 2002) bzw. zulässigen Maximalwerte für Gebrauchtholz (DIN EN 14961-4, 2011) zeigt Tab. 4. Die zulässigen Maximalwerte der DIN sind deutlich restriktiver und berücksichtigen die Tatsache, dass Kleinf Feuerungsanlagen i. d. R. über keine Abgasreinigung verfügen.

Validierung der Röntgenfluoreszenzanalysen

Für die Herstellung von Holzwerkstoffen aus Altholz dürfen die in der AltholzV (2002) Anhang II angegebenen Grenzwerte nicht überschritten werden. Besonders in den Bereichen um und über diesen Grenzwerten der AltholzV (2002) bzw. zulässigen Maximalwerten der DIN EN 14961-4 (2011) müssen die angewandten Analysemethoden belastbare Daten liefern, um erhöhte Schadstoffbelastungen verlässlich angeben zu können. Die Verlässlichkeit der in dieser Studie mittels RFA erhobenen Daten wurde anhand massenspektrometrischer Referenzmessungen beurteilt. Dazu wurden die Elementgehalte im „Gesamtholz“ von 15 Althölzern (S1_1, S3_1 und _3, S4_1, S8_2, S9_1, S10_2, S11_1 bis _3, S12_2, S14_3, S16_2 und _3, S18_1) zusätzlich zur RFA (Spectro XEPOS plus) mit der Referenzmethode ICP-MS ermittelt. Die prozentuale Abweichung der mittels RFA erhobenen Daten von den Ergebnissen der ICP-MS wurde nach Gl. 1 berechnet.

$$\Delta[\%] = \frac{\text{Wert}_{\text{RFA}} - \text{Wert}_{\text{ICP-MS}}}{\text{Wert}_{\text{ICP-MS}}} \cdot 100 \quad (1)$$

Ergebnisse

Im Folgenden werden die mit Grenzwerten belegten Elemente Arsen, Blei, Cadmium, Chlor, Chrom und Kupfer aus der AltholzV (2002) eingehender betrachtet.

Die stationäre RFA Spectro XEPOS plus erreicht gegenüber der mobilen RFA Niton XL3t 700 deutlich niedrigere Bestimmungsgrenzen, vgl. Tab. 5. Daher wird der Vergleich der Ele-

Tab. 4: Grenzwerte für (Schwer-)Metalle und Chlor in Althölzern (AltholzV, 2002) bzw. zulässige Maximalwerte in Holzhackschnitzeln für nichtindustrielle Verwendung (DIN EN 14961-4, 2011)

Tab. 4: Limits for heavy metals and chlorine in the waste wood according to AltholzV (2002) resp. permissible maximum values in wood chips for non-industrial use according to DIN EN 14961-4 (2011)

Element	Grenzwert (AltholzV, 2002)	Maximalwert (DIN EN 14961-4, 2011)
Arsen	2 mg/(kg TM)	1 mg/(kg TM)
Cadmium	2 mg/(kg TM)	2,0 mg/(kg TM)
Chlor	600 mg/(kg TM)	0,05 Mass.-%
Chrom	30 mg/(kg TM)	10 mg/(kg TM)
Kupfer	20 mg/(kg TM)	10 mg/(kg TM)
Quecksilber	0,4 mg/(kg TM)	0,1 mg/(kg TM)
Blei	30 mg/(kg TM)	10 mg/(kg TM)

mentgehalte in den Altholzproben anhand der Ergebnisse der stationären RFA vorgenommen. Für die Elemente Arsen und Cadmium liegen die Bestimmungsgrenzen der stationären RFA in/über dem Bereich der Grenzwerte der AltholzV (2002) bzw. der zulässigen Maximalwerte der DIN EN 14961-4 (2011) für Gebrauchtholz zur nichtindustriellen Verwendung.

Schadstoffgehalte und Bewertung

Von allen 58 Einzelproben der gängigen Sortimente der Kategorien A I bis A III, vgl. Tab. 1, wurden die Schadstoffkonzentrationen im Gesamtholz, von 19 Proben zusätzlich in der Oberfläche bestimmt. Insgesamt überschritten 21 Altholzproben die betrachteten Grenzwerte der AltholzV (2002) zur stofflichen Verwertung: Oberfläche 16 bzw. Gesamtholz 31 Überschreitungen, exemplarisch in Abb. 1 bis 3 für die Elemente Chlor, Kupfer und Blei dargestellt. Die Belastungen waren dabei teils erheblich und überstiegen die zulässigen Grenzwerte bis zum Faktor 200 (Chlor). Insgesamt waren erhöhte Schadstoffgehalte in 8 der 19 untersuchten Sortimente und in allen drei Altholz-kategorien zu finden. Am häufigsten überschritten die Konzentrationen an Chlor (12 + 6 Überschreitungen (Gesamtholz + Oberfläche)), gefolgt von Blei (9 + 4) und Chrom (4 + 3) die vorgegebenen Grenzwerte der AltholzV (2002).

In den Abb. 1 bis 3 sind auch die zulässigen Maximalwerte der DIN EN 14961-4 (2011) für Gebrauchtholz zur nichtindustriellen Verwendung eingetragen. Bezieht man die zulässigen Maximalwerte auf das gesamte Probenkollektiv, ergeben sich folgende Überschreitungszahlen (Gesamtholz + Oberfläche): Blei (14 + 6), Chlor (13 + 7), Chrom (8 + 4) und Kupfer (5 + 2). Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Verwertung von Altholz als Holzwerkstoff Schadstoffe im Stoffkreislauf bzw. Schadstoffbelastungen unerkant bleiben. Ein Grund für den hohen Anteil an belasteten Hölzern ist sicherlich, dass Schadstoffe selbst bei gewissenhafter Sortierung von Althölzern v. a. anhand „optischer“ Kriterien durch den zertifizierten Entsorgungsbetrieb sehr schwer zu erkennen sind. Beispielsweise ist eine Unter-

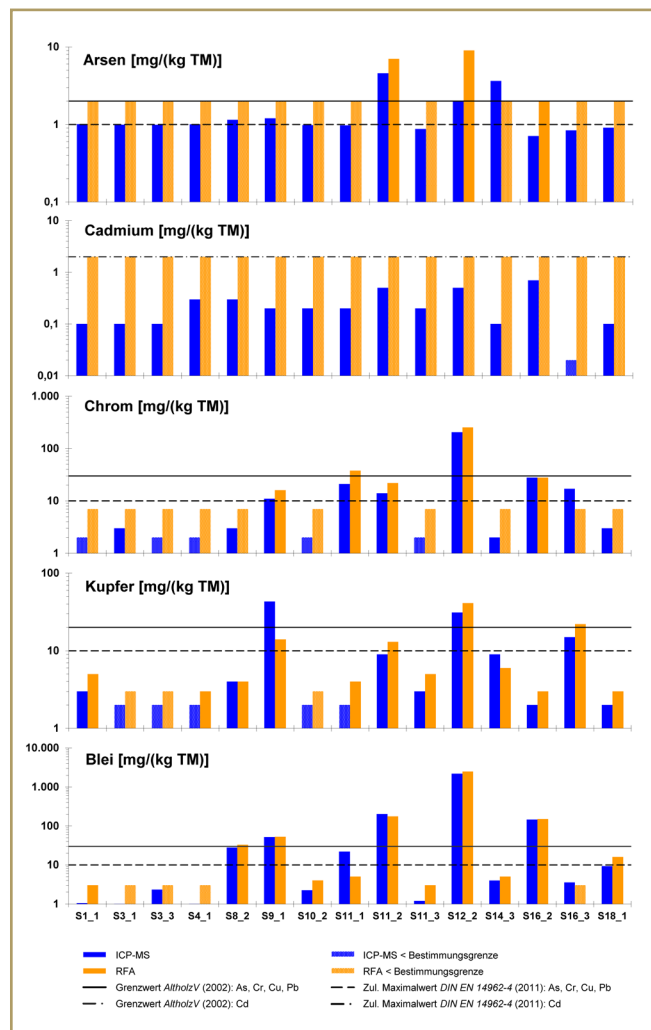


Abb. 4: Elementgehalte (Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer und Blei) verschiedener Altholzsortimente, ermittelt mit dem RFA-Gerät Spectro XEPOS plus und dem ICP-MS-Gerät Agilent 7500cx, im Vergleich zu den Grenzwerten der AltholzV (2002) und den zulässigen Maximalwerten der DIN EN 14961-4 (2011) für Gebrauchtholz zur nichtindustriellen Verwendung

Fig. 4: Element concentrations (arsenic, cadmium, chromium, copper, and lead) of different types of waste wood, measured by XFA Spectro XEPOS plus and ICP-MS Agilent 7500cx, compared to the limit values of AltholzV (2002) and the permissible maximum values of DIN EN 14961-4 (2011) for wood chips for non-industrial use

scheidung von Möbeln mit oder ohne halogenorganischen Verbindungen in der Beschichtung rein durch Sichtkontrolle in der Praxis kaum möglich. Dies belegen vielfach erhöhte Chlorwerte im Sortiment, „Möbel ohne halogenorganische Verbindungen in der Beschichtung“. In 15 % der Fälle, überwiegend in Holzwerkstoffen, wurden im Holzinneren höhere Belastungen gefunden als an der -oberfläche. Diese können vor allem aus der Verwendung von Ammoniumchlorid zur Aushärtung von Spanplatten herrühren. Ebenso verhält es sich mit schwermetallhaltigen Anstrichen (siehe z. B. Abb. 3), die bei energetischer Verwertung von entsprechend behandelten Hölzern die Anwendung der 17.

Tab. 5: Bestimmungsgrenzen der eingesetzten RFA-Geräte für die betrachteten Elemente in Altholz

Tab. 5: Quantification limits of the used XFA devices for the considered elements in waste wood

Element	Niton XL3t 700	Spectro XEPOS plus
Arsen	12 mg/(kg TM)	2 mg/(kg TM)
Cadmium	34 mg/(kg TM)	2 mg/(kg TM)
Chlor	749 mg/(kg TM)	300 mg/(kg TM)
Chrom	48 mg/(kg TM)	7 mg/(kg TM)
Kupfer	37 mg/(kg TM)	3 mg/(kg TM)
Blei	16 mg/(kg TM)	3 mg/(kg TM)

BImSchV (2013) erfordern. Ein zuverlässiger Qualitätsnachweis für beschichtetes Altholz unbekannter Herkunft, das in Feuerungsanlagen eingesetzt werden soll, die nicht in den Anwendungsbereich der 17. *BImSchV* (2013) fallen, ist offenbar nur bei Entnahme und Analyse repräsentativer Mischproben und Einhaltung der in der *DIN EN 14961-4* (2011) genannten Schadstoffwerte möglich.

Die *AltholzV* (2002) berücksichtigt den Umstand, dass eine Behandlung der Hölzer oftmals nicht zweifelsfrei zu erkennen ist, indem nicht eindeutig zuordenbare Althölzer in eine höhere Kategorie einzustufen sind. Diese Regelung greift, wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, in der Praxis jedoch oft nicht, da dem Sortierer die Unsicherheit bei der Zuordnung nicht bewusst ist oder (z. B. bei erhöhter Schadstoffbelastung im Spanplatteninnern) nicht bewusst sein kann.

Ergebnisse der Validierung

Die Referenzmessungen zur Validierung der mit dem stationären RFA-Gerät Spectro XEPOS plus erhobenen Schwermetallgehalte wurden mit dem Massenspektrometer Agilent ICP-MS 7500cx durchgeführt. Eine graphische Auswertung dieses Vergleichs zeigt Abb. 4.

Wenn die Konzentrationen über den jeweiligen Bestimmungsgrenzen beider Analysemethoden (RFA, ICP-MS) lagen ($n = 29$ Wertepaare), wurden für die 15 untersuchten Proben die Abweichungen gemäß Gl. 1 berechnet. Gemittelt über alle Wertepaare lag die Abweichung bei 65 %, einem für ein anisotropes Material durchaus akzeptablen Wert. Mit im Mittel 41 % ($n = 5$) zeigten die beiden Analysemethoden für das Element Chrom die geringste Abweichung, gefolgt von Kupfer (46 %, $n = 10$), Blei (58 %, $n = 11$) und Arsen (197 %, $n = 3$). Die mittels RFA-Test bestimmten Cadmiumkonzentrationen waren immer unter der Bestimmungsgrenze.

Die Ergebnisse der mobilen RFA wurden in dieser Studie nicht validiert. Das mobile Gerät zeigte bei Ergebnissen über den Bestimmungsgrenzen eine gute Übereinstimmung mit dem stationären Gerät. Größere Abweichungen sind aufgrund nicht immer positiver Erfahrungen bei anderen Probenmatrizes nicht völlig auszuschließen. Generell besitzen „punktueller“ Messungen an einer Feststoffoberfläche (RFA-Tests) nicht die Aussagekraft einer nasschemischen Analyse einer homogenisierten (Altholz-)Probe. Andererseits sind Ergebnisse des RFA-Tests über den Grenzwerten

der *AltholzV* (2002) deutliche Indizien für erhöhte Schadstoffkonzentrationen, die entweder zu einer höheren Einstufung der jeweiligen Altholzprobe oder zu einer weiteren Untersuchung führen sollten.

Wesentlicher als das Delta zwischen RFA-Test und Referenzmessung ist die Frage, ob die Lage in Bezug auf die Grenzwerte der *AltholzV* (2002) oder die zulässigen Maximalwerte der *DIN EN 14961-4* (2011) richtig oder falsch wiedergegeben wird. In falsch positiven Fällen zeigte der RFA-Test Schadstoffkonzentrationen über den Grenz- bzw. zulässigen Maximalwerten an, obwohl die realen Konzentrationen (Referenzmethode) geringfügig darunter lagen. Eine Aussortierung der falsch positiven Proben in Bezug auf die stoffliche Altholzverwertung reduziert somit den Anteil belasteter Hölzer und führt zu einer Ausschleusung von Schadstoffen aus dem Stoffkreislauf (*Pieper und Bahadir*, 2003). Im Sinne der Schadstofferkennung als unzureichend einzustufen sind falsch negative Ergebnisse. In diesen Fällen werden von den RFA-Tests Schadstoffkonzentrationen über dem Grenz-/Maximalwert nicht erkannt. Die Aussage des RFA-Tests in Relation zum Ergebnis der Referenzmessung bei jeweils 60 Wertevergleichen (15 Proben, Elemente: Cd, Cr, Cu, Pb) zeigt Abb. 5. Insgesamt waren 1,7 % bzw. 3,3 % der Tests falsch negativ.

Ein weiteres Kriterium hinsichtlich der Eignung des RFA-Tests zur Erkennung von Schadstoffen im Altholz sind die jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Für die Elemente Blei, Chrom und Kupfer liegen die Bestimmungsgrenzen des verwendeten RFA-Gerätes deutlich unter den jeweiligen Grenzwerten der *AltholzV* (2002); bei den zulässigen Maximalwerten der *DIN EN 14961-4*

ABSTRACT

Contaminant levels in waste wood assortments

In this paper, results of relevant pollutants (Cl, As, Cd, Cr, Cu, Pb) of waste wood assortments are presented. The samples were assigned to the categories without wood preservatives A I (natural), A II (painted, coated) and A III (treated with halogenated organic compounds) according to the guidelines and examples of the Waste Wood Ordinance (AltholzV, 2002). The pollutant contents of 58 samples were determined by X-ray fluorescence and mass spectrometric analysis methods (XRF and ICP-MS). The surfaces of the samples and homogenised samples were analysed by XRF and compared with the results of digested sub-samples (ICP-MS). The results demonstrate that in the above mentioned categories for the recycling of waste wood 36 % of the samples show higher pollutant levels than allowed. Therefore the division of waste wood according to the Waste Wood Ordinance and optical criteria is inadequately to exclude a diffuse input of pollutants in wood materials. A similar statement is obtained when comparing the levels of pollutants with the more restrictive maximum allowable values for wood chips for non-industrial use (DIN 14961-4, 2011).

Keywords: Waste wood, substance recycling, heavy metals, chlorine, X-ray fluorescence analysis, inductively coupled plasma-mass spectrometry

AltholzV		RFA-Testergebnis		
Fall 1	Altholz überschreitet Grenzwert und RFA-Test hat dies	richtig	richtig positiv	10,0 %
Fall 2		falsch	falsch negativ	1,7 %
angezeigt:				
Fall 3	Altholz hält Grenzwert ein und RFA-Test hat dies	richtig	richtig negativ	83,3 %
Fall 4		falsch	falsch positiv	5,0 %
DIN 14961-4				
Fall 1	Altholz überschreitet zul. Maximalwert und RFA-Test hat dies	richtig	richtig positiv	21,7 %
Fall 2		falsch	falsch negativ	3,3 %
angezeigt:				
Fall 3	Altholz hält zul. Maximalwert ein und RFA-Test hat dies	richtig	richtig negativ	71,7 %
Fall 4		falsch	falsch positiv	3,3 %

Abb. 5: Klassifizierung der RFA-Testergebnisse (Cadmium, Chrom, Kupfer und Blei) in richtig/falsch und positiv/negativ in Bezug auf die Grenzwerte der AltholzV (2002) und die zulässigen Maximalwerte der DIN EN 14961-4 (2011) für Gebrauchtholz zur nicht-industriellen Verwendung

Fig. 5: Classification of the XFA test results (cadmium, chromium, copper, and lead) in true/false and positive/negative related to the limit values of AltholzV (2002) and the permissible maximum values of DIN EN 14961-4 (2011) for wood chips for non-industrial use

(2011) trifft dies nur auf Blei und Kupfer zu. Dies und der geringe Anteil an falsch negativen Ergebnissen belegen, dass die hier verwendete Röntgenfluoreszenzanalyse mit einem stationären Gerät für o. g. Elemente eine verlässliche Methode zur Detektion von Schadstoffen ist. Für Elemente, deren Bestimmungsgrenze im Bereich des Grenz- bzw. zulässigen Maximalwerts (Arsen, Cadmium, (Chrom)) liegt, ist die RFA eingeschränkt geeignet.

Zusammenfassung

Die Altholzanalysen geben einen Einblick in die Schadstoffgehalte der grundsätzlich zur stofflichen Verwertung geeigneten Sortimente.

- Der Vergleich mit ICP-MS-Analysen (Referenzmethode) belegt durchaus die Eignung von RFA-Tests, verdächtige Althölzer zu identifizieren.
- Der hohe Anteil an belasteten Althölzern in allen untersuchten Altholzkatgorien weist auf eine nicht ausreichende Ausschleusung der Schadstoffe durch die Sortierung und auf deren Verbleib im Stoffkreislauf hin. Das der AltholzV (2002) zugrunde gelegte Prinzip der Zuordnung zu Altholzkatgorien bzw. -sortimenten durch Sichtkontrolle und Sortierung ist in der Praxis auch bei gewissenhafter Durchführung nicht zuverlässig umsetzbar. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass bei der Sortierung von Althölzern Schadstoffbelastungen rein optisch nicht zweifelsfrei zu erkennen sind.

Insbesondere bestätigen deshalb die gemessenen hohen Bleibelastungen (siehe Abb. 5) die bisherige Vorgehensweise des

Bayerischen Landesamtes für Umwelt, bei der energetischen Verwertung von beschichtetem A II-Altholz unbekannter Herkunft die Anwendung der 17. BImSchV (2013) zu fordern, sofern weitergehende Maßnahmen zur Aussonderung beschichteter Hölzer nicht getroffen werden.

Danksagung

Der verbindliche Dank der Autoren gilt den Mitarbeitern des zertifizierten Entsorgungsfachbetriebs für die Unterstützung des Vorhabens und Hilfe bei den Probenahmen. Insbesondere wird Herrn Dr. Wolfgang Niggel (ehemals BayLfU), der diese Arbeit initiierte, Frau Marion Schmid (ehemals BayLfU) für die Aufbereitung sowie den Herren Dr. Jürgen Diemer (BayLfU) und Knut Berlin (BayLGL) für die Analytik der Proben gedankt.

Literatur

1. BImSchV (2010) Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen – 1. BImSchV). Vom 26. Januar 2010. BGBl. I: 38-56

4. BImSchV (2013) Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen – 4. BImSchV). Artikel 1 der Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie über Industrieemissionen, zur Änderung der Verordnung über Immissionsschutz- und Störfallbeauftragte und zum Erlass einer Bekanntgabeverordnung. Vom 2. Mai 2013. BGBl. I: 973-997

17. *BImSchV* (2013) Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen – 17. BImSchV). Artikel 3 der Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie über Industrieemissionen, zur Änderung der Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen beim Umfüllen oder Lagern von Ottokraftstoffen, Kraftstoffgemischen oder Rohbenzin sowie zur Änderung der Verordnung zur Begrenzung der Kohlenwasserstoffemissionen bei der Betankung von Kraftfahrzeugen. Vom 02. Mai 2013. BGBl. I: 1044-1067
- AltholzV* (2002) Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz. Vom 15. August 2002. BGBl. I: 3302-3317. Zuletzt geändert durch Artikel 2 der Verordnung zur Umsetzung der Dienstleistungsrichtlinie auf dem Gebiet des Umweltrechts sowie zur Änderung umweltrechtlicher Vorschriften vom 9. November 2010. BGBl. I: 1504-1512
- AVV* (2001) Verordnung über das europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnis-Verordnung – AVV). Vom 10. Dezember 2001. BGBl. I: 3379-3412. Zuletzt geändert durch Artikel 7 des Gesetzes zur Vereinfachung der abfallrechtlichen Überwachung vom 15. Juli 2006. BGBl. I: 1619-1625
- Bahadir M, Flamme S, Hams S, Kübler J, Löbe K, Lucht H, Morak A, Peylo A, Schneider K, Stratesteffen T, Thurmann U, Wagner S, Weis N (2001) Schnellerkennung von Holzschutzmitteln in Altholz. In: Lay JP, Stock R (Hrsg.) Reihe Initiativen zum Umweltschutz 27, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Boehme C (2003) Altholz bleibt wichtig für Holzwerkstoffindustrie. *Holz-Zentralblatt* (4): 101
- Bringezu S, Voss A (1993) Hinweise zur Entsorgung von holzschutzmittelbehandeltem Altholz. In: Hösel G, Bilitewski B, Schnurer H (Hrsg.) Müllhandbuch. Lfg. 6/93, Kennzahl 8565, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- BVSE & VHI (2010) Positionspapier des Bundesverbands Sekundärrohstoffe und Entsorgung e. V. und des Verbandes der Deutschen Holzwerkstoffindustrie zur verantwortungsvollen Nutzung des Rohstoffes Holz. Bonn, Gießen, http://www.bvse.de/pdf/oeffentlich/Presse/2011/110113_Gemeinsames_Positionspapier_bvse_VHI.pdf Zugriff am 28.03.2013
- DIN EN 14961-4 (2011) Feste Biobrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen – Teil 4: Holzhackschnitzel für nichtindustrielle Verwendung
- Härtel C (2010) Die Holzlücke kommt. *Wald und Holz* 92 (3): 8-9
- Heinze A (2003) Die künftige Entsorgung von Altholz nach der neuen Altholzverordnung. *Müll und Abfall* 35: 52-58
- Kantonschemiker der Urkantone (2010) Marktkontrolle Holzwerkstoffe und Altholz 2007. Gesamtschweizerische Marktkontrolle unter der Leitung des Laboratoriums der Urkantone, Abschlussbericht, Brunnen
- Mantau U (2009) Holzrohstoffbilanz Deutschland: Szenarien des Holzaufkommens und der Holzverwendung bis 2012. In: Tagungsband zum Symposium des BMELV „Waldstrategie 2020“, 10.-11.12.2008, Berlin, und in: Seintsch B, Dieter M (Hrsg.) *Landbauersforschung – vTI Agriculture and Forestry Research Sonderheft 327* (2009), S. 27-36
- Marutzky R (2006) Energetische und stoffliche Verwertung von Holzresten und Altholz in der Holzwerkstoffindustrie – eine aktuelle Bestandsaufnahme. In: Tagungsband der 3. Fachtagung Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie, 18.-19.05.2006, Göttingen, Institut für Holzbiologie und Holztechnologie, Lehrbereich Holzchemie und Holztechnologie, Georg-August-Universität Göttingen, S. 17-26
- Pieper A, Bahadir M (2003) Schadstoffproblematik bei der stofflichen und energetischen Verwertung von Altholz. In: Hösel G, Bilitewski B, Schnurer H (Hrsg.) Müllhandbuch. Band 4, Lfg. 6/03, Kennzahl Online-Archiv A8536.02, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Reichle E (1998) Untersuchung von Altholz aus Altholzaufbereitungsanlagen in Bayern. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München
- TA Luft (2002) Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (TA Luft – Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft). Vom 24. Juli 2002. GMBL. 25-29: 511-605
- Völker M (2001) Ein Exkurs über Holzschutzmittel in Altholz und den Umgang mit Grenzwerten. *Müll und Abfall* 33: 425-428
- Vogt M, Schulze A (2005) Qualitätskontrolle bei der Altholzverwertung unter Verwendung von Schnellerkennungsmethoden. Abschlussbericht AiF-Vorhaben Nr. N 05315, Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) Duisburg und Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut für Holzforschung (WKI) Braunschweig, http://www.veu.de/files/abschlussbericht_13414.pdf Zugriff am 06.05.2013
- Voss A, Bringezu S (1997) Belastungspotentiale von holzschutzmittelbehandeltem Altholz und Auswirkungen auf die Entsorgung. In: Hösel G, Bilitewski B, Schnurer H (Hrsg.) Müllhandbuch. Lfg. 7/97, Kennzahl 8537.2, Erich Schmidt Verlag, Berlin

Autoren

Dipl.-Chem. Heinz Riedel studierte Chemie an der Universität Stuttgart. Seither ist er am Bayerischen Landesamt für Umwelt, Bürgermeister-Ulrich-Straße 160, 86179 Augsburg, im Bereich Abfallwirtschaft tätig.
heinz.riedel@lfu.bayern.de

Dipl.-Ing (FH) Gerhard Schmoeckel studierte Physikalische Technik an der Fachhochschule München. Er ist stellvertretender Leiter des Referats Luftreinhaltung bei Anlagen am Bayerischen Landesamt für Umwelt.

Dr.-Ing. Clemens Marb schloss das Maschinenbaustudium mit der Promotion an der Technischen Universität München ab. Nach einer Industrietätigkeit wechselte er an das Bayerische Landesamt für Umwelt und leitet dort das Josef-Vogl-Technikum.