

Hamburger Umweltbericht 62/02  
**Schadstoffe in Altholz**

**ISSN 0179-8510**

**Herausgeber:**

Freie und Hansestadt Hamburg  
Behörde für Umwelt und Gesundheit  
Billstr. 84  
20539 Hamburg

ISSN 0179-8510

**Bearbeitung:**

Dr. Birgit Gras  
Behörde für Umwelt und Gesundheit  
Amt für Umweltschutz - Umweltuntersuchungen -  
Abt. für Bodenbelastung, feste Abfallstoffe, Gentechnik und Umweltradioaktivität  
Marckmannstr. 129 b  
20539 Hamburg

Tel. 040/42845-3757  
Fax 040/42845-3840  
e-mail birgit.gras@bug.hamburg.de

**Druck:**

Zentrale Vordruckstelle  
Auflagenhöhe 250  
Vervielfältigt auf Recyclingpapier aus 100% Altpapier

**November 2002****Anmerkung zur Verteilung:**

Diese Druckschrift wird im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit des Senats der Freien und Hansestadt Hamburg herausgegeben. Sie darf weder von Parteien noch von Wahlbewerbern oder Wahlhelfern während des Wahlkampfes zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Bürgerschafts-, Bundestags- und Europawahlen sowie die Wahlen zur Bezirksversammlung. Missbräuchlich ist besonders die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken oder Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zwecke der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Druckschrift nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Landesregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte.

Die genannten Beschränkungen gelten unabhängig davon, wann, auf welchem Weg und in welcher Anzahl die Druckschrift dem Empfänger zugegangen ist.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite:
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Anlass und Ziel</b>	<b>1</b>
<b>3. Schadstoffe im Altholz</b>	<b>2</b>
3.1. Holzschutzmittel	2
3.2. Anstriche, Beizen, Beschichtungen	4
3.3. Klebstoffe, Bindemittel	4
<b>4. Gesetzliche Regelungen</b>	<b>5</b>
4.1. Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG)	5
4.2. Altholzverordnung (AltholzV)	5
<b>5. Auswahl, Entnahme und Analyse der Proben</b>	<b>7</b>
5.1. Probenauswahl und Probenahme	7
5.2. Untersuchung von Gesamtholz-Proben	7
5.3. Probenvorbereitung	7
5.4. Analytik	8
<b>6. Ergebnisse für anorganische Schadstoffe</b>	<b>10</b>
6.1. Anorganische Schadstoffe aus Holzschutzmitteln	12
6.1.1. Bor	12
6.1.2. Quecksilber	13
6.1.3. - 6.1.5. Chrom, Kupfer und Arsen	13
6.1.3. Chrom	14
6.1.4. Kupfer	15
6.1.5. Arsen	16
6.2. Anorganische Schadstoffe aus Pigmenten	17
6.2.1. Cadmium	17
6.2.2. Titan	18
6.2.3. Zink	19
6.2.4. Blei	20
6.2.5. Nickel	21
<b>7. Ergebnisse für organische Schadstoffe und Chlor</b>	<b>22</b>
7.1. Organischer Extrakt (OE)	22
7.2. Teeröle/Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	23
7.3. Chlor	26
7.3.1. Extrahierbare Organohalogenverbindungen (EOX)	26
7.3.2. Gesamtchlor	27
7.4. Chlororganische Schadstoffe	30
7.4.1. Polychlorierte Biphenyle (PCB)	30
7.4.2. Lindan ( $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan, $\gamma$ -HCH)	32
7.4.3. Pentachlorphenol (PCP)	34
7.4.4. Chlorierte Naphthaline	36
<b>8. Ergebnisse im Vergleich mit Grenzwerten nach AltholzV</b>	<b>37</b>
8.1. Naturholz, Gebrauchtholz, Spanplatten und Obstkisten	37
8.2. PAK-Belastungen	38
8.3. Altholzkategorien AI bis AIV nach AltholzV	38
<b>9. Literaturverzeichnis</b>	<b>41</b>

## Anhang



## 1. Einleitung

Holz ist ein sehr vielseitig nutzbarer Naturwerkstoff, der z.B. im Baubereich für Dachstühle, Gerüstbretter, Verschalungen, Türen, Fensterrahmen und Böden, im Garten- und Landschaftsbau für Pergolen, Balkone, Lärmschutzwände, Palisaden und Holzpflaster, in der Verpackungsbranche für Paletten, Kisten und Trommeln, im Einrichtungsbereich für Möbel sowie im Wasser- und Bergbau eingesetzt wird.

Die breite Palette von Nutzungen erfordert vielfältige Behandlungen des Holzes und den Eintrag verschiedenster Stoffe. Für Imprägnierungen, Farbanstriche oder Beschichtungen waren zu unterschiedlichen Zeiten unterschiedliche Mittel gängig und erlaubt, was dazu führt, dass sich im jetzt anfallenden Gebrauchtholz auch viele Stoffe wiederfinden, deren Anwendung heute verboten ist.

Altholz steht in sehr großen Mengen zur Entsorgung an. Allein in Hamburg ergeben sich jährlich etwa 170.000 t an Holzabfällen, davon 60.000 t aus der Bauwirtschaft, 45.000 t aus dem Gewerbe und 53.500 t mit dem Sperrmüll (FHH, 1998).

Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz von 1996 schreibt vor, dass Abfälle wie auch das Altholz soweit wie möglich zu verwerten sind. Durch die Altholzverordnung, die am 1.3.2003 in Kraft tritt (AltholzV, 2002; s. Kap.4.2.), werden die Anforderungen an die stoffliche und energetische Verwertung und die Beseitigung von Altholz festgelegt.

## 2. Anlass und Ziel

Anlässlich der Abstimmungen zur Altholzverordnung, in denen es auch um die Festlegung von Grenzwerten für Holzschadstoffe ging, wurden Analysendaten zu Altholz zusammengestellt, die am Fachamt für Umweltuntersuchungen der Hamburger Behörde für Umwelt und Gesundheit vorlagen. Es konnten Analysenergebnisse von Altholzmischungen genutzt werden, die im Zeitraum 1997 - 2000 für die Hamburger Umweltpolizei oder die Betriebsüberwacher der Behörde für Umwelt und Gesundheit ermittelt wurden. Außerdem wurden Untersuchungsdaten für naturbelassenes Holz, einige Holzprodukte und Obstkisten einbezogen.

In dem vorliegenden Bericht sind Analysenwerte für anorganische (Bor, Quecksilber, Chrom, Kupfer, Arsen, Cadmium, Titan, Zink, Blei und Nickel) und organische Schadstoffe (Teeröle, PCB, Lindan, Pentachlorphenol und Chlornaphthaline) für unterschiedliche Holzkategorien zusammengefasst, ergänzt durch Vergleichsdaten aus der Literatur.

Der Bericht bietet somit einen Überblick über die wichtigsten Verunreinigungen von Altholz und über ihre Herkunft. Ziel der Zusammenstellung ist, die Beurteilung von Altholzbelastungen zu erleichtern und eine schnelle und sachgerechte Bewertung von Analysenbefunden zu ermöglichen.

Im abschließenden Kapitel werden die hier gemessenen Daten den Grenzwerten der Altholzverordnung gegenübergestellt. Die Holzproben werden dazu den entsprechenden Altholzkategorien zugeordnet und das Ergebnis wird diskutiert.

### 3. Schadstoffe im Altholz

Durch Holzschutzbehandlungen, Farbanstriche, Lacke und Beizen sowie durch Beschichtungen wird eine vielfältige Palette an Schadstoffen in Holz eingetragen. Span- und Faserplatten enthalten zusätzlich große Mengen an Kleb- und Zusatzstoffen. Im Folgenden wird beschrieben, mit welchen Schadstoffparametern bei diesen Eintragungspfadern zu rechnen ist.

#### 3.1. Holzschutzmittel

Holzschutzmittel werden eingesetzt, um eine Wertminderung oder Zerstörung von Holz z.B. durch Pilze (Fäule, Bläue) und Insekten zu verhindern bzw. zu bekämpfen. Das Umweltbundesamt (UBA, 1992) definiert: „Holzschutzmittel sind Produkte, die aufgrund ihrer Zusammensetzung einen Befall durch holzerstörende oder verfärbende Organismen an gefällttem und/oder verarbeitetem Holz bzw. an Holzwerkstoffen nach entsprechender Ein- bzw. Aufbringung wirksam verhindern oder schon vorhandene Organismen abtöten, wobei sie anschließend für einen nachhaltigen Schutz gegen Neubefall sorgen können.“

Als Holzschutzmittel (HSM) werden vielfältige Präparate in Form von wasserlöslichen anorganischen oder öligen bzw. lösungsmittelhaltigen organischen Mitteln mit bioziden Wirkstoffen eingesetzt. Verbreitet sind Kombinationen insektizider und fungizider Komponenten. Sie kommen z.T. bereits beim frisch gefällten Holz in der Forstwirtschaft zum Einsatz. Holzschutzmittel werden im handwerklichen Bereich durch Streichen, Sprühen, Tränken oder Tauchen in das Holz eingebracht, industriell geschieht dies durch Druckimprägnierung oder Saftverdrängung (LfU BaWü, 1996). Bei Oberflächenverfahren werden ca. 150 - 200 ml Lösung je m<sup>2</sup> Holz aufgebracht, bei Druckverfahren mehrere 100 l pro m<sup>3</sup> (Lay u. Stock, 2001).

Im Folgenden werden die gebräuchlichsten anorganischen und organischen HSM-Wirkstoffe genannt. Die Verwendung eines großen Teils der Substanzen ist heute in der Bundesrepublik nicht mehr zulässig oder stark eingeschränkt (DDT, PCP, Teeröle, Organozinnverbindungen, Quecksilber-, Arsen- und Chromverbindungen). Da in Altholzchargen und in importierten Holzprodukten heute aber dennoch mit ihrem Auftreten zu rechnen ist, werden sie hier mit aufgeführt.

Klassische **anorganische Holzschutzmittel** enthalten als Wirkstoffe überwiegend Arsen-, Bor-, Fluor-, Chrom- und Kupferverbindungen. Chrom, Kupfer und Arsen werden im Holz fixiert, die Komponenten Bor und Fluor sind nicht fixierend und können z.T. aus dem Holz

**Tab.3.1.: Anorganische Holzschutzmittel (s. Bringezu u. Voß, 1993)**

Kupfersulfat	CF-Salze	CK-Salze	SF-Salze
Quecksilberchlorid	CFA-Salze	CKA-Salze	HF-Salze
Zinkchlorid	CFB-Salze	CKB-Salze	B-Salze
		CKF-Salze	

**C** = Alkalidichromate, Chromtrioxid; **F** = Alkalifluoride; **A** = Alkaliarsenate; **B** = Borsäure, Borate, Polyborate; **K** = Kupfersulfat, Kupferoxid; **SF** = Fluorosilicate (Zink-, Magnesium-, Kupfer- und Ammoniumfluorsilicate); **HF** = Alkali- und Ammoniumhydrogenfluoride

ausgewaschen werden. Das Umweltbundesamt (UBA, 1992) veröffentlichte eine Zusammenstellung von Holzschutzsalzen, die zu Beginn der 90er Jahre besonders häufig eingesetzt wurden (s. Tab.3.2.). Es zeigt sich, dass über die Hälfte aller Holzschutzsalze Bor, ca. die Hälfte Chrom, ein Drittel Kupfer und ebenfalls rund ein Drittel Fluor enthielt.

**Tab.3.2.: Häufigkeit von Bioziden in anorganischen HSM, n = 106 (UBA, 1992)**

B	26 %	CF	7,5 %	Cu-HDO	4,5 %
SF	7,5 %	CFB	10,5 %		
HF	4 %	CK	1 %		
		CKA	4 %		
		CKB	21 %		
		CKF	2 %	Sonstige	Rest

**C** = Alkalidichromate, Chromtrioxid; **F** = Alkalifluoride; **A** = Alkaliarsenate; **B** = Borsäure, Borate, Polyborate; **K** = Kupfersulfat, Kupferoxid; **SF** = Fluorosilicate (Zink-, Magnesium-, Kupfer- und Ammoniumfluorsilicate); **HF** = Alkali- und Ammoniumhydrogenfluoride, **HDO** = Bis-(N-Cyclohexyldiazoniumdioxy)

Die wichtigsten **organischen Holzschutzmittel** mit fungizider bzw. insektizider Wirkung sind:

#### Teerölpräparate

Steinkohlenteeröle und Karbolineen, z.T. unter Zusatz von Phenolen oder halogenorganischen Verbindungen

#### Klassische chlororganische Wirkstoffe

höherchlorierte Phenole wie z.B. PCP,  
Hexachlorcyclohexane (heute noch  $\gamma$ -HCH),  
Chlornaphthaline,  
DDT (insbesondere in der ehemaligen DDR)

#### Weitere organische Wirkstoffe

Phenylquecksilberverbindungen,  
HDO-Präparate „Bis-(N-Cyclohexyldiazoniumdioxy)“  
z.B. Xyligen K, Cu- und Al-HDO,  
Organozinnverbindungen z.B. TBT (Tributylzinn), TBTO (Tributylzinnoxid)  
Pyrethroide z.B. Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin,  
Triazole,  
Dichlofluanid

Nach UBA, 1992 ist davon auszugehen, dass zu Beginn der Neunziger Jahre mehr als 50 verschiedene organische Biozide verwendet wurden. Dabei dominierten Dichlofluanid, Pyrethroide, Furmecyclox, TBT-Verbindungen, Lindan und Al-HDO. Furmecyclox wurde zwischenzeitlich durch Al-HDO, TBT bzw. Triazole ersetzt. Nach Lay u. Stock, 2001 werden heute mehr als 70 organische Wirkstoffe eingesetzt. In letzter Zeit kommen neben den HDO-Präparaten verstärkt quarternäre Ammonium-Verbindungen „Quats“ und „polymere Betain“ zur Anwendung.

Es werden üblicherweise etwa 1 - 10 kg pro m<sup>3</sup> an Holzschutzmitteln auf Salzbasis und ca. 3 - 150 g pro m<sup>3</sup> an lösemittelbasierten HSM in das Holz eingebracht (*Bringe zu u. Voß, 1993*). Das Umweltbundesamt (*UBA, 1992*) geht anhand von Hochrechnungen davon aus, dass zu Beginn der 90er Jahre allein in den alten Bundesländern jährlich HSM-Mengen von mehr als 10.000 t an Schutzsalzen, 17.000 t an Steinkohlenteeröl und 20.000 t an sonstigen Präparaten (insbesondere lösemittelhaltige HSM) eingesetzt wurden. Durch Holzimporte wurden zusätzlich ca. 1000 t Salze eingeführt.

### 3.2. Anstriche, Beizen, Beschichtungen

Holz wird durch das Aufbringen von Grundierungen, Lasuren, Lacken, Farben, Beizen und Beschichtungen gestaltet und geschützt. Die eingesetzten Mittel haben verschiedenartige Zusammensetzungen.

Grundsätzliche Bestandteile von **Farbanstrichen** sind Bindemittel (Kunstharze oder Polymere wie z.B. Polyester, Alkyd- oder Acrylharze), Füllstoffe (z.B. Baryt, Kalk, Kaolin), Farbpigmente (z.B. Schwermetallverbindungen), Weichmacher (z.B. Phthalate, chlororganische Verbindungen) und Additive.

Problematisch sind hier vor allem die älteren Pigmente, da sie zu Schwermetallbelastungen des Holzes führen können. Besonders häufig wurden bzw. werden Zinkoxid, Bleicarbonat, Chrom- und Eisenoxide, Titandioxid und Cadmiumsulfid eingesetzt. Cadmium und Blei fanden auch als Stabilisatoren Anwendung. Der Einsatz von Blei-, Chrom- und Cadmiumverbindungen in Farben ist heute nach *ChemVerbotsV, 1996* nicht mehr erlaubt bzw. sehr stark eingeschränkt.

Als Weichmacher und aufgrund ihrer Witterungsbeständigkeit auch als Stabilisatoren werden u.a. Chlororganika genutzt, sie eignen sich zudem aufgrund ihrer schweren Entflammbarkeit als Flammenschutzmittel: z.B. polychlorierte Biphenyle und Terphenyle (PCB/PCT), Chlorparaffine, polychlorierte Naphthaline, polyhalogenierte Benzyltoluole (TCBT, DCBT und DBBT). Die *ChemVerbotsV, 1996* verbietet heute das Inverkehrbringen von PCB, PCT und polyhalogenierten Benzyltoluolen.

Zum **Beizen** von Holzprodukten nutzt man Kupfer-, Chrom-, Nickel-, Mangan- und Eisen-salze (*Kommunalverband Ruhrgebiet, 1989*).

Ähnlich vielfältig sind die Möglichkeiten, Holzwerkstoffe mit Kunststoffen zu **beschichten**. In den verschiedenen Innen- und Außenbeschichtungen findet man u.a. ebenfalls Farbpigmente oder chlorierte Zusätze zur Erhöhung der Verwitterungsstabilität. Erwähnt seien aufgrund ihrer besonderen Umweltrelevanz die PVC-Beschichtungen.

### 3.3. Klebstoffe, Bindemittel

Sperrholz, Faserplatten oder Spanplatten werden durch Verleimen von Holz hergestellt. Diese Werkstoffe enthalten z.T. erhebliche Mengen an Klebstoffen, so beträgt der Leimanteil bei Spanplatten 8 - 10 % (*Kommunalverband Ruhrgebiet, 1989*). Die wichtigsten Klebstoffe sind Harnstoff-Formaldehydharze, Melaminharzleime und Phenol-Formaldehyde.



hydharze. Zur Leimmasse werden Härter (z.B. Ammoniumchlorid) und häufig Feuer-  
schutzmittel oder Biozide zugesetzt.

## 4. Gesetzliche Regelungen

### 4.1. Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG)

Das am 6.10.1996 in Kraft getretene Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und  
Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (*KrW/AbfG, 1994*) schreibt  
vor, dass Abfälle, wie z.B. das Altholz, als Sekundärrohstoff soweit wie möglich stofflich  
oder energetisch zu verwerten sind. Zweck des Gesetzes ist, neben der Förderung der  
Kreislaufwirtschaft zur Schonung der natürlichen Ressourcen, die Sicherung der umwelt-  
verträglichen Beseitigung von Abfällen.

Abfälle sind nach KrW-/AbfG in erster Linie zu vermeiden und in zweiter Linie stofflich  
oder energetisch (Einsatz als Ersatzbrennstoff) zu verwerten. Die Verwertung hat ord-  
nungsgemäß und schadlos zu erfolgen. Abfälle, die nicht verwertet werden, sind dauerhaft  
von der Kreislaufwirtschaft auszuschließen und gemeinwohlverträglich zu beseitigen.

Die Vorgaben des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes müssen für die unterschiedli-  
chen Abfälle durch untergesetzliche Regelungen konkretisiert werden. Für Altholz werden  
die Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung in der Altholzverordnung festge-  
legt.

### 4.2. Altholzverordnung (AltholzV)

Die Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) wurde auf der Amtschefskonferenz der  
Länderumweltministerien am 19.10.1995 beauftragt, die gesetzlichen Vorgaben aus dem  
KrW-/AbfG zu konkretisieren und bundeseinheitliche Regelungen zu erarbeiten. 1998  
übergab die LAGA die "Anforderungen an die Entsorgung von Holzabfällen (Entwurf)"  
(LAGA, 1998) an das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit  
für die Erarbeitung einer Bundesverordnung.

Am 6.2.2002 hat die Bundesregierung eine "Verordnung über die Entsorgung von Altholz"  
beschlossen. Der Bundestag hat der Vorlage zugestimmt, der Bundesrat nach Maßgabe  
einiger Veränderungen am 31.5.2002 ebenfalls. Die Änderungsmaßgaben wurden von der  
Bundesregierung übernommen und die Verordnung wurde am 23.8.2002 verkündet. Sie  
tritt am 1.3.2003 in Kraft (*AltholzV, 2002*).

Gemäß dieser Verordnung wird Altholz in Abhängigkeit von der Belastung mit Schadstof-  
fen vier unterschiedlichen Kategorien zugeordnet (s. Tab.4.1.) und entsprechenden Ver-  
wertungswegen zugewiesen, von der Herstellung von Holzhackschnitzeln und Holzspänen  
für Holzwerkstoffe bis zum Einsatz in Verbrennungs- und Vergasungsanlagen nach 4.  
BImSchV. Die Klassierungen von Holzchargen werden im Wesentlichen herkunftsbezogen  
und sensorisch durchgeführt, nur für die Verwertung von Altholz zur Herstellung von

**Tab.4.1.: Altholzkategorien nach AltholzV, 2002**

<b>AI</b>	naturbelassenes oder lediglich mechanisch bearbeitetes Altholz, das bei seiner Verwendung nicht mehr als unerheblich mit holzfremden Stoffen verunreinigt wurde
<b>AII</b>	verleimtes, gestrichenes, beschichtetes, lackiertes oder anderweitig behandeltes Altholz ohne halogenorganische Verbindungen in der Beschichtung und ohne Holzschutzmittel
<b>AIII</b>	Altholz mit halogenorganischen Verbindungen in der Beschichtung ohne Holzschutzmittel
<b>AIV</b>	mit Holzschutzmitteln behandeltes Altholz, wie Bahnschwellen, Leitungsmasten, Hopfenstangen, Rebpfähle, sowie sonstiges Altholz, das aufgrund seiner Schadstoffbelastung nicht den Altholzkategorien AI, AII oder AIII zugeordnet werden kann, ausgenommen PCB-Altholz

Holzwerkstoffen (dafür zugelassen ist Altholz der Kategorie AI und AII sowie AIII nach Entfernung der Beschichtung) ist durch chemische Analysen im Rahmen von Eigen- und Fremdüberwachungen das Einhalten von Grenzwerten nachzuweisen. Tab.4.2. enthält eine Aufstellung dieser Werte.

Bei Verdacht auf Teerölbelastungen ist das Holz der Kategorie AIV zuzuordnen, was durch Prüfung der Färbung gewährleistet werden soll. PCB-Altholz ist entsprechend der PCB/PCT-Abfallverordnung (*PCBAbfallV, 2000*) zu beseitigen.

**Tab.4.2.: Grenzwerte für Holzhackschnitzel und Holzspäne zur Herstellung von Holzwerkstoffen nach AltholzV, 2002**

<b>Element/Verbindung</b>	<b>mg/kgTM</b>
Arsen	2
Blei	30
Cadmium	2
Chrom	30
Kupfer	20
Quecksilber*	0,4
Chlor	600
Fluor	100
Pentachlorphenol	3
polychlorierte Biphenyle*	5

\*von der Eigenüberwachung ausgenommen

## 5. Auswahl, Entnahme und Analyse der Proben

### 5.1. Probenauswahl und Probenahme

In den vorliegenden Bericht sind Altholzproben einbezogen, die von der Hamburger Umweltpolizei oder von Betriebsüberwachern der Behörde für Umwelt und Gesundheit entnommen wurden. Sie beprobten sog. "Altholzchaoshaufen", die zum Heizen in kleinen Feuerungsanlagen von Betrieben vorgesehen waren. Dabei wurden sowohl Holzverschnittmischungen als auch Einzelstücke für die Analysen angeliefert. Bei diesen im Folgenden als "Gebrauchtholz" bezeichneten Chargen handelt es sich folglich um "auffälliges" und eher belastetes Gebrauchtholz.

Zu Vergleichszwecken wurde außerdem naturbelassenes Holz von Fichte, Eiche und Birke aus Hausgärten oder städtischen Grünanlagen (5 - 15 cm dicke Äste inkl. Rinde) untersucht, außerdem einige Holzprodukte wie Vollholzplatten, Spanplatten, Obstkisten und Kleintierstreu.

Für die insgesamt 33 Proben standen unterschiedliche Mengen von ca. 1 bis 10 kg an Holzmaterial für die Untersuchungen zur Verfügung. Anlage 1 enthält eine Zusammenstellung und kurze Beschreibung der Proben.

### 5.2. Untersuchung von Gesamtholz-Proben

Holzschutzmittel sind im behandelten Holz inhomogen verteilt. Je nach Einbringverfahren dringt das HSM nur wenige Millimeter oder deutlich tiefer ein, selbst bei Drucktränkungen erhält man Konzentrationsgefälle. Auch ist die Eindringung über die Querschnittsflächen wesentlich höher als über die Seitenflächen (*Lay und Stock, 2001*), sie ist abhängig von der Art des Holzes und des Holzschutzmittels.

Bei der Durchführung von Schadstoffanalysen ist es daher entscheidend, wie die Messprobe aus dem Holz entnommen wird. Mit der Untersuchung von Bohrkernen von der Holzoberfläche lässt sich die maximale Belastung an HSM erfassen. Im Arbeitspapier der *LAGA, 1998* wurde für die Untersuchung von Holzabfällen daher eine 3 mm tiefe Oberflächenbeprobung vorgesehen. Die daraus hervorgegangene *AltholzV, 2002* sieht dagegen die Untersuchung von Gesamtproben vor.

Bei den in diesem Bericht genannten Proben wurden Gesamtholz-Analysen durchgeführt.

### 5.3. Probenvorbereitung

Aus dem angelieferten Altholz wurden zunächst Sekundärmaterialien (z.B. Nägel, Plastik- oder Tapetenreste) aussortiert und dokumentiert. Dann wurden repräsentative Teilproben entnommen, vorzerkleinert, mit einer Schneidmühle (Retsch SM 2000, Baujahr 1998) auf eine Korngröße von  $< 5$  mm gemahlen und intensiv homogenisiert. Das restliche Originalmaterial wurde z.T. aus Beweissicherungsgründen in verschlossenen 5 l Eimern im

dunklen Kühlraum bei 6 °C gelagert. Bei den Holzprodukten und dem Naturholz wurde entsprechend verfahren.

## 5.4. Analytik

Holz bestehend aus Cellulose, Lignin, Hemicellulose, Mineralien, Fetten, Wachsen, Gerbstoffen und Harzen stellt für die Analytik eine komplexe Matrix dar. Zum einen werden bei der organisch-chemischen Analyse Gerbstoffe und Harze mit extrahiert und stören die Wirkstoffbestimmung, außerdem können HSM im Holz fixiert zurückbleiben, zum anderen muss bei den anorganisch-chemischen Messungen die gesamte organische Substanz aufgeschlossen werden, um die Proben der Absorptions- bzw. Emissionsspektrometrie zugänglich zu machen.

Die hier untersuchten Proben wurden bis auf wenige Ausnahmen auf folgende Parameter analysiert: organischer Extrakt (OE), extrahierbare Organohalogenverbindungen (EOX), Gesamtchlor, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Quecksilber (Hg), Nickel (Ni), Blei (Pb), Zink (Zn), Bor (B) und Titan (Ti). Für einen Teil der Proben wurden zusätzlich Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB), Pentachlorphenol (PCP), Lindan ( $\gamma$ -HCH) und untergeordnet Chlornaphthalinen gemessen. Damit sind mit Ausnahme von Fluor alle in der *AltholzV, 2002* geregelten Schadstoffe einbezogen. Die zusätzliche Bestimmung von Titan-, Zink-, Nickel-, Bor- und PAK-Gehalten gibt ergänzende Hinweise auf Belastungen durch Anstrich- bzw. Holzschutzmittel.

Die Analysen wurden überwiegend beim Fachamt für Umweltuntersuchungen der Hamburger Behörde für Umwelt und Gesundheit durchgeführt. Einige der Analysen auf PCB, PCP und  $\gamma$ -HCH wurden an die ERGO Forschungsgesellschaft mbH vergeben (s. Kennzeichnung in Anlage 1).

Die Analysen wurden an luftgetrockneten Proben durchgeführt, anhand einer Teilprobe der Trockenrückstand bestimmt und die Messergebnisse auf Trockenmasse umgerechnet. Wie in Anlage 1 ersichtlich, wurden für auffällige Befunde Wiederholungsanalysen durchgeführt.

### Analyseverfahren:

Analysen durch das Fachamt für Umweltuntersuchungen, Abteilung für Boden- und Abfalluntersuchungen (Behörde für Umwelt und Gesundheit Hamburg)

Trockenrückstand	DIN 38 414-S2 / DIN ISO 11465 / DIN 52 183 (Nov. 85 / Dez. 96 / Nov. 77)
Salpetersäureaufschluß	analog DIN ISO 11466 (Jan. 83 / Juni 97)
Arsen	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES, April 98)
Blei	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES, April 98)
Bor	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES, April 98)
Cadmium	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES, April 98)

Chrom	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES, April 98)
Kupfer	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES, April 98)
Nickel	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES, April 98)
Quecksilber	EN 1483, Aug. 97, Kaltdampf-AAS
Zink	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES, April 98)
Titan	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES, April 98)

Extrahierbares organisches Halogen (EOX)

Extraktion mit Cyclohexan/Phosphorsäure, Mineralisierung unter Ar/O<sub>2</sub> bei 970°C, argentometrische Potentiometrie

Gesamthalogengehalt (OX) Mineralisierung von Feststoffen und Ölen analog DIN EN 24260, argentometrische Potentiometrie

Organischer Extrakt (OE) 1,1,2-Trichlortrifluorethan-Soxhlet-Extrakt, Bestimmung analog DIN 38409 H17

PAK(EPA) Toluol-Extrakt, GC/MS analog LUA-NRW-Merkblatt Nr.1, 1994

PCB Cyclohexan-Extrakt, 6 PCB, GC/MS analog DIN 51527 T1 und DIN 38414 S20

HCH, Chlornaphthaline wie PCB

Analysen durch das Fachamt für Umweltuntersuchungen, Ultraspurenlabor (Behörde für Umwelt und Gesundheit Hamburg)

PCB, HCH Dichlormethan-Extrakt, HRGC/MS

PCP Dichlormethan-Extrakt, Derivatisierung mit Pentafluorobenzylbromid, HRGC/MS

Analysen durch ERGO Forschungsgesellschaft mbH, Hamburg

PCB, HCH Toluol-Extrakt, HRGC/MS

PCP Toluol-Extrakt, Derivatisierung mit Diazomethan, HRGC/MS

## 6. Ergebnisse für anorganische Schadstoffe

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Analysen auf anorganische Holzschutzmittel- und Pigment-Parameter zusammengefasst und mit Literaturdaten verglichen. Anlage 1 enthält die einzelnen Messwerte für naturbelassenes Holz, Gebrauchtholz, Spanplatten und Obstkistenproben, in Tab.6.1. sind die entsprechenden Min.-, Max.- und Mittelwerte in einer Übersicht zusammengestellt.

**Tab.6.1.: Analyseergebnisse für anorganische Schadstoffe**

mg/kgTM	Naturholz (n = 6)		Gebrauchtholz (n = 15)		Spanplatten (n = 5)		Obstkisten (n = 5)	
	min - max	Mittelwert*	min - max	Mittelwert*	min - max	Mittelwert*	min - max	Mittelwert*
<b>HSM</b>								
Bor	<N.G. - 9	3,8	4 - 63	15,5	5 - 27	14,0	<2,5	<2,5
Quecksilber	<0,05**	<0,05**	<0,05 - 0,91	0,11	<0,05 - <0,2	<N.G.	<0,01	<0,01
Chrom	<0,5 - 5,4	2,3	0,7 - 1110	22,5***	0,7 - 15,2	4,6	<0,5 - 1,4	0,7
Kupfer	0,6 - 11,0	6,2	1,8 - 11500	55,0***	1,5 - 825	27,4***	0,3 - 3,5	1,9
Arsen	<0,1 - <1,0	<N.G.	<0,8 - 18,0	3,2	<N.G. - 3,0	0,6	<1	<1
<b>Pigmente</b>								
Cadmium	<0,1 - 0,2	0,15	<0,1 - 5,0	0,8	0,1 - 0,6	0,3	<0,1 - 0,4	<0,1
Titan	<0,25 - 2,5	1,4	0,6 - 55	15,5	8,5 - 29,7	18,3	0,3 - 0,5	0,4
Zink	8 - 61	27	13 - 9227	1077	10 - 51	26	9 - 236	71
Blei	<2,5 - 6,5	3,0	<3 - 821	133	<2 - 46,3	16,6	<2,5	<2,5
Nickel	<1,5 - 2,6	<1,5	0,5 - 10,0	2,9	<N.G. - 359	3,0***	0,3 - 1,6	0,9

N.G. = Nachweisgrenze

\* Werte <N.G. gleich Null gesetzt; bei Doppelbestimmungen Mittelwert verwendet

\*\*n = 4

\*\*\* ohne 1 Ausreißer

Aus der Literatur wurden im Wesentlichen folgende drei umfassenderen Untersuchungsreihen zum Vergleich herangezogen:

- *LFU Bayern, 1998*: Das Bayerische Landesamt für Umweltschutz untersuchte verschiedene Holzchargen wie z.B. Altholzmischungen aus Altholzaufbereitungsanlagen und Restholz aus Betrieben der Holzverarbeitung (tabellarische Zusammenfassung s. Tab.6.2.).
- *LUA NRW, 1997*: Im Rahmen eines Projektes des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen wurden Recycling-Hackschnitzel im Output von Holzaufbereitungsanlagen analysiert. Dabei wurde zwischen unbehandeltem Altholz, das für eine stoffliche Verwertung vorgesehen war und behandeltem Altholz für die energetische Verwertung (nach Aussortierung der teerölimprägnierten Hölzer) unterschieden. Tab.6.3. zeigt die Daten für unterschiedliche Fraktionen.
- *StMLU Bayern, 2000*: Das Bayerische Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen untersuchte im Rahmen eines Berichtes zu naturbelassenen biogenen Festbrennstoffen u.a. Nadel- und Laubhölzer und führte eine Literaturrecherche und Umfrage zu Schadstoffgehalten in Naturhölzern durch (s. Tab.6.4.).

**Tab.6.2.: Ergebnisse der Untersuchung unterschiedlicher Gebrauchtholzchargen, LFU Bayern, 1998**

Mittelwert mg/kgTM n	Restholz naturbelassen 5	Altholz unbehandelt 5	Altholz gemischt 9	Altholz behandelt 7	Obstkiste 1
Bor	2,7	7	12,4	14,8	3,9
Quecksilber	<0,04	0,05	0,04	0,11	0,04
Chrom	0,5	16,9	32,7	32,9	14,6
Kupfer	1,7	6,4	23,7	16,5	8,1
Arsen	0,05	0,3	4,0	1,9	0,2
Cadmium	0,1	2,6	1,3	1,2	0,2
Titan	1,9	7,2	32,4	25,5	5,3
Zink	10,8	99,4	260,2	401,9	42
Blei	1,5	53,8	144,3	194,3	14,8
Nickel	0,9	5,2	8,7	11,5	7,6

**Tab.6.3.: Ergebnisse der Untersuchung von Recycling-Hackschnitzeln aus Altholzchargen von Holzaufbereitungsanlagen für die stoffliche und die energetische Verwertung, LUA NRW, 1997**

Mittelwert mg/kg n	unbehandelt energ.Verw. Feinfraktion 6	unbehandelt stoffl. Verw. Mittelfraktion 3	unbehandelt stoffl. Verw. Grobfraktion 6	behandelt energ.Verw. Feinfraktion 9	behandelt energ.Verw. Mittelfraktion 6	behandelt energ.Verw. Grobfraktion 9
Bor	7,67	5,67	<5,0	10,66	7,13	6,88
Quecksilber	0,16	<0,05	0,06	0,16	0,07	0,13
Chrom	77,67	29,67	15,31	31,89	19,83	31,44
Kupfer	10,43	6,50	4,75	44,82	7,48	11,93
Arsen	0,85	<0,8	<0,8	1,38	<0,8	3,11
Cadmium	1,21	0,30	0,33	1,57	1,30	1,07
Titan	57,17	12,50	7,67	30,44	12,52	9,30
Zink	1395,83	49,33	117,00	611,11	149,00	86,11
Blei	419,00	36,67	22,95	248,33	111,50	60,49

**Tab.6.4.: Ergebnisse aus Messungen sowie aus Literaturrecherchen und Umfragen, StMLU Bayern, 2000**

Mittelwert mg/kgTM	Pappeln/Weiden Messung (n = 10/10)	Nadelhölzer Lit. u. Umfr. (n)	Laubhölzer Lit. u. Umfr. (n)
Bor	-	6,4 (5)	11,0 (41)
Quecksilber	0,001	0,05 (17)	0,01 (1)
Chrom	0,5	4,5 (15)	5,6 (2)
Kupfer	3,8	3,5 (27)	2,9 (43)
Arsen	<0,02	0,5 (18)	0,08 (1)
Cadmium	0,3/0,6	0,26 (27)	0,29 (4)
Titan	-	-	-
Zink	61	37,6 (23)	20,8 (42)
Blei	<0,1	2,4 (28)	5,3 (4)
Nickel	<0,25	4,2 (9)	2,0 (1)

## 6.1. Anorganische Schadstoffe aus Holzschutzmitteln

### 6.1.1. Bor

Borverbindungen gehören zu den ältesten auch heute noch eingesetzten Holzschutzmittelwirkstoffen. Sie sind gekennzeichnet durch ein breites Wirkungsspektrum gegen Pilze (z.B. Bläuepilze) und Insekten bei gleichzeitig geringer Toxizität für den Menschen. Nachteilig an der Verwendung reiner Borverbindungen wie Borsäure und Borax ist, dass sie nicht fixiert werden und durch Regen leicht auslaugbar sind. Sie werden daher in dieser Form i. A. nur für verbautes trockenes Holz genutzt, ansonsten finden sie zusammen mit fixierenden Chromaten Anwendung (CFB- und CKB-Salze; s. Kap.3.).

Messergebnisse und Vergleiche:

In dem hier untersuchten **naturbelassenen Holz** (Anlage 1.1.) wurden Borgehalte im Bereich der Nachweisgrenze von 5 mg/kgTM gemessen, in **Obstkisten** (Anlage 1.4.) war Bor mit < 2,5 mg/kgTM nicht nachweisbar. *Bockelmann, 1996* gibt für reine Hölzer einen Mittelwert von 7,3 mg/kg an, eine Recherche des *StMLU Bayern, 2000* ergab ähnlich hohe Werte von 6,4 bzw. 11,0 mg/kgTM für Nadel- bzw. Laubholz. Für naturbelassenes Restholz nennt das *LFU Bayern, 1998* 2,7 mg/kg (Tab.6.2.). *Lay und Stock, 2001* bestimmten für unbehandelte Hölzer einen 90-Perzentilwert von 4,2 mg/kg.

Die hier analysierten **Gebrauchtholzmischungen** (Anlage 1.2.) und **Spanplatten** (Anlage 1.3.) waren überwiegend erkennbar höher belastet, die Mittelwerte liegen bei 15,5 bzw. 14,0 mg/kgTM (Tab.6.1.). Die Daten des *LFU Bayern, 1998* bestätigen diese Größenordnung mit Befunden von 12,4 bzw. 14,8 mg/kg für gemischtes und behandeltes Altholz (s. Tab.6.2.), das *LUA NRW, 1997* nennt Werte von 6,9 - 10,7 mg/kg (s. Tab.6.3.). *Tobler und Noger, 1994* wiesen in 2 Altholzmischungen Gehalte von je 16 mg/kg an Bor nach.

Der höchste Borwert von 63 mg/kgTM wurde hier in einem Palisadenpfahl (Probe 22) gemessen. *Bockelmann, 1996* fand für Zäune und Pfähle Borgehalte bis zu 189 mg/kg, die höchste Belastung war mit max.1368 mg/kg in Kabeltrommeln nachzuweisen.

Bor<sup>1</sup>:

In Naturholz ist mit mittleren Bor-Gehalten von etwa 3 bis 10 mg/kgTM zu rechnen. Für Gebrauchtholzmischungen liegen typische durchschnittliche Gehalte etwa zwischen 10 und 20 mg/kg, in bestimmten Chargen wie Pfählen, Zäunen und Kabeltrommeln können 100fach höhere Werte erreicht werden.

<sup>1</sup> Einige Literaturdaten sind in mg/kg angegeben (z.B. *LUA NRW, 1997; Tobler und Noger, 1994; Bockelmann, 1996*). Sie werden dennoch in die im Folgenden im jeweiligen Fazit genannten Wertespannen in mg/kgTM einbezogen.



### 6.1.2. Quecksilber

Mit Quecksilber(II)chlorid behandelte sog. „kyanisierte“ Masten, Pfähle oder Eisenbahnschwellen können, wenn sie in Altholzchargen gelangen, zu hohen Quecksilberbelastungen führen. Das Inverkehrbringen und Verwenden von Quecksilberverbindungen im Holzschutz wurde in Deutschland erst 1990 auf der Basis der Gefahrstoffverordnung verboten (*GefStoffV, 1990*).

Messergebnisse und Vergleiche:

Bei den hier durchgeführten Analysen war Quecksilber in **naturbelassenem Holz** (Anlage 1.1.) und in **Obstkisten** (Anlage 1.4.) nicht nachweisbar (N.G. 0,05 bzw. 0,01 mg/kgTM). Auch das *LFU Bayern, 1998* bestimmte in naturbelassenem Restholz Werte von < 0,04 mg/kgTM (s. Tab.6.2.), *Bockelmann, 1996* für reine Hölzer < 0,2 mg/kg und das *StMLU Bayern, 2000* für Pappeln und Weiden Werte um 0,001 mg/kg. Aus Literatur- und Umfragedaten errechnet das *StMLU Bayern, 2000* für Nadelhölzer mittlere Hg-Gehalte von 0,05 mg/kgTM (s. Tab.6.4.).

Im **Gebrauchtholz** (Anlage 1.2.) wurden hier mit einem Mittelwert von 0,11 mg/kgTM höhere Quecksilbergehalte gemessen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt das *LFU Bayern, 1998* für gemischtes und behandeltes Altholz (0,04 und 0,11 mg/kgTM) und das *LUA NRW, 1997* für behandeltes Altholz (0,07 - 0,16 mg/kg). Der höchste gemessene Quecksilberwert der hiesigen Untersuchung liegt bei 0,91 mg/kgTM in einer Altholzmischung (Nr. 19). In den analysierten **Spanplatten** (Anlage 1.3.) lagen die Gehalte im Bereich der Nachweisgrenzen.

Quecksilber:

In naturbelassenem Holz findet man Quecksilbergehalte von unterhalb bzw. im Bereich der Nachweisgrenzen von etwa 0,01 - 0,05 mg/kgTM. In den Gebrauchtholzmischungen lassen sich mittlere Belastungen in einer relativ engen Wertespanne um etwa 0,1 mg/kgTM erkennen. Der höchste hier gemessene Quecksilberwert liegt etwa um Faktor 10 darüber.

### 6.1.3. - 6.1.5. Chrom, Kupfer und Arsen

Klassische anorganische Holzschutzmittel enthalten zum überwiegenden Teil Chrom- und Kupfersalze: CF-, CFA-, CFB-, CK-, CKA-, CKB-, CKF-Salze (**C** = Alkalidichromate, Chromtrioxid; **F** = Alkalifluoride; **A** = Alkaliarsenate; **B** = Borsäure, Borate, Polyborate; **K** = Kupfersulfat, Kupferoxid). Arsenverbindungen treten ausschließlich in Kombination mit Chromaten auf (CFA-, CKA-Salze).

### 6.1.3. Chrom

Chromate dienen vor allem der Fixierung von HSM-Wirkstoffen. Zu Beginn der 90iger Jahre basierte diese Wirkung bei 85 % der fixierenden Salze auf Chrom(VI)verbindungen (UBA, 1992). Im Holz erfolgt eine Redoxreaktion unter Bildung von dreiwertigem Chrom. Da Chrom(VI) krebserzeugend ist, wird es zunehmend durch andere fixierende Substanzen wie z.B. komplexe HDO-Präparate oder quarternäre Ammoniumverbindungen ersetzt.

Chromverbindungen gelangen wegen ihrer kräftigen Farbtöne auch als Pigmente von älteren Anstrichstoffen in Altholzchargen, wie z.B. als Barytgelb ( $\text{BaCrO}_4$ ), Chromgelb ( $\text{PbCrO}_4$ ), Chromorange oder Chromrot ( $\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$ ) bzw. Chromgrün ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Heute nutzt man überwiegend chromatfreie Pigmente. In der Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 1996) sind eine Reihe von Chromverbindungen genannt, die nicht mehr an den Endverbraucher abgegeben werden dürfen, u. a. Chromtrioxid, Zinkchromate, Calciumchromat und Bleichromat.

Messergebnisse und Vergleiche:

In **naturbelassenem Holz** (Anlage 1.1.) wurden hier mittlere Chromgehalte von 2,3 mg/kgTM gemessen, in **Obstkisten** (Anlage 1.4.) 0,7 mg/kgTM (s. Tab.6.1.). Bockelmann, 1996 bestimmte in reinen Hölzern < 1 mg/kg, das *StMLU Bayern, 2000* in Holz von Pappeln und Weiden mittlere 0,5 mg/kg. Auf der Basis Literatur- und Umfragedaten kommen sie zu höheren Gehalten von 4,5 und 5,6 mg/kgTM für Nadel- bzw. Laubholz (Tab.6.4.). Die vom *LFU Bayern, 1998* angegebenen mittleren Werte für naturbelassenes Restholz liegen bei 0,5 mg/kgTM (s. Tab. 6.2.), *Lay und Stock, 2001* errechnen für unbehandelte Althölzer einen 90-Perzentilwert von 1,2 mg/kg.

In **Gebrauchtholz** (Anlage 1.2.) waren deutlich höhere Gehalte nachweisbar. In einem Palisadenpfahl (Nr. 22) wurde der Maximalwert von 1110 mg/kgTM gemessen. Der Mittelwert liegt ohne Berücksichtigung dieses „Ausreißers“ bei 22,5 mg/kgTM. Das *LFU Bayern, 1998* und das *LUA NRW, 1997* nennen für gemischtes und behandeltes Altholz ähnliche Größenordnungen: 32,7 und 32,9 mg/kgTM bzw. 19,8 - 31,9 mg/kg (s. Tab.6.2. und 6.3.), bestätigt durch Werte für 2 Altholzmischungen von *Tobler und Noger, 1994* mit 19 und 32 mg/kg. Die **Spanplatten** (Anlage 1.3.) waren mit im Mittel 4,6 mg/kgTM geringer belastet. Bockelmann, 1996 fand in Spanplatten mittlere 12,0 mg/kg. Dass mit einzelnen hochbelasteten Hölzern in Altholzchargen zu rechnen ist, zeigt auch ein Befund von 7004 mg/kg für Zäune und Pfähle (Bockelmann, 1996).

Chrom:

Eigene Untersuchungen von Naturholz ergaben einen mittleren Chromgehalt von 2,3 mg/kgTM in Übereinstimmung mit Literaturdaten, die zwischen 0,5 und 5,6 mg/kgTM liegen. Für Altholzmischungen sind die Mess- und Literaturwerte mit im Mittel etwa 20 - 30 mg/kgTM erkennbar höher. In einzelnen Hölzern wie Zäunen und Pfählen können die Belastungen mehr als 100fach darüber liegen.

### 6.1.4. Kupfer

Kupferverbindungen haben besondere Bedeutung für den Schutz von Holz mit Boden- und Wasserkontakt. CK-, CKA-, CKB-, und CKF-Salze sind besonders witterungsbeständig und wenig auslaugbar. Kupfer wird außer in Holzschutzsalzen auch in Form von organischen Komplexen (Cu-HDO-Präparate) verwandt. Für Mastenimprägnierungen wurde auch reines Kupfersulfat eingesetzt.

Messergebnisse und Vergleiche:

In **naturbelassenem Holz** (Anlage 1.1.) wurden in dieser Untersuchung im Mittel 6,2 mg/kgTM an Kupfer nachgewiesen, in **Obstkisten** (Anlage 1.4.) 1,9 mg/kgTM. In der Literatur findet man für Naturholz vergleichsweise etwas niedrigere Werte. *Bockelmann, 1996* nennt für reine Hölzer < 2 mg/kg, das *LFU Bayern, 1998* für naturbelassenes Restholz einen Mittelwert von 1,7 mg/kgTM (s. Tab.6.2.) und das *StMLU Bayern, 2000* für Pappeln und Weiden 3,8 mg/kg. *Lay und Stock, 2001* geben für unbehandelte Althölzer einen 90-Perzentilwert von 3,0 mg/kg an. Eine Recherche zu Kupfergehalten in Nadel- und Laubholz kommt zu Mittelwerten von 3,5 bzw. 2,9 mg/kgTM (*StMLU Bayern, 2000*, Tab.6.4.).

Anders sieht es bei behandeltem Holz aus. Hier können z.T. Extrembelastungen auftreten, so wurden in einer **Gebrauchtholzmischung** 11500 mg/kgTM an Kupfer gemessen (Probe 9). Der Mittelwert von 818 mg/kgTM liegt ohne diesen „Ausreißer“ bei 55 mg/kgTM und damit noch um etwa Faktor 10 über dem des Naturholzes. Bei Nichtberücksichtigung einer weiteren hochbelasteten Probe (Nr. 22, ein druckimprägnierter Palisadenpfahl mit 535 mg/kg) errechnet sich eine mittlere Belastung von 18 mg/kgTM. Vergleichsuntersuchungen des *LFU Bayern, 1998* und des *LUA NRW, 1997* ergeben für gemischtes und behandeltes Altholz: 23,7 und 16,5 mg/kgTM bzw. 7,5 - 44,8 mg/kg (s. Tab.6.2. und 6.3.). *Tobler und Noger, 1994* messen in 2 Altholzmischungen 16 und 23 mg/kg.

Unter den hier untersuchten **Spanplatten** (Anlage 1.3.) war eine importierte Platte (Nr. 25) mit einer Kupferbelastung von 825 mg/kgTM auffällig, ohne diese ergibt sich ein Mittelwert von 27,4 mg/kgTM. *Bockelmann, 1996* nennt für Spanplatten eine mittlere Belastung von 7,8 mg/kg. Er fand bei der Untersuchung unterschiedlicher Holzchargen die höchsten Belastungen bei Zäunen, Pfählen bzw. Kabeltrommeln mit max. 3628 bzw. 4220 mg/kg.

Kupfer:

Für Naturholz ergaben die eigenen Untersuchungen einen Mittelwert für Kupfer von 6,2 mg/kgTM, aus Literaturangaben erhält man < 2 bis 3,8 mg/kgTM.

Das Gebrauchtholz enthielt eine Mischprobe mit sehr hoher Kupferbelastung von 11500 mg/kgTM. Ohne Berücksichtigung dieses „Ausreißers“ ergibt sich ein mittlerer Gehalt von 55 mg/kgTM, Literaturdaten liegen in einer Mittelwertspanne von 7,5 - 45 mg/kg. Hölzer mit gängigen Holzschutzmittelwirkstoffen wie Kupfer im Gramm/kg-Bereich sind in Altholzmischungen zu erwarten, auch unter den analysierten Spanplatten waren herausragend belastete anzutreffen.

### 6.1.5. Arsen

Arsen fand bzw. findet z.T. noch als Arsenpentoxid, Arsensäure oder Arsenat in Kombination mit Chromaten Anwendung (CFA-, CKA-Salze). Der Einsatz von Arsenverbindungen im Holzschutz ist durch die *GefStoffV, 1993* bzw. *ChemVerbotsV, 1996* sehr stark eingeschränkt. Arsenverbindungen und Zubereitungen, die diese enthalten, dürfen im Holzschutz nicht mehr angewendet und in den Verkehr gebracht werden, ausgenommen sind nur CKA-Salze, die in Industrieanlagen im Vakuum oder durch Druckimprägnierung ausschließlich für eine Außenanwendung hergestellt werden.

Messergebnisse und Vergleiche:

In dem hier untersuchten **naturbelassenen Holz** (Anlage 1.1.) und in **Obstkisten** (Anlage 1.4.) waren keine Arsenbelastungen nachweisbar (N.G. 0,1 - 1 mg/kgTM). Auch *Bockelmann, 1996* nennt für reine Hölzer < 0,4 mg/kg und das *StMLU Bayern, 2000* für Pappeln und Weiden < 0,02 mg/kg. Den höchsten Wert ergibt eine Literaturrecherche des *StMLU Bayern, 2000* mit 0,5 mg/kgTM für Nadelhölzer. Das *LFU Bayern, 1998* nennt einen mittleren Wert für naturbelassenes Restholz von 0,05 mg/kgTM (Tab.6.2.). *Lay und Stock, 2001* errechneten für unbehandelte Althölzer einen 90-Perzentilwert von 0,3 mg/kg.

In **Gebrauchtholz** (Anlage 1.2.) waren demgegenüber in etwa der Hälfte der hier analysierten Proben Arsenbelastungen nachweisbar. Es errechnet sich ein Mittelwert von 3,2 mg/kgTM, maximal wurden 18 mg/kgTM gemessen. Die Untersuchungsergebnisse des *LFU Bayern, 1998* und des *LUA NRW, 1997* liegen mit im Mittel 4,0 und 1,9 mg/kgTM bzw. < 0,8 - 3,1 mg/kg (s. Tab.6.2. und 6.3.) für gemischtes und behandeltes Altholz in ähnlicher Größenordnung. *Tobler und Noger, 1994* wiesen in einer Altholzmischung 1 mg/kg nach.

Von den untersuchten **Spanplatten** (s. Anlage 1.3.) war nur eine Importprobe (Nr. 25) belastet (3 mg/kgTM). *Bockelmann, 1996* nennt für Spanplatten einen Mittelwert von 1 mg/kg.

Arsen:

Aus der eigenen Untersuchung und Literaturvergleichen ergibt sich, dass Arsen in Naturholz bei Nachweisgrenzen von 0,02 - 1 mg/kgTM nicht nachweisbar ist.

In der Hälfte der Gebrauchtholzmischungen sind dagegen - wenn auch geringe - Arsenbelastungen festzustellen. Mittlere Gehalte für Altholz liegen bei etwa 1 - 4 mg/kgTM, in Einzelfällen muss mit wesentlich höheren Belastungen gerechnet werden.

## 6.2. Anorganische Schadstoffe aus Pigmenten

### 6.2.1. Cadmium

Cadmiumverbindungen fanden im Zusammenhang mit Holz als Pigmente in Anstrichen und Kunststoffbeschichtungen Anwendung. Durch Mischen von Cadmiumgelb (CdS) mit Zinksulfid und Cadmiumselenid erhält man intensive orange bzw. rote Farben. Cadmiumverbindungen wurden Kunststoffen zudem als Stabilisatoren zugesetzt. Heute darf Cadmium in Kunststoffen, Anstrichfarben und Lacken nach *ChemVerbotsV, 1996* nur noch stark eingeschränkt eingesetzt werden, sein Gehalt darf bis auf wenige Ausnahmen 0,01 % nicht überschreiten. Das Verbot des Inverkehrbringens betrifft auch die mit Cd-Farben bzw. Cd-Kunststoffen behandelten Erzeugnisse wie z.B. Boden- oder Wandverkleidungen und Möbel.

Messergebnisse und Vergleiche:

Die hier gemessenen Cadmiumgehalte in **Naturholz** (Anlage 1.1.) liegen im Bereich der Nachweisgrenze bzw. leicht darüber (N.G. 0,1 mg/kgTM). Im Mittel errechnet sich ein Wert von 0,15 mg/kgTM. *Bockelmann, 1996* nennt < 0,4 mg/kg für reine Hölzer. Untersuchungen des *StMLU Bayern, 2000* lassen eine Abhängigkeit des Cd-Gehaltes von der Baumart erkennen. Während in Pappeln im Mittel 0,3 mg/kg gemessen wurden, fand man mit 0,6 mg/kg in Weiden signifikant höhere Werte. Literaturrecherchen des *StMLU Bayern, 2000* ergaben mittlere Cadmiumgehalte für Nadelholz von 0,26 und für Laubholz von 0,29 mg/kgTM (Tab.6.4.).

In nur einer **Obstkistenprobe** (Anlage 1.4.) war Cd nachweisbar, der Mittelwert liegt entsprechend bei < 0,1 mg/kgTM. Das *LFU Bayern, 1998* findet in naturbelassenem Restholz mittlere Cadmiumgehalte von 0,1 mg/kg.

In den **Gebrauchtholzmischungen** (Anlage 1.2.) wurden hier maximal 5 mg/kgTM an Cadmium gemessen, der Mittelwert liegt bei 0,8 mg/kgTM. Das *LFU Bayern, 1998* und das *LUA NRW, 1997* geben für gemischtes und behandeltes Altholz im Mittel 1,3 und 1,2 mg/kgTM bzw. 1,1 bis 1,6 mg/kg an (Tab.6.2. und 6.3.). *Tobler und Noger, 1994* wiesen in einer Altholzmischung 1 mg/kg nach.

Die hier gemessenen Cadmiumgehalte in **Spanplatten** (Anlage 1.3.) sind mit mittleren 0,3 mg/kgTM niedriger, bestätigt durch *Bockelmann, 1996* mit < 0,4 mg/kg.

Cadmium:

In naturbelassenem Holz liegen die mittleren Cadmiumgehalte im Bereich der Nachweisgrenzen von 0,1 - 0,3 mg/kgTM. Weiden reichern Cd an und enthalten mittlere 0,6 mg/kg. In Altholzmischungen findet man etwas höhere Mittelwerte in einer relativ engen Spanne von von 0,8 - 1,6 mg/kgTM.

### 6.2.2. Titan

Titan wird in Form von Titandioxid in großen Mengen als Pigment in Farben und Kunststoffen eingesetzt. Als das Weißpigment mit dem höchsten Aufhellvermögen wird es zum Weißfärben und zum Aufhellen von Buntpigmenten genutzt und durch Lacke, Farben und Beschichtungen auf Holz z.B. auf Fensterprofile oder Gartenmöbel aufgetragen. Titandioxid ist nicht giftig und in diesem Sinne kein Schadstoff, erhöhte Gehalte weisen jedoch auf das Vorliegen von behandeltem Holz in einer Charge hin.

Messergebnisse und Vergleiche:

Aus den hiesigen Messungen ergibt sich für **Naturholzproben** (Anlage 1.1.) ein Mittelwert für Titan von 1,4 mg/kgTM. Die Untersuchungsergebnisse des *LFU Bayern, 1998* für naturbelassenes Restholz sind mit mittleren 1,9 mg/kgTM ähnlich (s. Tab.6.2.). Für die **Obstkisten** (Anlage 1.4.) wurde ein Mittelwert von 0,4 mg/kgTM bestimmt, vom *LFU Bayern, 1998* für eine Probe 5,3 mg/kgTM.

**Gebrauchtholzmischungen** (Anlage 1.2.) erwiesen sich mit mittleren 15,5 mg/kgTM als erkennbar höher belastet. Das ergeben auch Vergleichsmittelwerte für gemischtes und behandeltes Altholz vom *LFU Bayern, 1998* mit 32,4 bzw. 25,5 mg/kg und *LUA NRW, 1997* mit 9,3 - 30,4 mg/kg (Tab.6.2. und 6.3.).

Für **Spanplatten** (Anlage 1.3.) zeigt sich mit einem Mittelwert von 18,3 mg/kgTM ein ähnliches Belastungsniveau.

Titan:

In Naturholz liegen die Titangehalte auf der Basis von nur wenigen vorliegenden Untersuchungsergebnissen bei 1 - 2 mg/kgTM. Für Altholzmischungen findet man Belastungen von ca. 10 - 30 mg/kgTM, diese Gehalte wurden auch in Spanplatten nachgewiesen.

### 6.2.3. Zink

Zinkbelastungen in Altholz können durch den Einsatz von Zinkverbindungen als Farbpigmente verursacht werden. Neben dem heute meistverwendeten Titandioxid hat auch Zinkoxid (Zinkweiß) als Weißpigment in Anstrichmitteln, Spachtelmassen und Kitten noch eine große Bedeutung. Unter Zusatz von Zinkstaub lassen sich graue Anstriche herstellen. Auch Zinksulfid wird zusammen mit Bariumsulfat (Lithopone) als Weißpigment eingesetzt. Früher wurden außerdem die gelben Zinkchromate verwendet, wegen ihrer krebsauslösenden Wirkung sind diese heute verboten (*ChemVerbotsV, 1996*).

Messergebnisse und Vergleiche:

In **Naturholz** (Anlage 1.1.) wurden hier im Mittel 27 mg/kg<sub>TM</sub> an Zink nachgewiesen. Das *StMLU Bayern, 2000* hat mittlere 61 mg/kg in Pappeln und Weiden bestimmt. Auf der Basis einer umfangreichen Recherche kommen sie zu mittleren Zinkgehalten von 37,6 und 20,8 für Nadel- bzw. Laubholz (Tab.6.4.). *Bockelmann, 1996* gibt für reine Hölzer 6,3 mg/kg an. Für naturbelassenes Restholz findet man einen gemittelten Zinkwert von 10,8 mg/kg<sub>TM</sub> (*LFU Bayern, 1998*) und für unbehandelte Althölzer einen 90-Perzentilwert von 25,2 mg/kg (*Lay und Stock, 2001*).

In **Obstkisten** (Anlage 1.4.) wurden in der vorliegenden Untersuchung mit einem mittleren Gehalt von 71 mg/kg<sub>TM</sub> wesentlich höhere Zinkgehalte nachgewiesen.

**Gebrauchtholzmischungen** (Anlage 1.2.) sind mit mittleren 1077 mg/kg<sub>TM</sub> recht hoch belastet. Die Spanne der Einzelwerte ist auffällig groß, in 4 Proben wurden Belastungen im Grammbereich gemessen, maximal 9227 mg/kg<sub>TM</sub>. In jeder dieser Mischproben waren Hölzer mit Beschichtungen oder Farbresten erkennbar. Vergleichswerte für gemischtes und behandeltes Altholz liegen beim *LFU Bayern, 1998* bei mittleren 260 bzw. 402 mg/kg und *LUA NRW, 1997* bei 86 - 611 mg/kg (Tab.6.2. und 6.3.). *Tobler und Noger, 1994* haben in 2 Altholzmischungen 490 und 620 mg/kg an Zink gemessen. *Bockelmann, 1996* hat mit im Mittel 1785 mg/kg die höchsten Zinkbelastungen in Hölzern aus dem Innenausbau nachgewiesen.

Für die hier untersuchten **Spanplatten** ergibt sich mit einem Mittelwert von 26 mg/kg<sub>TM</sub> ein erkennbar niedrigeres Belastungsniveau, *Bockelmann, 1996* nennt 69 mg/kg.

Zink:

Für Naturholz wurde hier ein mittlerer Zinkgehalt von 27 mg/kg<sub>TM</sub> gemessen, in der Literatur findet man Werte in einem Bereich von 6 - 61 mg/kg. In Gebrauchtholzmischungen sind z.T. sehr hohe Zinkbelastungen im Gramm-Bereich anzutreffen (hier gemessener Maximalwert 9227 g/kg<sub>TM</sub>), die Mittelwerte liegen in einer Spanne von etwa 100 bis 1000 mg/kg.

## 6.2.4. Blei

Auch Bleiverbindungen wie Bleiweiß ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), Chromgelb ( $\text{PbCrO}_4$  und  $\text{PbSO}_4$ ) oder Chromorange ( $\text{PbCrO}_4$ ) wurden als Farbpigmente genutzt und können auf diesem Wege noch heute in Gebrauchtholzchargen gelangen. Da Bleicarbonate und -sulfate sowie Bleichromat nach *ChemVerbotsV, 1996* nicht mehr in Farben verwendet werden dürfen, haben sie ihre ehemalige Bedeutung verloren. Die roten Bleioxide (Mennige) sind im Holzschutz vernachlässigbar. Kunststoffbeschichtungen kann in geringen Konzentrationen Bleisulfat als Stabilisator zugesetzt worden sein.

Messergebnisse und Vergleiche:

Die gemessenen Bleigehalte liegen im **Naturholz** (Anlage 1.1.) mit mittleren 3 mg/kgTM im Bereich der Nachweisgrenze, in **Obstkisten** (Anlage 1.4.) lagen alle Befunde bei < 2,5 mg/kgTM. *Bockelmann, 1996* nennt für reine Hölzer < 5 mg/kg, das *StMLU Bayern, 2000* für Pappeln und Weiden < 0,1 mg/kg. Eine Literaturrecherche des *StMLU Bayern, 2000* ergab 2,4 und 5,3 mg/kgTM für Nadel- und Laubholz (s. Tab.6.4.). Für naturbelassenes Restholz gibt das *LFU Bayern, 1998* einen Mittelwert von 1,5 mg/kgTM an.

In **Gebrauchtholzmischungen** (Anlage 1.2.) wurden Bleigehalte von < N.G. bis 821 mg/kgTM nachgewiesen, woraus sich ein Mittelwert von 133 mg/kgTM errechnet. Für gemischtes und behandeltes Altholz nennt das *LFU Bayern, 1998* ähnliche mittlere Belastungen von 144 bzw. 194 mg/kg, das *LUA NRW, 1997* 60 - 248 mg/kg (Tab.6.2. und 6.3.). *Tobler und Noger, 1994* geben Einzelwerte von 140 und 510 mg/kg an. *Bockelmann, 1996* findet die höchsten Bleibelastungen in Fenstern und Hölzern aus dem Innenausbau (im Mittel 1245 bzw. 353 mg/kg).

Nur in 2 von 5 **Spanplatten** (Anlage 1.3.) waren Bleibelastungen nachweisbar mit 37 und 46 mg/kgTM, *Bockelmann, 1996* nennt mittlere 67 mg/kg.

Blei:

Die mittleren Bleigehalte von naturbelassenem Holz liegen im Bereich der Nachweisgrenzen von 0,1 bis 5 mg/kgTM. In Gebrauchtholz sind unterschiedliche Bleibelastungen nachzuweisen, die im Mittel etwa zwischen 100 und 200 mg/kgTM liegen, wobei einzelne Proben Gehalte im Gramm-Bereich erreichen können.



### 6.2.5. Nickel

Nickelverbindungen werden ebenfalls als Pigmente für Kunststoffe und Farbanstriche genutzt. Speziell in der Holzverarbeitung dienen Nickelpigmente zum Färben bei der Nachbeize.

Messergebnisse und Vergleiche:

In **Naturholz** (Anlage 1.1.) und **Obstkisten** (Anlage 1.4.) wurden Nickelgehalte im Bereich der Nachweisgrenze von  $< 1 - 2$  mg/kgTM gemessen. Das *StMLU Bayern, 2000* fand in Pappeln und Weiden keine nachweisbaren Nickelkonzentrationen ( $< 0,25$  mg/kg), nennt als Ergebnis einer Literaturrecherche für Nadel- und Laubholz allerdings etwas höhere Mittelwerte von 4,2 bzw. 2,0 mg/kgTM (Tab.6.4.). Das *LFU Bayern, 1998* gibt für naturbelassenes Restholz einen Mittelwert von 0,9 mg/kgTM an.

Die hier untersuchten **Gebrauchtholzmischungen** (Anlage 1.2.) sind durchgehend etwas höher belastet, liegen aber mit mittleren 2,9 mg/kgTM nicht in einer anderen Größenordnung. Vergleichswerte findet man beim *LFU Bayern, 1998* für gemischtes und behandeltes Altholz mit Mittelwerten von 8,7 bzw. 11,5 mg/kgTM (s. Tab.6.2.) und bei *Tobler und Noger, 1994* für 2 Altholzmischungen mit 4 und 5 mg/kg an Nickel.

Dass einzelne deutlich höhere Nickelbelastungen auftreten können, zeigt die Untersuchung der **Spanplatten** (Anlage 1.3.), von denen eine importierte Platte 350 mg/kgTM aufweist. Ohne diesen "Ausreißer" liegt die Belastung der Spanplatten im Bereich der für Gebrauchtholz nachgewiesenen Konzentrationen.

Nickel:

In Naturholz wurden Nickelgehalte im Bereich der Nachweisgrenzen gemessen, in der Literatur werden maximal etwa 4 mg/kgTM für Nadelhölzer genannt. Gebrauchtholzmischungen sind bei Mittelwerten von etwa 3 - 10 mg/kgTM etwas höher belastet, wobei mit einzelnen höher kontaminierten Hölzern gerechnet werden muss, wie die Untersuchung einer importierten Spanplatte bewies.

## 7. Ergebnisse für organische Schadstoffe und Chlor

In den Holzproben wurden Gehalte an organischem Extrakt, polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Chlor bestimmt, außerdem liegen Analysendaten zu polychlorierten Biphenylen (PCB), Lindan ( $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan), Pentachlorphenol (PCP) und chlorierten Naphthalinen vor.

Die Ergebnisse wurden für die Holzchargen Naturholz, Gebrauchtholz, Spanplatten und Obstkisten in Anlage 1 zusammengestellt und werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

### 7.1. Organischer Extrakt (OE)

Der organische Extrakt umfasst organische Stoffe, die mit dem unpolaren Lösungsmittel 1,1,2-Trichlortrifluorethan (TTE) aus dem Holz extrahierbar sind. Dabei handelt es sich um natürliche Holzinhaltstoffe und Stoffe aus der Holzbehandlung wie z.B. Wachse, Fette, Öle, Harze, organische Holzschutzmittelwirkstoffe, Lösungsmittelreste, Bestandteile aus Leim und Beschichtungen. Für 30 Proben liegen OE-Daten vor, Wiederholungsmessungen ergaben eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Werte.

**Tab.7.1.: Analysergebnisse für den organischen Extrakt**

mg/kgTM	Naturholz (n = 6)	Gebrauchtholz (n = 14)	Spanplatten (n = 5)	Obstkisten (n = 5)
<b>organ. Extr.</b>	1060 - 19870	2570 - 142100	6000 - 10345	220 - 58000
Mittelwert*	9871	18856	8048	16943
<b>TR (%)</b>	61,4 - 93,3	63,3 - 93,2	85,0 - 94,0	68,3 - 88,2

Wie Tab.7.1. zeigt, liegen die Befunde in einer sehr weiten Spanne von 1 bis 142 g/kgTM. Selbst für Naturholz findet man um Faktor 20 unterschiedliche Gehalte an extrahierbaren Stoffen. Die höchsten OE-Werte wurden in Gebrauchtholz und Obstkisten gemessen.

Organische Extrakte von mehr als 10 g/kgTM waren in einer teeröl- (Nr. 21, Anlage 1.2.) und PCP-behandelten Probe (Nr.19, Anlage 1.2.), einem druckimprägnierten Palisadenpfahl (Nr. 22, Anlage 1.2.), in zwei Spanplatten (Nr. 25 und 28, Anlage 1.3.) und zwei Obstkisten (Nr. 32 und 33, Anlage 1.4.) nachweisbar. Aber auch in drei naturbelassenen Hölzern (Nr. 3, 6 und 8, Anhang 1.1) wurden ähnlich hohe Gehalte gemessen.

Es zeigt sich, dass natürliche Holzinhaltstoffe bis in den Gramm-Bereich extrahierbar sind und dass der OE nicht allein durch "anthropogene" Belastungen geprägt ist. Die extrahierbare Menge hängt von der Holzart und vom Alterungs- bzw. Trocknungsgrad ab, was zu einer weiten Streuung für naturbelassenes Holz führen kann. Nach *Lay und Stock, 2001* sind Holzinhaltstoffe wie Fette, Wachse, Gerbstoffe und Harze in Laubholz bis zu 5 %, in Nadelholz bis zu 10 % und in Tropenholz sogar bis zu 20 % enthalten.

In einem frisch vom Baum geschnittenen Fichtenast (Nr. 8, Anlage 1.1.) wurden mit 15 g/kgTM deutlich mehr extrahierbare Inhaltsstoffe vorgefunden als in einem 1 Jahr (Nr. 7) bzw. 3 Jahre (Nr. 1) gelagerten Fichtenast vom selben Standort mit 7 bzw. 1 g/kgTM.

#### Organischer Extrakt:

Der organische Extrakt ist als Summenparameter zur Erkennung von anthropogenen Holzbelastungen nur sehr eingeschränkt nutzbar. Aus naturbelassenem Holz ließen sich mit TTE bis zu ca. 20 g/kgTM an natürlichen Holzinhaltsstoffen extrahieren. Diese hohen Extraktgehalte findet man in frischem Holz, so dass der OE allenfalls für abgelagertes Altholz Hinweise auf anthropogene Belastungen wie z.B. durch Teeröle oder Organochlorverbindungen geben kann.

## 7.2. Teeröle/Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Holzbelastungen mit PAK sind dann zu erwarten, wenn Holzschutzmittel auf Teerölbasis (Karbolineen) eingesetzt wurden. Für Eisenbahnschwellen ist schweres Steinkohlenteer-Imprägnieröl das klassisch angewandte HSM. Es besitzt ebenfalls große Bedeutung im Wasserbau und für die Imprägnierung von Masten. Niedriger siedende Teeröle fanden insbesondere im Handwerksbereich für Zäune, Carports, Pergolen oder Schuppen Anwendung.

Bei Kesseldrucktränkungen wurden je nach Holzart und Einsatzbereich bis zu 175 kg Teeröl/m<sup>3</sup> Holz eingebracht (*Willeitner und Dieter, 1984*). Eine Studie des UBA schätzt für die alten Bundesländer zu Beginn der 90er Jahre einen jährlichen Absatz an Teerölen in der Größenordnung von mindestens 17.000 Tonnen (*UBA, 1992*). Das Inverkehrbringen von teeröhlhaltigen Holzschutzmitteln und von teerölbehandeltem Holz ist seit 1991 durch die Teerölverordnung (*TeeröIV, 1991*) und heute gemäß Chemikalienverbotsverordnung (*ChemVerbotsV, 1996*) nicht mehr gestattet bzw. nur noch sehr eingeschränkt für alte Bahnschwellen, Leitungsmasten und Pfähle erlaubt.

Teeröle sind komplexe Gemische aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (z.B. PAK), heterocyclischen Verbindungen (z.B. Chinoline, Acridine) und Phenolen. Den Teerölpräparaten wurden z.T. Lösungsmittel, Insektizide und Fungizide zugesetzt. Für die Erfassung von Teerölbelastungen ist die Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) als Leitparameter gut geeignet.

#### Ergebnisse und Vergleiche:

In Tab.7.2. sind die Ergebnisse für die hier durchgeführten Holzanalysen auf die Summe der 16 PAK-Einzelstoffe nach EPA und für Benzo(a)pyren (BaP) zusammengefasst.

**Tab.7.2.: Analysenergebnisse für PAK und Benzo(a)pyren**

mg/kgTM	Naturholz (n = 6)	Gebrauchtholz (n = 15)	Spanplatten (n = 5)	Obstkisten (n = 5)
<b>PAK(EPA)</b>	<N.G. - 0,17	<N.G. - 49339	0,05 - 16,0	<N.G.
Mittelwert*	0,05	75,7**	4,7	<N.G.
<b>BaP</b>	<0,01 - <0,06	<0,05 - 245	<0,01 - 0,33	<0,03
Mittelwert*	<N.G.	1,5**	0,07	<0,03

\*Werte < N.G. gleich Null gesetzt

N.G. (Einzelstoffe): 0,01 - 0,1 mg/kgTM

\*\* ohne 1 Ausreisser

In **naturbelassenem Holz** (Anlage 1.1.) zeigen sich PAK-Gehalte unterhalb oder im Bereich der Nachweisgrenzen von 0,01 bis 0,1 mg/kgTM für die Einzelstoffe. BaP war nicht nachweisbar. In den untersuchten **Obstkisten** (Anlage 1.4.) waren keine PAK nachzuweisen. Das *LFU Bayern, 1998* gibt für naturbelassene Resthölzer aus Sägewerken und Zimmereien im Mittel 0,6 mg/kgTM an PAK(EPA) und 0,02 mg/kgTM an BaP an.

In nahezu allen **Gebrauchtholzproben** (Anlage 1.2.) findet man deutlich höhere PAK-Gehalte. Sie liegen in einer weiten Spanne von < N.G. bis ca. 50.000 mg/kgTM. Der Maximalgehalt wurde in einem Massivholzbalken (Nr. 21, Anlage 1.2.) gemessen, der bereits durch starken teerölartigen Geruch aufgefallen war. Demgegenüber wurden noch 691 mg/kgTM in einer Holzverschnittmischung (Nr. 15, Anlage 1.2.) bestimmt, welche weder optisch noch geruchlich als teerölbelastet zu erkennen war. Ohne Einbeziehung der Probe Nr. 21 ergibt sich ein Mittelwert von 75,7 mg/kgTM an PAK(EPA) und 1,5 mg/kgTM an Benzo(a)pyren.

Dass stark PAK-haltige Hölzer auch in Innenräumen eingesetzt wurden, beweist die unabhängig von dieser Untersuchungsreihe vorgenommene Analyse eines Balkens aus den Räumen eines alten Bauernhauses (s. Tab.7.16.) mit ca. 12.000 mg/kgOS an PAK(EPA) in einer Oberflächenprobe. Das Holzschutzmittel enthielt zudem bedeutende Anteile an Lindan und Chlornaphthalinen (s.u.).

**Tab.7.3.: Ergebnisse der Untersuchung unterschiedlicher Gebrauchtholzchargen, LFU Bayern, 1998**

mg/kgTM n	Restholz naturbelassen 5	Altholz unbehandelt 5	Altholz gemischt 9	Altholz behandelt 7	Obstkiste 1
<b>PAK (EPA)</b>	0,23 - 1,03	0,99 - 33,26	6,61 - 51,66	8,51 - 76,61	1,05
Mittelwert	0,6	11,1	24,9	37,3	-
<b>BaP</b>	0,013 - 0,04	0,044 - 0,93	0,25 - 2,6	0,34 - 2,3	0,02
Mittelwert	0,02	0,29	0,98	1,15	-

**Tab.7.4.: Ergebnisse der Untersuchung von Recycling-Hackschnitzeln aus Altholzchargen von Holzaufbereitungsanlagen für die stoffliche und die energetische Verwertung, LUA NRW, 1997**

mg/kg	unbehandelt energ.Verw. Feinfraktion	unbehandelt stoffl. Verw. Mittelfraktion	unbehandelt stoffl. Verw. Grobfraktion	behandelt energ.Verw. Feinfraktion	behandelt energ.Verw. Mittelfraktion	behandelt energ.Verw. Grobfraktion
n	6	3	6	9	6	9
BaP	0,05 - 2,20	<0,05 - 0,12	<0,05 - 0,24	0,18 - 0,60	0,05 - 0,67	0,06 - 4,6
Mittelw.	0,91	0,07	0,09	0,37	0,35	0,80

In der Literatur findet man Vergleichsdaten aus Altholzaufbereitungsanlagen in Bayern und Nordrhein-Westfalen. Das *LFU Bayern, 1998* kommt für gemischtes und behandeltes Altholz zu mittleren PAK(EPA)-Werten von 24,9 bzw. 37,3 mg/kgTM (BaP: 0,98 und 1,15 mg/kgTM). Eine auffällige Probe mit Teergeruch (nicht in die Statistik eingegangen) ergab 631 mg/kgTM. Das *LUA NRW, 1997* gibt für behandelte Althölzer Mittelwerte für BaP von 0,37 - 0,80 mg/kg an.

Die Untersuchungsergebnisse für die **Spanplatten** sind Anlage 1.3. zu entnehmen: Während der PAK-Gehalt bei einer Spanplatte aus einem Baumarkt (Nr. 24) im Bereich der Nachweisgrenze liegt, lässt sich in einer aus Slowenien importierten optisch ähnlichen Platte (Nr. 25) mit 1,9 mg/kgTM eine Belastung erkennen. In Spanplatten aus Altholzchargen (Nr. 26 - 28) wurden bis zu 16 mg/kgTM gemessen.

#### Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe:

In naturbelassenem Holz liegen PAK-Gehalte maximal im Bereich der Nachweisgrenzen von 0,01 - 0,1 mg/kgTM für die Einzelstoffe. Für Gebrauchtholzmischungen findet man Belastungen in einer weiten Spanne von der Nachweisgrenze bis zu Extremgehalten im Gramm-Bereich und Mittelwerte ohne Einbeziehung von "Ausreißern" von etwa 20 bis 80 mg/kgTM. Die entsprechenden mittleren BaP-Werte liegen in den eigenen Untersuchungen und in Literaturquellen bei 0,4 bis 1,5 mg/kgTM. Belastungen einzelner Hölzer können mehrere Größenordnungen darüberliegen.

## 7.3. Chlor

Chlorbelastungen von Altholz können massiv durch Polyvinylchlorid (PVC)-Anteile in Farben und Beschichtungen z.B. bei Möbeln verursacht werden, aber auch durch chlorhaltige Holzschutzmittel (z.B. PCP, HCH) oder Zusätze wie Weichmacher und Flammschutzmittel.

### 7.3.1. Extrahierbare Organohalogenverbindungen (EOX)

Der Parameter EOX erfasst die mit Cyclohexan extrahierbaren organischen Halogenverbindungen. Mit dem EOX lassen sich Holzbelastungen mit chlorhaltigen HSM-Wirkstoffen oder PCB erkennen, während z.B. PVC-Beschichtungen aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Cyclohexan nur unwesentlich einbezogen werden. Bei der Erarbeitung der "Anforderungen an die Entsorgung von Holzabfällen (Entwurf)" durch die Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA, 1998) wurden in ersten Entwürfen EOX-Analysen gefordert, die später jedoch entfielen (s. Kap.4.2.).

Messergebnisse:

31 Holzproben wurden auf extrahierbare Organohalogenverbindungen untersucht, die Ergebnisse sind in Tab.7.5. zusammengefasst.

**Tab.7.5.: Analyseergebnisse für extrahierbare Organohalogenverbindungen (EOX)**

mg/kgTM	Naturholz (n = 6)	Gebrauchtholz (n = 15)	Spanplatten (n = 5)	Obstkisten (n = 5)
<b>EOX</b>	<1 - 8	<1 - 890	<1 - 72	3 - 7
Mittelwert*	4	57 (10**)	7	5

\*Werte < N.G. gleich Null gesetzt, bei Mehrfachbestimmungen Mittelwert einbezogen

N.G.: 1 bzw. 2 mg/kgTM

\*\*ohne 1 Max.wert

Für **Naturholz** (Anlage 1.1.) findet man EOX-Gehalte von im Mittel 4 bei maximal 8 mg/kgTM. Das Ergebnis für **Obstkisten** (Anlage 1.4.) ist ähnlich. Bei den **Spanplatten** (Anlage 1.3.) wurde nur ein höherer Wert (Probe 28) analysiert, der sich bei Wiederholungsmessungen nicht bestätigte. Eine 20 mg-Belastung durch PCP (Probe 27) wurde nicht erkannt.

Beim **Gebrauchtholz** (Anlage 1.2.) findet man in mehreren Proben erhöhte EOX-Gehalte. Auch hier waren zunächst hohe Werte bei späteren Wiederholungsmessungen z.T. nicht reproduzierbar. Bestätigt wurden die EOX-Befunde nur bei Probe 10 - charakterisiert durch eine Belastung mit Chlornaphthalinen - und bei Probe 19, die sehr hoch PCP-kontaminiert ist.

Eine Erklärung für das auffällige Absinken der EOX-Werte bei den Wiederholungsuntersuchungen, die in relativ großen Zeitabständen (> 1 Jahr) vorgenommen wurden, könnte in

Ausgasungs- bzw. Festlegungseffekten bestehen. *Lay und Stock, 2001* gehen beispielsweise von Verlusten bei PCP und Lindan von ca. 50 % in wenigen Jahren aus. Sie vermuten "zumindest bei PCP und Dichlofluanid" Wechselwirkungen mit der Zellwand, die zu einer festen Bindung führen, so dass bei einer Extraktion zur Bestimmung des Restgehaltes mit der Zeit abnehmende Wirkstoffmengen aus dem Holz extrahiert werden. Für den Effekt der Festlegung einiger Organochlorverbindungen spricht auch, dass bei der Bestimmung des Chlorgehaltes durch Verbrennung des Materials Wiederholungsmessungen nicht zu einer Abnahme der Befunde führten (s. Kap.7.3.2.).

Extrahierbare Organohalogenverbindungen:

Der EOX ist als Summenparameter für die Untersuchung von Chlorbelastungen in Holzproben nur sehr eingeschränkt geeignet. Da er z.B. PCP-Gehalte im relevanten Grenzwertebereich von wenigen mg/kg nicht ausreichend sicher erfasst, kann er Einzelstoffanalysen hier nicht ersetzen. Es ist außerdem mit nennenswerten Minderbefunden durch Festlegungseffekte in der Holzmatrix zu rechnen. PVC-Belastungen lassen sich nur unwesentlich erfassen.

Es lassen sich mit Hilfe des EOX nur sehr hoch belastete Hölzer identifizieren, die dann gezielt den teureren Einzelstoffanalysen zugeführt werden können.

### 7.3.2. Gesamtchlor

Bei der Bestimmung von Gesamtchlor in Holzproben entfallen die Probleme einer mangelhaften Extraktion von Schadstoffen, es lassen sich aber Belastungen durch umweltrelevante Organohalogenverbindungen nicht von solchen durch anorganisches Chlorid (natürliche Gehalte oder Zusätze z.B. in Spanplatten) unterscheiden.

In der Analytik werden für Gesamtchlor unterschiedliche Methoden angewandt, deren Ergebnisse nur eingeschränkt vergleichbar sind. Die am häufigsten eingesetzten Verfahren sind Mineralisierung der organischen Substanz durch Verbrennung und anschließende Bestimmung durch potentiometrische, coulometrische, photometrische oder ionenchromatographische Methoden.

*Bartels et al., 1998* verglichen Wickbold- und Schöniger-Aufschlüsse von Holzproben und fanden für hohe Chlorgehalte Minderbefunde beim Wickboldverfahren. Das *LUA NRW, 1997* hält Schöniger- und Wickbold-Verfahren für Holzproben für nicht vergleichbar und ermittelt relativ hohe "Wickbold-Werte". Bei Chlorbestimmungen in Altölen finden *Schneider et al., 1999* dagegen eine gute Übereinstimmung von Schöniger-, Wickbold- und AOX-Verfahren.

Die hier gemessenen Chlor-Gehalte wurden durch Verbrennung im AOX-Gerät und anschließende potentiometrische Bestimmung erhalten. Es wurde sowohl der Chloridgehalt der Verbrennungsgase als auch der in der Asche erfasst und beide zu einem Gesamtgehalt addiert. Bei Wiederholungsanalysen erwiesen sich die Befunde als gut reproduzierbar.

Messergebnisse und Vergleiche:

Insgesamt 19 Holzproben wurden auf Gesamtchlor untersucht, die Ergebnisse finden sich in Tab.7.6..

**Tab.7.6.: Analysergebnisse für Gesamtchlor**

mg/kgTM	Naturholz (n = 4)	Gebrauchtholz (n = 8)	Spanplatten (n = 5)	Obstkisten (n = 2)
<b>Chlor gesamt**</b>	36 - 194	83 - >1600	31 - 1433	45; 177
Mittelwert*	113	>450	810	111

\* bei Mehrfachbestimmungen Mittelwert verwendet

\*\*Verbrennung im AOX-Gerät

In den **Naturholzproben** (Anlage 1.1.) wurde hier ein mittlerer Chlorgehalt von 113 mg/kgTM gemessen, für **Obstkisten** (Anlage 1.4.) ähnliche 111 mg/kgTM. *Bockelmann, 1996* (Schöniger-Aufschluss) findet in reinen Hölzern im Mittel < 50 mg/kg und das *LFU Bayern, 1998* (RFA-Analyse) in naturbelassenem Restholz < 100 mg/kg. *Lay und Stock, 2001* beziffern den natürlichen Chlorgehalt von unbehandeltem Frischholz mit ca. 100 mg/kg.

*Bartels et al., 1998* haben Chlorgehalte in verschiedenen Holzarten parallel nach Schöniger und Wickbold untersucht (s. Tab.7.7.). Bei Eiche und Fichte zeigt sich eine deutliche Zunahme der natürlichen Chlorgehalte von Holz über Reisig zu Rinde.

**Tab.7.7.: Chlorgehalte in verschiedenen Naturhölzern, Bartels et al., 1998**

Chlor* mg/kgTM Mittelwerte	Holz (n = 10)	Reisig (n = 5)	Rinde (n = 10)
Eiche	13/18	111/107	128/121
Buche	13/18	68/72	30/35
Fichte	9/8	131/139	243/216

\*Schöniger-/Wickboldverbrennung

Das *StMLU Bayern, 2000* untersuchte naturbelassene biogene Festbrennstoffe und bestimmte für Pappeln und Weiden Chlorgehalte (Veraschung bei 500 °C) von im Mittel 31 bzw. 36 mg/kg. Eine Literaturrecherche und Umfrage führte zu den in Tab.7.8. genannten Werten, mit ebenfalls erhöhten Chlorgehalten in der Rinde von Nadelholz.

**Tab.7.8.: Chlorgehalte in Nadel- und Laubholz, StMLU Bayern, 2000**

Chlor mg/kgTM Mittelwerte	Holz (N = 36/44)	Rinde (n = 13/10)
Nadelholz	87	189
Laubholz	163	114



Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurden in den Chargen **Gebrauchtholz** (Anlage 1.2.) und **Spanplatten** (Anlage 1.3.) mit im Mittel > 450 bzw. 810 mg/kgTM erwartungsgemäß deutlich höhere Chlorgehalte als in Naturholz gemessen. Insbesondere bei den Spanplattenproben spiegelt sich wider, ob eine Platte beschichtet bzw. lackiert war, die Chlorgehalte liegen in diesen Fällen mit > 1000 mg/kgTM erkennbar höher.

*Bockelmann, 1996* (Schöniger-Aufschluss) nennt für unterschiedliche Gebrauchtholzchargen mittlere Chlorgehalte von 75 - 356 mg/kg, die höchsten Werte für Hölzer aus dem Innenausbau. Für Spanplatten gibt er max. 180 mg/kg an. *Tobler und Noger, 1994* (keine Angaben zur Analytik) haben in 2 Altholzmischungen Chloridgehalte von 200 und 320 mg/kg gemessen. Das *LFU Bayern, 1998* (s. Tab.7.9.) findet in Altholzchargen mittlere 375 bis 617 mg/kgTM (RFA-Analyse). Das *LUA NRW, 1997* hat behandeltes Altholz mit Wickbold-Aufschluss bestimmt und erhält wesentlich höhere Mittelwerte von ca. 3000 bis 6000 mg/kg (s. Tab.7.10.).

**Tab.7.9.: Ergebnisse der Untersuchung unterschiedlicher Gebrauchtholzchargen, LFU Bayern, 1998**

Chlor* mg/kgTM	Restholz naturbelassen	Altholz unbehandelt	Altholz gemischt	Altholz behandelt	Obstkiste
n	5	5	9	7	1
Mittelwert	< 100	229 - 567	310 - 930	257 - 1014	851
	< 100	375	617	614	-

\*Analyse halbquantitativ mit RFA

**Tab.7.10.: Ergebnisse der Untersuchung von Recycling-Hackschnitzeln aus Altholzchargen von Holzaufbereitungsanlagen für die stoffliche und die energetische Verwertung, LUA NRW, 1997**

Chlor* mg/kg	unbehandelt energ.Verw.	unbehandelt stoffl. Verw.	unbehandelt stoffl. Verw.	behandelt energ.Verw.	behandelt energ.Verw.	behandelt energ.Verw.
	Feinfraktion	Mittelfraktion	Grobfraktion	Feinfraktion	Mittelfraktion	Grobfraktion
n	6	3	6	9	6	9
Mittelwert	640 - 1960	497 - 827	428 - 1037	1027 - 9508	1721 - 12420	738 - 9725
	1148	659	696	2905	5720	3406

\* Wickbold-Verbrennung

Gesamtchlor:

Für die Analysen von Gesamtchlor in Holz werden unterschiedliche Verfahren genutzt, so dass die Vergleichbarkeit stark einschränkt ist. Die Daten für Naturholz scheinen bei den meisten Verfahren im Mittel bei etwa 100 mg/kgTM (Spanne 50 bis 200 mg/kgTM) zu liegen. Man findet z.T. erhebliche Unterschiede zwischen Kernholz und Rinde, z.T. auch in der Baumart.

Für Gebrauchtholz werden je nach Methode Chlorgehalte von mehreren 100 mg/kg oder mehreren 1000 mg/kg genannt.

## 7.4. Chlororganische Schadstoffe

### 7.4.1. Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Die Polychlorierten Biphenyle werden im Wesentlichen aufgrund ihrer Funktion als Weichmacher durch Anstrichmittel, Kunststoffbeschichtungen, Spachtel- und Dichtungsmassen in Altholzchargen eingetragen. Sie wurden auch als Trägersubstanzen für Insektizide eingesetzt.

1983 wurde die PCB-Produktion in der Bundesrepublik eingestellt. Seit 1989 ist die Herstellung, Verwendung und das Inverkehrbringen der PCB - von sehr wenigen Ausnahmen abgesehen - durch die „Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid“, später durch die Chemikalienverbotsverordnung (*ChemVerbotsV*, 1996), in der Bundesrepublik nicht mehr gestattet. Gemäß PCB-Abfallverordnung (*PCBAbfallV*, 2000) müssen Erzeugnisse - somit auch Altholz - mit mehr als 50 mg/kg an PCB\* als Abfall entsorgt werden (PCB\* entspricht dem Fünffachen des PCB-Gehaltes der sechs Kongenere nach Ballschmiter).

Messergebnisse und Vergleiche:

In den hier vorliegenden Bericht sind 12 Holzproben einbezogen, für die PCB-Analysen durchgeführt worden waren. Es wurden jeweils die 6 PCB nach Ballschmiter bestimmt. Die Nachweisgrenzen für die Einzelstoffe sind mit einer Spanne von 0,001 bis 0,1 mg/kgTM sehr unterschiedlich, was eine zusammenfassende Bewertung erschwert. PCB ist in **naturbelassenem Holz** (Anlage 1.1.) und in den meisten der untersuchten **Spanplatten** (Anlage 1.3.) nicht nachweisbar. In den **Gebrauchtholzmischungen** (Anlage 1.2.) erreichen die PCB-Belastungen maximal 1,38 und im Mittel 0,36 mg/kgTM.

**Tab.7.11.: Analysenergebnisse für PCB**

mg/kgTM	Naturholz (n = 1)	Gebrauchtholz (n = 7)	Spanplatten (n = 4)
<b>PCB (6)</b>	< N.G.	<N.G. - 1,38	<N.G.; 0,013
Mittelwert*	-	0,36	-

N.G. der Einzelstoffe 0,001-0,1 mg/kg

\*Werte < N.G. gleich Null gesetzt

PCB(6) = PCB nach Ballschmiter

Vergleichswerte für PCB in Naturholz wurden nicht gefunden. In der Altholzuntersuchung des Bayerischen Landesamts für Umweltschutz (*LfU Bayern*, 1998) wurde PCB in naturbelassenem Restholz bestimmt und ein mittlerer Gehalt von 0,01 mg/kgTM gemessen (s. Tab.7.12.). Für ebenfalls untersuchtes gemischtes und behandeltes Altholz aus Aufbereitungsanlagen werden mit max. 1,11 und im Mittel 0,24 bzw. 0,52 mg/kgTM ähnliche Werte wie die hier gemessenen angegeben. Der o.g. Grenzwert nach *PCBAbfallV*, 2000 wurde in keiner Altholzprobe erreicht.

**Tab7.12.: Ergebnisse der Untersuchung unterschiedlicher Gebrauchtholzchargen, LFU Bayern, 1998**

mg/kgTM n	Restholz naturbelassen	Altholz unbehandelt	Altholz gemischt	Altholz behandelt	Obstkiste
	5	5	9	7	1
<b>PCB (6)</b>	0,0024 - 0,0108	0,033 - 0,2103	0,0773 - 0,5857	0,1197 - 1,1123	0,0275
Mittelwert	0,01	0,14	0,24	0,52	-

Polychlorierte Biphenyle:

Es liegen nur sehr wenige PCB-Untersuchungen von Holzproben vor. In der einzigen hier untersuchten Naturholzprobe war PCB nicht nachweisbar. Das *LFU Bayern, 1998* kommt für naturbelassenes Restholz zu einem mittleren Wert von 0,01 mg/kgTM. In Gebrauchtholzmischungen wurden mittlere PCB-Gehalte von etwa 0,2 bis 0,5 mg/kgTM bestimmt.

### 7.4.2. Lindan ( $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan, $\gamma$ -HCH)

Lindan wird in der Forstwirtschaft und im Holzschutz als insektizider Wirkstoff eingesetzt. Es ist ein Fraß- und Kontaktgift und beugt dem Befall durch holzzerstörende Käferlarven vor. Typische Anwendungskonzentrationen liegen für Lindan bei 0,5 - 1(2) % (*Lay und Stock, 2001*). Seit 1984 wird Lindan in der Bundesrepublik nicht mehr produziert und seine Anwendung ist heute vor allem im landwirtschaftlichen Bereich eingeschränkt. Die Nutzung von isomerenreinem Lindan in Holzschutzmitteln ist bis heute zugelassen. Entsprechend ist mit  $\gamma$ -HCH-Belastungen von Altholz zu rechnen.

Messergebnisse und Vergleiche:

22 Altholzproben wurden auf  $\gamma$ -HCH analysiert, die Ergebnisse sind in Tabelle 7.13. zusammengefasst.

**Tab.7.13.: Analysenergebnisse für Lindan**

mg/kgTM	Naturholz (n = 4)	Gebrauchtholz (n = 12)	Spanplatten (n = 3)	Obstkisten (n = 3)
$\gamma$ -HCH	<0,001 - 0,03	<0,05 - 0,55	0,004 - 0,018	0,18 - 0,25
Mittelwert*	0,009	0,16	0,012	0,22

N.G. : 0,001 - 0,05 mg/kgTM

\*Werte < N.G. gleich Null gesetzt

In 2 von 4 analysierten **Naturholzproben** (Anlage 1.1.) war Lindan mit max. 0,03 mg/kgTM nachweisbar. *Bockelmann, 1996* hat in reinen Hölzern im Mittel < 0,08 mg/kg gemessen. Das *StMLU Bayern, 2000* nennt als Ergebnis einer Literaturrecherche Lindangehalte in Nadel- und Laubholz von 0,12 bzw. 0,13 mg/kgTM. Das *LFU Bayern, 1998* gibt für naturbelassenes Restholz einen mittleren Gehalt von 0,18 mg/kgTM an (Tab.7.14.).

In den hier untersuchten **Obstkisten** (Anlage 1.4.) wurden mit 0,22 mg/kgTM die höchsten mittleren Lindangehalte nachgewiesen. Die 12 **Altholzmischungen** (Anlage 1.2.) enthielten max. 0,55 mg/kgTM an  $\gamma$ -HCH. In fast allen Proben war Lindan nachweisbar, es ergibt sich eine mittlere Belastung von 0,16 mg/kgTM. Die **Spanplatten** (Anlage 1.3.) enthielten nur etwa 1/10 dieser Gehalte.

**Tab.7.14.: Ergebnisse der Untersuchung unterschiedlicher Gebrauchtholzchargen, LFU Bayern, 1998**

mg/kgTM n	Restholz naturbelassen 5	Altholz unbehandelt 5	Altholz gemischt 9	Altholz behandelt 7	Obstkiste 1
$\gamma$ -HCH	0,12 - 0,22	0,12 - 0,35	0,11 - 1,15	0,13 - 2,3	<0,2
Mittelwert	0,18	0,20	0,27	0,61	-

**Tab.7.15.: Ergebnisse der Untersuchung von Recycling-Hackschnitzeln aus Altholzchargen von Holzaufbereitungsanlagen für die stoffliche und die energetische Verwertung, LUA NRW, 1997**

mg/kg	unbehandelt energ.Verw.	unbehandelt stoffl. Verw.	unbehandelt stoffl. Verw.	behandelt energ.Verw.	behandelt energ.Verw.	behandelt energ.Verw.
n	Feinfraktion 6	Mittelfraktion 3	Grobfraktion 6	Feinfraktion 9	Mittelfraktion 6	Grobfraktion 9
<b>γ-HCH</b>	<0,1 - 0,3	<0,1 - 0,3	<0,1 - 0,3	<0,1 - 0,2	<0,1 - 0,2	<0,1 - 0,2
Mittelwert	0,13	0,15	0,10	0,11	0,13	<0,1

Andere Untersuchungsreihen führten zu vergleichbaren Lindan-Befunden in Altholz-mischungen: Das *LFU Bayern, 1998* fand in gemischten und behandelten Altholzchargen aus Aufbereitungsanlagen mittlere 0,27 bzw. 0,61 mg/kgTM (s. Tab.7.14.), entsprechende Messergebnisse des *LUA NRW, 1997* liegen unabhängig von einer Sortierung in einem engen Bereich von im Mittel < 0,1 bis 0,15 mg/kg (s. Tab.7.15.). *Lay und Stock, 2001* geben für 50 analysierte unbehandelte Althölzer einen 90 Perzentilwert für Lindan von 0,12 mg/kg an.

*Bockelmann, 1996* fand die höchsten Lindanbelastungen in Hölzern aus dem Innenausbau mit einem Mittelwert von 1,9 mg/kg (max. 20,9 mg/kg). Dass in Altholzchargen in Einzelfällen mit ganz anderen HCH-Belastungen gerechnet werden muss, zeigt die hier durchgeführte Untersuchung eines Holzbalkens aus dem Innenraum eines Bauernhauses. Der teerölbehandelte Balken enthielt in einer Oberflächenprobe Lindan im Gramm-Bereich (2300 mg/kgOS).

**Tab.7.16.: Analyse eines Holzbalkens aus dem Innenraum eines Bauernhauses (Oberflächenprobe)**

PAK(EPA)	BaP	PCP	Lindan	Mono- und Dichlornaphthaline
12200	280	<10	2300	880

\* Die Ergebnisse sind auf die Originalsubstanz bezogen (mg/kgOS).

Zu beachten ist, dass bei Lindan im Holz mit Ausgasungs- und Festlegungseffekten gerechnet werden muss, so dass die "eigentlichen" Gehalte wesentlich höher liegen könnten als die gemessenen (s. Kap. 7.3.1., *Lay und Stock, 2001*).

Lindan:

Für Naturholz liegen eigene Messergebnisse und Literaturdaten unter bzw. im Bereich der Nachweisgrenzen (Mittelwerte < 0,001 - 0,13 mg/kgTM), für Altholz-mischungen in einer etwas höheren, relativ engen Spanne von < 0,1 - 0,6 mg/kgTM. In allen untersuchten Obst-kisten waren Lindanbelastungen nachzuweisen, so dass sich für diese Charge mit 0,22 mg/kgTM der höchste Mittelwert ergab. Einzelne Hölzer - z.B. aus dem Innenausbau - können Lindan im Gramm/kg-Bereich enthalten.

### 7.4.3. Pentachlorphenol (PCP)

Pentachlorphenol war bis zu seinem Verbot eines der gebräuchlichsten Holzschutzmittelwirkstoffe in der Bundesrepublik. Seine große Bedeutung im Holzschutz hat PCP vor allem seiner fungiziden Wirkung zu verdanken, häufig wurde es in Kombination mit anderen Wirkstoffen wie z.B. dem insektiziden Lindan verwendet. Im Forst wurde PCP als Wundverschlussmittel und gegen Bläuepilze genutzt. Typische Anwendungskonzentrationen von PCP sind mit 5 % vergleichsweise hoch (*Lay und Stock, 2001*).

Der Verbrauch an PCP im Holz- und Bautenschutz lag 1979 in der (damaligen) Bundesrepublik noch bei 300 t/Jahr und sank auf 130 t/Jahr im Jahr 1984 (*BUA, 1985*). Seit 1989 verbietet die PCP-Verbotsverordnung und seit 1993 das Chemikaliengesetz (*ChemVerbotsV, 1996*) das Inverkehrbringen und Verwenden von PCP und seiner Salze sowie von Erzeugnissen mit Gehalten von mehr als 5 mg/kg PCP (und Salze) „in den von einer Behandlung erfassten Teilen“.

Messergebnisse und Vergleiche:

26 Holzproben wurden auf PCP analysiert, die Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tab.7.17..

**Tab.7.17.: Analyseergebnisse für Pentachlorphenol**

mg/kgTM	Naturholz (n = 4)	Gebrauchtholz (n = 15)	Spanplatten (n = 4)	Obstkisten (n = 3)
<b>PCP</b>	0,002 - 0,03; 0,4**	<0,1 - 306	0,2 - 21,1	<0,1 - 2,3
Mittelwert*	0,01 (ohne**)	18,7	5,8	0,8

\*Werte < N.G. gleich Null gesetzt, bei Doppelbestimmungen wurde der Mittelwert einbezogen  
N.G.: 0,05 bis 0,1 mg/kgTM

\*\*Baumaterial, Fichtenvollholzplatten aus Slowenien (Probe Nr. 5)

Bei den untersuchten **Naturholzproben** (Anlage 1.1.) liegen die PCP-Gehalte im Mittel bei 0,01 mg/kgTM. Dabei wurde eine auffällig höher belastete Probe nicht eingerechnet, bei der es sich um eine aus Slowenien importierte Fichtenvollholzplatte mit 0,4 mg/kgTM an PCP handelt (Probe Nr. 5).

*Bockelmann, 1996* hat in reinen Hölzern mittlere PCP-Werte von 0,06 mg/kg gemessen. Angaben aus einer Literaturrecherche des *StMLU Bayern, 2000* liegen bei 0,08 und 0,10 mg/kgTM für Nadel- bzw. Laubholz. Das *LFU Bayern, 1998* nennt für naturbelassenes Restholz 0,58 mg/kgTM, *Lay und Stock, 2001* errechnen für unbehandelte Althölzer (n = 50) aus einer Altholzaufbereitungsanlage einen 90-Perzentilwert von 0,46 mg/kg.

Erkennbar höher als für Naturholz liegen die Befunde für **Obstkisten** (Anlage 1.4.) mit im Mittel 0,8 mg/kgTM.

**Tab.7.18.: Ergebnisse der Untersuchung unterschiedlicher Gebrauchtholzchargen, LFU Bayern, 1998**

mg/kgTM n	Restholz naturbelassen 5	Altholz unbehandelt 5	Altholz gemischt 9	Altholz behandelt 7	Obstkiste 1
<b>PCP</b>	0,12 - 2,1	0,6 - 6,1	0,34 - 5,4	0,39 - 27	0,39
Mittelwert	0,58	2,64	2,13	8,71	-

**Tab.7.19.: Ergebnisse der Untersuchung von Recycling-Hackschnitzeln aus Altholzchargen von Holzaufbereitungsanlagen für die stoffliche und die energetische Verwertung, LUA NRW, 1997**

mg/kg n	unbehandelt energ.Verw. Feinfraktion 6	unbehandelt stoffl. Verw. Mittelfraktion 3	unbehandelt stoffl. Verw. Grobfraktion 6	behandelt energ.Verw. Feinfraktion 9	behandelt energ.Verw. Mittelfraktion 6	behandelt energ.Verw. Grobfraktion 9
	<b>PCP</b>	0,9 - 3,2	0,6 - 2,8	0,2 - 1,9	0,7 - 3,6	0,7 - 2,9
Mittelwert	1,97	1,83	1,27	1,81	1,62	0,94

In den meisten **Altholzproben** (Anlage 1.2.) war PCP nachweisbar, der höchste Messwert liegt bei 306 mg/kgTM. Es ergibt sich ein Mittelwert von 18,7 mg/kgTM bzw. von 2,7 mg/kgTM ohne Einbeziehung des Maximalwertes. Bei der am höchsten belasteten Probe (Nr.19) handelt es sich um eine Mischprobe aus 5 unterschiedlichen Einzelbrettern, von denen eines wahrscheinlich extrem hoch belastet ist.

Das *LFU Bayern, 1998* hat in gemischten und behandelten Altholzchargen mittlere PCP-Belastungen von 2,1 und 8,7 mg/kgTM bestimmt, das *LUA NRW, 1997* in behandeltem Altholz 0,9 - 1,8 mg/kg (Tab.7.18. und 7.19.).

Die 4 untersuchten **Spanplatten** (Anlage 1.3.) enthalten im Mittel 5,8 mg/kgTM an PCP mit einem Maximalwert von 21,1 mg/kgTM. *Bockelmann, 1996* nennt für Spanplatten einen Mittelwert von 1,7 mg/kg.

Zu beachten ist, dass bei PCP im Holz mit Ausgasungs- und Festlegungseffekten gerechnet werden muss, so dass die "eentlichen" Gehalte wesentlich höher liegen könnten als die gemessenen (s. Kap. 7.3.1., *Lay und Stock, 2001*).

#### Pentachlorphenol:

In Naturholzproben werden mittlere PCP-Gehalte von 0,01 bis 0,10 mg/kgTM gemessen. Die mittleren Belastungen für Gebrauchtholzmischungen und Spanplatten liegen bei etwa 1 bis 10 mg/kgTM, maximal waren 306 mg/kgTM nachweisbar.

#### 7.4.4. Chlorierte Naphthaline

Chlornaphthaline wurden wegen ihrer insektiziden und fungiziden Wirkung in Holzschutzmitteln eingesetzt. Man nutzte sie ähnlich wie Karbolineen, aber auch als Leimzusatz für Furniere und Spanplatten. Hier wurden vor allem Mono- und Dichlornaphthaline verwandt. Höherchlorierte Naphthaline fanden Anwendung als PCB-Ersatzstoffe zur Flammhemmung und als Weichmacher in Farben und Dichtungsmassen.

Messergebnisse:

In wenigen Proben des hier untersuchten Holzes wurde auch auf Mono- und Dichlornaphthaline analysiert. Die Gehalte wurden aus dem GC/MS-Totalionenstromchromatogramm abgeschätzt. Dabei wurde in einer Altholzmischprobe mit Spanplattenanteil (Probe 20) ein nennenswerter Gehalt von 27 mg/kgTM gemessen.

**Tab.7.20.: Analyseergebnisse für Mono- und Dichlornaphthaline**

mg/kgTM	Naturholz (n = 1)	Gebrauchtholz (n = 5)
<b>Mono/Dichlor-naphthaline</b>	<0,05	<0,05 - 27

Die Untersuchung eines teerölbehandelten Holzbalkens aus dem Innenraum eines Bauernhauses zeigte ebenfalls Belastungen an chlorierten Naphthalinen. In einer Oberflächenprobe wurden neben Lindan im Gramm-Bereich (s.o.) auch 880 mg/kgOS an Mono- und Dichlornaphthalinen nachgewiesen (s.Tab.7.16.).

Chlornaphthaline wurden bisher nur sehr wenig untersucht, Vergleichswerte für Altholz liegen hier nicht vor.



## 8. Ergebnisse im Vergleich mit Grenzwerten nach AltholzV

Wie in Kap.4. beschrieben, nennt die Altholzverordnung (*AltholzV, 2002*) für Arsen und Schwermetalle, Chlor, Fluor, PCP und PCB Grenzwerte, die für eine stoffliche Verwertung von Altholz (Herstellung von Holzwerkstoffen) einzuhalten sind. Teerölbelastungen sind aufgrund ihrer Färbung auszuschließen.

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich dieser Vorgaben bewertet. Dabei werden zunächst die bisher betrachteten Chargen Naturholz, Gebrauchtholz, Spanplatten und Obstkisten diskutiert, anschließend die nach AltholzV Kategorien AI bis AIV entsprechend der Altholzverordnung klassierten Proben.

### 8.1. Naturholz, Gebrauchtholz, Spanplatten und Obstkisten

Stellt man die Ergebnisse der hier durchgeführten Holzanalysen den Grenzwerten gegenüber (Tab.8.1.), zeigen sich erwartungsgemäß für **Naturholz** keine Überschreitungen. Gleiches gilt für die untersuchten **Obstkisten**, allerdings scheint hier der Parameter PCP kritisch zu sein, er wird in einer der drei analysierten Proben (Probe 33, Anlage 1.4.) zu fast 80 % erreicht. Probe 12, eine Altholzprobe aus "Holzverschnitt überwiegend aus Obstkisten", ist in gleicher Höhe PCP-belastet.

**Tab.8.1.: Vergleich der Analysendaten mit den Grenzwerten für eine stoffliche Verwertung von Altholz nach AltholzV, 2002**

Grenzwerte (AltholzV, 2002)		Analysergebnisse			
Element/Verbindung	Konzentration	Naturholz	Gebrauchtholz	Spanplatten	Obstkisten
Arsen	2	<0,1 - <1,0	<0,8 - 18,0	<N.G. - 3,0	<1,0
Blei	30	<2,5 - 6,5	<3 - 821	<2 - 46,3	<2,5
Cadmium	2	<0,1 - 0,2	<0,1 - 5,0	0,1 - 0,6	<0,1 - 0,4
Chrom	30	<0,5 - 5,4	0,7 - 1110	0,7 - 15,2	<0,5 - 1,4
Kupfer	20	0,6 - 11,0	1,8 - 11500	1,5 - 825	0,3 - 3,5
Quecksilber	0,4	<0,05	<0,05 - 0,91	<0,05 - <0,2	<0,01
Chlor	600	36 - 194	83 - >1600	31 - 1433	45; 177
Fluor	100	-	-	-	-
PCP	3	0,002 - 0,03	<0,1 - 306	0,2 - 21,1	<0,1 - 2,3
PCB	5*	<N.G.	<N.G. - 6,9*	<N.G.; 0,07*	-
<i>BaP**</i>	(0,5)	<0,01 - <0,06	<0,05 - 245	<0,01 - 0,33	<0,03
<b>Grenzwertüberschreitung:</b>		<b>keine Probe</b>	<b>11 von 15 Proben</b>	<b>4 von 5 Proben</b>	<b>keine Probe</b>

\*entspricht PCB(6) nach Ballschmiter multipliziert mit 5

Angaben in mg/kgTM

\*\*Entwurf LAGA, 1998

Im **Gebrauchtholz** (Anlage 1.2.) wurden für alle Parameter Überschreitungen gemessen. Die Zahl der Überschreitungen ist bei Kupfer (7x), Chrom (6x), Blei (6x), PCP (6x) und Arsen (5x) besonders hoch. Nur vier der fünfzehn Gebrauchtholzproben halten die Grenzwerte ein, eine dieser Proben müsste gemäß *AltholzV, 2002* aufgrund eines massiven Teergeruchs aussortiert werden. Die verbleibenden drei Nr. 12, 16 und 20 dürfen zur Herstel-

lung von Holzwerkstoffen verwertet werden. In dem relativ hohen Anteil belasteter Proben in der Gebrauchtholzcharge spiegelt sich wider, dass in die Untersuchung überwiegend "auffälliges" Holz einbezogen wurde, das für die Verwendung in Kleinf Feuerungsanlagen nicht geeignet schien (s. Kap. 5.1.).

Bei den fünf untersuchten **Spanplatten** (Anlage 1.3.) wurde nur in einer keine Grenzwertüberschreitung festgestellt: Probe 24 "Spanplatte vom Baumarkt, nicht beschichtet oder lackiert". In einer optisch sehr ähnlichen Platte (importiert) - ebenfalls nicht beschichtet oder lackiert - wurde dagegen u.a. eine mehr als 20fache Überschreitung des Kupferwertes analysiert. Die häufigsten Grenzwertüberschreitungen findet man für Chlor, was wahrscheinlich auf PVC-Beschichtungen zurückzuführen ist.

## 8.2. PAK-Belastungen

Analysen von Altholz auf die bis zu ihrem Verbot sehr gängigen Holzschutzmittelwirkstoffe der Teeröle, z.B. durch Messung der PAK- oder Benzo(a)pyren-Gehalte, sind in der Altholzverordnung nicht vorgesehen. Es wird davon ausgegangen, dass entsprechend belastete Hölzer aufgrund ihrer Herkunft oder Färbung erkannt werden und auf diesem Weg von einer stofflichen Verwertung ausgeschlossen sind. Dass dies nur eingeschränkt für extrem belastete Chargen z.B. von Bahnschwellen und Leitungsmasten stimmt, zeigen die vorliegenden Ergebnisse.

Die hier untersuchte Probe Nr. 21 (Anlage 1.2.) mit 50 g/kgTM an PAK war durch einen starken Teergeruch und durch ihre dunkelbraune Färbung eindeutig erkennbar. Die Holzverschnittmischung Nr. 15 ließ demgegenüber aber trotz eines PAK-Gehaltes von fast 700 mg/kgTM zunächst sensorisch keine PAK-Belastung erwarten. Dass nicht-extreme PAK-Belastungen eine Relevanz für Altholz haben, insbesondere für Altholz-Chaoshaufen unbekannter Herkunft, zeigt sich durch Vergleich der Analysenwerte mit dem vorgeschlagenen Grenzwert von 0,5 mg/kgTM für BaP aus der Entwurfsvorlage nach *LAGA, 1998* (s. Kap.4.). In neun der fünfzehn untersuchten Gebrauchtholzproben ist dieser Wert überschritten, nur in einem Fall war eine Teerbelastung sensorisch erkennbar.

Dementsprechend hatte sich die Hamburger Behörde für Umwelt und Gesundheit bei der Länderabstimmung der AltholzV für die Einbeziehung von PAK- bzw. BaP-Analysen in die Verordnung eingesetzt.

## 8.3. Altholzkategorien AI bis AIV nach AltholzV

Die Altholzverordnung sieht eine Klassierung von Altholz abhängig von seiner Belastung in vier Kategorien vor, die entsprechenden Verwertungswegen zuzuführen sind. Holz der Kategorie I und II sowie eingeschränkt III (nach Entfernen der Beschichtung) darf für die Holzwerkstoffherstellung genutzt werden, dabei sind o.g. Grenzwerte einzuhalten.

Sortiert man die hier analysierten Holzproben entsprechend ihrem Aussehen in die vier Kategorien, ergeben sich folgende Gruppen:

<b>AI</b> (naturbelassen)	Proben 1 - 6; 16	(n = 7)
<b>AII</b> (verleimt, gestrichen, beschichtet, lackiert <b>ohne</b> HSM, <b>ohne</b> halogenorg. Substanzen in der Beschichtung)	Proben 11 - 13; 24; 25; 28 - 32	(n = 10)
<b>AIII</b> ( <b>ohne</b> HSM, <b>mit</b> halogenorg. Substanzen in der Beschichtung)	Proben 9; 10; 17; 18; 26; 27; 33	(n = 7)
<b>AIV</b> ( <b>mit</b> HSM)	Proben 14; 15; 19 - 23	(n = 7)

Da optisch nicht zu unterscheiden war, ob das Altholz eine Beschichtung mit oder ohne halogenorganische Substanzen enthielt, wurden alle beschichteten Hölzer in die Kategorie III sortiert.

**Tab.8.2. und 8.3.:** Vergleich der Analysendaten mit den Grenzwerten für eine stoffliche Verwertung von Altholz (*AltholzV, 2002*) nach Sortierung der Proben in Altholzkategorien AI bis AIV

AltholzV, 2002		Analysenergebnisse			
Element/Verbindung	Konzentration	AI	AII	A(III)***	AIV
Arsen	2	<0,1 - <1,0	<0,8 - 18,0	<0,8 - 9,6	<1 - 7,4
Blei	30	<2,5 - 6,5	<2 - 46,3	<2 - 821	<3 - 182
Cadmium	2	<0,1 - 0,3	<0,1 - 0,4	<0,1 - 5,0	<0,1 - 0,7
Chrom	30	<0,5 - 5,4	<0,5 - 37	1,4 - 70	0,7 - 1110
Kupfer	20	0,6 - 11,0	0,3 - 825	2,6 - 11.500	1,8 - 535
Quecksilber	0,4	<0,05	<0,01 - <0,2	<0,01 - 0,12	<0,05 - 0,91
Chlor	600	36 - 194	31 - 1433	45 - 1247	83 - >1600
Fluor	100	-	-	-	-
PCP	3	0,002 - 0,43	<0,1 - 6,3	0,2 - 21,1	<0,1 - 306
PCB	5*	<N.G.	<N.G. - 3,2*	<N.G. - 6,9*	0,035* - 0,055*
<i>BaP**</i>	(0,5)	<0,01 - <0,06	<0,01 - 0,6	<0,03 - 1,32	<0,05 - 245

Angaben in mg/kgTM

AltholzV, 2002		Anzahl der Grenzwertüberschreitungen			
Element/Verbindung	Konzentration	AI	AII	A(III)***	AIV
Arsen	2 mg/kgTM	0 von 7	2 von 10	2 von 7	2 von 7
Blei	30	0 von 7	1 von 10	5 von 7	2 von 7
Cadmium	2	0 von 7	0 von 10	2 von 7	0 von 7
Chrom	30	0 von 7	1 von 10	3 von 7	2 von 7
Kupfer	20	0 von 7	2 von 10	3 von 7	4 von 7
Quecksilber	0,4	0 von 5	0 von 10	0 von 7	1 von 7
Chlor	600	0 von 5	1 von 4	2 von 6	1 von 4
Fluor	100	-	-	-	-
PCP	3	0 von 5	2 von 7	3 von 7	2 von 7
PCB	5*	0 von 1	0 von 5	1 von 4	0 von 2
<i>BaP**</i>	(0,5)	0 von 7	1 von 10	4 von 7	4 von 7
<b>Grenzwertüberschreitung:</b>		<b>keine Probe</b>	<b>4 von 10 Proben</b>	<b>6 von 7 Proben</b>	<b>5 von 7 Proben</b>

\*entspricht PCB(6) nach Ballschmiter multipliziert mit 5

\*\*Entwurf LAGA, 1998

\*\*\*enthält alle beschichteten Proben

Tabelle 8.2. zeigt eine Gegenüberstellung der Analysendaten und Grenzwerte, Tabelle 8.3. gibt wieder, wie häufig die jeweiligen Grenzwerte überschritten werden.

Die Klassierung nach **AI** erweist sich als unproblematisch, in keiner der Proben wurde ein Grenzwert erreicht. Beim verleimten, gestrichenen, beschichteten, lackierten Altholz ohne Holzschutzmittel (**AII**) findet man dagegen bei 4 der 10 hier einsortierten Proben eine Verletzung von Grenzwerten, obwohl beschichtete Hölzer in diesem Fall nicht einbezogen wurden. Diese finden sich in Kategorie **AIII**, in der mit einer Ausnahme bei allen Proben Grenzwerte überschritten sind. In Kategorie **AIV** (Altholz mit HSM) sind erwartungsgemäß in den meisten Proben Überschreitungen nachzuweisen.

Nachdem in den ursprünglichen Entwürfen der Bundesregierung zur Altholzverordnung für die Herstellung von Holzwerkstoffen zunächst nur Altholz der Kategorie I sowie II und III nach Entfernen von Lackierungen und Beschichtungen zugelassen war, ist durch die Änderungen des Bundesrates vom 31.5.2002 auch die Verwertung von Holz der Kategorie AII ohne Vorbehandlung erlaubt. Nur Beschichtungen mit halogenorganischen Stoffen (AIII) sind vor der Verwertung zu entfernen. Die Folge ist eine wesentlich höhere Belastung der Holzwerkstoffe durch Einträge aus Farben und Lacken. Die Trennung von beschichtetem Holz mit oder ohne halogenorganische Substanzen erscheint als in der Praxis besonders schwierig. Gelangt AIII-Altholz in die Kategorie AII, werden zusätzlich Halogenorganika in die Holzwerkstoffe eingebracht. Tabelle 8.3. lässt zudem erkennen, dass die "AIII"-Proben insgesamt relativ hoch schadstoffbelastet sind und Grenzwertüberschreitungen von Chargen erwarten lassen.

Quecksilber- und PCB-Analysen sind von der Eigenüberwachung in Altholzaufbereitungsanlagen ausgenommen (*AltholzV*, 2000). Tabelle 8.3. zeigt, dass die Grenzwerte für Quecksilber und PCB insgesamt nur je 1 mal erreicht wurden.

## 9. Literaturverzeichnis

AltholzV, 2002 "Verordnung über die Entsorgung von Altholz", Bundesgesetzblatt, Teil I, S. 3302 (am 23.8.2002 verkündet, tritt am 1.3.2003 in Kraft).

Bartels, H.J. Fermer, A. Schira und W. Wiesmann, 1998 "Chlor in naturbelassenem Eichen-, Buchen- und Fichtenholz" in: Jahresbericht des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen, S. 195-201.

Bockelmann, Ch., 1996 "Zusammensetzung, Sortierung und Verwertung von Altholz in der Bundesrepublik Deutschland", Dissertation, Clausthal-Zellerfeld.

Bringezu, S. und A. Voß, 1993 "Hinweise zur Entsorgung von holzschutzmittelbehandeltem Altholz", Müll und Abfall 10/93, S. 727-738.

BUA, 1985 "Pentachlorphenol", Beratergremium für umweltrelevante Stoffe, Stoffbericht 3.

ChemVerbotsV, 1996 "Chemikalienverbotsverordnung", 14.10.1993, Bundesgesetzblatt, Teil I, S. 1720, neugefasst am 19.7.1996, Bundesgesetzblatt, Teil I, S. 1151.

FHH, 1998 "Regenerative Energien nutzen - Altholzverwertung in Hamburg", Senatsdrucksache 16/1471 vom 29.9.1998, Hamburg.

GefStoffV, 1990 "Gefahrstoffverordnung", 2. Verordnung zur Änderung der Gefahrstoffverordnung vom 23.4.1990, Bundesgesetzblatt, Teil I, S. 790.

GefStoffV, 1993 "Gefahrstoffverordnung", 26.10.1993, Bundesgesetzblatt, Teil I, S. 1783, neugefasst am 15.11.1999, Bundesgesetzblatt, Teil I, S. 2233.

Kommunalverband Ruhrgebiet 1989, "Erfassung möglicher Bodenverunreinigungen auf Altstandorten", Kommunalverband Ruhrgebiet, Essen.

KrW/AbfG, 1994 "Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen", Bundesgesetzblatt, Teil I, S. 2705, am 6.10.1996 in Kraft getreten.

LAGA, 1998, "Anforderungen an die Entsorgung von Holzabfällen (Entwurf)", Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, Stand 12.1.1998.

Lay, H.P. und R. Stock, 2001 "Schnellerkennung von Holzschutzmitteln im Altholz", Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Erich Schmidt Verlag, Berlin.

LfU Bayern, 1998 "Untersuchung von Altholz aus Altholzaufbereitungsanlagen in Bayern", Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München.

LfU BaWü, 1996 "Vorgehensweise bei Verdacht auf Untergrundkontaminationen durch Holzschutzmittelanwendung", Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung Nr. 21/96, Landesanstalt für Umweltschutz BadenWürttemberg, Karlsruhe.

LUA NRW, 1997 "Schadstoffströme bei der Gebrauchtholzverwertung für ausgewählte Abfallarten", Materialien Nr. 37, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen.

PCBAbfallV, 2000 "Verordnung über die Entsorgung polychlorierter Biphenyle, polychlorierter Terphenyle und halogenerter Monomethyldiphenylmethane", 26.6.2000, Bundesgesetzblatt, Teil I, S. 932.

Schneider, M., A. Golloch, J. Alberti, P. Bachhausen, K. Furtmann und H.D. Stock, 1999 "Vergleich verschiedener Mineralisierungs- und Halogenbestimmungsarten für die Untersuchung von Altöl", Müll und Abfall 12/99, S. 708-713.

StMLU Bayern, 2000 "Naturbelassene biogene Festbrennstoffe", Materialien Nr. 154, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, München.

Tobler, H.P. und D. Noger, 1994 "Beurteilung und Entsorgung der festen Rückstände von Altholzfeuerungsanlagen", Müll und Abfall 6/94, S. 333-344.

UBA, 1992 "Einsatz von Holzschutzmitteln und damit behandelten Produkten in der Bundesrepublik Deutschland", Texte Nr. 48/92, Umweltbundesamt, Berlin.

Willeitner, H. und H.O. Dieter, 1984 "Steinkohlenteeröl", Holz als Roh- und Werkstoff 42, S. 223-232.







## Anlage 1.1.: Naturbelassenes Holz

Proben-Nr.	Beschreibung	Herkunft	TR	OE	EOX	Cl ges	PCB(6)*	PCP	γ-HCH	Mono- u.Dichlor- naphth.	PAK (EPA)**	BaP	As	B	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Ti	Zn
			%	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM	mg/kgTM
1	Fichte, 3 Jahre gelagert	Hausgarten, Stadtrand	93,3	1060	8 3 <1	182 126	<N.G.	0,03 <sup>a</sup>	<0,05	<0,05	0,17	<0,05	<0,8	6	<0,1	2,9	8,4	<0,05	2,0	2,9	2,0	16
2	Eiche	Hausgarten, Stadtrand	84,1	-	8	-	-	0,002 <sup>a</sup>	0,007 <sup>a</sup>	-	<N.G.	<0,06	<1	<5	0,2	5,4	7,0	-	2,0	5,2	2,5	15
3	Birke, 1 Jahr gelagert	Hausgarten, Stadtrand	87,7	11400	<1 1	194 153	-	-	-	-	0,03	<0,01	<0,1	5	0,2	<0,5	2,3	<0,05	<1,5	<2,5	0,4	61
4	frische Zweige	Grünfläche, Innenstadt	51,4	-	3	-	-	0,002 <sup>a</sup>	0,030 <sup>a</sup>	-	<N.G.	<0,06	<1	<5	0,1	4,6	11,0	-	2,6	3,1	1,9	45
5	Baumaterial: Vollholzlatten aus Fichte	Import aus Slowenien	85,5	4780	5	36	-	0,43 <sup>a</sup>	<0,001 <sup>a</sup>	-	<N.G.	<0,06	<1	9	0,2	1,1	7,6	<0,05	1,7	6,5	1,4	14
6	Kleintierstreu	Tierhandel	91,3	19700 19870	<2	87	-	-	-	-	0,07	<0,01	0,2	3	0,2	<0,5	0,6	<0,05	<1,5	<2,5	<0,25	8
7	Fichte, 1 Jahr gelagert	Hausgarten, Stadtrand	82,4	7200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Fichte, frisch	Hausgarten, Stadtrand	61,4	15000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\*bei PCB-Summenbildung <N.G.= 0 gesetzt (N.G. der Einzelstoffe: 0,01 mg/kgTM)

\*\*bei PAK-Summenbildung <N.G.= 0 gesetzt (N.G. der Einzelstoffe: 0,01 - 0,06 mg/kgTM)

<sup>a</sup>analysiert durch das Ultraspurenlabor der Behörde für Umwelt und Gesundheit

## Anlage 1.2.: Gebrauchtholz

Proben-Nr.	Beschreibung	Herkunft	TR	OE	EOX	Cl ges	PCB(6)*	PCP	γ-HCH	Mono- u.Dichlor- naphth.	PAK (EPA)**	BaP	As	B	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Ti	Zn
			mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM		mg/kg TM			mg/kg TM		mg/kg TM									
9	Holzverschnitt mit Sperrholz, Spanplatten z.T. beschichtet, Holzfilz	Gartenbaubetrieb	93,0	4940	11	426	1,38	1,3	0,16	1,1	36,5	0,71	6,1	25	1,1	53	11500	0,09	3,0	146	28	2570
10	Holzverschnitt mit Sperrholz, Spanplatten z.T. beschichtet, Holzfilz	Gartenbaubetrieb	93,2	9750	20 20	365 300	0,48	1,5	0,13 <sup>a</sup> 0,15	27	13,8	0,6	<0,8	16	0,3	14	12	0,11	2,7	75	18	349
11	Holzverschnitt, nicht gestrichen oder beschichtet, vereinzelt Sperrholz	Gartenbaubetrieb	93,1	8170	6	-	0,64	2,1 6,3 <sup>a</sup>	0,05 <sup>a</sup>	0,1	25,9	0,6	18,0	14	0,2	28	19	<0,05	1,9	5,1	4	34
12	Holzverschnitt überwiegend aus Obstkisten, Sperrholz	Gartenbaubetrieb	93,0	3440	4	-	<N.G.	2,5 <sup>a</sup>	<0,05	<0,05	0,2	<0,05	<0,8	6	0,2	6,3	4,3	<0,05	3,3	3,7	12	31
13	Holzverschnitt mit Sperrholz, nicht gestrichen oder beschichtet	Gartenbaubetrieb	92,7	6190	6	-	<N.G.	10,4 <sup>a</sup>	0,1	0,4	1,6	<0,05	<0,8	20	0,2	37	35	<0,05	2,3	6,2	7	35
14	Holzverschnittmischung	Gartenbaubetrieb	92,7	8700	4	-	-	0,5	0,01 <sup>a</sup>	-	37,4	0,69	3,3	10	0,2	16	20	<0,05	1,7	5,9	5	41
15	Holzverschnittmischung	Gartenbaubetrieb	90,9	9700	13	451 400	-	2,0 5,4	0,47 <sup>a</sup>	-	691,2	13,8	7,4	17	0,6	37	35	0,05	3,7	182	33	523

Proben-Nr.	Beschreibung	Herkunft	TR	OE	EOX	CI ges	PCB(6)*	PCP	γ-HCH	Mono- u.Dichlor- naphth.	PAK (EPA)**	BaP	As	B	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Ti	Zn
			mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM		mg/kg TM		mg/kg TM		mg/kg TM			mg/kg TM							
16	Holzverschnitt z.T. mit Rinde, kein Sperrholz, nicht gestrichen oder beschichtet	Gartenbaubetrieb	86,1	5300	13	131	-	<0,06 0,05 <sup>a</sup>	0,06 <sup>a</sup>	-	0,4	0,01	<1	7	0,3	3,9	5,7	<0,05	1,7	5,2	3,2	40
17	Holzverschnitt mit Beschichtungs- und Farbresten, Spanplatten	Bauabfall-sortier-anlage	74,5	5800	31 2	349 322	-	6,2 <sup>a</sup>	0,55 <sup>a</sup>	-	25,6	0,98	9,6	18	5,0	70	46	<0,05	10,0	821	55	1638
18	Holzverschnitt mit Beschichtungs- und Farbresten, Spanplatten	Bauabfall-sortier-anlage	63,3	-	29	-	-	6,3 <sup>a</sup>	0,44 <sup>a</sup>	-	37,6	1,32	1,8	15	2,2	43	14	0,12	5,8	623	46	1459
19	5 Bretter (2 Vollholz, klar lackiert, 2 Sperrholz weiß lackiert, 1 Vollholz oberfl. teerölbehandelt?)	Betrieb	87,2	39600	540 890	>1600	0,011	306 <sup>a</sup> 179 <sup>a</sup>	0,006 <sup>a</sup>	-	<N.G.	<0,06	<1	6	0,7	1,3	3,6	0,91 0,85	1,2	18	2,3 0,6	9227
20	7 Bretter (2 klar lackiert, 1 weiß lackiert, 4 behandelt mit dunkler Oberfläche)	Betrieb	84,3	6300	35 2 <1	83	0,007	1,3 <sup>a</sup>	0,02 <sup>a</sup>	-	6,3	0,26	<1	4	<0,1	0,7	1,8	0,36	0,5	26	15,7	155
21	dunkler Holzblock, starker teerartiger Geruch	Betrieb	77,4	142100	2	-	-	<0,1 <sup>b</sup>	-	-	49339	245	1,8	5	0,3	4,1	19	0,04	1,4	6,7	1,3	18
22	Palisadenpfahl, druckimprägniert	Betrieb	84,5	14200 8600	2	284 254	-	<0,1 <sup>b</sup>	-	-	2,6	<0,05	<1	63	0,3	1110	535	0,03	3,2	<3	1,2	16
23	Dachbalken, dunkel	Betrieb	81,6	2570 2630	2	-	-	<0,1 <sup>b</sup>	-	-	180,3	1,54	<1	7	0,1	1,1	20	0,01	1,7	72	1,1	13

\*bei PCB-Summenbildung <N.G.=0 gesetzt (N.G.der Einzelstoffe: 0,001 - 0,1 mg/kgTM)

\*\*bei PAK-Summenbildung <N.G.= 0 gesetzt (N.G. der Einzelstoffe: 0,05 - 0,1 mg/kgTM)

<sup>a</sup>analysiert durch das Ultraspurenlabor der Behörde für Umwelt und Gesundheit

<sup>b</sup>analysiert durch ERGO Forschungsgesellschaft mbH

## Anlage 1.3.: Spanplatten

Proben-Nr.	Beschreibung	Herkunft	TR	OE	EOX	Cl ges	PCB(6)*	PCP	γ-HCH	PAK (EPA)**	BaP	As	B	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Ti	Zn
			%	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
24	Baumaterial: Spanplatte, nicht beschichtet o. lackiert	Baumarkt	94,0	7130 7160	<1	31	-	-	-	0,05	<0,01	0,2	5	0,1	1,1	2,2	<0,05	<1,5	<2,5	29,7	10
25	Baumaterial: Spanplatte, nicht beschichtet o. lackiert	Import aus Slowenien	91,2	10345	5	175 167	<N.G. <sup>b</sup>	0,8 <sup>a</sup>	0,004 <sup>a</sup>	1,9	<0,1	3,0	23	0,4	15,2	825	0,06	342 359	46,3	14,5	51
26	Spanplatten, beschichtet	Altholz	89,2	6050	3	1166	<N.G. <sup>b</sup>	0,2 <sup>b</sup>	-	4,8	<0,05	<1	27	0,6	2,2	102	0,03	13,1	36,9	14,1	39
27	Spanplatte, weiß beschichtet	Altholz	85,0	6000	8 4 1	1247	<N.G.	21,1 <sup>a</sup>	0,018 <sup>a</sup>	16,0	0,33	<1	10	0,2	3,6	3,7	<0,2	0,9	<2	8,5	12
28	2 Spanplatten, weiß lackiert	Altholz	90,7	10700	72 2 <1	1433	0,013	1,4 <sup>a</sup>	0,015 <sup>a</sup>	0,6	<0,06	<1	5	0,2	0,7	1,5	<0,2	1,0	<2	24,7	16

\*bei PCB-Summenbildung <N.G.=0 gesetzt (N.G.: 0,001 - 0,1 mg/kgTM)

\*\*bei PAK-Summenbildung <N.G.= 0 gesetzt (N.G. der Einzelstoffe: 0.01 - 0,1 mg/kgTM)

<sup>a</sup>analysiert durch das Ultraspurenlabor der Behörde für Umwelt und Gesundheit

<sup>b</sup>analysiert durch ERGO Forschungsgesellschaft mbH

## Anlage 1.4.: Obstkisten

Proben-Nr.	Beschreibung	Herkunft	TR	OE	EOX	Cl ges	PCB(6)	PCP	γ-HCH	PAK (EPA)*	BaP	As	B	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Ti	Zn
			%	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM	mg/kg TM
29	Beschriftung, Sperrholz	Italien	82,6	2200 2230	4	-	-	-	-	<N.G.	<0,03	<1	<2,5	<0,1	<0,5	1,4	< 0,01	0,8	<2,5	0,3	9
30	Clementinen, Beschriftung, Sperrholz	Spanien	86,9	8000	7	177	-	0,2 <sup>b</sup>	0,23 <sup>b</sup>	<N.G.	<0,03	<1	<2,5	<0,1	1,4	3,5	< 0,01	1,6	<2,5	0,3	9
31	Rettich, Beschriftung, Vollholz und Sperrholz	Deutschland	88,2	2500	3	-	-	<0,1 <sup>b</sup>	0,18 <sup>b</sup>	<N.G.	<0,03	<1	<2,5	0,4	0,6	1,6	< 0,01	0,4	<2,5	0,4	235 236
32	Brokkoli, Beschriftung, Vollholz und Sperrholz	Spanien	68,3	14000	5	-	-	-	-	<N.G.	<0,03	<1	<2,5	<0,1	<0,5	0,3	< 0,01	0,3	<2,5	0,5	14
33	Apfelsinen, Spanplatten, Pressholz/Pappe? beschichtet	Marokko	85,2	58000	6	45	-	2,3 <sup>b</sup>	0,25 <sup>b</sup>	<N.G.	<0,03	<1	<2,5	<0,1	1,4	2,6	< 0,01	1,4	<2,5	0,3	89

\*bei PAK-Summenbildung <N.G.= 0 gesetzt (N.G. der Einzelstoffe: 0,03 - 0,05 mg/kgTM)

<sup>b</sup>analysiert durch ERGO Forschungsgesellschaft mbH