



Untersuchung von Holzaschen aus Kleinf Feuerungsanlagen

Erkennen von Brennstoffmissbrauch



Institut für Hygiene und Umwelt
Hamburger Landesinstitut für Lebensmittelsicherheit
Gesundheitsschutz und Umweltuntersuchungen



**Untersuchung von Holzaschen aus
Kleinfeuerungsanlagen
- Erkennen von Brennstoffmissbrauch -**

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Zusammenfassung	3
2. Einleitung und Zielsetzung	4
3. Gesetzliche Regelungen	4
4. Holz- und Holzaschen	5
4.1. Holz.....	5
4.1.1. Naturbelassenes Holz	
4.1.2. Holzbehandlung	
4.2. Holzaschen	9
4.2.1. Aschen aus naturbelassenem Holz	
4.2.2. Aschen aus behandeltem Holz	
5. Untersuchung von Holzaschen	13
5.1. Probenauswahl, Vorbereitung und Analytik.....	13
5.1.1. Probenauswahl	
5.1.2. Probenvorbereitung und Analytik	
5.2. Ergebnisse	15
5.2.1. Aschen aus naturbelassenem Holz	
5.2.2. Untersuchung und Bewertung unbekannter Ascheproben	
5.2.3. Ruß	
5.2.4. Brikettaschen	
5.3. Empfehlungen für die Untersuchung und Bewertung von Holzaschen.....	23
6. Der EMPA-Ascheschnelltest	24
6.1. Einleitung	24
6.2. Probenauswahl und Durchführung.....	24
6.3. Ergebnisse	24
6.3.1. Praktische Erfahrungen aus der Durchführung des Tests	
6.3.2. Vergleich von Labor- und Schnelltestergebnissen	
6.3.3. Orientierungswerte nach EMPA	
6.3.4. Kosten/Nutzen	
6.4. Zusammenfassung und Fazit.....	26
7. Literaturverzeichnis	27
8. Anhang	

1. Zusammenfassung

Die Nutzung von Holz zur Wärme gewinnung in Haushalten und Betrieben wird zunehmend beliebter. Um Luftverunreinigungen durch Holzfeuerungen zu vermeiden, ist es erforderlich und vom Gesetzgeber vorgeschrieben, dass ausschließlich naturbelassenes Holz verwendet wird. Finden sich Hinweise auf das Verfeuern von belastetem Brennmaterial, wie gestrichene oder imprägnierte Hölzer, Spanplatten u.s.w. werden durch Betriebsüberwacher oder Polizei in vielen Fällen Ascheproben sichergestellt. Mit diesem Bericht wird ein Weg aufgezeigt, wie sich mit Hilfe geeigneter chemischer Untersuchungen der Aschen ein „Brennstoffmissbrauch“ nachweisen lässt.

Am Institut für Hygiene und Umwelt in Hamburg wurden dazu Aschen naturbelassener Hölzer aus privaten Kaminöfen auf Elemente untersucht, die typischerweise durch Holzbehandlung in das Holz bzw. die Asche gelangen und relativ einfach zu analysieren sind: Arsen, Chrom, Kupfer, Quecksilber und Bor (überwiegend aus Holzschutzmitteln), Blei, Cadmium, Nickel, Zink und Titan (aus Farbstoffen) sowie Chlorid (aus Härtern oder chlororganischen Substanzen). Ergänzt durch Literaturdaten wurde eine Vergleichstabelle für Aschen von naturbelassenen Hölzern zusammengestellt (Tab. 1). Sie verdeutlicht, dass die Gehalte an Schadstoffen in „sauberen“ Aschen sehr unterschiedlich und z.T. bemerkenswert hoch sein können (s. Kap. 5.2.1.).

Tab. 1: Vergleichswerte für Aschen von naturbelassenen Hölzern (mg/kg)

Parameter	Arsen	Blei	Cadmium	Chrom	Kupfer	Quecksilber	Nickel	Zink	Bor	Titan	Chlorid
aus eigenen Messungen (n = 12)	<5 - 22	<10 - 47	<0,5 - 3,2	4 - 173	113 - 346	<0,04 - <0,2	6 - 39	133 - 1760	268 - 675	28 - 273	128 - 4350
aus der Literatur abgeleitet	<1 - 35	<1 - 450*	0,1 - 20	<10 - 600	90 - 500*	<N.G.	20 - 110*	9 - 1900*	335	-	22 - 4500

*Es können bei einzelnen Parametern natürlich bedingt höhere Werte auftreten, so dass die sichere Identifizierung einer belasteten Ascheprobe die Bewertung mehrerer Elemente erfordert.

N.G. = Nachweisgrenze

Desweiteren wurden Ascherückstände untersucht, die von Betriebsüberwachern sichergestellt worden waren. Sowohl die eigenen Ergebnisse als auch Literatursauswertungen lassen erkennen, dass das Zufeuern mit belasteten Holzchargen zu so hohen Schadstoffeinträgen in die Asche führt, dass die Streubereiche der Vergleichswerte häufig um ein Vielfaches überschritten werden. In diesen Aschen finden sich fast immer Auffälligkeiten für mehrere Elemente gleichzeitig. Ausnahmslos bestätigten die Analysenergebnisse den visuellen Eindruck der Aschen, d.h. das Vorhandensein von Nägeln, Zement, Farbplättchen u.s.w.. Die Untersuchungsparameter Arsen, Blei, Chrom, Kupfer, Zink, Titan und Chlorid erwiesen sich als besonders geeignet für das Erkennen von Verunreinigungen (s. Kap. 5.2.2.).

Da in „sauberen“ Aschen naturbelassener Hölzer für verschiedene Parameter vereinzelt Ausreissergehalte noch oberhalb der Vergleichswerte angetroffen werden können, kann es bei Betrachtung nur einzelner Elemente zu Fehlinterpretationen kommen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, jeweils die Analysenbefunde einer ausreichend großen Parameterpalette zu Grunde zu legen. Das folgte auch aus der Bewertung eines Asche-Schnelltests (s. Kap. 6.). Bei Berücksichtigung dieser Voraussetzungen führt der Vergleich von Analysendaten mit den Werten der Tab.1 zu einer sicheren Beurteilung von Holzaschen. Auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse wurde eine Empfehlung für die Vorgehensweise bei der Bewertung von Holzaschen formuliert (s. Kap. 5.3.).

2. Einleitung und Zielsetzung

In Haushalten wird zur Wärmeengewinnung wieder zunehmend Holz genutzt, sei es als Stückholz oder in Form von Pellets oder Holzbriketts. Die vermehrte Verwendung eines nachwachsenden und ressourcenschonenden Brennstoffs mit neutraler CO₂-Bilanz ist auch aus ökologischen Gründen gewünscht. Die Anschaffung von Feuerungsanlagen für biogene Festbrennstoffe wird durch verschiedene Förderprogramme des Bundes und der Länder bezuschusst. Mit dem „Gesetz für den Vorrang erneuerbarer Energien“ (*EEG, 2000*) stärkt der Gesetzgeber die Nutzung von regenerativen gegenüber fossilen Energieträgern.

Der Brennholzeinsatz aus der Forstwirtschaft lag in Deutschland Ende der Neunziger Jahre bei ca. 6 bzw. 7,5 Mio m³/Jahr (*DGFH, 2001* bzw. *DIW, 1996*), für 2002 erreichen Schätzungen bereits einen Verbrauch von ca. 9,7 Mio m³/Jahr (aus *BFH, 2004*). Die derzeit hohen Erdöl- und Gaspreise lassen weitere Steigerungen erwarten.

Bei Holzfeuerungen in Kaminen, Kaminöfen, kleinen Heizungsanlagen oder im Freien werden gasförmige Verbrennungsprodukte und z.T. Partikel in die Luft abgegeben und mineralische Rückstände in der Asche aufkonzentriert. Um eine umweltgerechte ruß- und schadstoffarme Verbrennung zu gewährleisten und Luftverunreinigungen zu vermeiden, muss auf geeignete Brenntechniken und -materialien geachtet werden. Laut Gesetzgeber darf in Kleinfeuerungsanlagen nur Holz verwendet werden, das naturbelassen ist (*1. BImSchV, 1997*). Bei ordnungsgemäßem Betrieb sind nach Untersuchungen der *LIS NRW, 1994* in der Regel keine gesundheitlichen Beeinträchtigungen zu erwarten.

Holz, das gestrichen, lackiert, beschichtet oder mit Holzschutzmitteln behandelt wurde, ist für die genannten Kleinfeuerungsanlagen nicht zugelassen. Bereits kleine Mengen an mitverbrannten belasteten Holzchargen oder Beimengungen wie z.B. Verpackungsmaterial oder Kunststoffe können die Schadstoffgehalte in der Luft beträchtlich erhöhen. Es können toxische organische Verbindungen wie Dioxine/Furane (PCDD/F) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie hohe Konzentrationen an umweltrelevanten Schwermetallen emittiert werden (s. z.B. *BUWAL, 2004*). Gleichzeitig kommt es zu Schadstoffanreicherungen in den Aschen. Dennoch, in Betrieben und auch im privaten Bereich wird nicht selten belastetes Holz durch Mitverfeuern illegal entsorgt.

Zur Einschränkung eines solchen „Brennstoffmissbrauchs“ werden Feuerungsanlagen in Hamburg durch Betriebsüberwacher der Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt (BSU) oder der Bezirke geprüft. Neben

einer optischen Begutachtung des Brennmaterials und der Ascherückstände ist es - insbesondere in Streifkäfen - sinnvoll, Ascheproben zu entnehmen, ihre Schadstoffgehalte zu messen und auf diesem Wege das Verbrennen von belastetem Material nachzuweisen.

Dieser Bericht soll auf der Grundlage von eigenen Untersuchungsergebnissen und Literaturstudien Hilfestellung geben bei der Veranlassung von Ascheanalysen und der Interpretation der Ergebnisse. Es wird den Fragen nachgegangen:

- Welche Elemente sind besonders aussagekräftig im Hinblick auf den Nachweis eines Brennstoffmissbrauchs?
- Mit welchen natürlichen Schadstoffgehalten ist in Holzaschen zu rechnen?
- Welche Befunde lassen sich eindeutig auf das Zufeuern mit belastetem Altholz zurückführen?

Von der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt (EMPA) in St. Gallen/Schweiz wurde ein Ascheschnelltest entwickelt, der auch in Deutschland gebräuchlich ist. In einem ergänzenden Teil dieses Berichts wird die Nutzbarkeit des Tests anhand von Vergleichsuntersuchungen bewertet.

3. Gesetzliche Regelungen

Es gibt vielfältige gesetzliche Regelungen, die den Einsatz von Holz zur energetischen Nutzung berühren. Dazu gehören in erster Linie die immissionsschutzrechtlichen Bestimmungen nach Bundes-Immissionsschutzgesetz (*BImSchG, 1974*), auf die im Folgenden näher eingegangen wird. Zu nennen sind zudem Vorgaben zur Förderung regenerativer Energien wie das „Gesetz für den Vorrang erneuerbarer Energien“ (*EEG, 2000*) und die „Verordnung zur Erzeugung von Strom aus Biomasse“ (*BiomasseV, 2001*), desweiteren Regelungen zur Verwertung von Altholz im „Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen“ (*KrW/AbfG, 1994*) und in der „Altholzverordnung“ (*AltholzV, 2002*).

Bundes-Immissionsschutzgesetz

Das „Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge“ (*BImSchG, 1974*) regelt u.a. immissionsschutzrechtliche Genehmigungen von Feuerungsanlagen. In Verordnungen zur Durchführung des BImSchG sind emissionsbegrenzende Anforderungen je nach Feuerungswärmeleistung der Anlagen und Art des Brennstoffs festgelegt (1., 4., 13. und 17. BImSchV).

Für die im Rahmen dieses Berichtes relevanten kleinen und mittleren Feuerungsanlagen, regelt die 1. BImSchV (1. BImSchV, 1997) welche Brennstoffe eingesetzt werden dürfen. Dabei gilt nach §5, dass in Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe mit einer Nennwärmeleistung bis 15 kW nur folgende Materialien zulässig sind:

- Steinkohlen, nicht pechgebundene Steinkohlenbriketts, Steinkohlenkoks
- Braunkohlen, Braunkohlenbriketts, Braunkohlenkoks
- Torfbriketts, Brenntorf
- Grill-Holzkohle, Grill-Holzkohlebriketts
- naturbelassenes stückiges Holz, beispielsweise in Form von Scheitholz, Hackschnitzeln, sowie Reisig und Zapfen
- Presslinge aus naturbelassenem Holz in Form von Holzbriketts entsprechend DIN 51731, Ausgabe Mai 1993, oder vergleichbare Holzpellets oder andere Presslinge aus naturbelassenem Holz mit gleichwertiger Qualität

Naturbelassenes Holz wird dabei definiert als „Holz, das ausschließlich mechanischer Bearbeitung ausgesetzt war und bei seiner Verwendung nicht mehr als nur unerheblich mit Schadstoffen kontaminiert wurde“.

Gestrichenes, lackiertes, beschichtetes oder verleimtes Holz darf nur in Anlagen eingesetzt werden, die dafür ausgelegt sind und entsprechende Abgasnormen einhalten.

4. Holz- und Holzaschen

Um Schadstoffgehalte in Aschen bewerten zu können, ist es notwendig, sich zunächst mit dem Brennstoff Holz zu befassen. Selbst unverändertes naturbelassenes Holz trägt, abhängig von Art, Alter und Standort des Baumes in geringen und unterschiedlichen Mengen zu einer „Schadstoff“-Belastung von Aschen bei (s. Kap. 4.1.1.). Durch die Behandlung von Holz mit Schutzmitteln und durch Anstriche oder Beschichtungen werden beim Verfeuern schädliche Substanzen in anderer Größenordnung in die Asche bzw. Luft getragen (s. Kap. 4.1.2.). Im 2. Teil des Kapitels sind Literaturdaten für Ascherückstände aus naturbelassenem (s. Kap. 4.2.1.) und behandeltem Holz (s. Kap. 4.2.2.) zusammengestellt.

4.1. Holz

4.1.1. Naturbelassenes Holz

Holz besteht aus den Hauptkomponenten Cellulose, Lignin und Hemicellulosen, außerdem enthält es Fette, Wachse, Gerbstoffe und Harze. Es ist damit im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff aufgebaut. Weitere Hauptelemente sind Stickstoff, Schwefel, Kalium, Calcium, Magnesium, Chlor und Fluor. In Spuren kommen u.a. Bor, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer und Zink vor.

Die Stoffgehalte in Hölzern sind nicht einheitlich. Sie können sich je nach Art des Baumes unterscheiden, auch je nach dem, ob Rinde, Reisig oder Kernholz betrachtet wird. Untersuchungen des *StMLU Bayern, 2000* ergaben beispielsweise einen mittleren Cadmium-Gehalt von 0,28 mg/kg für Pappeln gegenüber 0,61 mg/kg für Weiden. *Bartels et al. 1998* fanden Unterschiede in den Chlorgehalten von Laub- und Nadelhölzern. Das *UBA, 1999* nennt für Fichtenrinden deutlich höhere Schwermetallwerte als für Fichtenstammholz. Auch das Alter der Bäume spielt durch die unterschiedliche Akkumulationsdauer eine Rolle. Holz schnell wachsender junger Bäume wie Pappeln oder Weiden weist niedrigere Gehalte auf als das langsam wachsender Waldbäume.

Bäume sind über Blätter, Rinde und Wurzeln Einträgen aus der Umwelt ausgesetzt. Unterschiedliche Standorte können sich über spezifische Luft- oder Boden-Belastungen in den Gehalten der Bäume widerspiegeln. So können salzhaltige Niederschläge in Küstennähe zu erhöhten Chlorwerten von Baumbeständen führen. Auch Düngemaßnahmen beeinflussen die Elementgehalte wie z.B. Kalidüngung die Werte für Chlor oder Phosphatgaben die Werte für Cadmium, Chrom und Zink (*StMLU Bayern, 2000*).

In Tabelle 4.1. ist eine Literaturübersicht sogenannter „Hintergrundwerte“ für Naturholz zusammengestellt. Aufgrund des oben Genannten und der Unterschiede in Probenaufbereitung und Analytik, kann die Tabelle nur einen groben Überblick bieten. Es werden - soweit möglich - Mindest- und Maximalwerte angegeben, um die Spannbreite der Elementgehalte zu verdeutlichen. Literaturwerte natürlicher Chlorgehalte von Bäumen wurden nicht in die Tabelle aufgenommen, da für die zur Verfügung stehenden Analysendaten unterschiedliche Messverfahren mit stark eingeschränkter Vergleichbarkeit genutzt wurden. Näherungsweise scheinen die Daten für Naturholz bei den meisten Verfahren im Mittel bei etwa 100 mg/kg_{TM} (Spanne 50 bis 200 mg/kg_{TM}) zu liegen (*Gras, 2002*).

Tab. 4.1.: Gehalte an Arsen, Schwermetallen, Bor und Titan in naturbelassenem Holz, Literaturdaten (mg/kgTM)

Holz-sortiment	Pappeln u. Weiden	Nadelhölzer	Laubhölzer	naturbel. Holz	naturbel. Holz	waldfrisches Holz	Fichte, Stammholz	Fichte, Rinde	naturbel. Restholz	naturbel. Altholz
Lit.	1)	1)	1)	2)	3)	4)	5)	5)	6)	7)
n	Messung min - max n = 10	Lit. u. Umfragen min - max (n)	Lit. u. Umfragen min - max (n)	Messung min - max n = 18	Messung min - max n = 6	Messung min - max n = 4	Messung Mittelwert (n)	Messung Mittelwert (n)	Messung Mittelwert n = 5	Messung min - max n = 25
Arsen	<0,02 - 0,08	0,02 - 1,1 (18)	0,08 (1)	<1	<0,1 - <1,0	n.n. - 1,25	0,03 (26)	0,15 (8)	0,05	<0,05 - 0,4
Blei	<0,1 - 0,4	0,5 - 5,0 (28)	0,5 - 10,8 (4)	<0,1 - 4,7	<2,5 - 6,5	1,5 - 2,4	2,2 (10)	18,1 (11)	1,5	0,3 - 9,8
Cadmium	0,19 - 0,83	0,06 - 0,40 (27)	0,16 - 0,40 (4)	<0,05 - 0,3	<0,1 - 0,2	0,04 - 0,17	0,38 (10)	1,89 (14)	0,1	<0,01 - 0,45
Chrom	<0,25 - 0,87	1,4 - 12,3 (15)	4,2 - 7,0 (2)	<0,2 - 2,4	<0,5 - 5,4	0,35 - 3,12	0,64 (10)	0,95 (12)	0,48	0,1 - 1,6
Kupfer	2,5 - 4,0	1,7 - 8,5 (27)	1,5 - 7,1 (43)	<1 - 5,1	0,6 - 11,0	2,0 - 6,4	0,8 (10)	5,5 (14)	1,7	0,5 - 4,2
Quecksilber	<0,001 - 0,009	0,01 - 0,12 (17)	0,01 (1)	<1	<0,05	<0,03 - 0,03	-	-	<0,04	<0,2
Nickel	<0,25 - 1,3	1,3 - 9,6 (9)	2,0 (1)	<1 - 1,3	<1,5 - 2,6	-	-	-	0,9	-
Zink	36,5 - 137	37,6 (23)	20,8 (42)	3,4 - 28	8 - 61	-	19,8 (10)	165,3 (14)	10,8	2,6 - 68
Bor	-	6,4 (5)	11,0 (41)	-	<5 - 9	-	-	-	2,7	1,3 - 5
Titan	-	-	-	-	<0,25 - 2,5	-	-	-	1,9	-

1) StM/L U Bayern, 2000

2) EM/PA, 2000

3) Gras, 2002

4) aus UBA, 1999 (Aehlig et al., 1996)

5) aus UBA, 1999 (Lammersdorf, 1988)

6) LFU Bayern, 1998

7) UBA, 1999

4.1.2. Holzbehandlung

Holz ist ein sehr vielseitig genutzter Werkstoff, was vielfältige Behandlungen zu seiner Gestaltung und zu seinem Schutz mit sich bringt. Durch Holzschutzmittel, Farben, Lacke, Beizen, Beschichtungen, Kleb- und Füllstoffe gelangt eine große Schadstoffpalette in die Holzcharge.

Holzschutz

Als Holzschutzmittel werden bzw. wurden vielfältige Präparate in Form von wasserlöslichen anorganischen oder öligen bzw. lösemittelhaltigen organischen Mitteln mit bioziden Wirkstoffen eingesetzt.

Klassische anorganische Holzschutzmittel enthalten als Wirkstoffe überwiegend Quecksilber-, Arsen-, Bor-, Fluor-, Chrom- und Kupferverbindungen. Das Umweltbundesamt (UBA, 1992) veröffentlichte eine Zusammenstellung von Holzschutzsalzen, die zu Beginn der 90er Jahre besonders häufig eingesetzt wurden. Über die Hälfte dieser Salze enthielten Bor, ca. die Hälfte Chrom, ein Drittel Kupfer und ebenfalls rund ein Drittel Fluor.

Die wichtigsten organischen Holzschutzmittel mit fungizider bzw. insektizider Wirkung sind Teerölpräparate und ölige bzw. lösemittelhaltige Substrate mit klassischen chlororganischen Wirkstoffen wie PCP, γ -HCH, Chlornaphthalinen, DDT oder mit Phenylquecksilberverbindungen, Cu- und Al-HDO, Organozinnverbindungen, Pyrethroiden, Triazolen, Dichlofluanid u.s.w.

Anstriche und Beschichtungen

Grundsätzliche Bestandteile von Farbanstrichen sind Bindemittel (Kunstharze, Polymere), Füllstoffe (z.B. Baryt, Kalk, Kaolin), Farbpigmente (z.B. Schwermetallverbindungen), Weichmacher (z.B. Phthalate, chlororganische Verbindungen) und Additive.

Problematisch sind dabei vor allem ältere Pigmente, da sie zu Schwermetallbelastungen des Holzes führen können. Besonders häufig werden bzw. wurden Zinkoxid, Bleicarbonat, Chrom- und Eisenoxide, Titandioxid und Cadmiumsulfid eingesetzt. Als Weichmacher, Stabilisatoren und Flammschutzmittel werden u.a. Chlororganika genutzt wie polychlorierte Biphenyle und Terphenyle (PCB/PCT), Chlorparaffine, polychlorierte Naphthaline, polyhalogenierte Benzyltoluole (TCBT, DCBT und DBBT). Zum Beizen von Holzprodukten nutzt man Kupfer-, Chrom-, Nickel-, Mangan- und Eisensalze.

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.

Verleimen

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 % (Komm. verb. Ruhrgebiet, 1989). Die wichtigsten Klebstoffe sind Harnstoff-Formaldehydharze, Melaminharzleime und Phenol-Formaldehydharze. Zur Leimmasse werden Härter (z.B. Ammoniumchlorid) und häufig Feuerchutzmittel oder Biozide zugesetzt.

Tab. 4.2.: Anorganische Holzschutzmittel (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

Die Verwendung eines großen Teils der oben genannten Substanzen ist heute in Deutschland nicht mehr zulässig oder stark eingeschränkt. Das gilt u.a. für DDT, PCP, Teeröle, Organozinnverbindungen, Quecksilber und Arsen. Auch der Einsatz von Blei-, Chrom- und Cadmiumverbindungen in Farben ist verboten sowie das Inverkehrbringen von PCB, PCT und polyhalogenierten Benzyltoluolen (*ChemVerbotsV, 1996*).

Dennoch muss noch heute mit dem Auftreten der Stoffe im Altholz gerechnet werden. Tab. 4.3. zeigt beispielhaft die Ergebnisse zweier Untersuchungsreihen zu naturbelassenen und behandeltem Holzchargen. Der Einfluss der Holzbehandlung ist bei allen untersuchten Parametern erkennbar, besonders deutlich bei Chrom, Kupfer, Titan, Zink und Blei.

Tab. 4.3.: Gehalte an Arsen, Schwermetallen, Bor, und Titan in naturbelassenem und unbehandeltem Holz (Mittelwerte), Literaturdaten (mg/kgTM)

Holzsortiment	naturbel. Holz	Gebrauchtholz	naturbel. Holz	Altholz, behandelt
Lit.	1)	1)	2)	2)
n	6	15	5	7
Arsen	<N.G.	3,2	0,05	1,9
Blei	3,0	133	1,5	194,3
Cadmium	0,15	0,8	0,1	1,2
Chrom	2,3	22,5	0,5	32,9
Kupfer	6,2	55	1,7	16,5
Quecksilber	<0,05	0,11	<0,04	0,11
Nickel	<1,5	2,9	0,9	11,5
Zink	27,0	1077	10,8	401,9
Bor	3,8	15,5	2,7	14,8
Titan	1,4	15,5	1,9	25,5

1) *Gras, 2002*

2) *LFU Bayern, 1998*

N.G. = Nachweisgrenze

4.2. Holzaschen

4.2.1. Aschen aus naturbelassenem Holz

Das Verfeuern von naturbelassenen Hölzern ergibt je nach Baumart unterschiedliche Mengen an Asche. So liefert nach *LWF, 1997* ein Festmeter Buchenholz mit seiner höheren Dichte mit ca. 3,8 kg etwa dreimal soviel Asche wie ein Festmeter Fichtenholz mit ca. 1,1 kg. Bezogen auf das Gewicht ergeben sich folgende Zahlen: Das *StMLU Bayern, 2000* findet für Nadelholz im Mittel 0,79 % Asche, für Laubholz 0,55 % und speziell für Pappeln und Weiden ca. 2 % (Verbrennung bei 550 °C). Der Ascherückstand von Rindenholz ist besonders hoch. Nach *Pohlandt, 1996* ergibt sich ein Ascheanfall von ca. 15 % für Rinde gegenüber 0,2 - 1 % für Kernholz, nach *Obernberger, 1994* etwa 5 % für Weichholzrinden gegenüber etwa 0,5 % für Weichholz und bis zu 8 % für Hartholzrinden gegenüber ca. 1,1 % für Hartholz.

Natürliche Holzaschen bestehen neben unverbranntem Kohlenstoff überwiegend aus Metalloxiden, Hydroxiden, Carbonaten und Silicaten. Der im Holz gebundene Stickstoff entweicht bei der Verbrennung nahezu vollständig. Holzaschen enthalten Pflanzennährelemente wie Calcium, Magnesium, Kalium, Phosphor aber auch „Schadelemente“ wie Arsen, Kupfer, Cobalt, Nickel, Chrom, Blei, Cadmium, Quecksilber und Zink. Die Gehalte an Nährelementen sind deutlich überwiegend durch Calcium geprägt. *Obernberger, 1997* fand beispielsweise in Aschen aus naturbelassenem Fichtenholz (Rinde, Hackgut und Späne) durchschnittliche Nährstoffgehalte von 41,7 % CaO, 6,4 % K₂O, 6,0 % MgO, 2,6 % P₂O₅ und 0,7 % Na₂O (Gew % der TS). Weitere Bestandteile sind: 25,0 % SiO₂, 4,6 % Al₂O₃, 2,3 % Fe₂O₃, 1,7 % MnO (Aschen aus Fichten-Hackgut).

Das hohe Nährstoffpotential der Holzaschen legt nahe, sie zur Düngung von Acker-, Grünland- oder Forstflächen zu nutzen. Sie können als Kalkdünger mit hohen Anteilen an Phosphor, Kalium und Magnesium beschrieben werden. Zu dem derzeit viel diskutierten Thema der Verwertung von Aschen gibt es zahlreiche Arbeiten (z.B. *Narodoslawsky u. Obernberger, 1994; Holzner, 1999; Brill u. Schlothmann, 2001; Ueckert et al., 2002*). Als kritisches Schadelement wird übereinstimmend Chrom gesehen, das in Aschen überwiegend als wasserlösliches und toxisches Chromat (CrVI) vorliegt, aber auch die Cadmium- und Zinkgehalte können bei langfristigem Ausbringen problematisch werden. Daher wird i.A. eine Begrenzung der Aschefracht sowie die Kontrolle von Aschen und Böden für erforderlich gehalten. Der hohe Anteil an Oxiden und Hydroxiden der Alkali- und Erdalkalielelemente erklärt die typische basische

Wirkung von Holzaschen, die pH-Werte von Holzaschen liegen im Allgemeinen bei 12 - 13 (z.B. *Obernberger, 1997*).

In Tabelle 4.4. sind Literaturwerte zu Gehalten an Arsen, Schwermetallen, Bor, Titan und Chlor in natürlichen Holzaschen zusammengestellt. Sie wird im Zusammenhang mit den eigenen Untersuchungsergebnissen in Kap. 5.2.1. diskutiert. Bereits an dieser Stelle sei auf die jeweils großen Wertespannen hingewiesen.

Bei unvollständiger Verbrennung können auch organische Schadstoffe in den Rostaschen zurückbleiben bzw. entstehen. Untersuchungen von *Obernberger, 1997* ergaben signifikante Zusammenhänge zwischen dem Restkohlenstoffgehalt von Aschen und den PAK-Werten (Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) und damit einen deutlichen Einfluss der Güte des Ausbrands. Bei offener Kaminfeuerung oder beim Verbrennen im Freien sind höhere Belastungen zu erwarten als in optimal geregelten Feuerungsanlagen.

Untersuchungen unterschiedlicher Aschefractionen (z.B. *Biedermann, 1994; Obernberger, 1997; EMPA, 2000; Ueckert et al., 2002*) zeigen, dass sich die Schadstoffgehalte von Grob-, Fein- und Feinstflugasche unterscheiden. Gehalte an Elementen, die leichterflüchtige Verbindungen bilden wie z.B. Quecksilber, Zink, Cadmium, Blei, Arsen, Kalium und Chlor nehmen von der Grobasche über die Zyklonasche zur Feinstflugasche stark zu. Sie gelangen bei kleinen Feuerungsanlagen ohne Abgasreinigung folglich vermehrt in den Schornstein bzw. die Atmosphäre. Schwererflüchtige Elemente wie Chrom und Kupfer bleiben entsprechend angereichert in der groben Rostasche zurück. Im Folgenden wird im Wesentlichen die Rostasche bzw. Brennkammerasche betrachtet, da diese bei einer Überprüfung in Betrieben und Haushalten leicht zugänglich ist.

Tab. 4.4.: Gehalte an Arsen, Schwermetallen, Bor, Titan und Chlorid in Aschen aus naturbelassenen Hölzern, Literaturdaten (mg/kg)

Holzasche	Kaminofenasche aus Nadelholz	Aschen von Knickholz aus Heizwerk	Rost- und Feuerraumaschen aus Stückholzfeuerung (Öfen, Herde)	Rostaschen aus naturbelassenem Holz	Laub- und Nadelholzaschen aus Öfen/Kaminen	reine Holzaschen (Kleinfeuerungsanlagen)
Lit. n	1) 1	2) 2	3) 9	4) 15	5) 29 - 40	6) -
Arsen	<N.G.	-	-	8,4 - 10	-	<1 - 35
Blei	-	13,8/ 17,9	<1 - 70	<0,1 - 4,2	<22 - 938*	9 - 450
Cadmium	-	6,7/ 6,3	-	0,1 - 12	<0,4 - 14,3	<1 - 20
Chrom	<N.G.	12,9/ 14,2	10 - 40	13 - 87	<10 - 150	<10 - 592
Kupfer	216	112,9/ 111,0	90 - 200	95 - 260	91 - 862**	99 - 498
Quecksilber	-	-	-	<0,5	-	-
Nickel	-	-	-	20 - 110	-	20 - 250
Zink	852	374,9/ 663,8	80 - 620	9 - 950	140 - 4940***	54 - 1900
Bor	335	-	-	-	-	-
Titan	-	-	-	-	-	-
Chlorid	-	-	<200 - 700	<100 - 2000	22 - 1230	33 - 4510

1) Pohandt, 1994 (Messungen)

2) Ueckert et al., 2002

3) Noger u. Pleischer, 2000

4) EMPA, 2000

5) LUA NRW, 2002

6) Pohandt, 1996 ((2) und Daten von Hakilla et al. 1983 u. 1986,

Kofman 1987, Oberberger, 1990)

N.G. = Nachweisgrenze

*90. Perzentil = 236

**90. Perzentil = 243

***ohne 11 Birkenaschen mit 2492 - 10550, 90. Perzentil = 3040

4.2.2. Aschen aus behandeltem Holz

Die Rückstände aus der Verbrennung von behandeltem Holz enthalten neben den in Kap. 4.2.1. genannten natürlichen Bestandteilen zusätzlich die durch Farben oder Holzschutzmittel eingetragenen Stoffe. Durch den Aufkonzentrierungseffekt beim Verfeuern kann es zu bemerkenswerten Schadstoffgehalten kommen. Wie in Kap. 4.1.2. beschrieben, ist aus der Behandlung mit anorganischen Holzschutzmitteln überwiegend mit Asche- bzw. Luftbelastungen durch Arsen, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Fluor und Bor zu rechnen. Beschichtungen und Farben können zu Kontaminationen mit den anorganischen Pigmentelementen Blei, Cadmium, Nickel, Zink und Titan führen. Verleimter Holzbrennstoff setzt häufig große Mengen Chlorid frei. Je nach Verbrennungsbedingungen belasten auch organische Bestandteile der Holzschutz- oder Anstrichmittel (z.B. PAK aus Teerölen, PCP, HCH, PVC u.s.w.) Aschen oder Atmosphäre erheblich. Es kann zudem zur PAK- und Dioxinbildung kommen (s. *Pohlandt u. Marutzky, 1994*). Bei Untersuchungen des *BUWAL, 2004* erhöhten sich die Dioxinmissionen durch Mitverbrennen von lackiertem Holz oder PVC auf das mehr als 500fache bzw. mehr als 1000fache.

Bei typischen Einbringmengen für anorganische Holzschutzmittel von mehreren Gramm Arsen, Bor, Chrom, Kupfer oder Fluor pro Kilogramm Holztrockenmasse sind 100fache Gehalte in den entsprechenden Aschen nicht unrealistisch (Ascheanfall bei Spanplatten und beschichteten Holzwerkstoffen etwa 0,5 bis 3 %, nach *Pohlandt, 1996*). Dass mit z.T. extremen Belastungen zu rechnen ist, verdeutlicht auch die Zusammenstellung von Literaturwerten in Tab. 4.5.

Die Tabelle enthält u.a. Daten von *Pohlandt, 1996* im hohen Grammbereich für Ascherückstände von Nadelhölzern und Spanplatten, die mit anorganischen Holzschutzmitteln behandelt worden waren. Die Ascheuntersuchung unterschiedlich behandelter Holzbrennstoffe des *LUA NRW, 2002* ergab ähnlich hohe Belastungen. So wurden in der Asche eines Jägerzauns ca. 150 g/kg an Chrom und 90 g/kg an Kupfer nachgewiesen, in der Asche eines Fensterrahmens 56 g/kg an Zink und 35 g/kg an Blei. Je nach PVC-Beimengungen des Brennmaterials ließen sich nahezu beliebige Chlorverunreinigungen verursachen.

Chrombelastungen von Altholzchargen kommen häufig vor. Aufgrund seiner geringen Flüchtigkeit reichert sich Chrom zudem in der Rost- bzw. Grobasche an. Nach *LUA NRW, 1997* und *Brill und Schlothmann 2001* liegt dieses Element in Holzaschen mit bis zu 80 % als gut wasserlösliches und sehr toxisches ChromVI vor. Allein die Chrom-Verunreinigungen, hervorgerufen durch geringe Zumischungen an Altholz,

führen dazu, dass die Verbrennungsrückstände für Gärten, Landwirtschaft oder Forst nicht mehr nutzbar sind.

Die beobachteten z.T. extremen Aschebelastungen veranschaulichen, dass sich das Mitverfeuern bereits kleiner Mengen an behandeltem Altholz in Hausbrandfeuerungen deutlich in den Schadstoffgehalten der Aschen widerspiegelt.

Tab. 4.5.: Gehalte an Arsen, Schwermetallen, Bor, Titan und Chlorid in Aschen aus behandelten Hölzern, Literaturdaten (mg/kg)

Holzasche	Asche von behandelten Hölzern	Rostaschen von Altholz	Asche von behandelten Hölzern	Grobaschen von Altholz	Asche von belasteten Hölzern	Rostaschen von Altholz
Lit.	1)	2)	3)	4)	5)	6)
n	min - max	min - max	min - max	Mittelwert	Mittelwert	Mittelwert
	-	13	34	7	16	-
Arsen	370 - 23400	4 - 40	-	17	-	20
Blei	-	150 - 5300	<22 - 35500	2144	3100	2100
Cadmium	-	0,8 - 83	<0,4 - 7,3	20	330	20
Chrom	4400 - 196000	180 - 730	<30 - 149630	466	320	470
Kupfer	4000 - 156000	860 - 7600	53 - 90000	1234	320	1200
Quecksilber	-	<0,5	-	<0,5	-	<5
Nickel	-	84 - 240	-	179	-	180
Zink	100 - 6550	1800 - 22000	330 - 56510	6914	4800	6900
Bor	-	-	-	-	-	350
Titan	-	-	-	-	-	-
Chlorid	48 - 53980	75 - 19000	100 - 6000 (n = 43)	-	3800	660

1) Pohlandt, 1996

2) EMPA, 2000

3) LUA NRW, 2002

4) Oberberger, 1997

5) Noger u. Pletscher, 2000

6) Hasler, 1994

5. Untersuchung von Holzaschen

5.1. Probenauswahl, Vorbereitung und Analytik

5.1.1. Probenauswahl

In den Bericht werden Untersuchungsergebnisse des Instituts für Hygiene und Umwelt für 15 Aschen einbezogen, die in der Zeit von 1999 bis 2003 von Hamburger Betriebsüberwachern oder von der Umweltpolizei entnommen wurden. Die Proben stammen aus Feuerungsanlagen kleiner Betriebe wie Gärtnereien und Werkstätten sowie aus Privathaushalten, bei denen überwiegend aufgrund von Geruchsbelästigungen ein Verdacht auf Brennstoffmissbrauch entstanden war.

Zu Vergleichszwecken wurden ergänzend 12 Aschen abgelagerter Hölzer unterschiedlicher Bäume untersucht. Dabei handelte es sich um Aschen aus privaten Kaminöfen, in denen Holz aus dem eigenen Gartenbaumbestand verbrannt wurde (Fichte, Buche, Birke, Lärche, Knickholz, Apfelbaum u.s.w.). Die Hölzer wurden mit Kaminanzünder, Zeitung, Kerze, Pappe oder geringen Mengen an „sauberem“ Kistenholz angezündet. In zwei Aschen wurden Nägel vorgefunden, die Proben scheinen aber nicht beeinträchtigt zu sein.

Zusätzlich wurden eine reine Zeitungsasche, eine Asche aus druckimprägniertem Holz und eine Rußprobe analysiert. Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich die Frage, welche Auswirkungen das Mitverfeuern von Briketts auf die Schadstoffgehalte in den Rückständen hat, so dass noch 5 Brikettaschen analysiert wurden.

Näheres zu den Proben, ihren Quellen und den Beimengungen ist den Tab. A1 - A3 im Anhang zu entnehmen.

5.1.2. Probenvorbereitung und Analytik

Die Proben wurden zunächst gründlich homogenisiert und einheitlich auf < 2 mm gesiebt. Aschebeimengungen wie z. B. Zement, Nägel, Farb- oder Kohlereste wurden dokumentiert und nur das Feinmaterial wurde analysiert. Grobe Schadstoffpartikel wurden folglich nicht in die Analyse einbezogen, so dass für die entsprechenden Gesamtproben z.T. von noch höheren Belastungen ausgegangen werden muss.

Bei einem großen Teil der Proben wurde zunächst der Trockenrückstand bestimmt. Da die Werte erwartungsgemäß in einer engen Spanne von 98,2 bis 99,9 % (Mittelwert 99,3 %) lagen, wurde auf weitere Bestimmungen verzichtet. Die Angaben der Schad-

stoffgehalte beziehen sich auf Originalsubstanz. Ausgenommen sind 2 Proben mit nennenswerter Feuchte: eine Asche aus dem Außenkamin, die der Witterung ausgesetzt war (Nr. 1) und eine Rußprobe (Nr. 28); hier werden die Daten auf Trockenmasse bezogen.

Die Aschen wurden auf Elemente untersucht, die durch Holzbehandlung typischerweise in das Brennmaterial bzw. den Ascherückstand eingetragen werden und das Zumischen von Altholz möglichst gut belegen können (s. Kap. 4.2.2.). Sie sollten gleichzeitig einfach und sicher zu bestimmen sein. Die Parameter waren:

- Arsen, Chrom, Kupfer, Quecksilber und Bor überwiegend aus Holzschutzmitteln¹
- sowie Blei, Cadmium, Nickel, Zink und Titan aus Farbpigmenten
- und Chlorid aus Härtern oder als Rückstand chlororganischer Substanzen.

Auf chlororganische Altholzschadstoffe wie PCP, HCH oder PCB wurde nicht untersucht. Sie sind aufgrund des analytischen Aufwandes und ihrer Verluste beim Verbrennen für mögliche Kontrollanalysen durch Betriebsüberwacher weniger praktikabel. Auch auf die Analyse von PAK wurde verzichtet, da ein Nachweis dieser Stoffgruppe nur eingeschränkt auf den Einsatz PAK-belasteten Altholzes schließen lässt.

Die Analysen wurden im Institut für Hygiene und Umwelt der Behörde für Wissenschaft und Gesundheit² Hamburg ausgeführt, mit Ausnahme einer Chloridbestimmung, die an das Labor GBA, Gesellschaft für Bioanalytik Hamburg mbH vergeben wurde (gekennzeichnet in Tab. A3 im Anhang).

Das Probenmaterial wurde mit Königswasser aufgeschlossen. Die Elemente As, Pb, B, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Zn und Ti wurden spektrometrisch mit dem ICP-OES (Jobin Yvon, JY70C bzw. Ultima 2C) quantifiziert. Hg wurde mit Thermischer-Zeretzungs-Amalgam-AAS (LECO AMA 254) bestimmt. Die Messung von Chlorid erfolgte ionenchromatographisch (Metrohm 761 Compact IC) aus dem wässrigen Auszug der Ascheprobe.

1 auf Fluorid wurde nicht analysiert
2 jetzt Behörde für Soziales, Familie, Gesundheit und Verbraucherschutz

Analyseverfahren:

Trockenrückstand	DIN 38 414-S2 / DIN ISO 11465 / DIN 52 183 (Nov. 85 / Dez. 96 / Nov. 77)
pH	DIN ISO 10390 (Mai 97)
Königswasseraufschluss	DIN 38 414-S7 / DIN ISO 11466 (Jan. 83 / Juni 97)
Elution	DIN 38 414-S4 (Okt. 84)
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	EPA 7473 (TAAS, Jan. 1998)
Zink	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES, April 98)
Titan	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES, April 98)
Chlorid*	DIN EN ISO 10304-1/-2 (IC, April 95 / Nov. 96)

*gilt ebenfalls für die bei GBA analysierte Probe

[Verfahren akkreditiert gemäß Din EN ISO/IEC 17025]

5.2. Ergebnisse

5.2.1. Aschen aus naturbelassenem Holz

In Tab. 5.1. sowie in Tab. A1 im Anhang sind die Analysenergebnisse für die 12 „Naturholzaschen“ zusammengestellt, Tab. 5.2. enthält die statistischen Größen.

Die Proben stammen aus unterschiedlichen Haushalten. Es wurden verschiedene Holzarten (Nadel- und Laubbäume) mit unterschiedlichen Rindenanteilen

verfeuert. Die Holzquellen sind Hausgärten sowohl aus dem Stadtbereich Hamburgs als auch aus dem ländlichen Raum. Bei den Aschen handelt es sich durchgängig um Rostaschen aus offenen oder geschlossenen Kaminen. Die Analysenergebnisse für Kupfer, Nickel und Bor erweisen sich in den untersuchten Aschen als insgesamt sehr einheitlich. Besonders große Spannen findet man für die Chrom- und Chloridwerte. Quecksilber ist aufgrund seiner sehr geringen Gehalte in naturbelassenem Holz und seiner hohen Flüchtigkeit in keiner der Aschen nachweisbar.

Tab. 5.1.: Untersuchungsergebnisse für Aschen von naturbelassenen Hölzern (mg/kg)

Nr.	Brennholz	pH	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn	B	Ti	Chlorid
1*	Fichte	-	11	47	1,3	23	230	<0,2	37	1110	268	216	-
2	Fichte	12,6	<5	<10	3,2	141	229	<0,2	39	1290	308	91	1450
3	Birke	12,4	<5	16	1,4	6	156	<0,2	23	1760	443	200	760
4	Lärche	12,9	6,5	15	1,2	11	187	<0,2	17	799	388	273	830
5	naturbel. Holz	12,0	<5	<10	<0,5	4	134	<0,02	21	161	536	91	410
6	Zeder, Fichte, Blutbuche	13,1	7	16	1,9	5	212	<0,04	18	1190	399	57	481
7	Zierkirsche, wenig Kiefer	12,9	<5	10	<0,5	138	300	<0,04	16	701	675	101	4350
8	Knickholz, überwieg. Eiche	12,2	<5	<10	<0,5	3	129	<0,04	6	175	273	28	567
9	Buche, Birke	12,8	<5	23	2,2	11	159	<0,04	31	520	450	108	278
10	Buche, wenig Kiefer	12,8	<5	<10	1,4	6	117	<0,04	32	289	352	60	371
11	gemischtes Gartenholz	13,2	22	16	0,9	173	346	<0,04	30	569	402	135	674
12	Apfelbaum	13,3	<5	<10	<0,5	4	113	<0,04	10	133	321	59	128

*mg/kgTM

Tab. 5.2.: Statistische Daten für die untersuchten Aschen naturbelassener Hölzer (mg/kg)

	pH	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn	B	Ti	Chlorid
n	11	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	11
Min.wert	12,0	<5	<10	<0,5	4	113	<0,04	6	133	268	28	128
Max.wert	13,3	22	47	3,2	173	346	<0,2	39	1760	675	273	4350
Mittelwert*	12,7	5,5	20	1,2	44	193	<N.G.	23	725	401	118	936
50.Perz.	12,8	2,5	16	1,3	9	173	<N.G.	22	635	394	96	567
90.Perz.	13,2	10,6	33	2,2	141	293	<N.G.	37	1280	527	214	1450

*Werte < Nachweisgrenze = 1/2 Nachweisgrenze gesetzt

N.G. = Nachweisgrenze

Tab. 5.3.: Vergleich der Untersuchungsergebnisse mit Literaturdaten für Aschen aus naturbelassenen Hölzern (mg/kg)

Lit.	Analyse- ergebnisse (Kaminofen- asche)	Analyse- ergebnisse (Kaminofen- asche)	Grobaschen von Fichte aus Biomasse- heizwerk	Kaminofen- asche aus Nadelholz	Aschen von Knickholz aus Heizwerk	Rost- und Feuerraumaschen aus Stückholzfeuerung (Öfen, Herde)	Rostaschen aus naturbelassenem Holz	Laub- und Nadelholz-aschen aus Öfen/Kaminen	reine Holzaschen (Kleinfeuerungs- anlagen)
n	min - max 12	Mittelwerte 12	Mittelwerte 8	min - max 1	min - max 2	min - max 9	min - max 15	min - max 29 - 40	min - max 7)
Arsen	<5 - 22	5,5	4,1	<N.G.	-	-	8,4 - 10	-	<1 - 35
Blei	<10 - 47	20	13,6	-	13,8/ 17,9	<1 bis 70	<0,1 - 4,2	<22 - 938**	9 - 450
Cadmium	<0,5 - 3,2	1,2	1,2	-	6,7/ 6,3	-	0,1 - 12	<0,4 - 14,3	<1 - 20
Chrom	4 - 173	44	325,5	<N.G.	12,9/ 14,2	10 - 40	13 - 87	<10 - 150	<10 - 592
Kupfer	113 - 346	193	164,6	216	112,9/ 111,0	90 - 200	95 - 260	91 - 862***	99 - 498
Quecksilber	<0,04 - <0,2	<N.G.	0,01	-	-	-	<0,5	-	-
Nickel	6 - 39	23	66	-	-	-	20 - 110	-	20 - 250
Zink	133 - 1760	725	432,5	852	374,9/ 663,8	80 - 620	9 - 950	140 - 4940****	54 - 1900
Bor	268 - 675	401	-	335	-	-	-	-	-
Titan	28 - 273	118	-	-	-	-	-	-	-
Chlorid	128 - 4350	936	<100/ <600*	-	-	<200 - 700	<100 - 2000	22 - 1230	33 - 4510

N.G. = Nachweisgrenze

*Späne/Rinde

**90. Perzentil = 236

***90. Perzentil = 243

****ohne 11 Birkenaschen mit 2492 - 10550 mg/kg, 90. Perzentil = 3040

- 1) Obernberger, 1994 bzw. 1997
- 2) Pohandt, 1994 (Messungen)
- 3) Uecker et al., 2002
- 4) Noger u. Pletscher, 2000
- 5) EM/PA, 2000
- 6) LUA NRW, 2002
- 7) Pohandt, 1996 ((2) und Daten von Hakkiia et al. 1983 u. 1986, Kofman 1987, Obernberger, 1990)

Tab. 5.3. stellt die Untersuchungsergebnisse Literaturdaten gegenüber. Es sind überwiegend Datenspannen mit min.- und max.-Werten angegeben, die einen Eindruck über die mögliche Bandbreite der jeweiligen „Hintergrundgehalte“ vermitteln. Dabei ist zu beachten, dass einzelne Ausreisserwerte die Spanne prägen können. Einige der Literaturdaten beziehen sich zudem auf Aschen aus Heizwerken mit anderen Verbrennungsbedingungen als bei der Kaminofenfeuerung in Haushalten. Dennoch ergeben Literatur und eigene Untersuchungsergebnisse mit einigen Ausnahmen ein insgesamt relativ einheitliches Gesamtbild. Man erkennt die jeweils hohen natürlichen Streubreiten in den Gehalten vieler „Schadelemente“.

Auffällig sind hohe Maximalwerte bei *LUA NRW, 2002* für Blei, Kupfer und Zink. Dass es sich dabei um Ausreisser handelt, darauf lassen die wesentlich niedrigeren 90.-Perzentilwerte (s. Fußnote Tab. 5.3.) schließen. Ähnliches ist für die herausragenden Maximalwerte für Blei, Chrom und Nickel aus der Zusammenstellung von *Pohlandt, 1996* aus 5 Literaturquellen anzunehmen. Insbesondere der Nickelwert lässt sich auf der Basis der eigenen Messungen (s. auch Tab. 5.5.) nicht bestätigen. Überdurchschnittlich hohe Chromgehalte findet zudem *Obernberger* mit einem Mittelwert von mehr als 300 mg/kg für Fichtenasche aus einem Biomasseheizwerk.

Tab. 5.4.: Untersuchungsergebnisse und Literaturwerte für Holzaschen (aus Tab. 5.3.) und abgeleitete Werte aus den natürlichen Gehalten in Holz (mg/kg)

	Untersuchungsergebnisse	Literaturwerte	abgeleitet aus naturbel. Holz*
n	12	-	78 - 112
Arsen	<5 - 22	<1 - 35	<1 - <u>62,5</u>
Blei	<10 - 47	<1 - 450**	<5 - <u>900</u>
Cadmium	<0,5 - 3,2	0,1 - 20	<0,5 - <u>95</u>
Chrom	4 - 173	1 - 592	5 - 600
Kupfer	113 - 346	15 - 498**	25 - 550
Quecksilber	<0,04 - <0,2	<N.G.	<0,05 - <u>5</u>
Nickel	6 - 39	20 - 110***	<12,5 - 480
Zink	133 - 1760	9 - 1900**	130 - <u>8250</u>
Bor	268 - 675	335	50 - 550
Titan	28 - 273	-	<12,5 - 125
Chlorid	128 - 4350	22 - 4510	2500 - <u>10000</u>

*berechnet aus Tab. 4.1. unter der Annahme von 2 % Ascheanfall

**vom *LUA NRW, 2002* wurden vereinzelt höhere Werte gemessen (s. Tab. 5.3.)

***von *Pohlandt, 1996* wurde ein höherer Max.-Wert genannt (s. Tab. 5.3.)

Eine Abschätzung der Schadstoffgehalte in Holzaschen lässt sich auch auf der Basis von Daten für das Holz selbst vornehmen. Geht man von einem mittleren Ascheanfall von ca. 2 % bezogen auf Trockenmasse aus, was für die Verbrennung von Stückholz mit z.T. anhaftender Rinde in Kleinf Feuerungsanlagen realistisch ist (s. Kap. 4.2.1.), lassen sich aus Tabelle 4.1. Wertespannen für die Aschen ableiten. Folgende Elementgehalte im Holz wurden den Abschätzungen zu Grunde gelegt: Arsen ca. <0,02 - 1,25, Blei <0,1 - 18, Cadmium <0,01 - 1,9, Chrom 0,1 - 12, Kupfer 0,5 - 11, Nickel <0,25 - 9,6, Zink 2,6 - 165, Bor 1 - 11,

Titan <0,25 - 2,5, Chlorid ca. 50 - 200 mg/kgTM. Auch in diese Überlegungen gehen Maximalwerte ein. Es ergeben sich bei dieser Herangehensweise ebenfalls z.T. beträchtliche „Hintergrundbelastungen“ von Holzaschen. In Tab. 5.4. sind die Untersuchungsergebnisse, Literaturdaten und die aus Holz abgeleiteten Werte zusammengestellt. Dass für die leichterflüchtigen Elemente Arsen, Blei, Cadmium, Quecksilber, Zink und Chlorid nennenswert höhere Gehalte bei der Ableitung aus Holz prognostiziert werden als tatsächlich in den Aschen vorfindbar, verdeutlicht die Verluste beim Brennvorgang.

Zu den Parametern im Einzelnen

(s. Tab. 5.1. - 5.4.):

Die gemessenen **pH**-Werte sind mit 12,0-13,3 in dem typischen basischen Bereich von Holzaschen.

Die **Arsen**belastungen liegen überwiegend unterhalb von 5 mg/kg. In der Literatur findet man z.T. etwas höhere Arsengehalte reiner Holzaschen (max. 35 mg/kg). Abschätzungen auf der Basis natürlicher Holzbelastungen lassen Gehalte bis zu ca. 60 mg/kg erwarten, wobei sich Arsen als leichterflüchtiges Element in der Asche abreichert.

Für **Blei** wurden relativ niedrige Werte von maximal 47 mg/kg gemessen. Viele Literaturwerte liegen in ähnlicher Größenordnung, es werden aber vereinzelt auch 10fach höhere Belastungen gemessen (*Pohlandt, 1996* und *LUA NRW, 2002*). Noch höhere Gehalte von ca. 900 mg/kg ergeben sich aus Abschätzungen auf der Basis von Holzwerten, allerdings kommt es auch bei Blei zu Verlusten durch Verflüchtigung.

Die Konzentrationen des besonders gut flüchtigen **Cadmiums** in den Holzaschen liegen zwischen „nicht nachweisbar“ und ca. 3 mg/kg, in der Literatur bei bis zu 20 mg/kg. Aus natürlichen Holzbelastungen lassen sich maximale 100 mg/kg errechnen.

Die Analysenwerte für **Chrom** zeigen eine relativ breite Streuung von wenigen mg/kg bis 173 mg/kg. In der Literatur findet man z.T. Chromgehalte von mehreren hundert mg/kg, beispielsweise bei *Obernberger, 1997* mit mittleren 326 mg/kg für Fichtengrobasche. *Pohlandt, 1996* nennt als höchsten Wert ca. 600 mg/kg und damit den Gehalt, der sich maximal aus den Daten naturbelassener Hölzer abschätzen lässt. Die eigenen Untersuchungen ergeben für **Kupfer** vergleichsweise

einheitliche Gehalte von ca. 100 bis 350 mg/kg. Die Literaturwerte erreichen mit ca. 500 mg/kg die vom Holz abgeleiteten Belastungen.

Quecksilber ist in keiner Asche nachweisbar, was aufgrund der sehr geringen Gehalte im Holz und seiner Flüchtigkeit plausibel ist.

Für **Nickel** wurden hier im Mittel 23 mg/kg gemessen, in der Literatur findet man maximal ca. 100 mg/kg bzw. 250 mg/kg bei *Pohlandt, 1996*, der als Ausreisserwert zu interpretieren sein wird.

In einem Drittel der analysierten Ascheproben wurden hohe **Zink**gehalte von mehr als 1000 mg/kg nachgewiesen, maximal 1760 mg/kg. Der niedrigste Wert liegt 10 fach darunter. Literaturwerte erreichen z.T. ca. 5000 mg/kg. *LUA NRW, 2002* hat extrem hohe Belastungen von ca. 2500 - 10.000 mg/kg in 11 Birkenholzaschen gemessen. Auch die Angaben über Zinkgehalte in Holz enthielten z.T. erhöhte „Ausreisserwerte“ (Tab. 4.4.; *StMLU Bayern, 2000* und *UBA, 1999*).

Bor zeigt mit im Mittel ca. 400 mg/kg einen relativ einheitlichen Hintergrundgehalt.

Die gemessenen **Titan**werte liegen in einer Spanne von ca. 30 bis 300 mg/kg. Auffällig sind die **Chlorid**-messwerte. Sie liegen in den meisten Proben bei mehreren Hundert mg/kg, in 2 Proben aber deutlich darüber: 1450 mg/kg für eine Fichtenholzasche und 4350 mg/kg für die Asche einer Zierkirsche aus dem Vorgarten nahe einer vielbefahrenen Straße. Hier ist ein Streusalzeinfluss nicht auszuschließen. Auch in der Literatur werden Maximalwerte von 2000 (*EMPA, 2000*) und 4510 mg/kg (*Pohlandt, 1996*) genannt. Auf der Basis von Holzdaten lassen sich bis zu 10000 mg/kg erwarten, wobei es bei der Feuerung zur Verflüchtigung von Chloriden kommt.

12 Aschen aus „Gartenholz“ wurden auf typische Schadelemente aus der Holzbehandlung untersucht: Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Nickel, Zink, Bor, Titan und Chlorid. Zusammen mit Literaturwerten und Ableitungen aus natürlichen Holzbelastungen lassen sich Hintergrundgehalte für Holzaschen abschätzen.

Es zeigt sich, dass die genannten Elemente in natürlichen Holzaschen in relativ weiten Spannen auftreten können. Besonders große Bandbreiten findet man für Blei, Chrom, Zink und Chlorid. Bor- und Titanwerte unterliegen demgegenüber geringen Schwankungen. Das leichtflüchtige Quecksilber ist in Aschen praktisch nicht nachzuweisen.

5.2.2. Untersuchung und Bewertung unbekannter Ascheproben

Anhand realer Ascheproben unbekannter Herkunft soll geprüft werden, ob sich durch Vergleich ihrer Belastungen mit den „Hintergrundgehalten“ aus Kap. 5.2.1. Ascherückstände identifizieren lassen, die aus Holzchargen mit Zumischungen behandelter Hölzer stammen.

Die im Folgenden betrachteten Holzaschen (Nr. 13-27) sind „Verdachtsproben“, die von der Umweltpolizei und Betriebsüberwachern zur Analyse gegeben wurden. Dem Institut für Hygiene und Umwelt war zur Herkunft der Aschen nur bekannt, dass es sich überwiegend um Rückstände aus Betrieben mit Kleinfeuerungsanlagen handelte. Es galt festzustellen, ob Brennstoffmissbrauch nachzuweisen war, d.h. ob ausschließlich nach 1. BImSchV zugelassene naturbelassene Hölzer oder auch behandelte Chargen verfeuert wurden. Ergänzend wurde die Asche von druckimprägniertem Holz (Nr. 30) und die von einer Tageszeitung (Nr. 29) untersucht.

Nach dem Sieben der Proben wurden zum Teil Beimengungen wie Nägel, Zement oder weiße Partikel von Farbpigmenten sichtbar. Für den Untersuchungsbericht wurde einheitlich die Fraktion < 2 mm ohne Grobbestandteile analysiert. In Tab. 5.5. und Tab. A2 im Anhang sind die Analysendaten mit Beschreibungen der Aschebeimengungen zusammengestellt.

Vergleicht man die Ergebnisse für die „Verdachtsproben“ untereinander sowie mit denen für Aschen naturbelassener Hölzer (Tab. 5.6.), fallen Proben mit erhöhten Schadstoffgehalten auf, in Tab. 5.5. fett gedruckt. Diese Proben haben bereits durch ihre Beimengungen einen ersten Hinweis auf nichterlaubte Zumischungen gegeben, visuelle und analytische Befunde korrelieren hier sehr gut. Von den Parametern erweisen sich **Arsen, Blei, Chrom, Kupfer, Zink, Titan und Chlorid** als besonders geeignet für die Erkennung von Belastungen. Auch der Aschebefund für das allgegenwärtige druckimprägnierte Holz (Nr. 30) macht die Bedeutung von Chrom und Kupfer bei der Erkennung von Brennstoffmissbrauch deutlich. **Titan**, das in naturbelassenem Holz und dessen Aschen in niedrigen Gehalten innerhalb einer engen Wertespanne auftritt, beweist sich als besonders aussagekräftiger Parameter. In nahezu allen auffälligen Aschen wurden die Vergleichswerte für Titan um mehr als das Zehnfache überschritten.

Quecksilberanalysen sind auf Grund der Leichtflüchtigkeit für Ascheuntersuchungen nicht sinnvoll. Die **Nickel-** und **Bor**belastungen liegen bei den hier untersuchten Proben im Bereich der Vergleichswerte.

Allein das druckimprägnierte Holz weist nach der Verbrennung erkennbar höhere Borwerte auf. Die höchsten hier vorgefundenen **Cadmium**gehalte liegen unterhalb der Literaturmaximalwerte, dennoch zeigen sich innerhalb der eigenen Messergebnisse unterschiedliche Belastungsniveaus, so dass auch Cadmium zur Absicherung von Analyseergebnissen beitragen kann.

Die **Chlorid**werte sind mit 4500 und 4320 mg/kg in den Proben 14 und 18 zwar auffällig höher als in den restlichen Proben, aber auch in Aschen unbehandelter Hölzer können Ausreisser in dieser Größenordnung vorkommen. Erst die Betrachtung der Gesamtergebnisse lässt eindeutig auf eine Kontamination der betreffenden Proben schließen.

Dass diese Probenauswahl aus dem praktischen Vollzug nur eine kleine Auswahl möglicher Belastungen widerspiegelt, zeigen Literaturdaten von Aschen behandelter Hölzer (s. Tab. 4.5.). Es bestätigt sich, dass Quecksilber nicht und auch Bor und Nickel nur mäßig geeignet erscheint für die eindeutige Erkennung von Brennstoffmissbrauch. Demgegenüber überschreiten die Angaben für Blei, Chrom, Kupfer, Zink und Chlorid die Vergleichswerte sehr häufig, für Arsen und Cadmium weniger häufig. Der Nachweis der *LUA NRW, 2002* von 337 mg/kg an Cadmium in der Asche einer Kunststoffprobe oder von 30300 mg/kg an Bor in der Asche einer mit Borsalz imprägnierten Holzprobe (*Pohlandt et al., 1993*) veranschaulicht, dass in Einzelfällen auch ganz andere Gehalte auftreten können.

Aus den Literaturdaten und den eigenen Untersuchungsergebnissen lässt sich schließen, dass das Mitverfeuern von behandeltem Holz im Allgemeinen zu so auffälligen Aschebelastungen führt, dass sie bei einem Vergleich mit Schadelement-Gehalten natürlicher Holzaschen gut erkennbar sind. Obwohl letztere z.T. stark streuen können und als Wertespannen angegeben sind, in die auch erhöhte Maximalwerte aus Einzelbefunden einbezogen sind, lässt sich die Asche auf der Basis einer geeigneten und ausreichend umfassenden Parameterauswahl sicher beurteilen.

Insbesondere die Analysen auf die durch Anstriche eingetragenen Parameter Blei, Zink und Titan und auf die Holzschutz-Parameter Arsen, Chrom und Kupfer sowie auf Chlorid erweisen sich als sehr aussagekräftig. Es zeigt sich, dass sich fast immer mehrere dieser Elemente in den Aschen angereichert haben. Bei der Überschreitung einzelner Werte beispielsweise für Zink ist in Betracht zu ziehen, dass in Einzelfällen auch bemerkenswert hohe natürliche Belastungen vorkommen können. Das *LUA NRW, 2002* empfiehlt auf der Basis seiner Untersuchungen zum Ascheschnelltest (s. Kap. 6) laboranalytische Ascheuntersuchungen

**Tab. 5.5.: Untersuchungsergebnisse für Aschen von möglicherweise belasteten Hölzern (mg/kg)
(Befunde über den Vergleichswerten fett gedruckt, Tab. 5.6.)**

Nr.	Beimengungen	pH	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn	B	Ti	Chlorid
13	Nagel, weiße Plättchen	-	36	1590	4,5	834	854	<0,2	71	4120	452	3520	10120
14	Holzkohle, Zement, weiße Plättchen	10,6	145	1420	2,8	1170	960	<0,2	38	2730	259	4270	4500
15	Nagel, Holz., Zement, weiße Plättchen	10,5	681	1020	4,2	741	1090	<0,2	39	9720	171	3440	-
16	Glas, Nägel, Draht, Plastik, Holzreste	11,0	<5	1320	5,5	355	504	<0,2	39	3740	203	4424	4888
17	Holzkohlereste, weiße Farbreste	-	<0,5	2404	13,8	343	151	<0,4	40	24397	324	13610	-
18	restl. Holzspäne	-	6,4	791	13,1	648	483	<0,2	33	2904	178	5384	4320
19	Holzkohlereste	10,7	1,5	30	0,6	10	141	<0,2	12	199	178	121	-
20	keine	13,1	<5	20	0,9	5	100	<0,02	15	642	371	153	445
21	Steine	10,8	301	11	<0,5	2777	746	<0,02	4	361	92	278	1290
22	Zement, Nägel, Schrauben, Steine	12,0	<5	21	1,2	1120	1110	<0,02	16	688	466	417	230
23	keine	13,2	<5	15	0,8	<2	86	<0,02	27	399	328	60	244
24	keine	13,5	5,4	73	<0,5	304	426	<0,02	40	459	347	88	610
25	keine	-	<5	<10	<0,5	3	107	<0,02	13	142	795	42	334
26	weiße Plättchen	12,7	6,8	199	<0,5	267	360	<0,02	52	872	315	9364	675
27	weiße Plättchen, Steine, Nägel, Metallklammern	-	23	861	2,2	479	1605	-	81	4100	264	3280	5854
29	Sonderprobe: Asche von Tageszeitung	11,4	6	<10	<0,5	58	396	<0,04	13	118	72	37	322
30	Sonderprobe: Asche von druckimprägn. Holz	11,4	<5	30	1	2750	18900	<0,04	39	282	1120	114	634

Tab. 5.6.: Vergleichswerte für Aschen von naturbelassenen Hölzern, s. Tab. 5.4. (mg/kg)

	pH	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn	B	Ti	Chlorid
Messwerte (n = 12)	12,0 - 13,3	<5 - 22	<10 - 47	<0,5 - 3,2	4 - 173	113 - 346	<0,04 - <0,2	6 - 39	133 - 1760	268 - 675	28 - 273	128 - 4350
Literatur		<1 - 35	<1 - 450*	0,1 - 20	<10 - 600	90 - 500*	<N.G.	20 - 110*	9 - 1900*	335	-	22 - 4500

*in der Literatur wurden vereinzelt höhere Werte gemessen (s. Tab. 5.3.)
N.G. = Nachweisgrenze

auf die Elemente Chrom, Kupfer, Cadmium, Titan, Blei, Zink, Chlorid und Aluminium. Aus Sicht der *LfU Bayern, 2002* sollten für die Erkennung unzulässiger Brennstoffe in Feuerraumaschen auf klassischem Wege die Gehalte an Arsen, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei, Zink, Cadmium und Chlorid bestimmt werden.

Das Entzünden von Holz mit Zeitungspapier führt offensichtlich zu keinen relevanten Mehrbelastungen. Die Untersuchung der Asche einer Tageszeitung lässt am ehesten noch Einfluss auf die Kupfergehalte erwarten (s. Probe Nr. 29, Tab. 5.5.).

Die Untersuchungsergebnisse von 15 unbekanntem Ascheproben wurden mit Hilfe der Vergleichswerte für natürliche Belastungen von Holzaschen aus Kap. 5.2.1. beurteilt. Alle Proben mit sichtbaren Rückständen wie Farbplättchen, Nägel oder Metallklammern erwiesen sich als schadstoffbelastet mit Gehalten deutlich über den „Hintergrundwerten“. Es zeigte sich, dass Arsen, Blei, Chrom, Kupfer, Zink, Titan und Chlorid besonders gut geeignete Parameter für die Erkennung von unerlaubten Zumischungen sind. Nicht zuletzt können aber auch Cadmium und Bor bei speziellen Chargen eine Rolle spielen. Weil auch für Aschen aus naturbelassenem Holz vereinzelt hohe Elementgehalte beobachtet werden, ist eine Gesamtbewertung für eine ausreichende Zahl an Parametern notwendig. Auf einer solchen Basis lässt sich eine Holzasche sicher beurteilen.

5.2.3. Ruß

In einem der Betriebe waren gleichzeitig eine Asche- und eine Rußprobe entnommen worden. Beide wurden untersucht. Ein direkter Vergleich ist zwar nur eingeschränkt möglich, da der Ruß nicht allein auf dasselbe Verbrennungseignis zurückzuführen sein wird, es zeigen sich dennoch typische Unterschiede in den Elementgehalten: Die leichterflüchtigen Schadstoffe Arsen, Cadmium und Quecksilber haben sich im Ruß erkennbar angereichert, während die Gehalte des schwerflüchtigen Chroms, Kupfers und Titans im Ascherückstand höher sind.

Auch in der Literatur ergaben Untersuchungen an Feuerungsanlagen, dass die Gehalte an Elementen, die leichterflüchtige Verbindungen bilden, von der Grobasche über die Zyklonasche zur Feinstflugasche stark zunehmen (s. Kap. 4.2.1.).

Da Schadstoffe im Ruß im Allgemeinen über längere Zeiträume akkumulieren, ist davon auszugehen, dass auch die Verfeuerung reiner naturbelassener Hölzer zu beachtlichen Schadstoffanreicherungen führen kann. Rußuntersuchungen sind daher nur bedingt geeignet, Brennstoffmissbrauch sicher zu beweisen.

Tab. 5.7.: Vergleich einer Asche- und Rußprobe

Probe	Nr.	pH	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn	B	Ti	Chlorid
Holzasche (mg/kg)	16	11,0	<5	1320	5,5	355	504	<0,2	39	3740	203	4424	4888
Ruß (mg/kgTM)	28	7,4	106	1060	55,9	179	225	0,68	50	3190	193	1787	-

Ruß- und Aschekontaminationen unterscheiden sich in ihrem Schadstoffmuster. Die in Kap. 5.2.2. aufgezeigte Bewertungsmöglichkeit für Grobaschen ist nicht übertragbar auf die Beurteilung von Rußproben.

5.2.4. Brikettaschen

Drei der untersuchten Verdachtsproben (Proben Nr. 31 - 33) erwiesen sich als Brikettaschen. Obwohl sie keinerlei Beimengungen zeigten und sehr homogen wirkten, fielen sie durch erhöhte Chlorid- oder Titanbefunde (in einem Fall auch Arsen) auf. Daraufhin wur-

den ergänzend zwei reine Brikettaschen aus privaten Haushaltsfeuerungen analysiert (Proben Nr. 34 und 35). Die Ergebnisse sind in Tab. 5.8. zusammengestellt.

Tab. 5.8.: Untersuchungsergebnisse für Brikettaschen (mg/kg)

Nr.	Beimengungen	pH	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn	B	Ti	Chlorid
31	keine	10,9	8,4	11	<0,5	18	18	<0,02	24	101	495	547	1260
32	keine	13,0	<5	<10	<0,5	7	99	<0,02	16	102	606	279	2284
33	keine	12,1	65	21	<0,5	51	78	<0,02	51	444	755	1190	2620
34	keine	12,6	6	12	<0,2	12	27	<0,02	7	87	472	919	3080
35	keine	12,2	3	<4	<0,2	8	24	<0,02	5	86	562	766	4750

Auch die „kontrollierten“ Brikettrückstände sind durch erhöhte Chloridwerte charakterisiert und die Titangehalte liegen deutlich über denen der Aschen von naturbelassenem Holz. *Noger und Pletscher, 2000* untersuchten neben Holzaschen auch eine Asche aus 70 % Holz und 30 % Briketts. Während sie für die Holzaschen maximal 700 mg/kg an Chlor nachwies, ergab die Mischprobe mit 2200 mg/kg ebenfalls einen deutlich höheren Wert.

Verfeuert man neben naturbelassenem Holz Briketts, kann es aufgrund der Chlor- und insbesondere Ti-

tangehalte zum Vortäuschen eines Brennstoffmissbrauchs kommen. Dies ist bei der Beurteilung von „Verdachtsaschen“ zu berücksichtigen. Da sich Brikettaschen durch ihre Homogenität, das Fehlen von Holzkohleresten und anderen Grob Beimengungen sowie durch ihre Färbung (bei Braunkohlebriketts ocker bis rötlich) im Allgemeinen visuell von Holzaschen unterscheiden lassen und außerdem der Gebrauch von Briketts vor Ort recherchierbar ist, sollte deren Einsatz erkennbar bzw. auszuschließen sein.

Bei der Bewertung von Asche-Analysenergebnissen anhand Tab. 5.6. (entspricht Tab. 1) ist zu berücksichtigen, dass das Verbrennen von Briketts zu höheren Schadstoffgehalten und zum Vortäuschen von Brennstoffmissbrauch führen kann. Durch Abklärung vor Ort und visuelle Beurteilung der Asche sollte eine Fehlinterpretation zu vermeiden sein.

5.3. Empfehlungen für die Untersuchung und Bewertung von Holzaschen

Untersuchungsergebnisse und Literaturdaten zeigen:

- Der visuelle Eindruck einer Asche (Beimengungen an Nägeln, Farbplättchen, Zement u.s.w.) ist sehr aussagekräftig. Eine chemische Untersuchung bietet eine zusätzliche Absicherung
- Mit Tab. 1 (entspricht Tab. 5.6.) werden Vergleichswerte für unbelastete Holzaschen zur Verfügung gestellt, die sich für eine Beurteilung von Untersuchungsergebnissen eignen.
- Die Gehalte an Schadelementen in Asche aus naturbelassenem Holz können sehr unterschiedlich sein, einzelne Ausreisser sind nicht auszuschließen. Daher sollte immer die Analyse möglichst vieler der in Tab. 1 genannten Elemente veranlasst werden. Bei Brennstoffmissbrauch findet man üblicherweise mehrere Auffälligkeiten gleichzeitig.
- Die Untersuchung auf die Parameter Arsen, Blei, Chrom, Kupfer, Zink, Titan und Chlorid hat sich als besonders aussagekräftig erwiesen. Die stark umweltrelevanten Elemente Cadmium und Nickel sollten nicht fehlen, sie wurden in belasteten Chargen nachgewiesen und sind i.A. in Standard-Analysenpaketen von Laboratorien enthalten.
- Die Untersuchung auf organische Schadstoffe wie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) oder Organohalogensubstanzen (PCP, PCB u.s.w.) ist relativ aufwändig und bedingt aussagekräftig. Sie ist nur in spezifischen Einzelfällen empfehlenswert.
- Zu beachten: das Verfeuern holzfremder zugelassener Energieträger wie Briketts oder Kohle kann zu erhöhten Asche-Belastungen und zu Fehlinterpretationen führen (im Bericht nachgewiesen für Briketts). Ihre Nutzung sollte vor Ort abgeklärt werden.
- Tab. 1 gilt nicht für die Bewertung von Rußproben.

Tab. 6.1.: Orientierungswerte (in mg/kgTM) nach Noger u. Pletscher, 2000 für Rost- bzw. Feuerraumaschen aus der Verbrennung von naturbelassenem Stückholz und Feuer im Freien als Grundlage für den Schnelltest

Chlor	Zink	Blei	Chrom	Kupfer
2000	600	100	100	150

6. Der EMPA-Ascheschnelltest

6.1. Einleitung

Die Eidgenössische Materialprüfungsanstalt (EMPA) in St. Gallen (Schweiz) entwickelte einen Schnelltest zur Erkennung belasteter Holzaschen (Noger u. Pletscher, 2000; Noger, 2001). Der Test soll es beispielsweise Betriebsüberwachern ermöglichen, mit geringem Aufwand ggfs. auch vor Ort zu entscheiden, ob in einer Feuerungsanlage nur naturbelassenes Holz eingesetzt wurde. Vorgehen: Nach einer visuellen Beurteilung des Holzvorrats und der Rost- und Feuerraumasche werden Schnelltest-Analysen auf Chlor, Zink und Blei durchgeführt und die Ergebnisse auf der Basis der in Tab. 6.1. (s. S. 23) genannten „Orientierungswerte“ beurteilt. Die für den Test benötigten Utensilien sind in einem handlichen Koffer zusammengestellt. Gegebenenfalls wird zur Absicherung eine Laboranalyse veranlasst. Das Institut für Hygiene und Umwelt hat diesen „Ascheschnelltest-Koffer“ auf Praktikabilität, Qualität und Aussagefähigkeit der Ergebnisse geprüft, im Folgenden wird darüber berichtet.

6.2. Probenauswahl und Durchführung

Der Schnelltest wurde von 4 chemischen Fachkräften mit 25 unterschiedlich belasteten Ascheproben durchgeführt. Die Testergebnisse wurden anhand der von der EMPA vorgeschlagenen Orientierungswerte beurteilt und mit den Befunden aus parallel durchgeführten klassischen Laboranalysen verglichen. Bei den Proben handelt es sich um einen Teil der in Kap. 5 beschriebenen Aschen naturbelassener Hölzer und unbekannter Verdachtsproben; sie sind in Tab. A4 zusammengefasst. Die Vorgehensweise bei der Laboranalytik ist in Kap. 5.1. beschrieben.

Grundlegende Unterschiede zwischen dem Ascheschnelltest und der klassischen Labormethode sind Eluatuntersuchungen mit kurzen Verweilzeiten und Einbeziehung von nur 3 ausgewählten Elementen einerseits und aufwändigerer Königswasseraufschluss (bzw. 24 h Eluat bei Chlorid) und Bestimmung vieler Schadelementgehalte andererseits.

Schnelltest: 2,5 g der gesiebten Asche werden mit 2 n Natronlauge versetzt und nach kurzer Einwirkzeit (mind. 2 min) abfiltriert. Mit Hilfe von Zink-Teststäbchen³ wird im Eluat der Zinkgehalt bestimmt. Nach Ansäuern der Testlösung mit Salpetersäure erfolgt die Chloridmessung mit Hilfe eines Chloridtestsets titrimetrisch durch Farbumschlag⁴. Die Prüflösung wird abschließend neutralisiert und mit einem Küvettentest⁵ durch Farbre-

aktion das Über- oder Unterschreiten des Blei-Orientierungswertes geprüft. Eine detailliertere Anleitung zur Durchführung des Tests ist Anhang A5 zu entnehmen.

6.3. Ergebnisse

6.3.1. Praktische Erfahrungen aus der Durchführung des Tests

Die beteiligten Mitarbeiter/innen führten den Test vorab mit den 3 zur Verfügung gestellten Ringversuchsproben durch. Die Gesamtbewertungen aus den Zink-, Chlor- und Bleibefunden führten zwar zur richtigen Gesamtbeurteilung der Proben, jedoch gab es bei einer Blei- und einer Chlormessung übereinstimmend falsche Ergebnisse. Aus den Untersuchungen der 25 eigenen Aschen ergaben sich folgende Einschätzungen.

Zinkmessung: einfach von der Handhabung, schwierig in der Abgrenzung von „größer“ oder „kleiner“ 7 mg/l (entsprechend dem Orientierungswert).

Chloridmessung: eine wichtige Voraussetzung für die Bestimmung ist, „genau 60 mg/l“ der Titrationslösung zuzugeben; dies erfordert mit der beigelegten Spritze sehr viel Feingefühl und ist sicher fehlerbehaftet. Außerdem: relativ viele Proben führten zur Rotfärbung der Testlösung, d.h. Störung der Untersuchung, die damit nicht mehr nutzbar war.

Bleimessung: problematisch, dass bereits eine ganz, ganz leichte Farbänderung“ eine Überschreitung des Orientierungswertes bedeutet.

Dauer: Von chemischen Fachkräften wurden etwa 30 Minuten für die Untersuchung einer Ascheprobe benötigt. Durch Analysieren vieler Proben hintereinander ließ sich die Bearbeitungszeit auf ca. 20 Minuten vermindern.

Der Koffertest wird vor Ort nur bedingt anwendbar sein, aufgrund des relativ großen Platzbedarfs, des notwendigen konzentrierten Arbeitens, der Dauer der Untersuchung und dem Umgang mit starker Lauge und Säure sowie mit Giften (z.B. Cyanid- und Quecksilberlösung).

6.3.2. Vergleich von Labor- und Schnelltestergebnissen

Die Ergebnisse der „Kofferschnelltests“ sind in Tab. A4 den Befunden aus der Laboranalytik gegenübergestellt.

Der Schnelltest wurde so konzipiert, dass sich anhand von Farbreaktionen entscheiden lässt, ob für die 3 Elemente Zink, Chlor und Blei der betreffen-

³ Quantofix Zink; Bildung eines roten Dithizonkomplexes

⁴ Visocolor Chlorid; mercurimetrische Titration

⁵ Spektroquant Blei; Bildung eines roten Komplexes mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcin

der Orientierungswert der Tab. 6.1. unterschritten (d.h. die Asche ist „konform“ mit den immissionsrechtlichen Anforderungen, *LRV, 1985*) bzw. überschritten ist („nicht konform“). Wird eines dieser Elemente als „nicht konform“ eingestuft, gilt als Gesamtbeurteilung für die Probe „nicht konform“. Zum Vergleich wurden die Laboranalysedaten ebenfalls als „konform“ oder als „nicht konform“ mit den Orientierungswerten gekennzeichnet. Dabei war entsprechend den Vorgaben der EMPA (*Noger, 2001*) wie folgt zu klassifizieren:

- alle Orientierungswerte unterschritten □ konform
- ein oder mehrere Orientierungswerte bis 2fach überschritten □ Grenzbereich
- ein oder mehrere Orientierungswerte > 2fach überschritten □ nicht konform

Blei, Zink und Chlorid

Ein Vergleich der Bewertungen für Blei, Zink und Chlorid ergab: Von 25 Proben (s.Tab. A4)

- sind 12 bei den Laboranalysen „konform“ (< Orientierungswerten), 10 davon wurden im Schnelltest erkannt, 2 aufgrund höher eingeschätzter Blei- bzw. Blei- und Chlorbelastung als „nicht konform“ eingestuft.
- liegen 5 im Grenzbereich (> 1fach Orientierungswert und < 2fach Orientierungswert) hervorgerufen durch Zinkbelastungen (in einem Fall zusätzlich durch Blei), 4 davon galten im Schnelltest für Zink als „konform“.
- sind 8 bei den Laboranalysen „nicht konform“ (> 2fach Orientierungswerten), 6 davon wurden im Schnelltest bestätigt, die anderen 2 aufgrund geringer eingeschätzter Zinkbelastung als „konform“ eingestuft.

Zink-Belastungen wurden durch den Schnelltest z.T. unterschätzt. Das *LUA NRW, 2002*, das ebenfalls Aschen parallel mit klassischen Verfahren und dem EMPA-Schnelltest untersuchte, stellte „erhebliche Minderbefunde für Zink“ fest. Die Ursache dürfte in der relativ schlechten und unterschiedlichen Lösbarkeit der Zinkverbindungen im Natronlauge-Eluat liegen. Vorversuche an der EMPA ergaben: während sich Chlorid unter den Testbedingungen praktisch vollständig löst, sind Zink und Blei nur teilweise und probenabhängig lösbar, was zu gewissen Unsicherheiten der Ergebnisse führt.

Bei den hier durchgeführten Analysen wurde **Blei** in einigen Aschen im Test falsch positiv nachgewiesen, diese Proben waren deutlich durch Chrom und Kupfer verunreinigt. Abgesehen davon wurden unbelastete Aschen und solche mit hohen Bleigehalten richtig erkannt.

Beim **Chlorid**test hat sich als unbefriedigend erwiesen, dass relativ viele der Nachweise gestört (8 von 25 Proben) und damit nicht nutzbar waren. Die entsprechenden Aschen können in diesen Fällen nur

über die Blei- und Zinkbefunde bewertet werden. Die nicht gestörten Tests führten zu überwiegend richtigen Ergebnissen.

Chrom, Kupfer und weitere Elemente

Bezieht man in die Gesamtbewertung die Analysen von **Chrom** und **Kupfer** - zwei häufig im Holzschutz eingesetzte Elemente - ein (Tab. A4), ergeben sich bei 7 zusätzlichen Aschen Überschreitungen der 2fachen Orientierungswerte (entsprechend ca. 30 % aller Proben), die durch Analyse von Blei, Chlor und Zink allein nicht erkannt wurden (7 Proben bei der Laboranalyse bzw. 4 beim Schnelltest¹).

Die untersuchten Aschen sind z.T. außerdem durch Arsen, Titan und untergeordnet Bor und Cadmium belastet. Diese Befunde lassen sehr gut erkennen, ob die Gesamtbewertungen plausibel sind.

6.3.3. Orientierungswerte nach EMPA

Die Auswertung der Schnelltestproben in Tab. A4 ergibt, dass unabhängig vom Untersuchungsverfahren einige der Naturholzaschen als „nicht konform“ klassifiziert wurden, d.h. in diesen Fällen „Brennstoffmissbrauch“ falsch positiv nachgewiesen wurde.

Die in Kap. 5 dieses Berichts anhand von Literaturdaten und eigenen Untersuchungen abgeleitete Vergleichstabelle macht die relativ breiten Spannen an Schadelementgehalten deutlich, die in natürlichen Aschen vorkommen. Demnach können in diesen alle Orientierungswerte nach EMPA - insbesondere für Zink und Kupfer - nennenswert überschritten sein (> 2fach Orientierungswert).

Erst durch Einbeziehung einer großen Palette von charakteristischen Elementen, lassen sich Aschen behandelter und naturbelassener Hölzer sicher unterscheiden. Je weniger dieser Elemente zur Bewertung gelangen, desto unsicherer ist die Klassifizierung. Auf der Basis allein von Blei-, Zink- und Chloridbestimmungen wurden 3 (Labor) bzw. 2 (Schnelltest) von 14 Naturholzaschen falsch deklariert, die bei einer Gesamtschau der Elementanalysen letztlich als „konform“ erkannt worden wären.

1 Die Differenz ergibt sich durch den falschpositiven Bleinachweis bei erhöhten Chrom- und Kupfergehalten im Schnelltest.

6.3.4. Kosten/Nutzen

Wie folgende überschlägige Kostenschätzung verdeutlicht, liegt der Preis eines selbst durchgeführten Schnelltests (reine Materialkosten) erwartungsgemäß deutlich unter dem einer fremdbeauftragten Laboranalyse. Bezieht man den Personalaufwand ein (Schnelltest 20 - 30 min pro Probe), ggfs. den Raumbedarf und insbesondere die Unterschiede in der Qualität der Gesamtergebnisse, relativiert sich der Kostenunterschied.

Die Anschaffung des Aschetestkoffers kostete ca. 630 € (Stand 2004). An Verbrauchsmitteln (Ersatzchemikalien) ist mit etwa 3 € pro Ascheuntersuchung (Blei, Zink, Chlorid) zu rechnen. Bei einer Laboranalyse von 8 Elementen aus dem Königswasseraufschluss (ICP oder AAS) zzgl. Chloridbestimmung aus dem Eluat wären schätzungsweise von 40 - 60 € pro Asche (bei Stückzahlen über 20, Stand 2004) auszugehen¹.

1 alle Preise ohne MWSt.

6.4. Zusammenfassung und Fazit

Praktische Erwägungen und Aufwand

Der Aschetest ist als Vorort-Test aufgrund seiner Dauer, seines Platzbedarfs und dem Umgang mit ätzenden und giftigen Chemikalien problematisch. Es empfiehlt sich daher, die Asche-Proben zu sammeln und an einem geeigneten Ort in größerer Anzahl zu untersuchen.

Der Schnelltest ist preisgünstiger als eine Laboranalyse, benötigt aber einen nicht zu unterschätzenden Personalaufwand.

Sicherheit der Testergebnisse bei der Klassifizierung anhand der Pb/Zn/Cl-Orientierungswerte

Bei der parallelen Untersuchung der Ascheproben wurden folgende Mängel des Schnelltestes beobachtet: teilweise Minderbefunde bei Zink, häufig gestörter Chloridtest und Überbewertung der Bleigehalte bei chrom- und kupferbelasteten Proben. Trotz dieser Einschränkungen kommt die Auswertung der Testbefunde deutlich überwiegend zu den Klassifizierungen, die auch aus den Blei-, Zink- und Chloridwerten der Laboranalytik abzuleiten wären (Ausnahme falschpositiver Bleitest in Gegenwart von Cr oder Cu).

Sicherheit der Testergebnisse in der Gesamtbewertung

Erst durch die Einbeziehung der übrigen Labordaten wird eine wesentliche Schwäche des Aschetests erkennbar: durch das Nicht-Miterfassen der sehr häufig im Holzschutz eingesetzten Chrom- und Kupferverbindungen werden viele Aschen (hier ca. 30 %) nicht als schadstoffhaltig erkannt. Allerdings wird ein Teil dieser Proben durch falschpositive Bleitests „richtig“ kategorisiert.

Orientierungswerte

In Holzaschen können natürlicherweise Schadelementgehalte vorkommen, die die Orientierungswerte nach EMPA überschreiten. Eine eindeutige Abgrenzung - insbesondere für nur 3 Elemente - gegenüber belasteten Altholzaschen zu definieren, ist schwierig. Erst die Erfassung möglichst vieler, häufig in der Holzbehandlung und im Holzschutz eingesetzter Elemente, kann zu einer sicheren Bewertung einer Asche führen.

Beim Einsatz des EMPA-Ascheschnelltests ist mit gewissen Unsicherheiten bei der Kategorisierung der Ascherückstände zu rechnen. Diese sollten dem Anwender bewusst sein. Nicht belastete Aschen und stärker durch Zink, Blei und Chlorid verunreinigte Aschen werden prinzipiell gut erkannt. Sehr sinnvoll ist die Einbeziehung der visuellen Beurteilung, da diese gut mit gemessenen Belastungen übereinstimmt.

Der Nachweis eines Brennstoffmissbrauchs durch den Test ist jedoch dort sehr schwierig, wo Hölzer verwendet wurden, die nicht durch weiße Pb- und Zn-Farbanstriche, sondern nur durch Holzschutzmittel (z.B. Cr, Cu, As) oder andere Anstrichmittel (z.B. Ti, Cd) kontaminiert waren. Probleme ergeben sich außerdem daraus, dass die zugrundegelegten Orientierungswerte z.T. auch in naturbelassenen Aschen erreicht werden können, was dann falsch positive Nachweise zur Folge hat. Für eine sichere Beweisführung empfehlen daher auch die Testentwickler zusätzlich eine umfassende Laboranalyse.

7. Literaturverzeichnis

Aehlig, K., C. Swaboda und M. Scheithauer, 1996 „Möglichkeiten der Schnellerkennung und halbquantitativen Bestimmung von Holzschutzmittelwirkstoffen in Alt- und Restholz“, Vortragsmanuskript Informationsveranstaltung „Schnellerkennung von Holzschutzmitteln als Grundlage zur Verwertung von Rest- und Altholz“, 7.2.1996 in Dresden.

AltholzV, 2002 „Verordnung über die Entsorgung von Altholz“, BGBl Teil 1 vom 15.8.2002, S. 3302.

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

BFH, 2004 „Die forstwirtschaftliche Gesamtrechnung der Bundesrepublik Deutschland im Rahmen des ESVG 1995 für die Jahre 1991 bis 2002“, Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft und Institut für Ökonomie der Universität Hamburg.

Biedermann, F., 1994 „Stoffflüsse der Nährstoffe und Schwermetalle in Biomasseheizwerken: Die Bilanzierung Brennstoff-Asche-Rauchgas“ in: „Sekundärrohstoff Holzasche“, Tagungsband zum Symposium in Graz.

BImSchG, 1974 „Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge“, BGBl Teil 1 vom 15.3.1974, S. 1193 zuletzt geändert am 25.6.2005.

1. BImSchV, 1997 „Verordnung über Kleinfeuerungsanlagen“, BGBl Teil 1, vom 14.3.1997, S. 491.

BiomasseV, 2001 „Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse“, BGBl Teil 1 vom 27.6.2001, S.1234.

Brill, S. und V. Schlothmann, 2001 „Die Entsorgung von Holzaschen - ein Lösungsansatz“, Müll und Abfall 12, S. 668-671.

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

BUWAL, 2004 „Dioxin- und PAK-Emissionen der privaten Abfallverbrennung“, Umweltmaterialien Nr. 172, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.

ChemVerbotsV, 1996 „Chemikalienverbotsverordnung“, BGBl Teil 1 vom 14.10.1993, S. 1151.

DGFH, 2001 „Holz, Rohstoff der Zukunft“, Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e.V. München, Sept. 2001.

DIW, 1996 „Holzverbrauch in den Haushalten Deutschlands“, Gutachten im Auftrag der Europäischen Kommission, Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung.

EEG, 2000 „Gesetz für den Vorrang erneuerbarer Energien“, BGBl Teil 1 vom 29.3.2000, S. 305.

EMPA, 2000 „Emissionen und Stoffflüsse von (Rest-)Holzfeuerungen“, EMPA-Bericht Nr. 880`002/1, Dübendorf, Schweiz.

Gras, B., 2002 „Schadstoffe in Altholz“, Hamburger Umweltbericht 62/02, Behörde für Umwelt- und Gesundheit, Hamburg.

Hasler, P., 1994 „Stoffflüsse in Altholzfeuerungen, Charakteristik der anfallenden Aschen“ in: „Sekundärrohstoff Holzasche“, Tagungsband zum Symposium in Graz.

Holzner, H., 1999 „Die Verwendung von Holzaschen aus Biomassefeuerungen zur Düngung von Acker- und Grünland“, Dissertation, Universität für Bodenkultur, Wien.

- Komm.verb. 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“, BGBl Teil 1 vom 27.9.1994, S. 2705.
- Lamersdorf, N., 1988 „Verteilung und Akkumulation von Spurenstoffen in Waldökosystemen“, Bericht des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Reihe A, Bd. 36.
- Lang, A., 2000 „Altholz - Gefahr für den Rohholzabsatz“, Abschlussbericht Universität Hamburg, Ordinariat für Holztechnologie.
- LFU Bayern, 1998 „Untersuchung von Altholz aus Altholzaufbereitungsanlagen in Bayern“, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München.
- LFU Bayern, 2002 „Merkblatt zur Erkennung unzulässiger Brennstoffe bei Kleinf Feuerungsanlagen anhand der Analyse von Feuerraumaschen“, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München.
- LIS NRW, 1994 „Emissionen und Immissionen durch Holzfeuerungen im Hausbrandbereich“, LIS-Bericht Nr. 114, Landesanstalt für Immissionsschutz Nordrhein-Westfalen.
- LUA NRW, 1997 „Schadstoffströme bei der Gebrauchtholzverwertung für ausgewählte Abfallarten“, Materialien Nr. 37, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen.
- LUA NRW, 2002 „Aussagefähigkeit des EMPA-Ascheschnelltests zum Nachweis von Brennstoffmissbrauch bei Kleinf Feuerungsanlagen“, Abschlussbericht, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.
- LWF, 1997 „Eigenschaften von Holzaschen und Möglichkeiten der Wiederverwertung im Wald“, Berichte aus der Bayerischen Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft Nr. 4.
- LRV, 1985 „Luftreinhalteverordnung“, Schweizerischer Bundesrat, 16.12.1985 (Stand 3.8.2004).
- Narodoslawsky, M. und I. Obernberger, 1994 „Die Kompostierung von Holzasche: Erfahrungen und Möglichkeiten“ in: „Sekundärrohstoff Holzasche“, Tagungsband zum Symposium in Graz.
- Noger, D. und E. Pletscher, 2000 „Der EMPA-Ascheschnelltest“, Müll und Abfall 3, S. 126-137.
- Noger, D., 2001 „Beurteilung der Holzbrennstoffqualität gemäß LRV mittels Schnelltests von Holzaschen“, EMPA-Bericht Nr. 251, St. Gallen, Schweiz.
- Obernberger, I., 1994 „Mengen, Charakteristik und Zusammensetzung von Aschen aus Biomasseheizwerken“ in: „Sekundärrohstoff Holzasche“, Tagungsband zum Symposium in Graz.
- Obernberger, I., 1997 „Aschen aus Biomassefeuerungen - Zusammensetzung und Verwertung“ in: VDI-Bericht 1319 „Thermische Biomassenutzung - Technik und Realisierung“, VDI-Verlag Düsseldorf.
- Pohlandt, K., M. Strecker und R. Marutzky, 1993 „Ash from the combustion of wood treated with inorganic wood preservatives: Element composition and leaching“, Chemosphere, Vol. 26, Nr. 12, S. 2121-2128.
- Pohlandt, K., 1994 „Zusammensetzung, Verwertung und Entsorgung von mineralischen Rückständen aus der Verbrennung unbehandelter und behandelter Hölzer“, Dissertation, TU Braunschweig.
- Pohlandt, K. und R. Marutzky, 1994 „Concentration and distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF) in wood ash“, Chemosphere Vol. 28, Nr. 7, S. 1311-1314.
- Pohlandt, K., 1996 „Entsorgung von Holzaschen“ aus: Alt- und Restholz, VDI-Verlag, Hrg. Landesumweltamt NRW, S. 191-204.

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

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

UBA, 1999 "Verfahren zur Holzschutzmittelbestimmung" von P. Stolz, J. Krooß, U. Thurmann und H. Müller, Text 50/99, Umweltbundesamt Berlin.

Ueckert, G., R. Mette und B. Sattelmacher, 2002 "Einsatz von Holzaschen in der Landwirtschaft", Mitteil. der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Band 98, S. 71-72.

8. Anhang

Tab. A1: Untersuchungsergebnisse für Aschen von naturbelassenen Hölzern

Proben-Nr.	Brennholz (angezündet mit)	Feuerungs- anlage	Beimeng.	TR %	pH	As mg/kg	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Zn mg/kg	B mg/kg	Ti mg/kg	Chlorid (Eluat) mg/kg
1*	Fichte (Papier)	Außenkamin	keine	57,2	-	11	47	1,3	23	230	<0,2	37	1110	268	216	-
2	Fichte (Papier)	offener Kamin	keine	98,6	12,6	<5	<10	3,2	141	229	<0,2	39	1290	308	91	1450
3	Birke (direkt angezündet)	Kaminofen	keine	-	12,4	<5	16	1,4	6	156	<0,2	23	1760	443	200	760
4	Lärche (Papier)	Kaminofen	keine	-	12,9	6,5	15	1,2	11	187	<0,2	17	799	388	273	830
5	naturbelassenes Holz	nicht bekannt	keine	99,7	12,0	<5	<10	<0,5	4	134	<0,02	21	161	536	91	410
6	Gartenholz: Zeder, Fichte, Blutbuche (Kistenholz)	Kaminofen	keine	-	13,1	7	16	1,9	5	212	<0,04	18	1190	399	57	481
7	Zierkirsche, wenig Kiefer (Kaminanzünder)	Kaminofen	keine	-	12,9	<5	10	<0,5	138	300	<0,04	16	701	675	101	4590 4110
8	Knickholz, überwieg. Eiche (Kerze, Zeitung)	Kaminofen	keine	-	12,2	<5	<10	<0,5	3	129	<0,04	6	175	273	28	567
9	Buche, Birke (Pappe, Palettenholz, Zeitung)	Kaminofen	diverse Nägel	-	12,8	<5	23	2,2	11	159	<0,04	31	520	450	108	278
10	Buche, wenig Kiefer (Zeitung)	Kaminofen	grüne Partikel	-	12,8	<5	<10	1,4	6	117	<0,04	32	289	352	60	371
11	gemischtes Gartenholz (Zeitung)	Kamin	Nagel	-	13,2	22	16	0,9	173	346	<0,04	30	569	402	135	674
12	Apfelbaum	alter Eisenofen	keine	-	13,3	<5	<10	<0,5	4	113	<0,04	10	133	321	59	128

*mg/kgTM

Tab. A2: Untersuchungsergebnisse für "Verdachtsaschen"

Proben-Nr.	Quelle der Holzasche	Beimengungen	TR %	pH	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn	B	Ti	Chlorid (Eluat)
					mg/kg										
13	Feuerraum eines Kohlenheizkessels	Nagel, weiße Plättchen	99,7	-	36	1590	4,5	834	854	<0,2	71	4120	452	3520	10120
14	Aschefall eines Kohlenheizkessels	Holzkohle, Zement, weiße Plättchen	99,7	10,6	145	1420	2,8	1170	960	<0,2	38	2730	259	4270	4500
15	Aschekste eines Betriebes	Nagel, Holzkohle, Zement, weiße Plättchen	99,6	10,5	681	1020	4,2	741	1090	<0,2	39	9720	171	3440	-
16	Aschefall einer betriebl. Kleinfeuerungsanlage	Glas, Nagel, Draht, Plastik, Holzreste	98,9	11,0	<5	1320	5,5	355	504	<0,2	39	3740	203	4424	4888
17	Aschefall einer betriebl. Kleinfeuerungsanlage	Holzkohlereste, weiße Farbreste	99,2	-	<0,5	2404	13,8	343	151	<0,4	40	24397	324	13610	-
18	Aschefall einer betriebl. Kleinfeuerungsanlage	restl. Holzspäne	99,1	-	6,4	791	13,1	648	483	<0,2	33	2904	178	5384	4320
19	Aschefall einer betriebl. Kleinfeuerungsanlage	Holzkohlereste	98,2	10,7	1,5	30	0,6	10	141	<0,2	12	199	178	121	-
20	unbekannte Quelle	keine	99,9	13,1	<5	20	0,9	5	100	<0,02	15	642	371	153	445
21	unbekannte Quelle	Steine	99,9	10,8	301	11	<0,5	2777	746	<0,02	4	361	92	278	1290
22	Bauholzasche, unbekannt Quelle	Zement, Nägel, Schrauben, Steine	99,9	12,0	<5	21	1,2	1120	1110	<0,02	16	688	466	417	230
23	unbekannte Quelle	keine	99,3	13,2	<5	15	0,8	<2	86	<0,02	27	399	328	60	244
24	unbekannte Quelle	keine	99,0	13,5	5,4	73	<0,5	304	426	<0,02	40	459	347	88	610
25	unbekannte Quelle	keine	-	-	<5	<10	<0,5	3	107	<0,02	13	142	795	42	334
26	Aschefall einer betriebl. Kleinfeuerungsanlage	weiße Plättchen	-	12,7	6,8	199	<0,5	267	360	<0,02	52	872	315	9364	675
27	Aschefall einer betriebl. Kleinfeuerungsanlage	weiße Plättchen, Steine, Nägel, Metallklammern	-	-	23	877	2,2	474	1090	-	87	4160	262	3300	5998
					23	845	2,2	483	2120		74	4040	265	3260	5709

Tab. A3: Analyseergebnisse für ergänzende Proben

Proben-Nr.	Probe	Beimengungen	TR %	pH	As mg/kg	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Zn mg/kg	B mg/kg	Ti mg/kg	Chlorid (Eluat) mg/kg
28	Ruß*	-	80,2	7,4	106	1060	55,9	179	225	0,68	50	3190	193	1787	-
29	Asche einer Tageszeitung	keine, tiefschwarz	-	11,4	6	<10	<0,5	58	396	<0,04	13	118	72	37	322
30	druckimprägn. Hölzer	keine, grünlich	-	11,4	<5	30	1,0	2750	18900	<0,04	39	282	1120	114	634
31	Brikettasche, unbekannt	keine	99,3	10,9	8,4	11	<0,5	18	18	<0,02	24	101	495	547	1260
32	Brikettasche, unbekannt	keine	98,6	13,0	<5	<10	<0,5	7	99	<0,02	16	102	606	279	2284
33	Brikettasche, unbekannt	keine	-	12,1	65	21	<0,5	51	78	<0,02	51	444	755	1190	2620**
34	Brikettasche, sauber	keine	-	12,6	6	12	<0,2	12	27	<0,02	7	87	472	919	3080
35	Brikettasche, sauber	keine	-	12,2	3	<4	<0,2	8	24	<0,02	5	86	562	766	4750

*mg/kgTM

**gemessen durch GBA

Tab. A4: Vergleich der Bewertungen aus Ascheschnelltest (EMPA, Noger und Pletscher 2000) und Laboranalysen

Proben-Nr.	Herkunft der Asche	Laboranalysen										Ascheschnelltest (EMPA)			Test		
		As mg/kg TM	Cd mg/kg TM	Ni mg/kg TM	Ti mg/kg TM	B mg/kg TM	Cr mg/kg TM	Cu mg/kg TM	Co mg/kg TM	Pb mg/kg TM	Zn mg/kg TM	Cl mg/kg TM	Pb, Zn, Cl mg/kg	Pb		Zn	Cl
2	naturbel. Holz	<5	3,2	39,1	91	308	141	229		<10	1290	1450		konform	konform	gestört	
3	Birke	<5	1,4	23,0	200	443	6	156		16	1760	760		konform	konform	konform	
4	Lärche	6,5	1,2	16,5	273	388	11	187		15	799	830		konform	konform	konform	
5	naturbel. Holz	<5	<0,5	20,8	91	536	4	134		<10	161	410		konform	konform	konform	
6	Zeder, Fichte, Blutbuche	7	1,9	18	57	399	5	212		16	1190	481		konform	nicht	konform	
7	Zierkirsche, wenig Kiefer	<5	<0,5	16	101	675	138	300		10	701	4350		konform	konform	nicht	
8	Knickholz, überwieg. Eiche	<5	<0,5	6	28	273	3	129		<10	175	567		konform	konform	konform	
9	Buche, Birke	<5	2,2	31	108	450	11	159		23	520	278		konform	konform	konform	
10	Buche, wenig Kiefer	<5	1,4	32	60	352	6	117		<10	289	371		konform	konform	konform	
11	gemischtes Gartenholz	22	0,9	30	135	402	173	346		16	569	674		konform	konform	gestört	
12	Apfelbaum	<5	<0,5	10	59	321	4	113		<10	133	128		konform	konform	konform	
20	unbekannte Quelle	<5	0,9	14,7	153	371	5	100		20	642	445		konform	konform	konform	
23	unbekannte Quelle	<5	0,8	26,8	60	328	<2	86		15	399	244		konform	konform	konform	
25	unbekannte Quelle	<5	<0,5	12,7	42	795	3	107		<10	142	334		konform	konform	konform	
13	Kohlenheizkessel	36	4,5	71,0	3520	452	834	894		1590	4120	10120		nicht	nicht	gestört	
14	Kohlenheizkessel	145	2,8	38,2	4270	259	1170	960		1420	2730	4500		nicht	nicht	nicht	
15	Aschkiste eines Betriebes	681	4,2	39,2	3440	171	741	1090		1020	9720	-		nicht	nicht	nicht	
16	betriebl. Kleinfeuerungsanlage	<5	5,5	39,1	4424	203	355	504		1320	3740	4888		nicht	nicht	gestört	
18	betriebl. Kleinfeuerungsanlage	6,4	13,1	33,3	5384	178	648	483		791	2904	4320		nicht	nicht	gestört	
21	unbekannte Quelle	301	<0,5	3,9	278	92	2777	746		11	361	1290		nicht	konform	nicht	
22	Bauh Holzasche	<5	1,2	16,3	417	466	1120	1110		21	688	230		konform	konform	gestört	
24	unbekannte Quelle	5,4	<0,5	39,6	88	347	304	426		73	459	610		konform	konform	konform	
26	betriebl. Kleinfeuerungsanlage	6,8	<0,5	51,6	9364	315	267	360		199	872	675		konform	konform	gestört	
29	Asche einer Tageszeitung	6	<0,5	13	37	72	58	396		<10	118	322		konform	konform	konform	
30	druckimpfägn. Hölzer	<5	1	39	114	1120	2750	18900		30	282	634		konform	konform	gestört	

Orientierungswerte für Post- bzw. Feuerrascheln aus der Verbrennung von naturbelassernem Stückholz und Feuer im Freien (EMPA, Noger 2001):

100	150
-----	-----

100	600	2000
-----	-----	------

mg/kg

<1fach Orient.wert = konform
>2fach = nicht konform

Tab. A5: Beurteilung von Stückholzfeuerungen für naturbelassenes Holz und Feuer im Freien (EMPA-Schnelltest, Noger 2001)

Arbeitsschritte (Schutzbrille tragen, auf gerader Fläche arbeiten)		Arbeitsschritte (Schutzbrille tragen, auf gerader Fläche arbeiten)
Probenahme	Rost- bzw. Feuerraumasche aus Aschefang, Aschekübel: rund 10 Stichproben auf Sieb leeren	Chlorgehalt
Absieben	- Stichproben absieben, mischen - Visuelle Untersuchung (Nägel, Glas usw.?) keine Fremdkörper vorhanden -> LRV-konform	
Abwägen	Fremdkörper vorhanden -> nicht LRV-konform	Neutralisieren
Herauslösen	- Bei Bedarf Rückstellmuster entnehmen - 125ml-Gefäss ohne Deckel auf Waage stellen - 2.5g ($\pm 0.1g$) Asche in 125ml-Gefäss einwiegen - 108g ($\pm 4g$) Natronlauge 2M zugeben - 125ml-Gefäss verschliessen, kräftig schütteln - Mind. 2 min stehen lassen und noch 2 mal schütteln - Trichter auf 100ml-Becherglas stellen - Filterpapier einlegen, rund 30ml abfiltrieren (Filtrat im 100ml-Becherglas = Prüflösung) - Blindprobe mit 30ml Natronlauge 2M separat herstellen (Filtrat im 100ml-Becherglas = Blindlösung) - 1 Teststäbchen 2 Sek. in Prüflösung eintauchen, überschüssiges abschütteln, nach 30 Sekunden das Testfeld mit der Farbskala vergleichen:	
Zinkgehalt	Gehalt kleiner 7 mg/l -> LRV-konform	Bleigehalt
	Gehalt grösser 7mg/l -> nicht LRV-konform	
Salpetersäure	- Blindlösung; Gehalt muss kleiner 2mg/l sein - 50ml-Becherglas auf Waage stellen - 21.4g ($\pm 0.2g$) Prüflösung einwiegen - 5.2g ($\pm 0.2g$) 50%-ige Salpetersäure zugeben, mischen - Mit pH-Papier den pH-Wert der Prüflösung kontrollieren; er muss zwischen 1 und 6 liegen - Blindlösung analog behandeln	<ul style="list-style-type: none"> - Röhren mit Prüflösung bis zur Markierung füllen - 1-2 Tropfen Indikator CL 500 zugeben, schwenken: Probeflösung färbt sich gelb - Natronlauge 2M zutropfen bis Probeflösung blau/violett - 4%-ige Salpetersäure zutropfen bis gelb; nach jedem Tropfen umschwenken (normalerweise 1-3 Tropfen) - Genau 60 mg/l Chlorid zuspritzen, schwenken:
		<ul style="list-style-type: none"> - Farbumschlag (auf blau) -> LRV-konform - kein Farbumschlag -> nicht LRV-konform - Titrierte Lösung als Quecksilberabfall sammeln - Chlorid-Röhrchen sofort auswaschen - Blindlösung analog behandeln; aber: 20mg/l Chlorid müssen den Farbumschlag geben - 1 gehäufte Kunststoffspatel (weiss) Natriumacetat zu Probeflösung (in 50ml-Becherglas) geben, mit dem Spatelstiel rühren bis alles gelöst ist - Mit pH-Papier den pH-Wert kontrollieren; er muss zwischen 4 und 8 liegen; wenn nötig weiter Natriumacetat zugeben bis pH zwischen 4 und 8 - Blindprobe: Neutralisierung der Blindlösung mit Natriumacetat; pH Wert muss zwischen 4 und 8 liegen - 5 Tropfen (± 1) Pb-1K in Blei-Glasröhrchen geben - Mit Pipette 5.4g ($\pm 0.2g$) Prüflösung zuwiegen, mischen - 1 Löffel Pb-2K zugeben, Deckel zuschrauben, mischen
		<ul style="list-style-type: none"> - Farbumschlag/Reaktion -> nicht LRV-konform - Blindprobe: Blindlösung analog behandeln; es darf keine Farbumschlag/Reaktion geben

Impressum:

Herausgeber: Freie und Hansestadt Hamburg
Behörde für Soziales, Familie, Gesundheit und Verbraucherschutz
Institut für Hygiene und Umwelt
Marckmannstraße 129 a/b
20539 Hamburg

Internet: www.hu.hamburg.de

Autor: Dr. Birgit Gras
Institut für Hygiene und Umwelt
Bereich Umweltuntersuchungen
Abt. für Bodenbelastung, feste Abfallstoffe, Gentechnik und Umweltradioaktivität

E-Mail: birgit.gras@hu.hamburg.de
Tel.: (040) 428.45 - 3757
Fax: (040) 428.45 - 3840

Satz und Layout: Anke Ebert

Druck: Justizvollzugsanstalt Fuhlsbüttel
Auflage: 500
Stand: August 2006

Diese Druckschrift wird im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit des Senats der Freien und Hansestadt Hamburg herausgegeben. Sie darf weder von Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern während eines Wahlkampfes zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Bürgerschafts-, Bundestags- und Europawahlen sowie Wahlen zur Bezirksversammlung. Missbräuchlich ist insbesondere 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 Wege und in welcher Anzahl die Druckschrift dem Empfänger zugegangen ist. Den Parteien ist jedoch gestattet, die Druckschrift zur Unterrichtung der eigenen Mitglieder zu verwenden.

