

Untersuchungen von Altholzproben aus sortierten "unbehandelten Mischfraktionen" und behandelten Mischfraktionen der Kategorien A 1, A 1 bis A II und A II bis A III auf Wirksamkeit der Altholzverordnung unter Berücksichtigung der Fragen von Umwelt und Hygiene beim Einsatz dieser unbehandelten Mischfraktionen zur Herstellung von Holzbauteilen

T 3055

T 3055

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

Im Originalmanuskript enthaltene Farbvorlagen, wie z.B. Farbfotos, können nur in Grautönen wiedergegeben werden. Liegen dem Fraunhofer IRB Verlag die Originalabbildungen vor, können gegen Berechnung Farbkopien angefertigt werden. Richten Sie Ihre Anfrage bitte an die untenstehende Adresse.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2004, ISBN 3-8167-6617-X

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

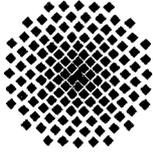
Postfach 80 04 69
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.IRBbuch.de



MPA MPA STUTTGART
Otto-Graf-Institut

Materialprüfungsanstalt • Universität Stuttgart

Materialprüfungsanstalt • Universität Stuttgart • Postfach 801140 • D-70511 Stuttgart

Fachbereich: Erhaltung von Bauten und Anlagen

Dienstgebäude: Pfaffenwaldring 4
70569 Stuttgart
Ihr Ansprechpartner: Dr. Volland
Telefon (0711) 685- 6740
Telefax: (0711) 685- 6830
E-Mail: gerhard.volland@po.uni-stuttgart.de

Abschlussbericht DIBt- Forschungsvorhaben

„Untersuchungen von Altholzproben aus sortierten „unbehandelten Mischfraktionen“ und behandelten Mischfraktionen der Kategorien A I, A I bis A II und A II bis A III auf Wirksamkeit der Altholzverordnung unter Berücksichtigung der Fragen von Umwelt und Hygiene beim Einsatz dieser unbehandelten Mischfraktionen zur Herstellung von Holzbauteilen“

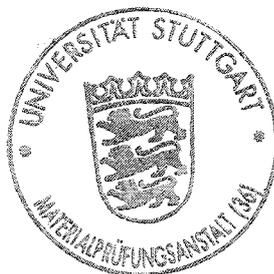
Geschäftszeichen DIBt - Az.: P- 32-5-20.34-989/01

V/201 0038/847 030 000

Stuttgart den 03.Mai 2004

Bearbeiter/in

Dr. G. Volland



Dipl. Ing. D. Hansen

Gliederung

Zusammenfassung

Summary

- I Einleitung
 - I.1 Holzschutzmittelwirkstoffe
- II Untersuchungsprogramm
 - II.1 Probenbeschreibung
 - II.1.1 Altholz hackschnitzel aus naturbelassenen Hölzern (A I) und Hölzern der Kategorie A I-II zur stofflichen Verwertung
 - II.1.2 Altholz hackschnitzel der Kategorie A II bis III zur thermischen Verwertung
 - II.2 Parameterumfang
 - II.2.1 Holz hackschnitzel aus Naturholz (Kategorie A I)
 - II.2.2 Altholz hackschnitzel zur stofflichen Verwertung (Kategorie A I-II)
 - II.2.3 Altholz hackschnitzel zur thermischen Verwertung (Kategorie A II-III)
 - II.3 Analytische Verfahren
- III Ergebnisse
 - III.1 Altholz hackschnitzel aus Naturholz zur stofflichen Verwertung
 - III.2 Altholz hackschnitzel der Kategorie A I-II zur stofflichen Verwertung
 - III.3 Altholz hackschnitzel der Kategorie A II-III zur thermischen Verwertung
 - III.3.1 Einfluss der Probenvorbereitung auf die ermittelbaren Gehalte an Holzschutzmitteln
- IV Diskussion
 - IV.1 Altholz hackschnitzel der Kategorie A I und A I bis II zur stofflichen Verwertung
 - IV.2 Altholz hackschnitzel der Kategorie A II bis III zur thermischen Verwertung
 - IV.3 Vergleichender Überblick über die Belastung der verschiedenen Altholzfraktionen mit organischen Holzschutzmittelwirkstoffe
 - IV.4 Gefährdungsabschätzung durch unvollkommene Altholzsortierung

Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit wurden systematisch Altholz hackschnitzel zur stofflichen und thermischen Verwertung jeweils über einen längeren Anlieferungszeitraum quasi kontinuierlich aus den jeweiligen Produktionsprozessen entnommen (Produktion von Holzwerkstoffplatten bei Altholz zur stofflichen Verwertung - Zuführung zum Verbrennungsofen bei Altholz zur thermischen Verwertung). Diese so vorliegenden Proben ergaben nach unserer Ansicht einen guten Überblick über die Schwankungsbreiten der Gehalte an Holzschutzmitteln in Recyclingholz/Altholz und erlauben eine verlässliche Abschätzung der durchschnittlich zu erwartende Belastungen von Altholz hackschnitzel mit Holzschutzmitteln im Altholzrecyclingprozess. Mit den vorliegenden Daten können zudem die Ergebnisse anderer Studien [3,18,19 und 20] für Althölzer entsprechender Klassen bestätigt werden. Für die Holzschutzmittel Pentachlorphenol, Lindan und mit Einschränkungen auch Teeröl (hier PAK als Indikatorensubstanzen) kann eine sehr gute Übereinstimmung mit vorliegenden Literaturdaten belegt werden. Diese Tatsache erlaubt auch die für andere Holzschutzmittelwirkstoffe wie DDT und Metaboliten DDE und DDD, Permethrin, Cyfluthrin, Dichlofluanid, Furmecycloxy und Tebuconazol hier vorgelegten Daten als repräsentativ für Althölzer der Klassen A I, A I-II und A II-III anzusehen. Mit der hier vorgelegten Daten zur Belastung von Altholz hackschnitzeln zur stofflichen und zur thermischen Verwertung kann auch gezeigt werden, dass der Prozess des Altholzsortierens chemisch-analytisch nachweisbar so gestaltet ist, dass de facto nur Althölzer mit geringen Konzentrationen an organischen Holzschutzmitteln in den stofflichen Verwertungsprozess einfließen. In den Altholzproben zur stofflichen Verwertung konnten von insgesamt 9 untersuchten organischen Holzschutzmitteln nur Pentachlorphenol, Lindan nachgewiesen werden (Nachweisgrenze 0,1 mg/kg; Ausnahme PCP und Lindan). Im Mittel liegt die Pentachlorphenolkonzentration mit 0,77 mg/kg deutlich unter 1 mg/kg. Die Lindankonzentration kann im Mittel mit < 0,1 mg/kg angegeben werden. Andere Holzschutzmittel sind nicht nachweisbar. Relevante Anteile an teerölkontaminierten Hölzern (hier detektiert über den Phenanthrengehalt bzw. über den Gehalt Benzo(a)pyren), konnten in der Altholzproben zur stofflichen Verwertung nicht nachgewiesen werden. Im Durchschnitt liegt ein Benzo(a)pyrengehalt (gemessen oder berechnet) von < 1 mg/kg vor. Der in einzelnen Proben ermittelte höhere Gehalt an Chlor konnte in jedem Fall auf Verunreinigungen der Altholzproben mit PVC zurückgeführt werden. Erhöhte Chlorgehalte in Altholz hackschnitzeln zur stofflichen Verwertung können daher nicht als Indikator für höhere Gehalte an chlororganischen Verbindungen herangezogen werden. Nachdem die Untersuchungen an Altholzproben zur stofflichen Verwertung keine Hinweise auf das Vorkommen von weiteren Holzschutzmittelwirkstoffen in Altholz erbrachten, wurden Altholzproben zur thermischen Verwertung des Vorkommens weiterer eventuell relevanter Holzschutzmittelwirkstoffe untersucht. Parallel dazu ermöglichen diese Altholzproben einen, wenn auch begrenzten Überblick über die Gesamtmengen an Holzschutzmittelwirkstoffen die gegebenenfalls im Recyclingkreislauf auftreten können. In den parallel untersuchten Proben von Althölzern zur thermischen Verwertung, deren Anlieferungszustand (hier Mischungen aus Holzabfällen aller Art, einschließlich Verunreinigungen mit Baustellenabfällen) sich signifikant von den Altholz hackschnitzeln zur stofflichen Verwertung unterscheidet konnten signifikante Gehalte an teerölbehandelten Hölzern gefunden werden. Diese Anteile machten sich im übrigen bereits durch einen deutlichen Geruch von Teilen dieser Proben bemerkbar. Daneben sind die Holzschutzmittelwirkstoffe PCP, DDT dessen Metaboliten DDD und DDE, Permethrin, Dichlofluanid und Lindan in verschiedenen der hier untersuchten Proben von Altholz zur thermischen Verwertung nachweisbar. Dabei konnten im Durchschnitt nur Pentachlorphenol und Benzo(a)pyren in Konzentrationen > 1 mg/kg nachgewiesen werden.

Alle anderen Holzschutzmittelwirkstoffe liegen im Durchschnitt der hier untersuchten Querschnittsproben (Probennahme über 10 Anlieferungstage) im Gegensatz zu den Altholzproben zur stofflichen Verwertung kann in den vorliegenden Proben zur thermischen Verwertung in 14 von 19 Proben DDT nachgewiesen werden. Davon waren 1 Probe mit etwa 4,7 mg DDT/kg Altholz belastet. im Durchschnitt liegt die DDT-Konzentrationen mit 0,5 mg/kg deutlich unter 1 mg/kg so dass unter den derzeitigen Bedingungen nicht zu erwarten ist dass DDT über den Recyclingsprozess in Holzwerkstoffprodukte zu Konzentrationen über 1 mg/kg führen wird. Insgesamt lassen die vorliegenden Daten in Übereinstimmung mit der Literatur erkennen, dass die Althölzer, die der stofflichen Verwertung zugeführt werden, als gering belastet einzustufen sind. Die Holzschutzmittelgehalte in Holzwerkstoffen (z.B. Spanplatten) die unter Zumischung von Altholz zur stofflichen Verwertung (Anteile ca. 10 %) hergestellt wurden, weisen somit mit hoher Sicherheit Gehalte an Holzschutzmittelwirkstoffen von wesentlich kleiner 1 mg/kg für die Gesamtheit der hier untersuchten Holzschutzmittelwirkstoffe auf. Selbst für Holzwerkstoffprodukte mit höheren Anteilen an Altholz zur stofflichen Verwertung, kann unter Berücksichtigung der hier vorliegenden Daten, geschlossen werden, dass die entsprechend hergestellten Produkte Wirkstoffgehalte von kleiner 1 mg/kg aufweisen und damit als gering belastet einzustufen sind. Die hier untersuchten Althölzer zur thermischen Verwertung sind zwar in der Gesamtheit deutlich höher belastet als die Althölzer zur stofflichen Verwertung. Mit Ausnahme von Cyfluthrin, Tebuconazol und Fumecycloxy sind die anderen der hier ausgewählten Holzschutzmittelwirkstoffe in diesem Probenkollektiv nachweisbar. Für die Mehrzahl der hier untersuchten Holzschutzmittelwirkstoffe gilt, dass der durchschnittliche Gehalt unter 1 mg/kg liegt. Ausnahme dabei ist nur Pentachlorphenol (bis 7,5 mg/kg) und vor allem Benzo(a)pyren (bis 47,7 mg/kg) die in höheren Konzentration in diesen Proben nachgewiesen werden konnten. Es kann jedoch gezeigt werden, dass für Holzwerkstoffprodukte, die mit geringen Anteilen dieser Altholzfraktion unter ungünstigen Umständen verunreinigt sind, insgesamt keine Gehalte an den Holzschutzmittelwirkstoffen Pentachlorphenol, Lindan, Permethrin, Cyfluthrin, Dichlofluanid DDT und Metaboliten, Tebuconazol und Fumecycloxy im Durchschnitt > 1 mg/kg zu erwarten sind. Ausnahme dabei ist der Wirkstoff Teeröl, der in den hier untersuchten Althölzern zur thermischen Verwertung teilweise in hohen Konzentrationen nachgewiesen werden konnte.

Summary

The present work reports results for the determination of organic wood preservatives in matured timber splints. The splint samples were taken over longer periods. The sample collectives cover three different waste wood qualities. These were mature timber splints, residues from natural wood (splints of cuttings, segments from natural wood; category A I), matured timber without dangerous impurities for material recycling and mature wood for thermal recycling (category A I – A II). The samples were taken continuously at the beginning of the production processes (production of chip boards with parts of matured timber for material recycling - supply to the incinerator with matured timber for thermal recycling). This procedure allows in our opinion an estimation of the ranges of contents of organic wood preservatives in recycling wood/matured timber and permits an estimation of the total amounts of wood preservatives in various matured wood qualities. The present data prove, in accordance with other studies [3, 1, 19 and 20] for waste wood, that the exposure of matured timber for material recycling with organic wood preservatives are negligible low. For protective agents like Pentachlorophenole, Lindane and with restrictions also for tar oil (here PAK as indicator substance) a very good accordance with available literature data was achieved. This permits the conclusion, that the here presented results for other wood preservatives such as DDT and its metabolites DDE and DDD, Permethrine, Cyfluthrine, Dichlofluanid, Fumecycloxy and Tebuconazol are representative for the examined different waste wood qualities (classes A I; A I-II; A II - III). The reported data for different waste wood qualities (material recycling and for thermal recycling)

cling) prove, that the process of the matured timber sorting in Germany is effective enough, to prevent higher impacts of organic wood preservatives in products like chip boards, manufactured from matured timber. In matured timber, made from natural wood (splints of cuttings, segments from natural wood

(category A I), organic wood preservatives in concentrations $> 0,1\text{mg/kg}$ were not detectable. Matured timber for material recycling (A I-II) only show Pentachlorophenole (PCP) as wood preservative in concentrations $> 0,1\text{ mg/kg}$. On the average a Pentachlorophenole-concentration of $0,77\text{ mg/kg}$, which is clearly below 1 mg/kg is detectable. None of the other tested organic wood preservatives (detection limit 0.1 mg/kg) is detectable in matured timber for material recycling. Relevant portions to tar oil-contaminated woods (here PAK as indicator substances), could not be proven in the matured timber samples for material recycling. The Benzo(a)pyrene concentration in average is lower than 1 mg/kg . Measured higher content of chlorine, determined in individual samples, could be attributed in each case to contaminations of the matured timber samples with PVC. Increased chlorine concentrations in mature timber splints for material recycling cannot be used as an indicator for higher contents of chlorine-organic compounds. The examination of matured timber splints for material recycling did not give any relevant evidences to the occurrence of other wood preservatives in matured timber. To get any hints, which wood preservatives may occur in matured timber (waste wood) besides PCP, samples of matured timber splints for thermal recycling were also tested. These results allow an overview, which wood preservatives can occur in matured timber splints of different waste wood qualities in Germany. The samples of waste wood for the thermal recycling (class A II-III), differ clearly (here mixtures from waste wood of all kinds, including building and demolition waste) from the matured timber splints for material recycling. The samples show up significant contents of tar oil-treated matured timber. These samples became apparent already by a clear smell. Besides tar oil the wood preservatives PCP, DDT its metabolites DDD and DDE, Permethrine, Dichlofluanid and Lindane are detectable in the samples from matured timber splints for thermal recycling in concentration $> 0, 1\text{ mg/kg}$. On the average only Pentachlorophenole and Benzo(a)pyrene in concentrations $> 1\text{ mg/kg}$ could be detected in matured timber splints for thermal recycling (PCP average $2, 5\text{ mg/kg}$; BaP average 15 mg/kg). The average concentration of all other tested wood preservatives is below 1 mg/kg . In 14 of 19 samples DDT can be proven (max. $4,7\text{ mg/kg}$; average $0,6\text{ mg/kg}$). Altogether the available data, in agreement with the literature, show the fact that the waste wood, which are supplied to the material recycling, are only slightly contaminated with organic wood preservatives. The wood preservative concentrations in timber materials (e.g. chip boards) manufactured under mixing mature timber splints for material recycling (portions approx. 10 %) will be below $0,1\text{ mg/kg}$. Even timber material products manufactured with higher portions of matured timber splints for material recycling will lead to products with concentration of wood preservatives below 1 mg/kg . Matured wood for thermal recycling shows in average a higher load of wood preservatives compared to waste wood for material recycling. With exception of Cyfluthrin, Tebuconazol and Fumecycloz the other wood preservatives tested here are detectable in this samples. For the majority of wood preservatives, tested here, the average concentration in waste wood for thermal recycling is below 1 mg/kg . Exception thereby are only Pentachlorophenole (maximum up to $7, 5\text{ mg/kg}$; average $2,5\text{ mg/kg}$) and before all Benzo(a)pyrene (maximum 47.7 mg/kg , average 19 mg/kg) can be detected in higher concentration in these samples. It can be shown that even timber products, which are accidentally produced with small portions of contaminated matured timber splints do not show up concentrations of wood preservatives like Pentachlorophenol, Lindan, Permethrin, Cyfluthrin, Dichlofluanid DDT and metabolites, Tebuconazol and Fumecycloz > 1 on the average mg/kg . Exception thereby is tar oil, which could be detected in parts of the samples of waste wood for thermal recycling.

I Einleitung

Bauprodukten müssen als Ganzes und in ihren Teilen unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit gebrauchstauglich sein. Dies beinhaltet die Erfüllung der wesentlichen Anforderungen. Bei der stofflichen Wiederverwendung von Altholz zur Herstellung von Holzwerkstoffplatten (Spanplatten) gilt es unter anderem sicherzustellen, dass die Anforderungen an Hygiene, Gesundheit und Umweltschutz (Pkt. 3 der Richtlinie 89/106/EWG – Anhang I) erfüllt sind. Dies bedeutet im vorliegenden Fall, dass nur Altholzhackschnitzel zur stofflichen Verwertung eingesetzt werden dürfen, die weitgehend frei von Holzschutzmittelwirkstoffen sind. In der Öffentlichkeit wurden in der Vergangenheit immer wieder von vereinzelt Holzwerkstoffprodukten mit höheren Holzschutzmittelgehalten berichtet [1, 2]. In einzelnen Holzwerkstoffprodukten aus Altholz (Spanplatten) wurden Pentachlorphenol- und Lindangehalte von ca. 20 mg/kg gefunden [3, 4]. Holzabfälle, die bei einem Gebrauchtholzverwertungsbetrieb anfallen, werden an Hand der vorliegenden Vorinformationen wie Herkunft und Aussehen des Altholzes entsprechend den Vorgaben des Anhangs III der Altholz V sortiert. Dabei dürfen Althölzer bzw. Altholzhackschnitzel der Altholzkategorien A I und A II sowie der Kategorie A III mit Einschränkungen zur Herstellung von Holzwerkstoffen verwendet werden (stoffliche Verwertung). Die Aufarbeitung von Altholz der Kategorie A III ist nur zulässig, wenn Lackierungen und Beschichtungen durch eine Vorbehandlung weitgehend entfernt werden. Althölzer der Klasse A IV zu denen unter anderem alle Konstruktionshölzer für tragende Teile, imprägnierte Bauhölzer aus dem Außenbereich sowie Fenster, Fensterstöcke, Türen gerechnet werden dürfen nur einer thermischen Verwertung zugeführt werden. Die Kontrolle der so gewonnenen Altholzhackschnitzel erfolgt dann nach Anhang II der Altholzverordnung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit galt es zu klären, ob neben den in der Altholzverordnung [5] geregelten Holzschutzmittelwirkstoffen weitere Holzschutzmittelwirkstoffe in relevanten Konzentrationen in Altholzhackschnitzel der Klassen A I, A II und A III auftreten. Dabei wurden im ersten Teil der Untersuchungen Altholzhackschnitzel naturbelassenen Hölzern (Kategorie A I) sowie Altholzhackschnitzel der Kategorie A I bis A II untersucht. Diese Altholzhackschnitzel werden Naturholz zur Herstellung von Holzwerkstoffen zugemischt (stoffliche Verwertung). Im zweiten Teil des vorliegenden Vorhabens wurden Altholzhackschnitzel der Kategorie A II bis A III, die einer thermischen Verwertung zugeführt werden untersucht.

Holzschutzmittel bzw. deren Wirkstoffe liegen in behandelten Hölzern in der Regel bevorzugt an der Holzoberfläche vor. Dies bedeutet, dass im Bereich der Holzoberfläche Holzschutzmittelkonzentrationen bis zu mehreren Gramm pro Kilogramm Holz vorliegen, während die Kernbereiche de facto frei von Holzschutzmitteln sind [6, 7]. Bedingt durch diese große Inhomogenität des Werkstoffs Altholz erscheint die Probenahme zur Gewinnung repräsentativer Proben von besonderer Bedeutung. Die Vorgaben zur Analytik für Altholzhackschnitzel der Altholz V (Anhang IV) berücksichtigen diese Inhomogenitäten, in dem Proben aus der laufenden Produktion zu entnehmen sind (je 2 l pro 10 t Materialstrom).

Entsprechend dem Ziel des vorliegenden Vorhabens, einen Überblick über die durchschnittlich in Altholzhackschnitzel tatsächlich vorliegenden Holzschutzmittelbelastung zu erhalten wurde Beprobung von Altholzhackschnitzeln in Anlehnung an die Vorgaben der Altholz V aus dem Massenstrom durchgeführt. Im ersten Teil des Vorhabens wurde über einen Zeitraum von drei Wochen im Sommer 2001 mehrmals wöchentlich Proben von Altholzhackschnitzel aus dem Altholzhackschnitzelstrom eines westdeutschen Holzwerkstoffplattenteilherstellers entnommen.

Dabei wurden arbeitstäglich aus verschiedenen Speichersilos je Probenahme insgesamt ca. 5 kg Altholz hackschnitzel (Kategorie A I bis A II) und Holz hackschnitzel aus naturbelassenem Holz (Kategorie AI) entnommen und in einen Polyethylenbeutel überführt. Insgesamt lagen 39 Proben Altholz hackschnitzel vor, die als Basis für die Bestimmung der Holzschutzmittelgehalte herangezogen wurden. Die Proben zur Untersuchung von Altholz hackschnitzeln zur thermischen Verwertung (Kategorie AII bis AIII) stammten aus dem Massenstrom eines ostdeutschen Altholzverwerfers. Dabei wurden über einen Zeitraum von 2 Wochen insgesamt 19 Proben aus dem Massenstrom (Altholz hackschnitzel) entnommen und auf die Gehalte an Holzschutzmittel untersucht. Die Probenahme in einem ostdeutschen Betrieb erfolgte wegen des im Gebiet der ehemaligen DDR als Holzschutzmittelwirkstoff häufig eingesetzten DDT.

I.1 Holzschutzmittel

Als Holzschutzmittelwirkstoffe werden/wurden entsprechend in der Regel in folgende Substanzen eingesetzt:

- Salztartige anorganische Holzschutzmittel (wasserlösliche Präparate).
In der Regel Salze auf Basis von Bor, Fluor, Kupfer und Chrom.
- organischen Wirkstoffe (als lösemittelhaltige Präparate bzw. wasserlösliche Emulsionen) wie z.B. Tris-(N-Cyclohexyldiazoniumdioxo)-Aluminium (Xyligen AI), Bis-(N-Cyclohexyldiazoniumdioxo)-Kupfer (Cu-HDO), Deltamethrin, Dichlofluanid, Tolyfluanid, Cyfluthrin, Tebuconazol, Cypermethrin, Propioconazol, Fenoxycarb, Pentachlorphenol, Lindan γ -Hexachlorcyclohexan), Teeröle (Buchenteeröl, Carbolineum) Chlornaphthaline, Fumecyclo, Tributyl-Zinn-Verbindungen und Phenyl-Hg-Verbindungen sowie die in der ehemaligen DDR zusätzlich eingesetzten Wirkstoffe DDT, Dinitrophenol, diverse Chlorphenole [8, 9, 10].

Die im Produkt ursprünglich vorliegenden Konzentrationen an Wirkstoffen schwanken zwischen 0,03 und 100 % [11]. Pentachlorphenol wurde ab etwa 1983, Lindan ab etwa 1988 nicht mehr eingesetzt und Fumecyclo 1992 vom Hersteller vom Markt genommen. Chlornaphthaline sind nur bis etwa 1978 verwendet worden. Die Anwendung von DDT in der ehemaligen DDR erfolgte bis etwa 1990.

Diese Situation der Holzschutzmittelanwendung führte zu verschiedenen Überlegungen hinsichtlich des Untersuchungsumfangs und möglicher Beurteilungskriterien von Altholz.

Eine Arbeitsgruppe der LAGA hat sich bereits 1996 dieser Problematik angenommen und im Jahr 1997 einen Parameterkatalog und Zuordnungskriterien für die Identifikation von gängigen Holzschutzmittelbehandlungen aus der Oberflächenbeprobung zur Abgrenzung von Holzabfällen mit schädlichen Verunreinigungen vorgelegt. Die nachfolgende Tabelle 1 gibt den Diskussionsstand niedergelegt im Entwurf 12/97, sowie die Grenzwerte nach Anhang III der Altholzverordnung wieder.

Tabelle 1

Zuordnung für die Identifikation von gängigen Holzschutzmittelbehandlungen aus der Oberflächenbeprobung.

Parameter	Keine HSM-Behandlung	Durch HSM schädlich verunreinigt	Grenzwerte aus Anhang III der „Verordnung über die Entsorgung von Altholz“ ³⁾
	Gehalte in mg/kg		
Bor	≤ 70		--
Blei	--		30
Cadmium	--		2
Arsen	≤ 4	> 20	2
Fluor	≤ 50		100
Kupfer	≤ 30	> 100 ²⁾	20
Chrom (gesamt) ¹⁾	≤ 40	> 100 ²⁾	30
Quecksilber	≤ 0,3	> 1	0,4
PCP	≤ 5	> 5	3
Lindan	≤ 3		--
Teeröl (Bezo(a)pyren)	≤ 0,5	> 1	--
Polychlorierte Biphenyle (summe 6 nach LAGA)	--	--	5

1) bei erhöhten Chromwerten kann nicht unbedingt auf eine HSM - Behandlung geschlossen werden.

2) Nur bei Überschreitung des Kupfer- und Chromwerts „schädlich verunreinigt“.

3) „Verordnung über die Entsorgung von Altholz“ (Altholzverordnung Anhang II).

II Untersuchungsprogramm

II. 1 Probenbeschreibung

Wie schon in der Einleitung kurz beschrieben wurden, die für dieses Vorhaben untersuchten Proben wie folgt gewonnen:

II. 1. 1 Altholz hackschnitzel aus naturbelassenen Hölzern (A I) und Hölzern der Kategorie A II zur stofflichen Verwertung

Die beim Verwertungsbetrieb angelieferten und vorsortierten Althölzer werden mechanisch zerkleinert und zu Altholz hackschnitzel verarbeitet. Diese Altholz hackschnitzel werden in entsprechenden Vorratssilos zwischengelagert. Über einen Zeitraum von drei Wochen wurden arbeitstäglich jeweils insgesamt 5 – 7 kg dieser Altholz hackschnitzel entnommen und in einen Polyethylensack überführt. Im Zuge der Vorbesprechungen zur Probenahme wurden bekannt, dass die Altholz hackschnitzel einem Trocknungs- und Konditionierungsprozess unterzogen werden. An ausgewählten Probenahmetagen wurden daher Altholz hackschnitzelproben vor und nach dieser Konditionierung aus dem Produktionsprozess entnommen. Insgesamt wurden über den Probenahmezeitraum 39 Einzelproben gezogen und zur Analyse ins Labor überbracht (33 Proben Altholz hackschnitzel Klasse A I bzw. A II; sowie 6 Proben Klasse A I – Holz hackschnitzel naturbelassen). Aus diesen im Labor vorliegenden Proben (jeweils ca. 5 – 7 kg Altholz hackschnitzel) wurden durch Probenteilung insgesamt jeweils ca. 500 g Altholz hackschnitzel entnommen, davon wurden durch Teilung nochmals ein Aliquot von 50 g gewonnen, diese mit flüssigem Stickstoff gekühlt und unter stetiger Zugabe von flüssigem Stickstoff mehlfine gemahlen. Aus diesem mehlfine gemahlene Proben wurden jeweils die Analysenproben entnommen.

Die untersuchten im folgenden angegebenen Gehalte beziehen sich daher auf luftgetrocknete Proben (Lufttrocknung im Labor über 14 Tage). die eine Feuchte zwischen 6,5 und 7,5 % (Mittelwert $6,8 \pm 0,4$ %) aufwiesen.

II. 1. 2 Altholz hackschnitzel der Kategorie A II bis A III zur thermischen Verwertung

Die vorliegenden Proben unterscheiden sich bereits äußerlich deutlich von den Holz hackschnitzelproben zur stofflichen Verwertung wie in Teil I untersucht. Neben Hölzern in unterschiedlichen Stadien der Zersetzung, zumeist morsche Bruchstücke sind auch Baustellenabfälle, wie Isolationsmaterial (mineralische Dämmwolle), Plastikfolien, Aluminiumfolie, Drahtreste Bestandteil des vorliegenden Probenkollektivs. Daneben waren Reste von Holzwerkstoffplatten (Spanplatten) im Durchmesser bis zu ca. 10 bis 15 cm vorhanden. Zudem waren Erde und Zweige Bestandteile des Probenkollektivs.

Neben Holzstücken bis ca. 20 cm Länge und ca. 3 – 5 cm Breite lagen feine Holzspäne, vermengt mit Abfall als Proben vor. Die vorliegenden Holz hackschnitzeln konnten optisch, soweit noch erkennbar den Altholzsortimenten Baustellensortimente, Altholz aus dem Sperrmüll, Palettenholz, sowie um Reste von Dielen und/oder Bretterschalungen, wie im Anhang III der Altholzverordnung beschrieben, zugeordnet werden. Die Holzproben in Fass 2 zeichneten sich trotz vergleichbarer Erscheinungsform durch einen deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Teer aus.

Die Proben der vorliegenden Althölzer wurden ebenfalls entsprechend Anhang IV der Altholzverordnung aus der laufenden Produktion vom Band entnommen. Jede Einzelprobe betrug mindestens 2 l. Zur Herstellung der Laborprobe wurde die jeweilige Probe auf einer geeigneten glatten Oberfläche ausgebreitet und anschließend wie folgt behandelt:

➤ Herstellung der Mischprobe

Entfernung der nichtholzartigen Bestandteile durch optische Klassifizierung und Homogenisierung der Probe durch wiederholtes Umsetzen der verbliebenen Holzbestandteile. Die anderen nicht holzartigen Materialbeimengen wurden, soweit möglich aussortiert und nicht der Analyse zugeführt.

➤ Herstellung der Laborprobe

Aus der aufgehäufelten Mischprobe wurde durch mehrfache Probenteilung die Laborprobe gewonnen. Es wurde jeweils eine Teilprobe von jeweils ca. 500 g gewonnen.

➤ Aufmahlen der Holzproben

Die so gewonnenen Holzproben wurden halbiert und die eine Hälfte vollständig mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mehlfein aufgemahlen. Von diesen gemahlene Proben wurde durch erneute Probenteilung eine repräsentative Menge (10 g) entnommen und der Analyse (Extraktion) zugeführt. Parallel zur Analyse wurde der Feuchtigkeitsgehalt der gemahlene Holzprobe bei 105 °C ermittelt.

➤ Nicht aufgemahlene Proben (Proben im Originalzustand nur Altholz hackschnitzel zur thermischen Verwertung)

Von der ungemahlene Probe, erhalten aus der Hälfte der Laborprobe wurden jeweils ca. 100 g Probe entnommen und der Analyse (Extraktion) zugeführt.

II.2 Parameterumfang

Resultierend aus den aufgeführten Wirkstoffen und den Vorinformationen über deren Anwendung umfasste das hier vorliegende Untersuchungsprogramm unter Einschluß der Empfehlungen des Bundesamtes für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BGVV; FB 7) folgende Parameter.

Dichlofluamid
Permethrin
Cyfluthrin
Tebuconazol
Furmecycloxy (Xyligen B)
Xyligen (AI und K)
DDT und Metaboliten
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Holzschutzmittelwirkstoffe Pentachlorphenol und Lindan, die ebenfalls in der hier vorliegenden Arbeit untersucht wurden, erlauben den Vergleich der vorliegenden Daten mit den Daten anderer Studien zum Vorkommen von Holzschutzmitteln in Althölzern.

Daneben wurden die anorganischen Parameter Phosphor, Chlor, Schwefel, Aluminium, Kalium, Kupfer Chrom, Blei als Screening-Parameter in allen vorliegenden 39 Proben von Altholzhack-schnitzeln (Klasse A I; A I – A II) zur stofflichen Verwertung, sowie Bor und Molybdän in insgesamt 12 ausgewählten Proben untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war es gegebenenfalls hohe Konzentrationen an P-, S- und Cl-haltigen Holzschutzmitteln an Hand dieser entsprechenden Ele-mente zu erkennen.

Die Untersuchung auf Molybdän erfolgte zur Erkennung von Xyligen 25, dem in manchen Xyligen-produkten Mo als Indikatorelement beigemischt wird.

II.2. 1 Holz hackschnitzel aus Naturholz (Kategorie A I)

1) In allen 6 Holzproben des Beprobungszeitraums von drei Wochen

Kupfer, Chrom, Blei, Aluminium, Kalium, Chlor, Schwefel, Phosphor
Pentachlorphenol und Lindan

2) In insgesamt 3 willkürlich ausgewählten Proben dieser Altholz hackschnitzel

Dichlofluamid, Permethrin, Cyflutrin, Tebuconazol, Fumecycloxy, DDT und dessen Abbauprodukte DDE und DDD sowie Phenanthren als Leit- bzw. Indikatormittel für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).

II.2.2 Altholz hackschnitzel zur stofflichen Verwertung (Kategorie A I und A I bis A II)

1) In allen 33 Holzproben des Beprobungszeitraums von drei Wochen

Kupfer, Chrom, Blei, Aluminium, Kalium, Chlor, Schwefel, Phosphor
Pentachlorphenol und Lindan.

2) In insgesamt 12 willkürlich ausgewählten Proben dieser Altholz hackschnitzel

Bor, Molybdän, Dichlofluamid, Permethrin, Cyflutrin, Tebuconazol, Fumecycloxy, DDT und dessen Abbauprodukte DDE und DDD sowie Phenanthren als Leit- bzw. Indikatormittel für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).

II.2. 3 Altholz hackschnitzel zur thermischen Verwertung (Kategorie A II bis A III)

In allen 19 vorliegenden Proben

Pentachlorphenol, Lindan, Dichlofluamid, Permethrin, Cyflutrin, Tebuconazol, Fumecycloxy, DDT und dessen Abbauprodukte DDE und DDD sowie die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) als Indikatormittel für Teerölinhaltstoffe.

II.3 Analytische Verfahren

Untersuchung auf Metalle, sowie Chlor, Schwefel, Phosphor mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie (Siemens SRS 300 AS) – RFA- an gepressten Holzpulvertabletten; Auswertung mit Spectra plus „Semiquant“.

Bor und Molybdän

Aufschluss der Holzproben (ca. 5 g) mit 50 ml halbkonz. HNO₃, Zugabe von ca. 20 ml H₂O und Filtration – Bestimmung mittels Plasmaemissionspektrometrie – ICP-OES mittels Standardadditionsverfahren.

Untersuchung auf Pentachlorphenol

Extraktion der mehlfeinen Holzproben (Einwaage ca. 5 g) mit 100 ml Hexan/Aceton (1:1) im Soxhlett (Extraktion 3 h); Entnahme eines Aliquots; Addition von ¹³C- Pentachlorphenol- Standard und Derivatisierung mit MSHFBA = N-Methyl-N-trimethylsilylheptafluorbutyramid. Bestimmung mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HR) MID-Technik; Säule HP Ultra 1

Untersuchung auf Lindan, Dichlofluanid, Permethrin, Cyflutrin, Tebuconazol, DDT, DDE, DDD, Phenanthren und Fumecyclo.

Aus dem vorhandenen Hexan-Aceton-Extrakt der Soxhlett-Extraktion wurde ein weiteres Aliquot entnommen mit ¹³C – Lindan versetzt und die entsprechenden mittels GC/MS-HR im MID-mode.

III Ergebnisse der Untersuchungen

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen der verschiedenen vorliegenden Altholzfraktionen dargestellt. Sie sind untergliedert in die Abschnitte – Holzhackschnitzel aus Naturholz zur stofflichen Verwertung; Altholzhackschnitzel – Altholzkategorie A I bis A II zur stofflichen Verwertung –, sowie Altholzhackschnitzel der Altholzkategorien A II bis A III zur thermischen Verwertung.

III.1 Holzhackschnitzel aus Naturholz zur stofflichen Verwertung

III.1.1 Gehalte an anorganischen Holzinhaltsstoffen

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die mittels RFA und ICP ermittelten Gehalte an anorganischen Inhaltsstoffen in Holzhackschnitzeln aus Naturholz wiedergegeben.

Tabelle 2

Holzhackschnitzel – Naturholz – ohne Holzschutzmittel aus Naturholzproduktionslinie 2-4

Pr. Nr.	Beschreibung	Gehalte in mg/kg								
		Al	P	S	Cl	K	Cu	Cr	Mo	B
19764	KW 26 1 v.Tr.2-4	45	15	45	< 50	400	< 10	< 10	n. b.	n. b.
19765	KW 26 2 v.Tr. 2-4	40	20	45	< 50	490	<10	< 10	n. b.	n. b.
19777	KW 27 1 v.Tr.2-4	50	30	60	90	440	< 10	< 10	n. b.	n. b.
19778	KW 27 2 v.Tr. 2	130	80	60	70	500	<10	< 10	n. b.	n. b.
19790	KW 28 1 v.Tr.2-4	40	35	55	90	440	< 10	< 10	< 4	0,8
19791	KW 28 2 v.Tr. 2 -4	55	65	55	< 50	380	<10	< 10	n. b.	n. b.
Mittelwert		60	41	53	54	442	--	--	--	--
Standardabweichung		35	26	7	33	48	--	--	--	--

n. b. = nicht bestimmt

III.1.2 Gehalte an organischen Holzinhaltstoffen

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die Untersuchungsergebnisse zur Bestimmung organischer Holzschutzmittelwirkstoffe in Holzhackschnitzeln aus Naturholz wiedergegeben.

Tabelle 3

Pentachlorphenol und Lindan in Naturholzproben (Produktionslinie 2-4)

Beschreibung	Parameter	
	PCP	Lindan (HCH)
	Gehalte in mg/kg	
KW 26 - 1 v.Tr. 2-4	0,08	0,01
KW 26 - 2 v.Tr. 2-4	0,03 0,06	0,01 0,01
KW 27 - 1 v.Tr. 2-4	0,08	0,02
KW 27 - 2 v.Tr. 2-4	0,02	0,01
KW 28 - 1 v.Tr. 2-4	0,11 0,11	0,01 0,01
KW 28 - 2 v.Tr. 2-4	0,03	0,03
Mittelwert	0,07	0,01
Standardabweichung	0,04	0,01
Weitere HSM in den Proben KW 26 - 2 v.Tr. 2-4 KW 28 - 1 v.Tr. 2-4 und KW 28 - 2 v.Tr. 2-4	Dichlofluamid < 0,1 Phenanthren < 1 Permethrin < 0,1 Cyflutrin < 0,1 Tebuconazol < 0,1 DDT, DDE und DDD jeweils < 0,1 Fumecyclohexan < 0,1	

III.2 Altholz hackschnitzel der Kategorie A I bis A II zur stofflichen Verwertung

III.2.1 Gehalte an anorganischen Holzinhaltstoffen

In den nachfolgenden Tabellen 3 und 4 sind die Gehalte der als Screeningparameter gewählten Elemente Chlor, Phosphor, Schwefel, Aluminium, Kalium und Molybdän sowie die Gehalte der als Salze in Holzschutzmitteln eingesetzten Elemente Kupfer, Chrom und Bor wiedergegeben.

Tabelle 4

Altholz hackschnitzel – Recycling Holz Probenahme KW 26 - 28

Pr. Nr.	Beschreibung	Gehalte in mg/kg									
		Al	P	S	Cl	K	Cu	Cr	Pb	Mo	B
1 Proben Recycling Altholzschnitzel - Kalenderwoche 26											
19766	KW 26 1 (R)	350	390	360	265	740	< 10	< 10	< 10	4	4,5
19767	KW 26 2 (R)	90	140	165	165	540	< 10	<10	<10		
19768	KW 26 3 (R)	190	235	240	270	650	<10	<10	<10	< 4	2,1
19769	KW 26 4 (R)	130	70	220	230	570	20	<10	<10		
19770	KW 26 5 (R)	90	60	170	250	500	< 10	<10	<10		
19771	KW 26 6 (R)	130	135	180	250	520	< 10	<10	<10	< 4	2,4
19772	KW 26 7 (R)	80	40	150	180	520	< 10	<10	<10		
2 Proben Recycling Altholzschnitzel - Kalenderwoche 27											
19779	KW 27 1 (R)	95	35	160	185	510	25	< 10	< 10		
19780	KW 27 2 (R)	100	30	140	190	550	15	<10	<10	< 4	1,6
19781	KW 27 3 (R)	95	100	150	200	550	< 10	<10	<10		
19782	KW 27 4 (R)	180	160	200	160	620	<10	<10	<10		
19783	KW 27 5 (R)	100	50	160	170	540	< 10	<10	<10	< 4	2,4
19784	KW 27 6 (R)	95	210	180	1280	550	10	<10	<10		
19785	KW 27 7 (R)	95	90	160	270	540	< 10	<10	<10		
3 Proben Recycling Altholzschnitzel - Kalenderwoche 28											
19792	KW 28 1 (R)	80	90	135	220	490	10	<10	<10		
19793	KW 28 2 (R)	80	120	160	170	540	< 10	<10	<10		
19794	KW 28 3 (R)	85	150	160	210	520	< 10	<10	<10	6	3,6
19795	KW 28 4 (R)	70	90	140	200	550	20	<10	<10		
19796	KW 28 5 (R)	100	50	160	240	530	10	<10	<10		
19797	KW 28 6 (R)	90	35	140	180	500	< 10	<10	<10		
19798	KW 28 7 (R)	90	35	150	180	510	10	<10	<10		
Mittelwert (Ausreißerbereinigt)		103	110	176	209	534				3,0	2,4
Standardabweichung		32	87	50	37	30				1,7	0,8

FETT = Ausreißer

Tabelle 5

Altholz hackschnitzel Recyclingholz vor und nach Durchlauf durch den Trockner

Pr. Nr.	Beschreibung	Gehalte in mg/kg								
		Al	P	S	Cl	K	Cu	Cr	Mo	B
4 Proben Recycling Altholz hackschnitzel - Kalenderwoche 26										
19760	KW 26- 1 v.Tr.1	110	140	150	190	520	< 10	< 10	n. b.	n. b.
19762	KW 26 -1 n.Tr.1	150	90	160	180	490	< 10	< 10	n. b.	n. b.
19761	KW 26 2 v.Tr.1	110	90	180	260	550	< 10	< 10	14	2,6
19763	KW 26 2 n.Tr.1	100	65	130	190	480	< 10	< 10	n. b.	n. b.
5 Proben Recycling Altholz hackschnitzel - Kalenderwoche 27										
19773	KW 27- 1 v.Tr.1	90	45	140	205	530	< 10	< 10	< 4	1,6
19775	KW 27- 1 n.Tr.1	70	60	130	940	530	< 10	< 10	n. b.	n. b.
19774	KW 27- 2 v.Tr.1	70	60	140	170	520	< 10	< 10	n. b.	n. b.
19776	KW 27- 2 n.Tr.1	85	70	150	250	550	< 10	< 10	5	2,1
6 Proben Recycling Altholz hackschnitzel - Kalenderwoche 28										
19786	KW 28- 1 v.Tr.1	95	80	150	200	500	10	< 10	< 4	2,1
19788	KW 28 -1 n.Tr.1	90	90	150	240	550	25	< 10	< 4	2,4
19787	KW 28 -2 v.Tr.1	110	60	140	490	510	< 10	< 10	n. b.	n. b.
19789	KW 28 2 n.Tr.1	70	75	130	350	490	< 10	< 10	n. b.	n. b.
Mittelwert (Ausreißer bereinigt)		96	77	146	209	518	n. b.	n. b.	2,8	2,1
Standardabweichung		23	24	14	32	25	--	--	1,5	0,4

FETT = Ausreißer

n. b. = nicht bestimmt

An insgesamt 10 Proben wurde stichpunktartig versucht auch Fluor im RFA-Spektrum über deutlich erhöhte Meßzeiten nachzuweisen. In keiner der untersuchten Proben konnte jedoch Fluor semiquantitativ nachgewiesen werden. Damit ist davon auszugehen, dass in keiner der untersuchten Proben Fluorgehalte > 200 mg/kg vorliegen.

III.2.2 Untersuchung auf organische Holzschutzmittelwirkstoffe

In der nachfolgenden Tabelle 6 bis 10 sind die Untersuchungsergebnisse zur Bestimmung organischer Holzschutzmittelwirkstoffe in Altholzhackschnitzeln der Kategorie A I bis A II wiedergegeben.

Tabelle 6

Pentachlorphenol, Lindan, Dichlofluanid, Phenanthren und Permethrin in Altholzhackschnitzel zur stofflichen Verwertung – „Recycling Holz“ Probenahme KW 26 - 28

Beschreibung	Parameter - Gehalte in mg/kg				
	PCP	HCH	DCF	Phenanthren	Permethrin
7 Altholzhackschnitzel – Recycling Holz Probenahme KW 26					
KW 26 Recycling 1	0.90	0.06	< 0.1	5.7	< 0.1
KW 26 Recycling 2	0.53	0.03	n. b.	n. b.	n. b.
KW 26 Recycling 3	0.85	0.13	< 0.1	4.8	< 0.1
KW 26 Recycling 4	0.49	0.04	n. b.	n. b.	n. b.
KW 26 Recycling 5	1.04 1.16	0.04 0.05	n. b.	n. b.	n. b.
KW 26 Recycling 6	0.47	0.03	< 0.1	2,75	< 0.1
KW 26 Recycling 7	0.39	0.04	n. b.	n. b.	n. b.
8 Altholzhackschnitzel – Recycling Holz Probenahme KW 27					
	PCP	HCH	DCF	Phenanthren	Permethrin
KW 27 Recycling 1	0.33	0.03	n. b.	n. b.	n. b.
KW 27 Recycling 2	1.26 1.01	0.03 0.03	< 0.1	3.6	< 0.1
KW 27 Recycling 3	0.38	0.03	n. b.	n. b.	n. b.
KW 27 Recycling 4	0.38	0.03	n. b.	n. b.	n. b.
KW 27 Recycling 5	0.52	0.06	< 0.1	7.0	< 0.1
KW 27 Recycling 6	0.54	0.03	n. b.	n. b.	n. b.
KW 27 Recycling 7	1.04 1.09	0.08 0.08	n. b.	n. b.	n. b.

Tabelle 8

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in ausgewählten Proben der Altholz hackschnitzel zur stofflichen Verwertung

PAK	Holz KW 26 Recycling 6	Holz KW 27 Recycling 5
	Gehalte in mg/kg Holz	
Acenaphthylen	0,06	0,04
Acenaphten	0,21	0,33
Fluoren	0,36	0,48
Phenanthren	2,75	7,01
Anthracen	0,26	0,95
Fluoranthren	2,56	14,96
Pyren	1,54	9,41
Benzo(a)anthracen	0,49	4,11
Chrysen	0,53	4,11
Benzo(b)fluoranthren	0,19	1,17
Benzo(k)fluoranthren	0,19	1,35
Benzo(a)pyren	0,15	1,38
Indeno(1,2,3)-cd-pyren	0,06	0,46
Dibenzo(a)-anthracen	0,04	0,05
Benzo(g,h,i)perylen	0,05	0,28
Summe 15 PAK	9,5	45,6

Tabelle 9

Pentachlorphenol, Lindan, Dichlofluamid, Phenanthren und Permethrin in Altholz hackschnitzel – Recycling Holz Probenahme KW 26 – 28 vor und nach Durchlauf durch den Trockner 1

Beschreibung	Parameter – Gehalte in mg/kg				
	PCP	Lindan	DCF	Phenanthren	Permethrin
Altholz hackschnitzel – Recycling Holz Probenahme KW 26					
KW 26 –1 v. Tr.1	0,32	0,06	n. b.	n. b.	n. b.
KW 26 –1 n. Tr.1	0,41	0,05	n. b.	n. b.	n. b.
KW 26 -2 v. Tr.1	0,55	0,07	< 0,1	5,6	< 0,1
KW 26 - 2 n.Tr.1	0,44	0,03	n. b.	n. b.	n. b.
Altholz hackschnitzel – Recycling Holz Probenahme KW 27					
KW 27-1 v.Tr. 1	0,22	0,02	n. b.	n. b.	n. b.
KW 27 –1 n.Tr. 1	0,68 1,06	0,02 0,02	< 0,1	4,1	<0,1
KW 27 – 2 v. Tr. 1	0,22	0,02	n. b.	n. b.	n. b.
KW 27- 2 n. Tr. 1	0,97	0,02	n. b.	n. b.	n. b.
Altholz hackschnitzel – Recycling Holz Probenahme KW 28					
KW 28 – 1 v.Tr. 1	1,31	0,05	<0,1	3,4	<0,1
KW 28 – 1 n.Tr. 1	0,99	0,03	<0,1	3,7	<0,1
KW 28 – 2 v. Tr. 1	1,54	0,05	n. b.	n. b.	n. b.
KW 28 – 2 n.Tr. 1	0,54	0,03	n. b.	n. b.	n. b.
Mittelwert (alle Werte)	0,71	< 0,1	< 0,1		
Standardabweichung	0,42				
Mittelwert vor Trock- ner	0,69 ± 0,58	<0,1			
Mittelwert nach Trockner	0,72 ± 0,28	<0,1			

n. b. = nicht bestimmt

III. 2.3 Untersuchungen auf weitere Altholzverunreinigungen

In den Proben KW 27 Recycling 6, KW 27-1 n. Tr. 1, KW 28-2 v. Tr. 1 sowie in der Probe KW 28 n. Tr. 1 lassen sich deutlich erhöhte Gehalte an Chloriden nachweisen. Mittels ¹H-Kernresonanzspektrometrie an den vorliegenden Extrakten wurde versucht, die Halogenquelle in diesen Proben zu identifizieren. In der nachfolgenden Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Chlorbestimmung den entsprechenden Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen gegenübergestellt. Zur Kontrolle wurden der Extrakt einer unbehandelten Vergleichsprobe mit untersucht.

Tabelle 11

Zusammenhang von erhöhten Chlorgehalten in Altholzhackschnitzeln mit Polyvinylchloridverunreinigungen in den Altholzhackschnitzeln.

Probe	Gehalt an Chlor (Chlorid) in mg/kg	Chlorhaltige Verbindungen – nachgewiesen mittels NMR
KW 27 Recycling 6	1280	Polyvinylchlorid
KW 27 – 1 n. Tr. 1	940	Polyvinylchlorid
KW 28 – 2 v. Tr. 1	490	Polyvinylchlorid
KW 28 – 2 n. Tr. 1	350	Polyvinylchlorid (Hinweise)
KW 27 Recycling 4	160	Polyvinylchlorid nicht nachweisbar
Naturholzhackschnitzel KW 26 – 1; v. tr. 2-4	< 50	Polyvinylchlorid nicht nachweisbar

In den Proben mit einem Chlorgehalt von ≥ 500 mg Chlor je Kilogramm Hackschnitzel können in den vorliegenden Extrakten eindeutig lösliche Polyvinylchloridanteile mittels ¹H-NMR nachgewiesen werden. In den beiden als Kontrollproben untersuchten Hackschnitzelproben mit Chlorgehalte < 200 mg/kg ist in den vorliegenden Proben eindeutig kein PVC nachweisbar. Für die vorliegende Probe mit einem Chlorgehalt im Bereich zwischen 200 und 500 (hier Chlorgehalt 350 mg/kg) kann der erhöhte Chlorgehalt wahrscheinlich auch auf eine PVC-Verunreinigung zurückgeführt werden. Dies bedeutet, dass im vorliegenden Fall alle erhöhten Gesamtchlorgehalte (in 4 von 33 Proben) auf die Anwesenheit von PVC zurückgeführt werden kann.

III.3 Altholz hackschnitzel der Kategorie A II bis A III zur thermischen Verwertung

In den Tabellen 12 bis 14 sind die Gehalte an der Altholz hackschnitzel (Kategorie A II bis A III für Dichlofluanid, Permethrin, Cyflutrin, Tebuconazol, Fumecycloxy, DDT und dessen Abbauprodukte DDE und DDD sowie Benzo(a)pyren bezogen auf die feuchten, nicht getrockneten Proben im Anlieferungszustand wiedergegeben. In Tabelle 14 sind die Feuchtegehalte der Hölzer wiedergegeben und die Gehalte der Holzschutzmittel auf getrocknete Probe (atro) bezogen wiedergegeben.

Tabelle 12

Pentachlorphenol, Lindan, Dichlofluanid, Benzo(a)pyren (BaP), Summe 15 PAK und Permethrin in Altholz hackschnitzel – behandelte Mischfraktion – Kategorie A II bis A III

Probenahme KW 12 (20.03.2003) – KW 14 (02.04.2003) – Gehalte bezogen auf die nicht getrocknete Probe.

Beschreibung		Parameter					
		PCP	Lindan	DCF	BaP	Σ 15 PAK	Permethrin
9.1.1 Gehalte in mg/kg							
U-Therm Probe 1 (Sammelprobe Fass 1)							
KW 12							
20.03.	17:00 h	6,37	0,93	0,2	4,1	224	< 0,1
21.03.	10:00 h	1,19	0,15	0,1	8,5	198	< 0,1
21.03.	15:00 h	1,21	0,14	< 0,1	16,9	882	< 0,1
KW 13							
24.03.	09:00 h	3,83	0,45	< 0,1	3,1	631	< 0,1
24.03.	19:00 h	0,59	0,06	< 0,1	2,2	768	< 0,1
25.03.	09:00 h	3,90	0,05	< 0,1	12,6	1076	< 0,1
25.03.	18:00 h	0,94	0,06	< 0,1	2,7	553	< 0,1
U- Therm Probe 2 (Sammelprobe Fass 2)							
26.03.	09:00 h	3,17	0,10	< 0,1	37,1	4608	< 0,1
26.03.	18:00 h	4,25	0,06	< 0,1	17,2	3168	< 0,1
27.03.	09:00 h	0,86	0,03	< 0,1	37,7	4824	< 0,1
27.03.	17:00 h	2,85	0,16	< 0,1	18,1	3426	< 0,1
28.03.	09:00 h	1,68	0,04	< 0,1	26,2	3526	0,1
28.03.	17:00 h	0,46	0,15	< 0,1	2,9	340	0,1
KW 14 U- Therm Probe 3 (Sammelprobe Fass 3)							
31.03.	10:00 h	0,90	0,18	< 0,1	6,75	173	0,3
31.03.	19:00 h	0,43	0,09	< 0,1	4,0	104	< 0,1
01.04.	09:00 h	0,33	0,05	< 0,1	1,3	131	0,3
01.04.	18:00 h	0,25	0,06	< 0,1	18,0	199	0,2
02.04.	09:00 h	0,37	0,04	< 0,1	6,1	99	0,1
02.04.	16:00 h	0,59	0,06	< 0,1	0,6	59	< 0,1

Tabelle 14

Gehalte der Holzschutzmittel PCP, Lindan, Phenanthren, Benzo(a)pyren und DDT bezogen auf absolut trockenes Holz (atro) (Trocknung bei 105 °C).

Probe		Feuchte in %						
			PCP	Lindan	Phen*	BaP	PAK **	p,p'DDT
		Gehalte in mg/kg (atro)						
U-Therm Probe 1 (Sammelprobe Fass 1)								
KW 12								
20.03.	17:00 h	14,8	7,49	1,09	63	4,8	263	0,59
21.03.	10:00 h	23,4	1,55	0,20	50	11,1	258	0,13
21.03.	15:00 h	26,5	1,65	0,19	268	23,0	1200	0,27
KW 13								
24.03.	09:00 h	22,5	4,94	0,58	254	4,0	814	0,13
24.03.	19:00 h	22,0	0,75	0,08	281	2,8	984	< 0,12
25.03.	09:00 h	22,4	5,02	0,06	420	16,2	1387	< 0,12
25.03.	18:00 h	22,1	1,21	0,08	173	3,5	709	< 0,12
U-Therm Probe 2 (Sammelprobe Fass 2)								
26.03.	09:00 h	15,8	3,76	0,12	1362	44,1	5453	0,12
26.03.	18:00 h	14,6	4,97	0,07	934	20,1	3710	0,58
27.03.	09:00 h	20,9	1,09	0,04	1513	47,7	6099	0,13
27.03.	17:00 h	20,9	3,60	0,20	1113	22,9	4331	4,68
28.03.	09:00 h	22,7	2,17	0,05	1158	33,9	4561	0,13
28.03.	17:00 h	25,7	0,62	0,20	121	3,9	458	0,67
KW 14 U-Therm Probe 3 (Sammelprobe Fass 3)								
31.03.	10:00 h	19,4	1,12	0,22	53	8,4	214	0,13
31.03.	19:00 h	18,6	0,53	0,11	37	4,9	128	0,25
01.04.	09:00 h	22,6	0,43	0,06	57	1,7	169	0,26
01.04.	18:00 h	21,2	0,32	0,08	n.b.	22,8	253***	0,13
02.04.	09:00 h	23,3	0,48	0,05	26	8,0	129	< 0,12
02.04.	16:00 h	26,8	0,81	0,08	19	0,8	81	< 0,12

Phen* = Phenanthren

PAK ** = Summe 15 PAK nach EPA ohne Naphthalin

253*** = Summe 15 PAK nach EPA ohne Phenanthren und ohne Naphthalin

In den nachfolgenden Tabellen 15 bis 18 sind die Einzelergebnisse der vorliegenden Altholzhack- schnitzelproben zur thermischen Verwertung (Altholzkategorie A II bis A III) nochmals zusammen- gefasst dargestellt.

Tabelle 15

Zusammenfassung der Ergebnisse Probe Fass 1

Wirkstoff	Probe		
	U-Therm Probe 1 (Sammelprobe Fass 1) – Gehalte in mg/kg (Zahl der Proben n = 7) bezogen auf getrocknetes Holz – atro		
	Mittelwert/ Schwankung	Minimalwert	Maximalwert
PCP	3,23 ± 2,57	0,75	7,49
Lindan (γ-HCH)	0,33 ± 0,38	0,06	1,09
Dichlofluoanid	< 0,1	< 0,1	0,23
Phenanthren	215 ± 113	50	420
Benzo(a)pyren	9,34 +/- 7,78	2,8	23,0
Summe PAK	802 +/- 375	263	1387
Permethrin	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cyfluthrin	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Tebuconazol	< 0,1	< 0,1	< 0,1
p,p'DDT	0,19 ± 0,19	< 0,12	0,59
p,p'DDE	< 0,12	< 0,12	< 0,12
p,p'DDD	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Furmecycloz	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Tabelle 16

Zusammenfassung der Ergebnisse Probe Fass 2

Wirkstoff	Probe		
	U-Therm Probe 2 (Sammelprobe Fass 2) – Gehalte in mg/kg (Zahl der Proben n = 6) bezogen auf getrocknetes Holz – atro		
	Mittelwert/ Schwankung	Minimalwert	Maximalwert
PCP	2,70 ± 1,69	0,62	4,97
Lindan (γ -HCH)	0,11 +/- 0,07	0,04	0,20
Dichlofluoanid	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Phenanthren	1033± 414	121	1513
Benzo(a)pyren	28,77 ± 16,4	3,9	47,7
Summe PAK	4102 ± 1803	458	6099
Permethrin	< 0,1	< 0,1	0,13
Cyfluthrin	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Tebuconazol	< 0,1	< 0,1	< 0,1
p,p'DDT	1,05 ± 1,79	0,12	4,68
p,p'DDE	0,13 ± 0,13	< 0,12	0,38
p,p'DDD	0,27 ± 0,54	< 0,12	1,26
Furmecyclox	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Tabelle 17

Zusammenfassung der Ergebnisse Probe Fass 3

Wirkstoff	Probe		
	U-Therm Probe 3 (Sammelprobe Fass 3) – Gehalte in mg/kg (Zahl der Proben n = 6) bezogen auf getrocknetes Holz - atro		
	Mittelwert/ Schwankung	Minimalwert	Maximalwert
PCP	0,62 ± 0,29	0,43	1,12
Lindan (γ-HCH)	0,10 ± 0,06	0,05	0,22
Dichlofluoanid	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Phenathren	38,4 ± 13,5	19	57
Benzo(a)pyren	7,76 ± 6,8	0,8	22,8
Summe 15 PAK	162,3 ± 53,2	81	253
Permethrin	0,21 +/- 0,15	< 0,1	0,38
Cyfluthrin	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Tebuconazol	< 0,1	< 0,1	< 0,1
p,p'DDT	0,15 ± 0,09	< 0,12	0,26
p,p'DDE	< 0,12	< 0,12	< 0,12
p,p'DDD	< 0,12	< 0,12	< 0,12
Furmecycloox	< 0,1	< 0,1	< 0,1

III.3. 1 Einfluss der Probenvorbereitung auf die ermittelbaren Gehalte an Holzschutzmittelwirkstoffen in Altholzproben am Beispiel der Althölzer Kategorie A II- A III

In den nachfolgenden Tabellen 18 bis 20 sind die Ergebnisse für verschiedene Holzschutzmittelwirkstoffe in den nicht gemahlenden Holzproben vergleichend zu den Ergebnissen der gemahlenden Holzprobe wiedergegeben.

Tabelle 18

Pentachlorphenol, Lindan und Permethrin in Altholz hackschnitzel – behandelte Mischfraktion – Kategorie A II bis A III - Probenahme KW 12 (20.03.2003) – KW 14 (02.04.2003) nicht getrocknet.

Vergleich gemahlener Proben (Mahlfeinheit < 2 mm; Bezeichnung gem.) mit Originalproben [Proben im Anlieferungszustand; (nicht gemahlen Bezeichnung Orig.)]

Beschreibung			Parameter - Gehalte in mg/kg		
			PCP	Lindan	Permethrin
U-Therm Probe 1 (Sammelprobe Fass 1)					
KW 13					
25.03.	09:00 h	(gem.)	3,90	0,05	< 0,1
25.03.	09:00 h	(orig.)	4,37	0,03	< 0,1
25.03.	18:00 h	(gem.)	0,94	0,06	< 0,1
25.03.	18:00 h	(orig.)	0,35	0,10	< 0,1
U-Therm Probe 2 (Sammelprobe Fass 2)					
27.03.	09:00 h	(gem.)	0,86	0,03	< 0,1
27.03.	09:00 h	(orig.)	2,56	0,04	< 0,1
27.03.	17:00 h	(gem.)	2,85	0,16	< 0,1
27.03.	17:00 h	(orig.)	0,34	0,23	< 0,1
KW 14 U-Therm Probe 3 (Sammelprobe Fass 3)					
31.03.	10:00 h	(gem.)	0,90	0,18	0,3
31.03.	10:00 h	(orig.)	0,18	0,10	< 0,1
31.03.	19:00 h	(gem.)	0,43	0,09	< 0,1
31.03.	19:00 h	(orig.)	0,02	0,07	< 0,1
01.04.	09:00 h	(gem.)	0,33	0,05	0,3
01.04.	09:00 h	(orig.)	0,38	0,09	< 0,1
01.04.	18:00 h	(gem.)	0,25	0,06	0,2
01.04.	18:00 h	(orig.)	0,07	0,06	0,1
02.04.	09:00 h	(gem.)	0,37	0,04	0,1
02.04.	09:00 h	(orig.)	0,24	0,10	0,1

Tabelle 19

DDT, DDD und DDE in Altholz hackschnitzel – behandelte Mischfraktion – Kategorie A II bis A III - Probenahme KW 12 (20.03.2003) – KW 14 (02.04.2003) – Nicht getrocknet.

Vergleich gemahlener Proben (Mahlfineinheit < 2 mm – Bezeichnung gem.) mit Originalproben im Anlieferungszustand (nicht gemahlen – Bezeichnung orig.).

Beschreibung			Parameter - Gehalte in mg/kg		
			DDT	DDE	DDD
U-Therm Probe 1 (Sammelprobe Fass 1)					
KW 13					
25.03.	09:00 h	(gem.)	< 0,1	< 0,1	< 0,1
25.03.	09:00 h	(orig.)	< 0,1	< 0,1	< 0,1
25.03.	18:00 h	(gem.)	< 0,1	< 0,1	< 0,1
25.03.	18:00 h	(orig.)	< 0,1	< 0,1	< 0,1
U-Therm Probe 2 (Sammelprobe Fass 2)					
27.03.	09:00 h	(gem.)	0,1	< 0,1	< 0,1
27.03.	09:00 h	(orig.)	< 0,1	< 0,1	< 0,1
27.03.	17:00 h	(gem.)	3,7	0,3	1,0
27.03.	17:00 h	(orig.)	< 0,1	< 0,1	< 0,1
KW 14 U-Therm Probe 3 (Sammelprobe Fass 3)					
31.03.	10:00 h	(gem.)	0,1	< 0,1	< 0,1
31.03.	10:00 h	(orig.)	0,1	< 0,1	< 0,1
31.03.	19:00 h	(gem.)	0,2	< 0,1	< 0,1
31.03.	19:00 h	(orig.)	0,1	< 0,1	< 0,1

Tabelle 20

Phenathren, Benzo(a)pyren (BaP und Summe 15 PAK nach EPA (ohne Naphtahlin) in Altholz hackschnitzel – behandelte Mischfraktion – Kategorie A II bis A III - Probenahme KW 12 (20.03.2003) – KW 14 (02.04.2003)

Vergleich gemahlener Proben (Mahlfeinheit < 2 mm – Bezeichnung gem.) mit Originalproben im Anlieferungszustand (nicht gemahlen – Bezeichnung orig.)

Beschreibung			Parameter – Gehalte in mg/kg		
			Phenathren	BaP	Σ PAK
U-Therm Probe 1 (Sammelprobe Fass 1)					
KW 13					
25.03.	09:00 h	(gem.)	326	12,6	1076
25.03.	09:00 h	(orig.)	888	4,0	1781
25.03.	18:00 h	(gem.)	135	2,7	553
25.03.	18:00 h	(orig.)	16	0,23	59
U-Therm Probe 2 (Sammelprobe Fass 2)					
27.03.	09:00 h	(gem.)	1197	37,7	4824
27.03.	09:00 h	(orig.)	1288	40,0	4802
27.03.	17:00 h	(gem.)	880	18,1	3426
27.03.	17:00 h	(orig.)	751	18,9	3232
KW 14 U-Therm Probe 3 (Sammelprobe Fass 3)					
31.03.	10:00 h	(gem.)	43	6,8	173
31.03.	10:00 h	(orig.)	11	2,0	45
31.03.	19:00 h	(gem.)	30	4	104
31.03.	19:00 h	(orig.)	15	3,5	78

IV Diskussion

IV.1 Holzhackschnitzel der Kategorie A I und A I bis A II zur stofflichen Verwertung

Betrachtet man die Gesamtheit der möglichen eingesetzten Holzschutzmittelwirkstoffe so wird deutlich, dass neben den Wirkstoffen auf Basis anorganischer Salze sowie den klassischen Holzschutzmitteln auch Substanzen eingesetzt werden, die entweder wie z.B. die HDO-Metallsalze oder quarternäre Ammoniumverbindungen prinzipiell nicht oder erst nach Derivatierung über die Gaschromatographie erfassbar sind. Diese Holzschutzmittel die, die Metalle Al, K, Cu oder Mo enthalten, lassen sich mit Einschränkungen orientierend über die Erfassung der anorganischen Parameter als grobe Indikatoren für hohe Konzentrationen derartiger Holzschutzmittelwirkstoffe erfassen [12, 13]. Die Untersuchungen dienen daher dem Zweck Proben herauszufiltern, die sich durch höhere Konzentrationen anorganischer Indikatorelemente (Cl, Cu, K oder Al) auszeichnen. Für ausgewählte Proben mit entsprechend auffälligen Gehalten sind dann weitere Untersuchungen zur Plausibilität dieser Ergebnisse erforderlich. Die vorliegenden Ergebnisse der Untersuchungen mit RFA und ICP umfasste daher die Parameter Aluminium, Phosphor, Schwefel, Chlor, Kalium, Kupfer und Chrom. Daneben wurden Molybdän und Bor an ausgewählten Proben erfasst (vgl. Tab. 22 und 23 sowie Abbildungen 1 und 2).

Abbildung 1

Gehalte an Aluminium, Kalium und Kupfer in Altholzhackschnitzel – Konzentrationsverlauf über einen Probenahmezeitraum von 21 Tagen

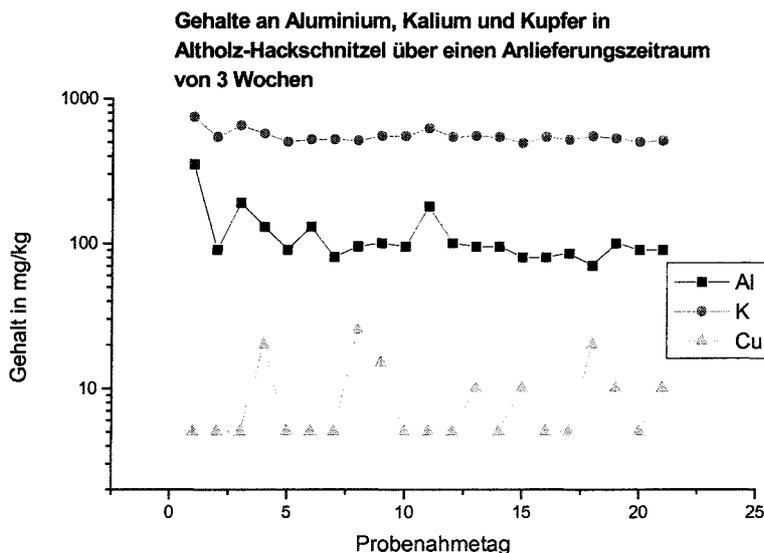


Abbildung 2

Gehalte an Phosphor, Schwefel und Chlor – Konzentrationsverlauf über einen Probenahmezeitraum von 21 Tagen

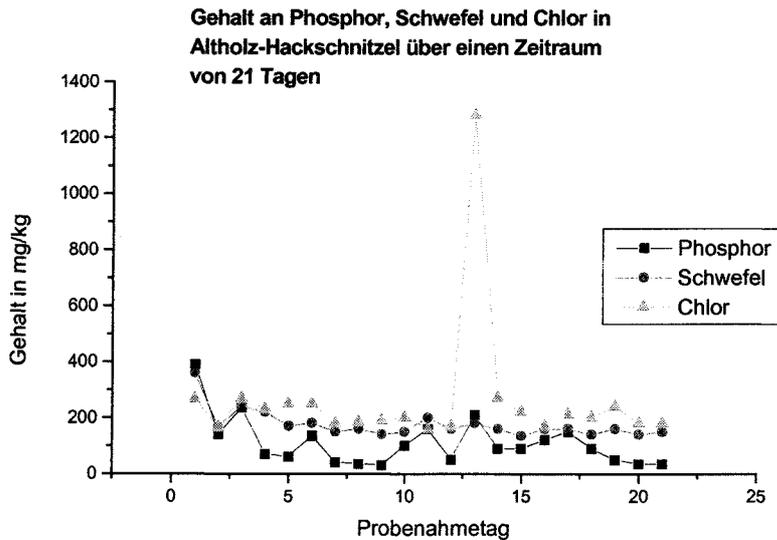


Tabelle 22

Vergleich der durchschnittlichen Gehalte an Aluminium, Phosphor, Schwefel, Chlor und Kalium in Altholzhackschnitzel mit deren Gehalten in nicht behandelten Naturholzhackschnitzeln

Mittelwerte für Proben	Parameter					
	Al	P	S	Cl	K	B
	Gehalte in mg/kg					
Recycling- KW 26 - 28 n = 33	100 ± 27	98 ± 70	164 ± 41	208 ± 34	528 ± 28	2,53 ± 0,56
Naturholz vor Trockner 2 - 4 n= 6	60 ± 35	41 ± 26	53 ± 7	54 ± 33	441 ± 48	--

Diese Tabellen zeigen, dass die durchschnittlichen Gehalte von sogenannten Indikatorelementen in Altholzhackschnitzelproben im Vergleich zu naturbelassenem nicht behandeltem Holz für alle diese Indikatorelemente im Durchschnitt höher sind. Daneben zeigen die vorliegenden Ergebnisse, dass in einer Reihe von Holzproben einzelne Gehalte dieser Indikatorelemente nachgewiesen werden können, die den durchschnittlichen Gehalt in Altholzhackschnitzel nochmals überschreiten

(vgl. Tab. 4). In der nachfolgenden Tabelle 23 sind diese Proben nochmals vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 23

Altholzhackschnitzelproben mit Gehalten an eines der Indikatorelemente Aluminium, Chlor, Kalium Kupfer und Molybdän die deutlich über den Mittelwerten für Altholzhackschnitzel liegen (entsprechende Gehalte fett markiert)

Probe	Parameter					
	Al	Cl	K	Cu	Mo	B
	Gehalte in mg/kg					
Mittelwert Altholzhackschnitzel	103	209	534	< 10	3	2,7
KW 26 Recycling 1	350	265	740	< 10	4	4,5
KW 26 Recycling 3	190	270	650	< 10	< 4	n. b.
KW 27 Recycling 1	95	185	510	25	n. b.	n. b.
KW 27 Recycling 6	95	1280 *	550	10	n. b.	n. b.
KW 28 Recycling 4	90	200	550	20	n. b.	n. b.
KW 26 – 2 v. Tr. 1	110	260	550	< 10	14	2,6
KW 27 – 1 n. Tr.1	70	940 *	530	< 10	n. b.	n. b.
KW 28-1 n.Tr.1	90	240	550	25	< 4	2,1

* in der Probe PVC nachgewiesen n. b. = nicht bestimmt

Die Tabelle 23 zeigt, dass in 10 von 33 Proben einzelne erhöhte Gehalte an Aluminium, Chlor, Kalium, Molybdän und Bor erkennbar sind. Ein Zusammenhang kann jedoch in der Regel nicht erkannt werden. In der Regel kann nur einer von mehreren Parametern als erhöht identifiziert werden. Ausnahme dabei ist die Probe KW 26 Recycling 1 in der sowohl die Gehalte an Aluminium, Kalium und Bor als erhöht angesehen werden müssen. Für die sehr häufigen Elemente Aluminium, Chlor und Kalium sind eine Reihe von anderen Quellen resultierend aus Holzverunreinigungen denkbar, so dass gegebenenfalls nur aus der Kombination von Indikatorelementen auf eine Holzschutzmittelbelastung zurück geschlossen werden könnte.

Holzschutzmittelwirkstoffe auf Basis von HDO-Metallsalzen

Neben konventionellen Holzschutzmittel auf Basis von Bor-, Kupfer- und Chromsalzen werden vermehrt Holzschutzmittel auf Basis von N-Cyclohexyldiazoniumdioxy-Metallsalzen eingesetzt. Dabei finden die entsprechenden Kupfer-, Aluminium- und Kaliumsalze Verwendung. Als Beispiele hierfür sind Xyligen Al das Tris-N-Cyclohexyldiazoniumdioxy-Aluminium (Al-HDO) oder das Xyligen 25 F das N-Cyclohexyldiazoniumdioxy-Kalium. Diese HDO-Metallkomplexe lassen sich direkt nur schwer nachweisen. Gaschromatographisch lassen sich HDO-Salze nur nach Derivatisierung erfassen.

Zur Bestimmung der eingesetzten Menge an Xyligen 25 F in bestimmten Formulierungen kann der Gehalt an Molybdän im Holz herangezogen werden. Je Kilo Xyligen 25 F sind in bestimmten Produkten ca. 1500 mg Molybdän enthalten. Die Ergebnisse der Probe KW 26-2 (v.Tr) können insgesamt als Hinweis auf die Anwesenheit des Holzschutzmittels Xyligen interpretiert werden. Insgesamt kann die angewandte Methode (RFA) jedoch, entgegen von Literaturangaben [12, 13] nicht als Indikatorverfahren für Holzschutzmittelwirkstoffe auf Basis von HDO-Metallsalzen herangezogen werden.

Holzschutzmittelwirkstoff Bor

Das Holzschutzmittel Bor bzw. Borsäure ist, in einer Probe (KW 26 – Recycl. 1) mit 4,5 mg/kg im Vergleich zu den anderen Ergebnissen als erhöht zu bezeichnen. Der Mittelwert der hier ermittelten Bor-Gehalte in Altholz hackschnitzel zur stofflichen Verwertung liegt ausreißerbereinigt bei $2,3 \pm 0,6$ mg/kg. In Naturhölzern wird in [Hamburger Altholz] ein durchschnittlicher Bor-Gehalt von 3,8 mg/kg angegeben. In Gebrauchtholz liegt der Mittelwert der Borgehalte bei 15,5 mg/kg. Nimmt man diese Daten als Vergleich, so bleibt festzustellen, dass in keiner der vorliegenden Holz hackschnitzelproben Bor als Rückstand einer Holzschutzmittelbehandlung in Altholz hackschnitzeln nachgewiesen werden kann.

Holzschutzmittelwirkstoffe Kupfer und Chrom

Die Gehalte der Holzschutzmittelwirkstoffe Kupfer und Chrom liegen in den vorliegenden Altholz hackschnitzeln mit Gehalten zwischen < 10 und 25 mg/kg für Kupfer liegen in der Größenordnung des Mittelwerts für Kupfer in Gebrauchtholzproben (Mittelwert 22,5 mg/kg) Für Chrom liegen die ermittelten Gehalte bei < 10 mg/kg und damit im Bereich der Chrom-Gehalte in Naturholz [Hamburg Altholz], der mit 2,3 mg/kg angegeben wird.

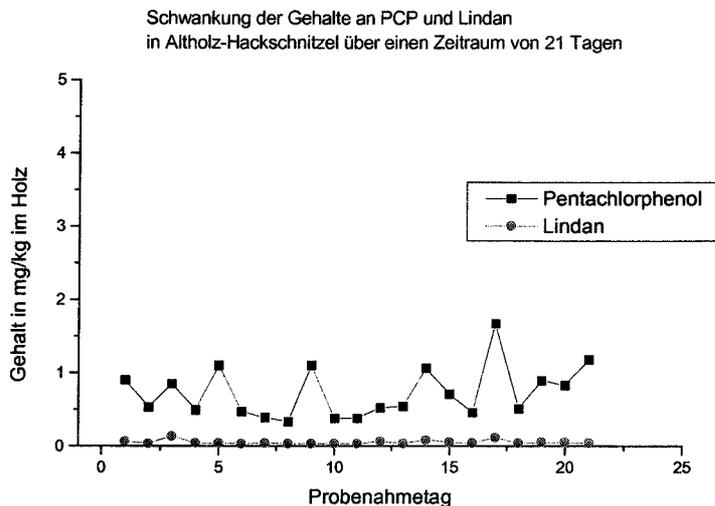
Chlor als Indikatorelement

Halogenierten organischen Verbindungen wie Pentachlorphenol oder Lindan lassen sich an behandelten Holzproben dann am Gehalt an Chlor erkennen, wenn das Holzschutzmittel ungestört durch mechanische Aufarbeitung (z.B. Hackschnitzelherstellung) in der oberflächennahen Schicht vorliegt [13]. Vergleicht man die hier vorliegenden Gehalte an Chlor (Gesamtchlor) von durchschnittlich 208 mg/kg in Altholz hackschnitzeln zur stofflichen Verwertung und 60 mg/kg für Naturholz hackschnitzel mit den Literaturdaten so fällt auf, dass der hier ermittelte Gesamtchlorgehalt für Naturholz den berichteten durchschnittlichen Gehalt an Chlor in Naturholz (Mittelwert 113 mg/kg) deutlich unterschreitet. Auch der hier in den untersuchten Proben der Altholz hackschnitzel unterschreitet den Mittelwert in der Literatur von > 450 mg/kg deutlich. Die auch in diesen Altholz hackschnitzel nachweisbaren Chlorgehalte ≥ 500 mg/kg in insgesamt 3 von 33 Proben. Lassen sich eindeutig auf PVC-Reste in diesen Holzproben zurückführen und sind kein Indiz für eine Belastung durch Chlororganische Holzschutzmittel wie PCP und / oder Lindan. In einer weiteren Probe mit einem Chlorgehalt von 350 mg/kg ist der erhöhte Chlorgehalt wahrscheinlich ebenfalls auf PVC-Verunreinigungen zurückführbar. Der entsprechende Nachweis mit NMR jedoch nicht eindeutig. Insgesamt ist für Altholz hackschnitzel festzustellen, dass erhöhte Chlorgehalte kein Hinweis auf erhöhte Gehalte an chlororganischen Verbindungen darstellen.

Als einziges wirklich nachweisbarer Holzschutzmittelwirkstoff ist Pentachlorphenol anzusehen. Die PCP-Gehalte schwanken zwischen 0,22 und 1,31 mg/kg und betragen im Mittel 0,77 mg/kg (vgl. auch Abb. 3). Sie liegen damit um den Faktor 10 über den PCP-Gehalten in den als Vergleichsproben mit untersuchten Holzhacksnitzel aus nicht behandelten Naturhölzern (Altholz AI). Die in 4 von 33 Proben nachweisbare erhöhte Chlor-Belastung kann mit sicher oder mit hoher Wahrscheinlichkeit auf PVC-Verunreinigungen im Altholz zurückgeführt werden.

Abbildung 3

Gehalte an Pentachlorphenol und Lindan in Altholzhacksnitzel – Konzentrationsverlauf über einen Probenahmezeitraum von 21 Tagen



IV. 2 Altholzhacksnitzel behandelt Klasse A II bis A III

Die Einzelergebnisse, bezogen auf mehlfine gemahlene, nicht getrocknete Holzproben sind in den nachfolgenden Abbildung 4 und 5 graphisch dargestellt.

Abbildung 4

Verteilung der PCP, Lindan und DDT-Gehalte in den Altholz hackschnitzelproben (Klasse A II bis A III) zur thermischen Verwertung über den Probenahmezeitraum (20.03.2003 bis 02.04.2003)

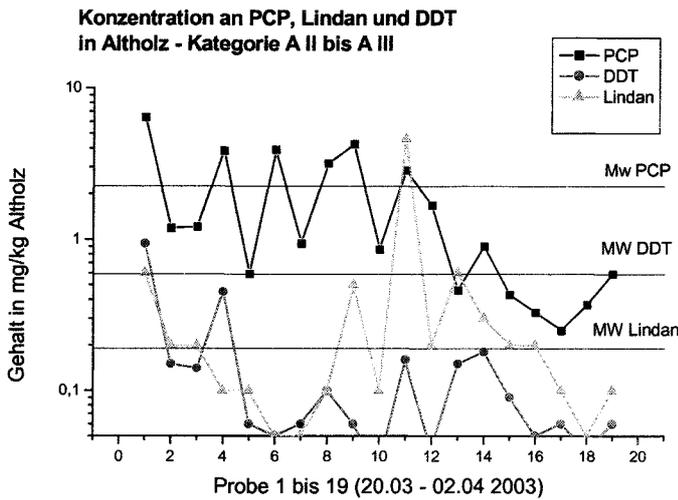
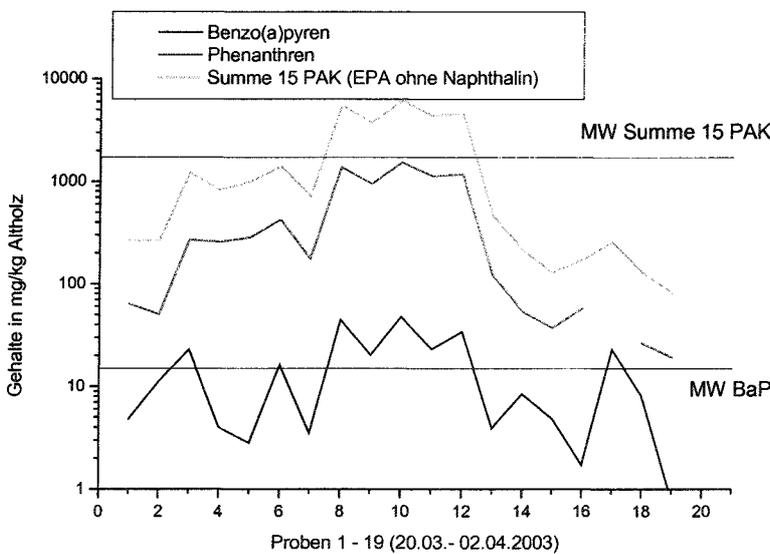


Abbildung 5

Verteilung der Phenanthren, Benzo(a)pyren und der summe der PAK (15 PAK nach EPA ohne Naphthalin) in den Altholz hackschnitzelproben (Klasse A II bis A III) zur thermischen Verwertung über den Probenahmezeitraum (20.03.2003 bis 02.04.2003)



In den nachfolgenden Tabellen sind die Mittelwerte/Durchschnittsgehalte der hier untersuchten Holzschutzmittelwirkstoffe zusammenfassend dargestellt. Vergleicht man die vorliegenden Ergebnisse mit den durchschnittlichen Gehalten an Holzschutzwirkstoffen in Altholzproben zur Verwertung (vgl. Tabellen 25 und 26) so fällt primär die deutlich höhere Belastung der hier vorliegenden Proben mit Holzschutzmittel auf.

Tabelle 25

Zusammenfassung der Ergebnisse U-Therm Probe 1 - 3 (Fässer 1 - 3) – Gehalte in mg/kg (Zahl der Proben n = 19) bezogen auf getrocknetes Holz – atro; Probenahmezeitraum 20.03.2003 bis 02.04.2003 hier Holzschutzmittel Pentachlorphenol, Lindan, Phenanthren, Benzo(a)pyren, PAK und p,p'-DDT.

HSM	Mittelwert	Std-Abw.	Median	90- Percentil	Minimal- wert	Maximal- wert
	Gehalte in mg/kg					
PCP	2,24	2,1	1,17	4,97	0,32	7,49
Lindan	0,19	0,25	0,08	0,22	0,04	1,09
Phenan- thren	439	518	173	1158	19	1513
BaP	15,0	14,3	8,2	33,9	0,8	47,4
PAK (15)	1719	2072	709	4561	81	6099
p,p'-DDT	0,59	1,19	0,13	0,67	0,12	4,68

Tabelle 26

Zusammenfassung der Ergebnisse U-Therm Probe 1 - 3 (Fässer 1 - 3) – Gehalte in mg/kg (Zahl der Proben n = 19) bezogen auf getrocknetes Holz – atro; Probenahmezeitraum 20.03.2003 bis 02.04.2003 hier Holzschutzmittel Permethrin, Cyfluthrin, Tebuconazol, DDE, DDD und Fumecyclohexan.

Wirkstoff			
	Mittelwert/ Schwankung	Minimalwert	Maximalwert
Permethrin	0,11 ± 0,11	< 0,12	0,38
Cyfluthrin	< 0,1	< 0,12	< 0,1
Tebuconazol	< 0,1	< 0,12	< 0,1
DDE	< 0,12	< 0,12	0,38
DDD	< 0,12	< 0,12	1,26
Fumecyclohexan	< 0,1	< 0,1	< 0,1

DDT*, DDE*, DDD* jeweils Summe p,p' und o,p'

In den über den Probenahmezeitraum vom 20.03.2003 bis 02.04.2003 zur thermischen Verwertung vorliegenden Hölzern (Altholz – behandelt Klasse A II bis A III) lassen sich im Durchschnitt 2,5 mg/kg Pentachlorphenol, 0,2 mg/kg Lindan, 0,1 mg/kg Permethrin, 0,6 mg/kg DDT und 0,1 mg/kg DDE nachweisen. DDT tritt in einer einzelnen Holzprobe in etwa gleicher Größenordnung wie PCP auf (DDT 4,7 mg/kg). In 18 von 19 Proben ist der DDT-Gehalt deutlich unter 1 mg/kg. Andere Holzschutzmittel wie Tebuconazol, Fumecyclohexan oder Cyfluthrin sind in keiner der untersuchten Proben nachweisbar. Signifikant ist die Belastung mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus teerölgetränkten Hölzern.

Der DDT-Metabolit DDE (Dichlordiphenyldichlorethen) ist in mehreren Proben dieser Hölzer gut nachweisbar. DDD als weiteres Abbauprodukt von DDT kann in keiner der Holzproben nachgewiesen werden. Im Durchschnitt liegt der Gehalt an DDT jedoch bei etwa 10- 25 % des Pentachlorphenolgehaltes.

Daneben ist eine deutlich höhere Inhomogenität der Altholzhackschnitzel zur thermischen Verwertung im Vergleich zu Altholzhackschnitzeln zur stofflichen Verwertung erkennbar. Diese Inhomogenität zeigt sich gut an den gemessenen Spitzenbelastungen. Es konnten einzelne Altholzhackschnitzelfractionen gefunden werden, die einen Pentachlorphenolgehalt von 7,5 mg/kg, einen Gehalt an Benzo(a)pyren von 48 mg/kg und einen DDT –Gehalt von 4,6 mg/kg aufweisen.

Holzschutzmittelwirkstoff DDT

Wie bereits in der Einleitung angeführt wurde im Bereich der „neuen“ Bundesländern DDT als Wirkstoff im Bereich des chemischen Holzschutzes an Stelle von Pentachlorphenol vergesellschaftet mit Lindan eingesetzt. (Holzschutzmittel Hylotox 59). Bedingt durch den Abbau von DDT zu DDE und DDD treten in Umweltproben in aller Regel in Abhängigkeit von der Herkunft der Proben neben DDT auch dessen Metaboliten DDE und DDD auf. Vergleicht man die Verteilung von DDT, DDE und DDD in Umweltproben (Böden, Sedimenten und biologischen Proben z.B. Fisch), bei denen die ursprüngliche DDT – Belastung längere Zeit zurückliegt, so fällt auf, dass häufig nicht DDT als Hauptverunreinigung vorliegt, sondern im wesentlichen die Metaboliten DDE und DDD anzutreffen sind. [1-4]. In der nachfolgenden Tabelle 22 sind einzelne Literaturdaten zur Verteilung von DDT und DDE in Boden- und Sedimentproben wiedergegeben.

Tabelle 27

Verteilung von DDT, DDE und DDD in Böden im Vergleich zu den hier untersuchten Holzproben

Probe			
[16] Böden	Anteil an DDT in % (Σ DDT,DDD ,DDE = 100 %)	Anteil DDE in % (Σ DDT,DDD ,DDE = 100 %)	Anteil DDD in % (Σ DDT,DDD ,DDE = 100 %)
UP	14	85	1
P	12	85	3
PF-0M	19	79	2
PF-45M	16	81	3
PF – 180M	17	77	6

Fortsetzung Tabelle 27

[17] Böden	Anteil an DDT in % (Σ DDT,DDD ,DDE = 100 %)	Anteil DDE in % (Σ DDT,DDD ,DDE = 100 %)	Anteil DDD in % (Σ DDT,DDD ,DDE = 100 %)
Mannheim/Heidelberg			
Außenbereich	56	39	5
Siedlungsbereich	51	42	6
Großraum Stuttgart	40	55	6
Großraum Innsbruck	39	23	37
Holz (diese Arbeit)			
27.03.2003 17 Uhr	74	6	20
28.03.2003 17 Uhr	78	15	7

Betrachtet man die Abbauprozesse von DDT so ist deutlich, dass ein einheitlicher Abbauprozess nicht gegeben ist. Allgemein kann ein Einfluss von Sonnenlicht und biologischen (bakteriellen) Prozessen auf die Abbauprozesse von DDT festgestellt werden. Inwieweit Holz als Nährsubstrat für entsprechende DDT- abbauende Bakterien fungiert ist, ist nicht Ziel der vorliegenden Arbeit. Für die hier vorliegenden Proben DDT-Belasteter Altholz hackschnitzel bleibt festzuhalten, dass eine Metabolisierung nur in geringem Umfang stattgefunden hat und der DDT-Anteil an der Summe DDT+DDE+DDD mit zwischen 70 und 90 % beträgt.

Die vorliegenden Ergebnisse für Holz zeigen jedoch, dass die oben angeführte Tatsache, dass in den Hölzern im Gegensatz zu anderen Umweltproben (Böden, Sedimenten und biologischen Proben) DDT und nicht seine Metaboliten DDE und DDD als Hauptverbindung vorliegen [16, 17], DDT liegt wie Pentachlorphenol auch im wesentlichen in den oberflächennahen Bereichen der behandelten Hölzer vor. Die entsprechenden DDT-Gehalte in Hölzern schwanken zwischen 300 und 4000 mg/kg (Mittelwert ca. 1200 mg/kg) bei einem Lindangehalt zwischen 30 und 70 mg/kg bezogen auf eine Entnahmetiefe zwischen 3 und 5 mm [6, 7].

Aus nicht veröffentlichten Untersuchungen von Hölzern der Verwertungsklasse A IV ist dem Verfasser bekannt, dass in Holz hackschnitzeln dieser Hölzer DDT-Gehalte zwischen 2 und 4 mg/kg gemessen werden konnten.

IV.3 Vergleichender Überblick über die Belastung der verschiedenen Altholzfraktionen mit organischen Holzschutzmittelwirkstoffe

Im Rahmen des vorliegenden Vorhabens konnten aus dem Katalog der Altholzsortimente insgesamt drei Altholz hackschnitzelqualitäten auf potentielle Schadstoffe untersucht werden.

Dabei handelt es sich um

- Altholz hackschnitzel aus Naturholz (unbehandelt) – Abfälle aus der Holzbe- und Verarbeitung – Kategorie A I
- Altholz hackschnitzel zur stofflichen Verwertung Kategorie A I und A II
- Altholz hackschnitzel zur thermischen Verwertung Kategorie A II bis A III

Es galt zu klären, ob und in welchem Umfang mit Holzschutzmittel behandelte Hölzer, resultierend aus nicht sachgerechter Sortierung in entsprechenden Altholz hackschnitzelfraktionen auftreten. Neben den in der Altholzverordnung aufgeführten Holzschutzmitteln Pentachlorphenol, Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan) sowie Teeröl bzw. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe PAK mit Einschränkungen (kein Grenzwert) wurden die Altholzfraktionen auf die Holzschutzmittel Dichlofluorid, Permethrin, Cyfluthrin, Tebuconazol, Fumecycloxy und DDT, einschließlich der Hauptmetaboliten DDE und DDD untersucht.

Methodenbedingt – hier der Einsatz der hochauflösenden Gaschromatographie zur Bestimmung der organischen Holzschutzmittel sind übliche Screening-Analysen verfahrensbedingt nicht in ausreichender Masse nachweisbar. Das Untersuchungsprogramm wurde daher im Vorfeld festgelegt. Die Auswahl der untersuchten Holzschutzmittel erfolgte in Übereinstimmung mit dem Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BGVV).

Neben diesen, oben aufgeführten und im Prinzip schwerflüchtigen organischen Holzschutzmitteln werden auch Holzschutzmittel auf Basis von N-Cycloheptyldiazoniumdioxymetallsalzen (Metall-HDO; z.B. Xyligen 25 F K-HDO) eingesetzt. Neben Kalium-HDO wird Al- und Cu-HDO eingesetzt. Zur Erkennung höherer Konzentrationen dieser Metallsalze in Altholz hackschnitzel wurden die zur stofflichen Verwertung eingesetzten Altholzfraktionen zusätzlich mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie und Plasmaemissionsspektrometrie untersucht. Dabei wurden im wesentlichen die Gehalte an Aluminium, Phosphor, Schwefel, Chlor und Kalium, sowie in ausgewählten Proben an Bor und Molybdän (Indikator für Xyligen F 25) ermittelt. Hintergrund dieser als orientierenden Screening angelegten Untersuchungen waren Erfahrungen mit diesen Methoden zur Erkennung höherer Konzentrationen chlor- und phosphorhaltiger Holzschutzmittel in Hölzern [13]. Es zeigt sich ebenfalls, dass die Methode (RFA) nicht geeignet ist Holzschutzmittel auf Basis von HDO-Metallsalzen zu erkennen. In einer von 33 Proben lassen sich die vorliegenden Ergebnisse als Hinweis auf die Anwesenheit von Xyligen deuten.

In der nachfolgenden Tabelle 28 - 36 sind die Ergebnisse der Untersuchungen für die untersuchten Altholz hackschnitzelfraktionen zusammengefasst und soweit möglich mit vorhandenen Literaturdaten verglichen.

Holzschutzmittelwirkstoff Pentachlorphenol

Tabelle 28

Gehalte an Pentachlorphenol in verschiedenen zur Verwertung anfallenden Altholzfraktionen

	Altholz aus Holzbe- und Verarbeitung (Naturholz)	Altholz zur stofflichen Verwertung (A I bis A II)	Altholz zur thermischen Verwertung (A II – A III)
Pentachlorphenol – Gehalte in mg/kg Holz atro			
Probenzahl	6	25	19
Mittelwert	0,08	0,86	2,24
Standardabweichung	0,04	0,35	2,09
Minimum	0,03	0,43	0,32
Maximum	0,12	1,85	7,49

Der Gehalt an Pentachlorphenol kann die tatsächliche Altholzfraktion der gut unterschieden werden. Die PCP- Gehalte steigen signifikant von Naturholzhackschnitzeln über Holzhackschnitzel zur stofflichen Verwertung bis zu der erhöhten PCP-Belastung in Holzhackschnitzeln aus behandelten Althölzern. Pentachlorphenolgehalte > 10 mg/kg konnten in keiner der hier untersuchten Proben nachgewiesen werden. Die durchschnittliche PCP-Belastung in Altholzhackschnitzel zur stofflichen Bewertung liegt bei 0,86 mg/kg knapp unter 1 mg/kg, für Altholzhackschnitzel zur thermischen Verwertung bei 2,24 mg/kg.

Betrachtet man PCP-belastete Hölzer so ist festzustellen, dass derzeit nach den hier im Haus vorliegenden Erfahrungen im Durchschnitt PCP-Belastungen von ca. 1000 mg/kg (bezogen auf eine Entnahmetiefe von 2 mm) gefunden werden können. Die PCP-Belastung in Hölzer ist jedoch nicht homogen. Im Durchschnitt liegen 80 – 90 % der gesamten PCP-Menge in den obersten 2 mm vor [6, 7]. In der Regel ist in ca. 7 mm Tiefe kein PCP mehr nachweisbar.

Berücksichtigt man die im Hamburger Umweltbericht – Schadstoffe im Altholz zusammengefassten Ergebnisse einer Reihe anderer Untersuchungen so ergibt sich für PCP folgendes Bild.

Tabelle 29

PCP in Altholzfraktionen: Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit Daten anderer Untersuchungen

Altholzfraktion	Literaturdaten				Ergebnisse vorliegende Arbeit
	Studie Hamburg (2002) [3]	LFU Bayern (1998) [18]	LUA NRW (1997) [19]	LfU BW (1996) [20]	
Naturholz	0,002 – 0,4	0,12 – 2,1	--	--	0,03 – 0,13
Altholz unbehandelt	--	0,6 – 6,1	0,2 – 3,2 MW < 2	--	0,43 – 1,85
Altholz gemischt	--	0,34 – 5,4	--	--	--
Altholzbehandelt	--	0,39 - 27	0,2 – 3,6 MW < 2	--	0,32 – 7,49
Gebrauchtholz	< 0,1 - 306	--	--	--	--
Mischholz Betrieb I	--	--	--	1,74 – 3,14	--
Mischholz Betrieb II	--	--	--	1,89 – 4,76	--
Mischholz Betrieb III Bau- und Palettenholz	--	--	--	0,72 – 13,34	--

Die mit dieser Studie vorliegenden Daten bestätigen nach unserer Ansicht, die in der Literatur dokumentierten Ergebnisse zur Belastung von Altholzproben mit dem Holzschutzmittel PCP. Der in der Hamburger Studie gefundene Maximalwert für PCP von ca. 300 mg/kg in Gebrauchtholz entspricht überschlägig dem errechenbaren PCP-Gehalt eines oberflächlich mit PCP behandelten Holzes, wenn man von einem PCP-Gehalt von etwa 1000 mg/kg ausgeht und daher als Hinweis zur Abschätzung einer möglichen Maximalbelastung von Altholzhackschnitzel die aus PCP - belasteten Hölzern gewertet werden.

Unter dieser Voraussetzung ist abschätzbar, dass bei einem Mittelwert zwischen 1 und 2 mg PCP pro kg Altholz etwa 1 % - 2 % des Altholzes in den untersuchten Altholzhackschnitzelproben aus PCP-belasteten Hölzern stammt.

Holzschutzmittelwirkstoff Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan)

In der nachfolgenden Tabelle 30 sind die Ergebnisse für das Holzschutzmittel Lindan zusammengefasst dargestellt. Die maximale Belastung in den untersuchten Holzproben liegt bei 1,09 mg/kg. In Altholzhackschnitzeln zur thermischen Verwertung. Der durchschnittliche Gehalt für Altholz zur stofflichen Verwertung können mit < 0,1 mg/kg angegeben werden.

Tabelle 30

Gehalte an Lindan in verschiedenen zur Verwertung anfallenden Altholzfraktionen

	Altholz aus Holzbe- und Verarbeitung (Naturholz)	Altholz zur stofflichen Verwertung (A I bis A II)	Altholz zur thermischen Verwertung (A II – A III)
Lindan (γ-Hexachlorcyclohexan) – Gehalte in mg/kg Holz atro			
Probenzahl	6	25	19
Mittelwert	0,01	0,07	0,19
Standardabweichung	0,01	0,03	0,25
Minimum	0,01	0,03	0,05
Maximum	0,03	0,14	1,09

Vergleicht man wie beim PCP die hier vorliegenden Daten mit den in der Literatur vorhandenen Daten so ergibt sich dass in der nachfolgenden Tabelle 31 dargestellte Bild.

Tabelle 31

Lindan in Altholzfraktionen: Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit Daten anderer Untersuchungen

Altholzfraktion	Literaturdaten			Ergebnisse vorliegende Arbeit
	Studie Hamburg (2002) [3]	LFU Bayern (1998) [18]	LUA NRW (1997) [19]	
Naturholz	< 0,001 – 0,03	0,12 – 0,22	--	0,01 – 0,03
Altholz unbehandelt		0,12 – 0,35	< 0,1 – 0,3	0,03 – 0,14
Altholz gemischt		0,11 – 0,15	< 0,1 – 0,3	--
Altholz behandelt		0,13 – 2,3	--	0,05 – 1,09
Gebrauchtholz	< 0,05 – 0,55	--	--	--

Die mit dieser Studie vorliegenden Daten bestätigen nach unserer Ansicht, die in der Literatur dokumentierten Ergebnisse zur Belastung von Altholzproben mit dem Holzschutzmittel Lindan.

Holzschutzmittelwirkstoff Teeröl

Die Behandlung von Holzproben mit Teeröl wird über die Belastung der Hölzer mit polycyclischen aromatische Kohlenwasserstoffe erfasst und ist nachfolgend am Beispiel der Verbindungen Phenanthren und Benzo(a)pyren dargestellt.

In der Tabelle 32 und 33 sind am Beispiel der PAK Phenanthren und Benzo(a)pyren die Belastungen der untersuchten Holzproben mit Teeröl zusammengefasst.

Tabelle 32

Gehalte an Phenanthren in verschiedenen zur Verwertung anfallenden Altholzfraktionen

	Altholz aus Holzbe- und Verarbeitung (Naturholz) *	Altholz zur stofflichen Verwertung (A I bis A II)	Altholz zur thermischen Verwertung (A II – A III)
Phenanthren– Gehalte in mg/kg Holz atro			
Probenzahl	3	10	19
Mittelwert	< 1	4,48	439
Standardabweichung	--	1,11	490
Minimum	< 1	2,75	19
Maximum	< 1	5,9	1362

Tabelle 33

Gehalte an Benzo(a)pyren in verschiedenen zur Verwertung anfallenden Altholzfraktionen

	Altholz aus Holzbe- und Verarbeitung (Naturholz) *	Altholz zur stofflichen Verwertung (A I bis A II)	Altholz zur thermischen Verwertung (A II – A III)
Benzo(a)pyren- Gehalte in mg/kg Holz atro			
Probenzahl	--	2	19
Mittelwert	--	0,77	18,9
Standardabweichung	--	0,86	20,1
Minimum	--	0,15	0,8
Maximum	--	1,38	47,7

In der Tabelle 34 sind die in dieser Studie ermittelten Gehalte an Benzo(a)pyren und der Summe PAK den in der Literatur wiedergegebenen Gehalten gegenübergestellt.

Tabelle 34

Benzo(a)pyren und Σ PAK in Altholzfraktionen: Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit Daten anderer Untersuchungen

Altholzfraktion Parameter	Literaturdaten			Ergebnisse vorliegende Arbeit
	Studie Ham- burg (2002) [3]	LFU Bayern (1998) [18]	LUA NRW (1997) [19]	
Benzo(a)pyren				
Naturholz	< 0,01	0,013 – 0,04	--	< 1
Altholz unbehandelt	--	0,044 – 0,93	0,05 – 2,20	1 – 2
Altholz gemischt	--	0,25 – 2,6	--	--
Altholz behandelt	--	0,34 – 2,3	--	0,8 – 47,7
Gebrauchtholz	75,7	--	--	--

Σ PAK	Studie Ham- burg (2002)	LFU Bayern (1998)	LUA NRW (1997)	
Naturholz	< NG – 0,17	0,23 – 1,03	--	--
Altholz unbehandelt	--	0,99 – 33,26	--	9,5 – 45,6
Altholz gemischt	--	6,61 – 51,66	--	--
Altholz behandelt	--	8,51 – 76,61	--	81 - 6099
Gebrauchtholz	< N.G.. - 49339	--	--	--

Im Vergleich zu den Holzschutzmittelwirkstoffen PCP und Lindan liegt für das Holzschutzmittel Teeröl keine einheitliche Datenlage vor. Während die Gehalte an Benzo(a)pyren und Summe PAK für Naturholz und unbehandeltes Altholz (zur stofflichen Verwertung) im Rahmen der Schwankungsbreiten als vergleichbar angesehen werden können, weichen die in der Literatur beschriebenen Gehalte für Altholz bzw. Gebrauchtholz teilweise erheblich von den hier vorliegenden Daten ab. Alle vorliegenden Studien belegen jedoch, dass teerölbelastete Hölzer nicht bzw. nur in sehr geringem Umfang in den Altholzhackschnitzeln zur stofflichen Verwertung auftreten.

Holzschutzmittelwirkstoff DDT und Metaboliten

Tabelle 35

Gehalte an DDT und Metaboliten DDE und DDD in verschiedenen zur Verwertung anfallenden Altholzfraktionen

	Altholz aus Holzbe- und Verarbeitung (Naturholz)			Altholz zur stofflichen Verwertung (A I bis A II)			Altholz zur thermischen Verwertung (A II – A III)		
DDT und Metaboliten DDE und DDD – Gehalte in mg/kg Holz atro									
	DDT	DDE	DDD	DDT	DDE	DDD	DDT	DDE	DDD
Probenzahl	3	3	3	11	11	11	19	19	19
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,5	< 0,1	< 0,1
Standardabweichung	--	--	--	--	--	--	1,0	--	--
Minimum	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Maximum	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	4,7	0,4	1,0

Das als Holzschutzmittel im wesentlichen in den neuen Bundesländern eingesetzte DDT und seine Metaboliten DDE und DDD sind in den zur stofflichen Verwertung vorgesehenen Altholzhackschnitzeln nicht nachweisbar. Dies bedeutet, dass DDT in diesen im wesentlichen aus den alten Ländern stammenden Altholzproben nicht bzw. nur in Konzentrationen kleiner Nachweisgrenze vorkommt.

In den zur thermischen Verwertung bestimmten Altholzhackschnitzeln (Herkunft neue Bundesländer) ist DDT in 18 von 19 Proben in Konzentrationen zwischen 0,1 und 4,7 mg/kg nachweisbar. DDE kann nur in jeweils 2 Holzproben und DDE nur in drei Holzproben nachgewiesen werden. In den vorliegenden Holzproben stellt DDT mit > 75 % den Hauptanteil der Summe DDT+DDE+DDD dar.

Aus anderen nicht veröffentlichten Untersuchungen ist den Verfassern bekannt, dass in Altholzhackschnitzeln der Klasse IV für Altholzhackschnitzeln aus den neuen Ländern DDT-Gehalte zwischen 1 und 4 mg/kg Altholz vorkommen. Dies entspricht in etwa den DDT-Gehalten, wie sie hier auch vorgefunden werden konnten.

Holzschutzmittelwirkstoffe Dichlofluanid, Permethrin, Cyfluthrin, Tebuconazol und Fumecycloxy

Tabelle 36

Gehalte an Dichlofluanid, Permethrin, Cyfluthrin, Tebuconazol und Fumecycloxy
in verschiedenen zur Verwertung anfallenden Altholzfraktionen

	Altholz aus Holzbe- und Verarbeitung (Naturholz)	Altholz zur stofflichen Verwertung (A I bis A II)	Altholz zur thermischen Verwertung (A II – A III)
Dichlofluanid – Gehalte in mg/kg Holz atro			
Probenzahl	3	12	19
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Standardabweichung	--	--	--
Minimum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Maximum	< 0,1	< 0,1	0,23
Permethrin – Gehalte in mg/kg Holz atro			
Probenzahl	3	12	19
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	0,11
Standardabweichung	--	--	0,11
Minimum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Maximum	< 0,1	< 0,1	0,38
Cyfluthrin – Gehalte in mg/kg Holz atro			
Probenzahl	3	12	19
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Standardabweichung	--	--	--
Minimum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Maximum	< 0,1	< 0,1	< 0,1

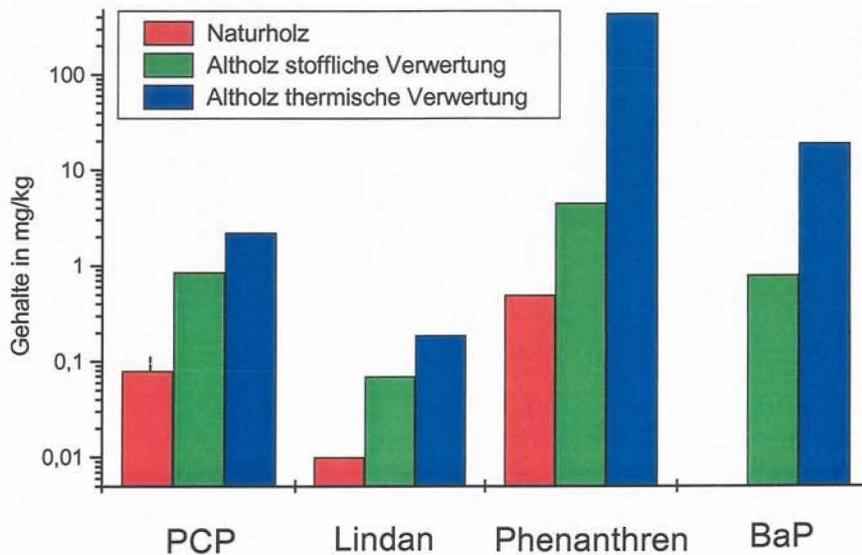
Tebuconazol – Gehalte in mg/kg Holz atro			
Probenzahl	3	12	19
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Standardabweichung	--	--	--
Minimum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Maximum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Furmecycloz – Gehalte in mg/kg Holz atro			
Probenzahl	3	12	19
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Standardabweichung	--	--	--
Minimum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Maximum	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Für die Holzschutzmittelwirkstoffe Dichlofluanid, Permethrin, Cyfluthrin, Tebuconazol und Furmecycloz ist eindeutig, dass diese Wirkstoffe in Altholz hackschnitzel zur stofflichen Verwertung nicht in Konzentrationen über 0,1 mg/kg vorkommen. In Altholz hackschnitzel der Altholzkategorie A II bis A III sind Dichlofluanid, Furmecycloz und Permethrin in einigen Proben in Konzentration < 1 mg/kg jedoch nachweisbar.

In der Abbildung 6 sind die hier ermittelten Mittelwerte für die Holzschutzmittelwirkstoffe der untersuchten Holzqualitäten (Naturholz, Altholz zur stofflichen Verwertung und Altholz Klasse II bis III) dargestellt, die in den drei verschiedenen Holzqualitäten nachweisbar sind.

Abbildung 6

Gehalte an PCP, Lindan, Phenanthren und BaP in Naturholz, Altholz zur stofflichen Verwertung und Altholz Klasse II bis III (Mittelwerte)



IV. 4 Gefährdungsabschätzung durch unvollkommene Altholzsortierung

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Bemühungen zur Sortierung von Althölzern insgesamt als erfolgreich angesehen werden können. Es ist zwar deutlich, dass die Altholzhackschnitzel zur stofflichen Verwertung sich in Bezug auf die Belastung durch Holzschutzmittelwirkstoffe signifikant von den mit untersuchten Holzhackschnitzeln aus Altholz Kat. AI (Naturholz) durch eine höhere Belastung mit Holzschutzmittelwirkstoffen unterscheiden. Für die nachweisbaren Wirkstoffe liegen die Gehalte im Durchschnitt unter 1 mg/kg .

Ebenso deutlich ist jedoch auch, dass in den hier untersuchten Proben insgesamt 21 Proben von Altholzhackschnitzeln zur stofflichen Verwertung, die einen Querschnitt aus dem Produktionszeitraum von drei Wochen darstellen, ausschließlich Pentachlorphenol (5 von 21 Proben) und Benzo(a)pyren (1 von 11 Proben) als Holzschutzmittelwirkstoffe in Konzentrationen über 1 mg/kg auftritt. Die Probenauswahl (Altholzhackschnitzel über drei Betriebswochen) und die Übereinstimmung mit vorliegenden Literaturdaten erlauben unserer Ansicht, die Annahme, dass die hier ermittelte durchschnittliche PCP-Belastung in Altholzhackschnitzeln der Klasse AI-II im allgemeinen mit < 1 mg/kg angegeben werden kann. Andere Holzschutzmittelwirkstoffe sind nicht nachweisbar.

Davon können ebenso signifikant die Althölzer zur thermischen Verwertung (Altholzklasse A II-III) chemisch-analytisch unterschieden werden. Es ist jedoch darauf aufmerksam zu machen, dass auch die Althölzer der Altholzklasse A II-III im Durchschnitt den einzigen Grenzwert der Altholzverordnung – hier Pentachlorphenol im Durchschnitt unterschreiten. Von insgesamt 19 Proben (Querschnitt aus insgesamt 10 Produktionstagen) lagen 5 Proben (entsprechend 25 %) über diesem Grenzwert. Der Maximalwert beträgt 7,5 mg/kg. In den hier untersuchten insgesamt 50 Proben verschiedener Althölzer konnten im Mittel die in der nachfolgenden Tabelle 37 dargestellten Gehalte an organischen Holzschutzmittel ermittelt werden.

Tabelle 37

Übersicht über Gehalte an organischen Holzschutzmitteln aus Althölzern

	Altholz aus Holzbe- und Verarbeitung (Naturholz)	Altholz zur stofflichen Verwertung (A I bis A II)	Altholz zur thermischen Verwertung (A II – A III)
Pentachlorphenol – Gehalte in mg/kg Holz			
Probenzahl	6	25	19
Mittelwert	0,08	0,86	2,24
Standardabweichung	0,04	0,35	2,09
Minimum	0,03	0,43	0,32
Maximum	0,12	1,85	7,49

Fortsetzung Tabelle 37

Lindan (γ-Hexachlorcyclohexan) – Gehalte in mg/kg Holz			
Probenzahl	6	25	19
Mittelwert	0,01	0,07	0,19
Standardabweichung	0,01	0,03	0,25
Minimum	0,01	0,03	0,05
Maximum	0,03	0,14	1,09
Benzo(a)pyren– Gehalte in mg/kg Holz			
Probenzahl	--	2	19
Mittelwert	--	0,77	15,0
Standardabweichung	--	0,86	14,3
Minimum	--	0,15	0,8
Maximum	--	1,38	47,7
Phenanthren– Gehalte in mg/kg Holz			
Probenzahl	3	12	19
Mittelwert	< 1	4,48	439
Standardabweichung	--	1,11	490
Minimum	< 1	2,75	19
Maximum	< 1	5,9	1362
Σ DDT-DDE und DDD -Gehalte in mg/kg Holz			
Probenzahl	3	12	19
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	0,65
Standardabweichung	--	--	1,0
Minimum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Maximum	< 0,1	< 0,1	5,5

Fortsetzung Tabelle 37

Dichlofluamid-Gehalt in mg/kg Holz			
Probenzahl	3	12	19
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Standardabweichung	--	--	--
Minimum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Maximum	< 0,1	< 0,1	0,2
Permethrin-Gehalte in mg/kg Holz			
Probenzahl	3	12	19
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	0,1
Standardabweichung	--	--	0,08
Minimum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Maximum	< 0,1	< 0,1	0,3
Cyfluthrin-Gehalte in mg/kg Holz			
Probenzahl	3	12	19
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Standardabweichung	--	--	--
Minimum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Maximum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Tebuconazol-Gehalte in mg/kg Holz			
Probenzahl	3	12	19
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Standardabweichung	--	--	--
Minimum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Maximum	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Fortsetzung Tabelle 37

Furmecyclo-x-Gehalte in mg/kg Holz			
Probenzahl	3	12	19
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Standardabweichung	--	--	--
Minimum	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Maximum	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Nimmt man nun an, dass ein Holzwerkstoffprodukt aus Althölzern hergestellt wurde, so bestimmt neben den durchschnittlichen Gehalten an Holzschutzmitteln der jeweilige Anteil an Recyclingholz in den Holzwerkstoffprodukten die zu erwartende Konzentration an Holzschutzmitteln in den jeweiligen Produkten. Für die nachfolgende Rechnung wurden die in der Tabelle 38 aufgeführten Zusammensetzung der Holzwerkstoffprodukte angenommen:

Tabelle 38

Errechnete Konzentrationen an Holzschutzmittel für Holzwerkstoffe aus Altholz verschiedener Zusammensetzung

Holzschutzmittel	Menge aus 500 g Altholz/Naturholz in mg	Menge aus 400 g Altholz zur stofflichen Verwertung in mg	Menge aus 100 g Altholz zur thermischen Verwertung in mg	Gehalt an HSM in mg/kg Holzwerkstoffprodukt
PCP	0,04	0,34	0,22	0,6
Lindan	0,005	0,03	0,02	0,06
BaP	0,05	0,31	1,9	2,2
Σ DDT/DDE/DDD	0,02	0,02	0,06	0,1

Fortsetzung Tabelle 38

	Menge aus 200 g Altholz/Naturholz in mg	Menge aus 400 g Altholz zur stofflichen Verwertung in mg	Menge aus 400 g Altholz zur thermischen Verwertung in mg	Gehalt an HSM in mg/kg Holzwerkstoff- produkt
PCP	0,016	0,34	0,88	1,2
Lindan	0,002	0,03	0,08	0,1
BaP	0,008	0,31	7,6	7,9
Σ DDT/DDE/DDD	0,005	0,02	0,24	0,3
	Menge aus 900 g Altholz/Naturholz in mg		Menge aus 100 g Altholz zur thermischen Verwertung in mg	Gehalt an HSM in mg/kg Holzwerkstoff- produkt
PCP	0,072	--	0,22	0,3
Lindan	0,09	--	0,02	0,1
BaP	0,04	--	1,9	1,9
Σ DDT/DDE/DDD	0,023	--	0,06	0,08
	Menge aus 900 g Altholz/Naturholz in mg	Menge aus 100 g Altholz zur stofflichen Verwertung in mg		Gehalt an HSM in mg/kg Holzwerkstoff- produkt
PCP	0,072	0,09		0,2
Lindan	0,09	0,008		0,1
BaP	0,04	0,08		0,1
Σ DDT/DDE/DDD	0,023	0,005		0,03

Zur Einschätzung des Einflusses holzschutzmittelkontaminierter Hölzer auf die Verwendbarkeit von Holzwerkstoffplatten im Sinne des Bauproduktengesetzes kann davon ausgegangen werden, dass der Anteil an Altholz hackschnitzeln zur stofflichen Verwertung in Holzwerkstoffplatten in der Regel etwa 10 % beträgt.

Berücksichtigt man diese Angabe, so wird deutlich, dass im Durchschnitt auch eine Anteil von 10 % Altholz der Klasse A II-III in Holzwerkstoffprodukten für keines der hier untersuchten Holzschutzmittel zu Gehalten > 1 mg/kg an organischen Holzschutzmitteln in den damit entsprechend hergestellten Holzwerkstoffprodukten führen würde.

Danksagung

Unser Dank gilt neben dem Mittelgeber des Vorhabens, dem Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt) Berlin, vor allem den Unternehmen, die uns die vorliegenden Proben aus Ihrer Produktion für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt haben und somit erst die vorliegende Arbeit ermöglicht haben. Daneben möchte ich mich bedanken, bei den Mitgliedern der Projektgruppe „Altholz“ des Deutschen Instituts für Bautechnik für die wertvollen Anregungen.

Literatur

1. Gift in der SpanplatteARD-Ratgeber Bauen und Wohnen – 1998 in www.wdr.de/tv/ardbauenarchiv
2. Kontaminiertes Schweizer Altholz wir in Italien zur Spanplatte – www.onlinereports.ch/altholzitalien
3. Schadstoffe in Altholz Hamburger - Umweltbericht 62/02 Hamburg 2002 ISSN 0179-8510.
4. Bockelmann Ch. –Zusammensetzung, Sortierung und Verwertung von Altholz in der Bundesrepublik Deutschland- Disseration Clausthal-Zellerfeld 1996.
5. Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz – Altholz V vom 15. August 2002 (BGBl. I Nr. 59 vom 23.08.2002 S. 3302).
6. Schweinsberg, F.; Zöltzer, D. Volland, G. Pentachlorphenol in Holz, Staub und Raumluft VDI-Berichte 1060 (1993) S. 215 ff.
7. Zur Systematik der Untersuchungen von Holz und Raumluft in holzschutzmittelbelasteten Gebäuden - Forschungs- und Materialprüfungsanstalt Baden-Württemberg Forschungsbericht V/91 2744 (1999).
8. DIBt Holzschutzmittelverzeichnis – Verzeichnis der Holzschutzmittel mit allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassung – Schriftenreihe des Deutschen Instituts für Bautechnik Reihe A Heft 3 (1999) Erich Schmidt Verlag Berlin.
9. Holzschutzmittel und Umwelt; Sachstandsbericht 2002 Deutsche Bauchemie e.V. 2. Ausgabe März 2002.
10. Wegner, R. Dürrwald, S. Melcher, E. Anwendung und Vorkommen von Holzschutzmitteln in gedeckten Räumen in der ehemaligen DDR-Theorie und Praxis – Holz als Roh- und Werkstoff 59 (2001) S 432 – 435.
11. Brückner, G. Willleitner, H. – Einsatz von Holzschutzmitteln und damit behandelten Produkten in der Bundesrepublik Deutschland – Forschungsbericht 106 04 033 – UBA-FB 92-045.
12. Schröder, W. Kübler, J. Matz, G. – Measurement Strategies for Fast On-Site Separation of Waste Wood treated with Wood Preservatives www.tu-harburg.de/et1/Emt/publications/onsitewood
13. Aicher, S. Radovic B., Volland, G. Befallswahrscheinlichkeit durch Hausbock bei Brettschichtholz – Otto-Graf-Institut Universität Stuttgart Stuttgart 2000.
14. Untersuchungen zur PAK-Belastung in Wohnung mit teerhaltigen Parkettklebern, Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg und Forschungs- und Materialprüfungsanstalt Baden-Württemberg Stuttgart 1999.
15. Roßkamp, E., Horn, W. Ullrich, D. Seifert, B. Aktuelle DDT- und Lindankonzentration in Wohnräumen nach intensivem Holzschutzmitteleinsatz in der Vergangenheit –Umweltmedizin in Forschung und Praxis 2002.
16. Spencer et.al. DDT Persitance and Volatility as Affected by Management Practices after 23 Years Journal of Environmental Quality Vol. 25 no. 4 pp 815.
17. Chlorierte Pestizide (Kap. 4.15 Bofaweb Berichte) www.uvm.baden-wuerttemberg.de/bofaweb/berichte

18. Landesanstalt für Umweltschutz Bayern – Untersuchung von Altholz aus Altholzaufbereitungsanlagen in Bayern Bayrisches Landesamt für Umweltschutz München.
19. LUA NRW 1997 –Schadstoffströme bei der Gebrauchtholzverwertung für ausgewählte Abfallarten, Materialien Nr. 37 Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen 1997.
20. Untersuchungen zum Gemeinschaftsprojekt Altholzverwertung in Baden-Württemberg Bericht 1005/54687 (98)Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Reihe Abfall Heft 59.