

Titel des Vorhabens:

**QUALITÄTSKONTROLLE BEI DER
ALTHOLZVERWERTUNG UNTER VERWENDUNG
VON SCHNELLERKENNUNGSMETHODEN**

Forschungsstellen:

1. *Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)*
2. *Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut für Holzforschung (WKI)*

Bearbeitung:

Dipl.-Ing. Monika Vogt (IUTA)
Dipl.-Ing. Andrea Schulze (WKI)

INHALTSVERZEICHNIS

1	<i>Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse</i>	3
2	<i>Einleitung</i>	7
3	<i>Durchführung des Projekts</i>	13
4	<i>Ergebnisse der Methodenentwicklung</i>	16
4.1	<i>Röntgen-Fluoreszenz-Spektrometer</i>	16
4.2	<i>Ionenmobilitätsspektrometrie</i>	24
4.3	<i>Fluorid-Nachweis mit ISE nach Schnellelution/-extraktion</i>	36
5	<i>Untersuchungen zur Probenahme</i>	47
5.1	<i>Auswahlkriterien und Beschreibung der Probenahmestrategien</i>	47
5.2	<i>Vorgehensweise bei der Probenahme</i>	52
5.3	<i>Vorbereitung der Feldtestproben im Labor (WKI)</i>	58
5.4	<i>Laboranalytik der Feldtestproben</i>	59
5.5	<i>Zusammenfassung der Erkenntnisse und Schlussfolgerungen für eine optimierte PN</i>	75
6	<i>Vergleichbarkeit der Schnellerkennungsmethoden mit der Laboranalytik</i>	78
6.1	<i>Schwermetall- und Chlor-Nachweis mit der RFA</i>	79
6.2	<i>PCP-Nachweis mit dem IMS</i>	93
6.3	<i>Fluorid-Nachweis mit ISE nach Extraktion</i>	101
7	<i>Umsetzung der Ergebnisse in einem Qualitätssicherungskonzept</i>	104
8	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	115
9	<i>Zusammenstellung der relevanten Publikationen im Zusammenhang mit dem Vorhaben</i>	118
10	<i>Verwendete Literatur</i>	119
	<i>Anhang A Laboruntersuchungen der Feldtestproben - Methodenbeschreibung und Ergebnisübersicht</i>	122
	<i>Anhang B I: RFA (Methodenbeschreibung und Ergebnisübersicht)</i>	140
	<i>Anhang B II: IMS (Methodenbeschreibung und Ergebnisübersicht)</i>	156
	<i>Anhang B III: Fluorid (Methodenbeschreibung und Ergebnisübersicht)</i>	160
	<i>Anhang C: Probenahmeprotokolle</i>	167

Verein zur Förderung der Energie-
und Umwelttechnik e.V.

AiF-Mitgliedsvereinigung

N 05315

AiF-Vorhabensnummer

SCHLUSSBERICHT

gemeinsamer Bericht der Forschungsstellen
1 (IUTA) und 2 (WKI)

1 Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Ziel dieses Forschungsvorhabens waren zunächst die Weiterentwicklung der Röntgen-Fluoreszenz-Analytik (RFA) für Schwermetalle und Chlor sowie der Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS) für Pentachlorphenol und die Überprüfung einer Schnellelution mit anschließender Messung durch Ionenselektive Elektrode (ISE) für Fluorid als Schnellerkennungsmethoden (SEM) nach den Anforderungen der Altholzverordnung (AltholzV). Eine Reihe von Untersuchungen zur Vergleichbarkeit der SEM mit der Laboranalytik sollte durchgeführt werden.

Die SEM haben ihre Vergleichbarkeit mit konventionellen Laborverfahren mit einigen Einschränkungen beweisen können. Diese Einschränkungen betreffen insbesondere das verwendete RFA-Spektrometer NORAN SPECTRACE, welches für einzelne Parameter deutliche Abweichungen von der Laboranalytik lieferte. Auch wenn die unterschiedlichen Analysenergebnisse nicht zwangsläufig zu einer unterschiedlichen Beurteilung des Sortimentes hinsichtlich seiner generellen Eignung für die stoffliche Verwertung führen, ist bei Verwendung der eingesetzten RFA eine sichere Überprüfung der Grenzwerte nach AltholzV nicht gegeben. Zunächst durchgeführte Analysen mit einem nachweisstärkeren Spektrometer zeigten eine bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Laboranalytik, gleichzeitig wird damit aber auch die starke Abhängigkeit vom eingesetzten Spektrometer sowie der angewandten Messmethode deutlich. Hier sind weitere Entwicklungsarbeiten für eine geräteunabhängig anwendbare Messmethode zu leisten, die mit den Laborverfahren zum Nachweis von Chlor und Schwermetallen vergleichbare Ergebnisse sicherstellt. Generelle Aussage zur Eignung der Röntgen-Fluoreszenz-Analytik sind bislang nicht möglich.

Das IMS ist zur Überprüfung des PCP-Grenzwertes geeignet, da Konzentrationen ab 2 mg/kg PCP detektiert werden. Zusätzliche Sicherheit erhält der PCP-Nachweis durch das Auftreten von zwei weiteren typischen Signalen ab einer Konzentration von 5 mg/kg. Prinzipiell sind die Signale bei den Ionenmobilisationskonstanten k_0 1,47 cm²/Vs, 1,30 cm²/Vs und 0,99 cm²/Vs typisch für PCP und sogar für eine Konzentrationseinschätzung geeignet. Insbesondere für den Primärpeak weist die erstellte Kalibration eine ausreichende Empfindlichkeit auf, wobei eine Erweiterung der Standardreihe eventuell durch Abmischen hochkontaminierter Rückstellproben mit Altholzspänen sinnvoll erscheint. Hierdurch gelingt voraussichtlich eine bessere Abbildung von Matrixeinflüssen. Die Korrelation der Analyseergebnisse von IMS und Laboranalytik ist gut, wobei zukünftig noch Entwicklungsarbeit in die mathematische Beschreibung der Beurteilungskriterien gesteckt werden sollte. Bislang wurden lediglich die Peakflächen bzw. Peakintensität ausgewertet und in der Kalibration verwendet. Weitere Informationen liefern aber auch noch das Verhältnis der Signale bei den für PCP relevanten Ionenmobilitätskonstanten sowie die jeweilige Halbwertsbreite der Signale.

Die zunächst ausschließlich untersuchte reine Thermodesorption von Holzspänen führte häufig zur Verschmutzung der Gaswege mit Kondensat und entsprechend langen Spülzyklen. Es wird deshalb alternativ auch ein Extraktionsverfahren vorgestellt.

Für Fluorid konnte mit einem Perchlorsäureaufschluss ein Alternativverfahren zum Wickboldaufschluss gefunden werden. Rein wässrige Schnelleluate zeigten erhebliche Minderbefunde. Zwei der untersuchten Verfahren lieferten im Rahmen der Methodenentwicklung vergleichbare Ergebnisse zum Wickbold-Aufschluss; hierbei handelt es sich zum einen um eine Extraktion mit 0,1 M Perchlorsäure im Trockenschrank bei 80°C über 16 h und zum anderen um eine Extraktion mit 0,5 M Perchlorsäure im Trockenschrank bei 80°C über 2 h.

Weitergehend sollte auf Basis bestehender Vorschriften eine Probenahmestrategie untersucht und schließlich ein Qualitätssicherungs-Konzept für einen Verbund von Altholzverwertern geplant werden, der im Rahmen der Eigenüberwachung SEM einsetzt.

Für die Vergleiche der Analysemethoden und Aussagen über die Probenahme wurden Proben mit messbaren Gehalten der Parameter der Eigenüberwachung nach Altholzverordnung benötigt. Aus diesem Grund wurde gezielt Altholz zur energetischen Verwertung beprobt und eine „simulierte Beurteilung“ anhand der für die stoffliche Verwertung geltenden Grenzwerte vorgenommen. Beprobt wurde eine Charge, welche für die energetische Verwertung bestimmt war. Die ermittelten Schadstoffgehalte übersteigen daher in nennenswerter Anzahl die Grenzwerte der AltholzV für die stoffliche Verwertung.

Die Laboranalytik der 55 Feldtestproben bestätigt, dass insbesondere Cadmium eine kaum in realen Proben anzutreffende Belastung darstellt. Die nachgewiesenen Arsen-Gehalte über-

steigen das für die stoffliche Verwertung zulässige Niveau beträchtlich und sind für deutsche Verhältnisse untypisch. Fast alle Proben deuten bei stringenter Anwendung der Grenzwerte der AltholzV auf Holzschutzmittel (HSM) oder sonstige Kontaminationen des beprobten Sortiments hin.

Die für die Abfalluntersuchung relevante Probenahmervorschrift LAGA PN 98 sowie die speziell für Altholz zur stofflichen Verwertung erarbeitete Probenahmeroutine der AltholzV wurden einem praktischen Test unterzogen und die mit den in der AltholzV vorgesehenen Methoden ermittelten Analysenergebnisse miteinander verglichen. Beprobte wurde eine Charge, zunächst im Produktionsprozess aus dem fallenden Produktstrom (AltholzV und LAGA PN 98), später die aufgehäuften Charge durch sukzessives Ausbreiten und Beprobieren (LAGA PN 98). Auch wenn die gesamthafte Sortimentsbeurteilung im Hinblick auf die Zulässigkeit einer stofflichen Verwertung für dieses Sortiment insgesamt bei allen drei Ansätzen zu einer Ablehnung des Sortiments führen würde, ist die Informationsdichte bei der Beprobung nach LAGA PN 98 jedoch ungleich höher. Vor allem die Schadstoffverteilungen über den Produktionsprozess lassen sich so wesentlich genauer nachvollziehen. Eine Identifikation belasteter Sortimente ist damit erst möglich und rechtfertigt zumindest in Verdachtsfällen den wesentlich höheren Aufwand der Produktstrombeprobung nach LAGA PN 98. Daher sollte die Anzahl der Mischproben in der AltholzV entsprechend erhöht werden, wobei ein Kompromiss zwischen Arbeitsaufwand sowie Analysenkosten und dem gewünschten Detaillierungsgrad angestrebt werden muss. Beispielsweise könnte weiterhin jede Stunde eine Probe genommen werden, wobei jeweils 4 oder 5 Proben zu einer Misch- und Laborprobe zusammengeführt würden. Der Probeaufwand ist dabei gegenüber heutigen Verhältnissen nach AltholzV nur unwesentlich höher; durch den Einsatz von Schnellerkennungsmethoden (SEM) sowie unter Berücksichtigung eines weiter eingeschränkten Parameterumfangs ließe sich auch der analytische Aufwand begrenzen.

Eine Alternative zur Beprobung aus dem Produktstrom vor allem für kleine Betriebe mit einem geringen Durchsatz stellt die Haufwerksbeprobung nach LAGA PN 98 dar, deren Aufnahme in die AltholzV empfohlen wird.

Die Entwicklung eines Qualitätssicherungs(QS)-Systems für einen Verbund von Altholzverwertern unter Einsatz von SEM stieß nur auf geringe Resonanz. Dies ist in erster Linie in der Marktentwicklung begründet, die zu einer vorrangigen Nutzung von Altholzsortimenten in Biomassekraftwerken geführt hat. Darüber hinaus werden die Vorgaben der AltholzV zur stofflichen Verwertung nicht konsequent von den Aufsichtsbehörden kontrolliert. Dies führte insgesamt dazu, dass sowohl von Verbandsseite als auch auf Betreiberseite kein Interesse an der Implementierung eines Verbundsystems besteht. Vielmehr ist mittlerweile die Probenahme durch den Anlagenbetreiber in von einem Laboratorium zur Verfügung gestellten Probengefä-

ßen, der regelmäßige Transport der gefüllten Probengefäße ins Labor und die dortige Analyse mit den üblichen Labormethoden etabliert. Die insgesamt geringe Nachfrage nach Analysen im Rahmen der Eigenkontrolle bietet kaum Einsparmöglichkeiten durch SEM. Aus diesem Grunde wird ein alternatives Konzept zum partiellen Ersatz von Labormethoden durch SEM ausgearbeitet. Dieses Konzept trägt den aktuellen Marktentwicklungen Rechnung und ist gleichermaßen z.B. für die dezentrale Brennstoffkontrolle von Biomassekraftwerken geeignet.

Im Vergleich mit dem Projektantrag haben die geänderten Rahmenbedingungen, die sich aus dem bislang nicht vollständigen Vollzug der Altholzverordnung ergeben, zu einer Verlagerung der Bearbeitungsschwerpunkte geführt. In diesem Sinn wurde das Ziel des Vorhabens nicht in vollem Umfang erreicht.

Allerdings lassen sich insbesondere aus den Untersuchungen zur Probenahme Empfehlungen zur Änderung der Altholzverordnung ableiten und es konnten wesentliche Erkenntnisse über die zukünftigen Entwicklungsschwerpunkte der betrachteten Schnellerkennungsmethoden gewonnen werden. Für Schnellerkennungsmethoden sind zukünftig weitere Einsatzfelder bei der Brennstoff- und Rückstandskontrolle von Biomassekraftwerken, bei der Qualitätssicherung von Sekundärbrennstoffen, bei der Qualitätssicherung von Holzwerkstoffen sowie von Bauprodukten vorstellbar.

2 Einleitung

Bereits seit Anfang der neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts werden in den Fachgremien des Gesetzgebers, der Altholzverwerter und der Holzindustrie die Möglichkeiten zur Qualitätssicherung in Altholzverwertungsbetrieben diskutiert. Vor dem Hintergrund des Inkrafttretens des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes und dem Auslaufen der Übergangsfristen der TA Siedlungsabfall sah man sich gezwungen, möglichst bundeseinheitliche Regelungen zur Verwertung von Holzabfällen zu treffen. Aus den intensiven Diskussionen in den Fachgremien sind verschiedene Ansätze zur Sicherstellung der geordneten Entsorgung von Holzabfällen entwickelt worden. Durch die Verordnung über die Entsorgung von Altholz (kurz: Altholzverordnung – AltholzV), die im März 2003 in Kraft getreten ist, werden bundeseinheitliche Anforderungen an die Qualitätskontrolle bei der energetischen und stofflichen Verwertung von Altholz festgelegt [1].

Die Verordnung enthält Vorschriften für die Durchführung von Eigen- und Fremdüberwachung unter Angabe von Grenzwerten für typische Markerelemente bzw. –verbindungen für Holzschutzmittel und andere Holzkontaminationen. Dabei ist für die Eigenüberwachung der Einsatz von „einfachen Verfahren mit ausreichender Empfindlichkeit nach dem Stand der Technik“ explizit zugelassen. Solche Analysenverfahren werden gemeinhin als Schnellerkennungsmethoden (SEM) bezeichnet und wurden unter anderem in dem AiF-Projekt 11451N „Feldstudie und Methodenhandbuch für Schnellerkennungsmethoden für Holzkontaminationen“ weiterentwickelt und unter üblichen Betriebsbedingungen getestet [3].

Hierbei haben sich die Röntgen-Fluoreszenz-Analytik und das Ionen-Mobilitäts-Spektrometer als leistungsfähige SEM herausgestellt, die jedoch für einen einzelnen Anwender sowohl in der Anschaffung als auch im Betrieb zu teuer sind. Darüber hinaus fehlt es an Anleitungen, wie SEM zur Eigenkontrolle praktisch eingesetzt werden können.

Allen Regelungsversuchen gemeinsam ist die Forderung, dass holzschutzmittelhaltige Alt- und Restholzchargen sicher erkannt und getrennt von unbelasteten bzw. lediglich mit Lacken, Farben und Beschichtungen belasteten Sortimenten entsorgt werden müssen. Abgeleitet wird diese Forderung aus dem *Bundes-Immissionsschutz-Gesetz (BImSchG) mit der 4. Bundesimmissionsschutz-Verordnung (4. BImSchV)*. Danach ist bei der energetischen Holzverwertung eine sichere Erkennung von Holzschutzmitteln (HSM) und entsprechende Ausschleusung solchermaßen kontaminierter Hölzer erforderlich. Auch die Holzwerkstoffindustrie, als maßgeblicher Abnehmer von Althölzern zur stofflichen Verwertung in der Bundesrepublik Deutschland, hat bereits seit Jahren Annahmekriterien festgelegt, die de facto einen Ausschluss HSM belasteter Hölzer aus dem Produktkreislauf bedeuten.

Die AltholzV enthält die in der **Tabelle 2.1** aufgeführten Grenzwerte für Holzhackschnitzel und Holzspäne zur Herstellung von Holzwerkstoffen. Im Rahmen der Eigenkontrolle, die regelmäßig nach Verarbeitung von maximal 500 Tonnen Altholz durchzuführen ist, müssen die Parameter Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Chlor, Fluor und PCP auf Grenzwerteinhaltung überprüft werden. Bei der vierteljährlichen Fremdüberwachung durch eine behördlich bestimmte Stelle werden darüber hinaus auch der Quecksilber- und PCB-Wert überprüft [1].

Tabelle 2.1: Maximale Grenzwerte für die stoffliche Verwertung [1]

Marker	Wofür?	Grenzwert (mg/kg)
Arsen	HSM	2
Blei	Lacke	30
Cadmium	Lacke	2
Chrom	Lacke, HSM	30
Kupfer	HSM	20
Quecksilber	HSM	0,4
Chlor	Beschichtungen	600
Fluor	HSM	100
Pentachlorphenol	HSM	3
Polychlorierte Biphenyle	Flammschutzmittel	5

Die Grenzwerte sind für die Produkte (Holzspäne und Holzhackschnitzel) einer Altholzaufbereitungsanlage einzuhalten. Die Grenzwerte beziehen sich daher auf die Mischproben, die aus den alle 10 t aus dem Produktstrom zu ziehenden Einzelproben erstellt werden.

Im Gegensatz dazu wird in den Fachgremien teilweise die Eingangskontrolle der stückigen Hölzer vor der Aufbereitung diskutiert, um so einen Schadstoffeintrag sicher auszuschließen. In der AltholzV ist dies jedoch nicht vorgesehen und aus wirtschaftlichen Gründen mit der vorhandenen Analysetechnik nicht realisierbar.

Für die Untersuchung des unzerkleinerten, stückigen Materials wären automatisierbare Schnellerkennungsmethoden erforderlich, die ein Analyseergebnis innerhalb weniger Sekunden liefern müssten. Diese Methoden sind bislang nicht vorhanden. Die zur Verfügung stehenden Schnellerkennungsmethoden sind jedoch für stichprobenhafte Kontrollen verdächtiger Sortimente geeignet.

Die Qualitätssicherung bei der Altholzverwertung erfolgt derzeit mittels Laboranalytik. Die vor Ort entnommenen Proben werden anschließend im Labor zerkleinert und analysiert.

Diese Vorgehensweise ist recht zeit- und kostenintensiv. So sind für eine PCP-Analytik je nach Analyseverfahren ein bis drei Tage Bearbeitungsdauer einzukalkulieren. Die Bestimmung der

Chlor-, Fluor- und Schwermetallkonzentrationen in Holz erfordern ebenfalls einen Arbeitstag. Für eine Überprüfung des Parameterumfangs im Rahmen der Eigenüberwachung nach AltholzV werden aktuell 220 bis 250 € berechnet.

Zur Bestimmung der Schwermetalle (Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer und Quecksilber) wird nach DIN EN 13657 ein Königswasseraufschluss beschrieben, in den Laboratorien wird allerdings zumeist mit einem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss gearbeitet, der ein moderneres und schnelleres Verfahren darstellt und dem DIN-Verfahren gleichwertig ist. Die quantitative Bestimmung für Quecksilber erfolgt nach DIN EN 1483 mittels Kaltdampftechnik und Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Die anderen Schwermetalle werden mittels Inductively Coupled Plasma / Atomemissionsspektrometrie (ICP/AES) quantifiziert.

Zur Bestimmung des Chlor- und Fluor-Gehaltes wird ein Aufschluss in einer Wickbold-Apparatur vorgenommen. Die Quantifizierung erfolgt anschließend mittels Ionenchromatografie (DIN EN ISO 10304) bzw. für Fluor mit ionensensitiver Lanthan-Fluorid-Elektrode (DIN 38405 Teil 4).

Zur Bestimmung von Pentachlorphenol (PCP) in Holz wurde vom Umweltbundesamt (UBA) im Jahr 2000 ein Methodenvergleich zur Bestimmung von PCP in Holz bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Auftrag gegeben. Im Rahmen dieses Vergleichs wurden zwei Verfahren eingesetzt, die sich hauptsächlich in der Extraktion unterscheiden. Bei Methode 1 handelt es sich um eine bei der BAM entwickelte Methode, bei der die Extraktion mit Methanol im Ultraschallbad vorgenommen wird. Methode 2 des Vergleichs ist die im WKI eingesetzte und akkreditierte Methode zur PCP-Analyse in Holz. Hierbei wird mit Toluol/Schwefelsäure im Ultraschallbad mit anschließendem Schütteln extrahiert [6]. Bei beiden Methoden erfolgt die Derivatisierung zu Pentachlorphenol-Acetat mit Essigsäureanhydrid und die Detektion mit GC/ECD.

Es zeigte sich, dass beide Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Pentachlorphenol in Holz geeignet sind. Während bei der Methanol-Extraktion eine PCP-Analyse an einem Arbeitstag möglich ist, beinhaltet die Toluol-Extraktion einen Schüttelvorgang über Nacht. Allerdings können so bei gleichem Personalaufwand mehr Proben bearbeitet werden als bei der Methanol-Extraktion. Im Rahmen eines Ringversuchs, an dem ca. 25 Laboratorien teilnahmen, zeigte sich, dass für erfolgreiche Analysen die Erfahrung bei der Durchführung der Methoden der ausschlaggebende Faktor ist. In der AltholzV wird für die PCP-Analytik die Methode der BAM beschrieben. Andere Methoden sind jedoch bei Nachweis der Gleichwertigkeit zugelassen. Das WKI hat mit besagtem Methodenvergleich nachgewiesen, dass die im WKI eingesetzte Methode in der dortigen Durchführung gleichwertige Ergebnisse zeigt.

Aufgrund der großen Mengen an zu verwertenden Hölzern - Erhebungen ergeben für Altholz ein jährliches Aufkommen von 8 Millionen Tonnen - sollten verstärkt Schnellanalysemethoden zur Beurteilung der Kontamination eingesetzt werden [20].

Unsicherheit besteht insbesondere bei der Beurteilung von inhomogenen Mischsortimenten wie beispielsweise Bau- und Abbruchholz. Gerade für solche Sortimente ist der Einsatz schnellanalytischer Methoden sinnvoll. Unbelastete und eindeutig kontaminierte Monosortimente sollten hingegen von vornherein getrennt gesammelt und verwertet bzw. beseitigt werden [4, 7].

Für die potenziellen Anwender von SEM - Betriebe der Holzindustrie, Altholzverwerter und -sortierer, Abbruchunternehmer sowie Sortieranlagen für Baustellenabfälle - fehlt es an konkreten Empfehlungen über die Einrichtung eines Qualitätssicherungssystems unter Verwendung von Schnellerkennungsmethoden.

Diese Lücke sollte durch das Projekt geschlossen werden, so dass den vorwiegend kleinen und mittelständischen Betrieben eine Entscheidungsgrundlage über die logistische Einbeziehung von SEM in den Betriebsablauf gegeben wird. Diese Unternehmen verfügen weder wirtschaftlich noch von der Ausbildungsstruktur ihrer Mitarbeiter her über die Kapazitäten, die notwendigen Entwicklungs- und Forschungsarbeiten selber durchzuführen.

Für den Einsatz von Schnellerkennungsmethoden in der Eigenkontrolle bei der Altholzverwertung sprechen folgende Randbedingungen:

- ◀ Bisher erfolgt eine Qualitätssicherung ausschließlich mit DIN-Verfahren im Labor. Aufgrund des großen Zeitaufwandes und der hohen Kosten der Laboranalytik werden aus wirtschaftlichen Gründen nur selten Analysen durchgeführt. Dieser reduzierte Probenumfang ermöglicht es kaum, die Qualität von Altholzprodukten zu beurteilen bzw. die Emissionen aus Altholzfeuerungen zu steuern.
- ◀ Eine Ergänzung der Laboranalytik um SEM als Betriebsmethoden erschien nach den erzielten Forschungsergebnissen sinnvoll und ist optional in der AltholzV zugelassen.
- ◀ Die AltholzV sieht für die Eigenkontrolle als Überwachungsparameter Chlor, Fluor, Schwermetalle sowie PCP vor.
- ◀ Fluorverbindungen aus Holzschutzmitteln sind i. d. R. anorganisch und daher wasserlöslich. Insofern erschien die Herstellung eines wässrigen Schnelleluats in Verbindung mit der Fluoridbestimmung mit einer ionensensitiven Elektrode als eine geeignete Schnellerkennungsmethode zur Überprüfung des Fluor-Grenzwertes.

- ◀ Da die Kosten für Anschaffung, Personal und Betrieb von SEM i. d. R. für einen Altholzverwerter zu hoch sind, sollte ein Verbund mehrerer Altholzverwerter die Geräte gemeinsam nutzen.
- ◀ Neben einem Vorschlag für ein Qualitätssicherungssystem fehlt es vor allem auch an einer geeigneten Probenahmestrategie. Die Probenahme ist in der AltholzV nur sehr allgemein beschrieben. Es sollte daher eine Beurteilung der erzielbaren „Repräsentativität“ und praktischen Durchführbarkeit im Vergleich mit anderen Probenahmenvorschriften erfolgen.

Die Ziele des Vorhabens waren

- ◀ die Weiterentwicklung von RFA und IMS als SEM nach den Anforderungen der AltholzV,
- ◀ die Erstellung eines Schnellelutionsverfahrens zum ionenselektiven Fluoridnachweis in Altholz,
- ◀ die Entwicklung einer praktikablen Probenahmestrategie für Holzspäne und Holzhackschnitzel,
- ◀ der Vergleich der Analyseergebnisse von SEM mit denen der Laboranalytik nach anerkannten konventionellen Verfahren an einer größeren Anzahl von Proben sowie
- ◀ die Entwicklung eines Qualitätssicherungskonzepts für einen Verbund von Altholzverwertern, wobei zur Eigenkontrolle Schnellerkennungsmethoden eingesetzt werden.

Durch das Projekt sollten Antworten auf die folgenden offenen Fragen gefunden werden:

- ◀ Sind für alle Parameter, die nach der AltholzV für eine zulässige stoffliche Verwertung überprüft werden sollen, SEM verfügbar?
- ◀ Sind diese Methoden ausreichend sensitiv und ihre Ergebnisse statistisch vergleichbar mit denen der Labormethoden?
- ◀ Ist die Probenahme nach AltholzV zur Sortimentsbeurteilung ausreichend genau oder liefert die LAGA PN 98 signifikant genauere Ergebnisse, die den wesentlich höheren Aufwand vor allem bei der Produktstrombeprobung rechtfertigt?
- ◀ Kann die Haufwerksbeprobung nach LAGA PN 98 als Ergänzung zur Beprobung aus dem Produktstrom dienen und sind die Ergebnisse vergleichbar?
- ◀ Welche Kostenersparnisse sind durch den Einsatz von SEM realisierbar? Dabei dienen die Kosten und der Zeitbedarf für eine Laboranalytik als Vergleichsmaßstab.
- ◀ Kann ein Maßnahmenkatalog zur Qualitätssicherung der Produktströme zur stofflichen Verwertung nach AltholzV unter Verwendung von SEM formuliert werden?
- ◀ Welchen Einfluss hat der Wettbewerb um Altholz, welches für die stoffliche Verwertung geeignet ist, aber auch in der energetischen Verwertung zunehmend nachgefragt wird? Wie wirkt sich der europäische Binnenmarkt mit den unterschiedlichen Qualitätsanforde-

rungen an die stoffliche Verwertung von Altholz in der Holzwerkstoffindustrie auf die Stoffströme belasteter Altholzsortimente aus?

Die Grenzwerte der European Panel Federation (EPF) sind in untenstehender **Tabelle 2.2** dargestellt und liegen in der Regel weit oberhalb derer der AltholzV [14, 15]. Damit wird der Wettbewerbsdruck deutlich, der auf im deutschen Markt operierenden Altholzaufbereitern lastet. Im europäischen Ausland finden sich hingegen auch für solche Sortimente Absatzmärkte, die in Deutschland in der Holzwerkstoffindustrie nicht eingesetzt werden dürfen. Diese Rahmenbedingungen führen gegenwärtig in Deutschland zu erheblichen Hemmnissen für den Einsatz von Altholz in der stofflichen Verwertung.

Tabelle 2.2: Grenzwerte der EPF für den Einsatz von Recyclingholz in der Holzwerkstoffindustrie [15]

Element / Verbindung	Grenzwert [mg/kg]
Arsen	25
Cadmium	50
Chrom	25
Kupfer	40
Blei	90
Quecksilber	25
Fluor	100
Chlor	1000
PCP	5
Benzo (a) pyren	0,5

3 Durchführung des Projekts

Das Vorhaben begann am 1. September 2002 und hatte inklusive einer kostenneutralen Verlängerung von vier Monaten eine Laufzeit bis zum Dezember 2004.

Dem Antrag entsprechend teilt sich das Projekt in die folgenden Arbeitsschritte ein:

1. Methodenoptimierung SEM
2. Probenahmestrategie
3. Überprüfung der Vergleichbarkeit SEM mit der Laboranalytik
4. QS-Konzept mit Vorbereitung einer Pilotphase bei einem Verbund von Altholzverwertern.

Aufgrund von technischen Weiterentwicklungen beim IMS, Engpässen bei der Verfügbarkeit der Analysengeräte IMS und RFA, Mangel an Probenmaterial für die Entwicklung einer Schnellelution für Fluorid, zeitweisem Personalausfall sowie nicht zuletzt durch Entwicklungen des Altholzmarktes sind im Projektverlauf einige Anpassungen erforderlich geworden. Nachfolgend werden die im Antrag vorgesehenen Arbeitsschritte diesen Änderungen gegenüber gestellt, wobei deren Notwendigkeit jeweils erläutert wird.

Das ursprünglich für die Methodenentwicklung eingesetzte RFA-Spektrometer wies im Frühjahr 2004 einen schwerwiegenden Defekt am Hochleistungserzeuger auf. Zu diesem Zeitpunkt war die Methodenentwicklung für den Nachweis von Chlor und den Schwermetallen nahezu abgeschlossen und zeigte ein sehr gutes Nachweisvermögen auch für Cadmium und Arsen im unteren Konzentrationsbereich. Der nun notwendige Wechsel auf ein weiteres verfügbares RFA-Spektrometer machte eine vollkommen neue Methodenentwicklung erforderlich, die zum einen eine Verlängerung der Projektlaufzeit erforderlich machte, zum anderen auch mit einem schlechteren Nachweisvermögen verbunden ist. Das nun eingesetzte Spektrometer verwendet eine um den Faktor 30 schwächere Röntgenröhre, verzichtet auf Polarisationstargets und setzt einen elektrisch gekühlten Halbleiterdetektor ein. Dies führt insgesamt zu einem ungünstigeren Peak-/Untergrund-Verhältnis. Damit sind für dieses Spektrometer die analytischen Leistungsgrenzen für die in niedrigen Konzentrationen nachzuweisenden Elemente Cadmium und Arsen erreicht. Da darüber hinaus auch weniger wirkungsvolle Korrekturmodelle zum Ausgleich von Matrix- und Interelementeffekten zur Verfügung stehen, ist auch die Trennung bei sich überlagernden Peaks schlechter. Dies führte beispielsweise beim Arsennachweis in der Regel zu Mehrbefunden, da die Trennung von $\text{As}(K_{\alpha})$ - und $\text{Pb}(L_{\beta})$ - Peak nicht gelang. Daraus resultierte, dass die angestrebte Reduzierung der Messzeit in den Hintergrund gestellt wurde, da sich durch eine geringere Messzeit auch die Impulsausbeute verringern würde. Dies würde gerade bei geringen Analytkonzentrationen zu nicht auswertbaren Signalen im Spektrum führen. Die

Methodenentwicklung zielte daher für Arsen und Cadmium auf eine hohe Nachweisgenauigkeit im niedrigen Konzentrationsbereich um den Grenzwert von 2 mg/kg ab.

Die Probenzerkleinerung für die Herstellung von Presslingen für die RFA mit einer transportablen Schneidmühle ist bedingt durch das an die Marktentwicklungen angepasste Qualitätssicherungskonzept nicht mehr erforderlich gewesen. Da nun die Probenvorbereitung in einem Laboratorium erfolgt, das bereits über die entsprechenden Einrichtungen zur Probenvorbereitung verfügt, ist ein spezielles Zerkleinerungsaggregat, wie ursprünglich für den Einbau in einem Messfahrzeug vorgesehen, nicht mehr notwendig. Marktrecherchen ergaben, dass für eine leistungsstarke sowie einbaufähige Schneidmühle rund 10.000 € Investitionsmittel veranschlagt werden müssten.

Für die Projektbearbeitung wurde IUTA von der Firma Schumann Analytische Messtechnik ein Ionenmobilitätsspektrometer zur Verfügung gestellt. In diesem TDS2000-IMS wurde eine Thermodesorptions(TDS)-IMS-Kopplung realisiert, die über eine integrierte Gasaufbereitung verfügt. Die während der Antragstellung noch von Schumann Analytische Messtechnik beabsichtigte Weiterentwicklung der Laserverdampfung wurde nicht weiterverfolgt und stand daher für die Untersuchungen im Rahmen des Projektes nicht zur Verfügung. Hinsichtlich der Vortrennung des nach Thermodesorption aus der Probe austretenden Gasgemisches mit einer Multikapillarsäule konnten nur grundlegende Voruntersuchungen zur prinzipiellen Eignung einer solchen Abtrennung von PCP aus dem Gasstrom durchgeführt werden. Die erforderlichen Multikapillarsäulen werden mittlerweile nur noch durch ein Unternehmen in Russland gefertigt, welches in den Jahren 2003 und 2004 aus uns nicht bekannten Gründen keine Bestellungen annahm.

Die Beschaffung fluoridhaltiger Realproben gestaltete sich sehr schwierig. Hinzu kommt, dass reale Altholzproben entweder sehr geringe oder aber – im Falle einer Behandlung mit Holzschutzmitteln – sehr hohe Fluoridkonzentrationen aufweisen. Eine Methodvalidierung im Bereich des Grenzwertes von 100 mg/kg mit Realproben war deshalb nicht möglich. Statt dessen wurden für den Vergleich der unterschiedlichen Elutions- bzw. Extraktionsmethoden kontaminierte Proben mit unbelasteten Buchen- und Fichtenholzspänen abgemischt. Als Fluoridquelle diente das Holz einer Basilit-SP 80 behandelten Spanplatte sowie mit Korasit CKF getränktes Massivholz. Auch bei den 55 Feldtestproben erwiesen sich nur wenige Proben für die Untersuchungen zur Vergleichbarkeit mit der Laboranalytik geeignet. Aus diesem Grund wurden drei weitere Proben industrieller Herkunft in das Untersuchungsprogramm aufgenommen.

Die in der Antragstellung favorisierten Elutionsverfahren zeigten sich als nicht geeignet; jedoch ist eine Extraktion mit Perchlorsäure im Trockenschrank bei 80 °C vielversprechend.

Hinsichtlich der Probenahme wurden nur die Vorgaben der AltholzV und der LAGA PN 98 für die Probenahme aus fallendem Stoffstrom als maßgebend identifiziert. Die Auswertung anderer Strategien führte entweder zu der Erkenntnis, dass die Vorschriften nicht auf Altholzspäne bzw. Hackschnitzel übertragbar waren oder ergaben lediglich geringfügige Variationen hinsichtlich der Probenanzahl bzw. – menge. Die LAGA PN 98 bietet demgegenüber weitreichende Angaben und kann zudem leicht an die Erfordernisse bei der Altholzaufbereitung angepasst werden. Zusätzliche Aussagen über die Qualität der Mischprobenbildung können aus der separaten Untersuchung von Einzelproben gezogen werden, die zeitnah zu den anteiligen Proben der Mischproben gezogen wurden. Auf Empfehlung des Projekt begleitenden Ausschusses wurde ferner die Haufwerksbeprobung nach LAGA PN 98 in den Untersuchungsumfang aufgenommen, da diese gängige Probenahmesituation in der AltholzV nicht berücksichtigt wird und bislang keine Erkenntnisse über die Vergleichbarkeit von Haufwerksbeprobung und Produktstrombeprobung vorliegen.

Entgegen der ursprünglichen Planung konnte im Rahmen der Beurteilung der Probenahmestrategien sowie der Vergleichbarkeit von Laboranalytik und Schnellerkennungsmethoden auf eine Untersuchung der Korngrößenverteilung verzichtet werden, da im Feldtest lediglich Hackschnitzel beprobt wurden. Bei diesem Sortiment sind Entmischungsvorgänge, die bei Spänen zu einer Konzentration von Schwermetallpartikeln aus Lacken in der Feinfraktion führen, nicht in relevantem Maß zu erwarten.

Der Umfang von 55 gezogenen und validierten Proben reichte nach Auswertung der Vorschriften zur Vergleichbarkeit von Analyseverfahren für den Vergleich der Analyseergebnisse von Laboranalytik und SEM aus. Demnach sind maximal 30 Proben für statistisch abgesicherte Aussagen notwendig.

Das Konzept zur Qualitätssicherung wurde entsprechend den neuesten Marktentwicklungen geändert. Dieses geänderte Konzept basiert auf einem Dienstleistungsangebot eines bereits am Markt arbeitenden Laboratoriums, welches die im Rahmen der Eigenkontrolle von den einzelnen Altholzverwertern gezogenen Proben abholt und im Laboratorium mittels Schnellerkennungsmethoden (SEM) überprüft. Die ursprüngliche Idee sah die Einrichtung eines Messfahrzeuges und dessen Betrieb entweder durch ein neues, auf Schnellanalysen spezialisiertes Unternehmen oder durch einen Verbund von Altholzverwertern vor. Aufgrund der angespannten allgemeinen wirtschaftlichen Lage und der extremen Konkurrenzsituation auf dem Altholzmarkt wären die damit verbundenen zusätzlichen Produktionskosten gegenwärtig jedoch nicht durchsetzbar.

4 Ergebnisse der Methodenentwicklung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Methodenentwicklung mit der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA), dem Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) und einer Schnellelution bzw. Schnellextraktion von Fluorid mit anschließendem Nachweis mit Ionensensitiver Elektrode (ISE) dargestellt. Dabei wurde im Falle der RFA und des IMS an Entwicklungen im Vorläuferprojekt „Feldtest und Methodenhandbuch für Schnellerkennungsmethoden für Holzschutzmittel“ angeknüpft [3, 7]. Aus diesem Grund wird in diesem Abschlussbericht auf eine Darstellung der methodischen Grundlagen und Analysenprinzipien weitestgehend verzichtet und an dieser Stelle auf den Abschlussbericht des Vorläuferprojektes und vor allem die Fachliteratur verwiesen. Diese ist im Literaturverzeichnis in Kapitel 10 angegeben [siehe Abschnitt weiterführende Literatur].

4.1 Röntgen-Fluoreszenz-Spektrometer

Zu Beginn der Entwicklungsarbeit wurde ein RFA-Spektrometer eingesetzt, welches durch die Verwendung von Polarisierungstargets sowie spezieller Auswertemethoden für leichte Probenmatrices (geringe Dichte) wie Holz besonders nachweisstark ist. In leichten Proben ist die Streuung an der Probenoberfläche sowie in der Probe besonders groß und erzeugt im Spektrum einen hohen Untergrund, von dem sich die Peaks der Analyten insbesondere bei niedrigen Konzentrationen nur schlecht trennen lassen. Durch Verwendung von Polarisierungstargets beim X-LAB der Firma SPECTRO erfolgt eine nahezu vollständige Untergrundunterdrückung. Ferner bietet die Software des Spektrometers ein halbempirisches Korrekturmodell auf Basis des Verhältnisses von Compton- zu Rayleigh-Streuung an. Dies ermöglicht die Erfassung von Matrixeinflüssen und Interelementeffekten durch andere Analyten in der Probe [13].

Unter Matrixeinflüssen versteht man dabei das unterschiedliche Absorptionsverhalten für Röntgen-Primär- und Röntgen-Fluoreszenz-Strahlung von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung. Die anregende Röntgenstrahlung wird durch die Matrix absorbiert, bis das Element erreicht wird, welches analysiert werden soll. Die nun erzeugte, für das jeweilige Element charakteristische Fluoreszenz-Strahlung wird ihrerseits in der Probe absorbiert, bis sie diese verlässt und im Detektor erfasst wird. Das Absorptionsverhalten wird durch die Probenzusammensetzung bestimmt und ändert sich ab Variationen von rund 1 % der Hauptkomponenten. Holz besteht zu rund 99 % aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse nicht direkt erfasst werden können. Matrixeffekte sind aber in einer Holzmatrix maßgeblich von Veränderungen dieser drei Hauptkomponenten abhängig. Hier bietet das von SPECTRO verwendete Compton-Korrekturmodell einen indirekten Ansatz zur rechnerischen Erfassung von Veränderungen der Probenmatrix. Das Compton-Korrekturmodell basiert darauf, dass alle Elemente einer Probe zur Compton-Streuung der Anregungsstrahlung beitragen und damit die Intensität des Compton-Peaks zum Massen-

Schwächungs-Koeffizienten der Probe in Beziehung steht. Die im Spektrum aufgezeichneten Intensitäten werden auf Grundlage dieses Massen-Schwächungs-Koeffizienten korrigiert [13].

Interelementeffekte entstehen in einer Probe durch Sekundär- und Tertiäranregung des zu analysierenden Elementes durch höher energetische Fluoreszenzstrahlung, die andere Elemente, so genannte „Intensitätselemente“, in der Probe aussenden. Dabei müssen die Absorptionskanten dieser Intensitätselemente geringfügig oberhalb der des Analyten liegen, damit die Energie der für einen bestimmten Elementbereich optimierten Röntgen-Primärstrahlung für eine Anregung ausreicht. Zur Korrektur von Interelementeffekten bietet SPECTRO die Möglichkeit, einzelne Elemente als Intensitätselemente auszuwählen, ohne dass diese zuvor als Probenbestandteile eingegeben und ihre Konzentration bekannt sein muss. Dies hat hinsichtlich der Standardherstellung den Vorteil, dass nicht alle theoretisch möglichen Einflussfaktoren in den Standards abgebildet werden müssen, sondern mittels der Software simuliert werden können.

Nach dem Defekt der Hochspannungserzeugung dieses Spektrometers musste das Projekt mit dem Spektrometer SPECTRACE der Firma NORAN fortgesetzt werden, welches nicht im gleichen Maß Korrekturen von Streueffekten und Matrixeinflüssen bzw. Interelementeffekten ermöglicht. Interelementeffekte können nur über die Aufnahme von Referenzspektren solcher Elemente erfasst werden, die einen Einfluss auf die Bestimmung der Analytkonzentration durch Überlagerung (Koinzidenz) oder Sekundäranregung haben können [12].

Basierend auf der im Vorläuferprojekt entwickelten Methode für den Schwermetall- und Chlornachweis mit der RFA wurde zunächst für das Spektrometer X-LAB der Firma SPECTRO, nach dessen Ausfall für das Spektrometer SPECTRACE der Firma NORAN der Parameterumfang an die Anforderungen der zwischenzeitlich in Kraft getretenen AltholzV angepasst. Dies machte zunächst die Ergänzung des Standardumfangs für Arsen sowie eine weitere Standardreihe für Cadmium notwendig. Dabei wurden auch mögliche Interelementeffekte wie Absorption und Sekundäranregung durch weitere Matrixbestandteile berücksichtigt. Daher enthalten die Arsenstandards in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen zum Analyten Arsen auch Blei, um den Effekt der Koinzidenz von As-($K\alpha$) und Pb-($L\alpha$) Peak zu kompensieren. Für Cadmium wurde eine Sekundäranregung durch Zinn und Barium in der Standardreihe berücksichtigt. Bei der Festlegung der Konzentrationen wurde dabei darauf geachtet, dass die jeweils relevanten Matrixelemente (Blei für Arsen, Zinn und Barium für Cadmium) innerhalb der Standardreihe in unterschiedlichen Verhältnissen zum Analyten enthalten sind.

Die Standards wurden auf Grundlage von Natur belassenem Buchenholz, welches in einer Schneidmühle auf eine Korngröße $k < 1$ mm aufgemahlen wurde, hergestellt. Standardlösungen für die Atom-Absorptions-Spektrometrie wurden in Methanol gelöst und im Rotationsver-

dampfer in das Holzmehl einrotiert. Aus dem getrockneten Holzmehl wurden anschließend Proben für die Kontrollanalytik im Labor entnommen.

Die neuen Standards werden genau wie die bisher verfügbaren Holzstandards zu Pellets gepresst. Die Probenvorbereitung besteht aus einer Zerkleinerung des Holzes auf eine Korngröße $< 1\text{ mm}$. Anschließend werden mindestens 3,5 Gramm der Probe zu einem Pressling verarbeitet. Dies geschieht durch hydraulisches Verdichten mit 20 Tonnen in einer manuell betriebenen Presse mit Hilfe eines entsprechenden Presswerkzeugs (Pressgesenk). Diese Probenvorbereitung gewährleistet einen stabilen Probenkörper, der durch eine relativ glatte Oberfläche Streuungen der Röntgenstrahlung minimiert und in einer Vakuumatmosphäre auch bei häufigeren Messzyklen formstabil bleibt. Dies wird durch das Einsetzen der Presslinge in Probenhalterungen aus Aluminium noch unterstützt.



Abbildung 4.1.1: a) Probenteller
b) Holzpressling in Aluring
c) Austrittsfenster Röntgenröhre und Filterrad

Um Matrixeinflüsse korrigieren zu können, fiel nach dem Gerätewechsel auf das SPECTRACE von NORAN die Entscheidung, bei der neu zu erstellenden Methode als Kalibrationsmethode „intensity correction“ zu wählen, die auf das Korrekturmodell von Lucas-Tooth und Price zurückgreift [12].

Der Nachweis der Analyten erfordert verschiedene Messbedingungen, die jeweils hinsichtlich Anregungsspannung, Anregungsstromstärke und Filter den optimalen Bedingungen für die Anregung von einem oder mehreren Analyten entspricht. Die Stromstärke wird dabei automatisch vom Gerät angepasst, damit eine gleichmäßige Auslastung des Detektors gewährleistet ist. Der Halbleiterdetektor sollte ca. 50 % der Messzeit für die Verarbeitung der Impulse zur Verfügung haben; dies entspricht einer so genannten Lifetime von 50 %. Die Messbedingungen werden zu einer Methode zum Nachweis eines bestimmten Parameterumfangs in der Matrix Altholz zusammengefasst.

Zunächst wurden die Daten der Standards in einer Datenbank erfasst, auf die die Gerätesoftware zurückgreift. Anschließend erfolgte die Festlegung der Messbedingungen für die einzelnen Analyten (Chlor, Chrom, Kupfer, Arsen, Cadmium und Blei). Neben den bereits genannten

Parametern, die weitgehend vorgegeben sind, können für die Messzeit, die Matrixelemente, die Referenzspektren für die Analyten sowie die weiteren Probenbestandteile, die Atmosphäre in der Messkammer und die Zählrate des Detektors die Vorgaben variiert werden.

Zunächst wurde eine Methode mit den nachfolgend aufgeführten Einstellungen erstellt:

Tabelle 4.1.1: Parameter der ersten Methodenentwicklung mit dem SPECTRACE

Filter	Anregungsspannung (kV)	Messzeit (sec)	Zählrate des Detektors	Analyt (Intensitätselemente)
Cellulose	10	100	mittel	Chlor
Aluminium	12	100	mittel	Chrom
Palladium, mittel	20	100	mittel	Kupfer
Palladium, dick	28	150	mittel	Arsen, Blei
Kupfer, dünn	50	150	hoch	Cadmium (Zinn)

Für Chlor wurde die Messung im Vakuum durchgeführt, um den Einfluss der Absorption der energiearmen Röntgenstrahlung in der Messkammer zu minimieren. Die Peak-Entfaltung basiert auf dem so genannten XML-Fitting, worunter ein Vergleich des gemessenen Spektrums mit den hinterlegten Referenzspektren auf Grundlage der Berechnung des kleinsten quadratischen Fehlers verstanden wird. Diese Peak-Entfaltung wird von NORAN empfohlen; bei der Wahl der Filter und der korrespondierenden Anregungsspannung sowie der Messzeit orientierten wir uns ebenfalls an den Vorschlägen des Geräteherstellers für eine optimale Anregung der jeweiligen Analyten. Die Messzeit entspricht der Lifetime des Detektors und ist generell auf 100 Sekunden (sec) voreingestellt. Diese wurde wegen der in den Realproben erwarteten niedrigen Arsen- und Cadmiumkonzentration und damit niedrigen Impulszahlen, die vom Detektor pro Zeiteinheit aufgezeichnet werden können, zur Erhöhung der Nachweissicherheit auf 150 Sekunden herauf gesetzt. Bei einem durchschnittlich 50%igen Anteil der Lifetime an der Messzeit ergibt sich damit für den Durchlauf einer Probe durch die komplette Methode mit fünf Einstellungen eine Messzeit von 1.200 Sekunden (20 Minuten).

Insbesondere für die niedrigen Cadmiumgehalte zeigte sich die Wahl einer hohen Zählrate des Detektors vorteilhaft.

Mit diesen Einstellungen wurden zunächst die Standards gemessen und mit den erhaltenen Impulsraten und berechneten Konzentrationen sowie den Angaben in der Standardbibliothek eine Kalibration unter Verwendung des Korrekturmodells von Lucas-Tooth und Price („intensity correction“) erstellt. Die Kalibrationsdaten wurden exportiert und die Kalibrationsgeraden extern für jeden Analyten erstellt.

Durch Variation der verwendeten Standards wurde die Kalibration hinsichtlich des Bestimmtheitsmaßes R^2 ($>0,992$) sowie des Arbeitsbereiches optimiert und anschließend die Nachweis-

bzw. Bestimmungsgrenze berechnet. Die schließlich ausgewählten Standards können dem Anhang B II entnommen werden.

Bei der anschließenden Überprüfung der Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse für die Feldtestproben mit den Laborergebnissen stellte sich Optimierungsbedarf insbesondere für den Nachweis von Arsen und Blei heraus, da für beide Elemente deutliche Mehrbefunde auftraten. Dies führte über verschiedene Lösungsansätze schließlich zu einer zweiteiligen Methode. In der ersten Teilmethode werden die optimierten Anregungsbedingungen für Chlor, Chrom, Kupfer, Cadmium und Blei zusammengefasst. Arsen wird separat in einer zweiten Teilmethode bestimmt. Sollten bei der Analyse einer realen Altholzprobe mit der ersten Methode alle Grenzwerte eingehalten werden, so schließt sich die Kontrolle des Arsengehaltes mit der zweiten Teilmethode an. Auf diese Weise soll die für das verwendete Spektrometer nur unbefriedigend realisierte Erfassung einer geringen Arsenkonzentration in einer Probe mit hohem Bleigehalt umgangen werden, da nur solche Proben auf Arsen überprüft werden, für die zuvor bereits eine niedrige Bleikonzentration unterhalb des Grenzwertes der AltholzV bestimmt wurde.

Tabelle 4.1.2: Parameter der zweiteiligen Methode für das SPECTRACE

Teilmethode 1

Filter	Anregungsspannung (kV)	Messzeit (sec)	Zählrate des Detektors	Analyt (Intensitätselemente)
Cellulose	10	100	mittel	Chlor
Aluminium	12	100	mittel	Chrom
Palladium, mittel	20	100	mittel	Kupfer
Palladium, dick	28	100	mittel	Blei
Kupfer, dünn	50	150	hoch	Cadmium

Teilmethode 2

Filter	Anregungsspannung (kV)	Messzeit (sec)	Zählrate des Detektors	Analyt (Intensitätselemente)
Palladium, dick	28	100	mittel	Arsen, Blei

Nachfolgend sind die auf Basis der Kalibrationsgeraden abgeschätzten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen angegeben. Der Arbeitsbereich wird nach unten durch die Bestimmungsgrenze, nach oben durch die höchste Konzentration eines Standards festgelegt.

Tabelle 4.1.3: Darstellung der theoretischen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie der Arbeitsbereiche

Analyt	NWG (mg/kg)	BG (mg/kg)	Arbeitsbereich (mg/kg)
Chlor	8,2	25	25 - 1235
Chrom	3	9	9 - 220
Kupfer	0,1	0,3	0,3 - 420
Arsen	0,1	0,3	0,3 - 24
Cadmium	0,3	0,9	0,9 – 9,95
Blei	1,2	3,6	3,6 - 314

Für den Probensteller mit Aussparungen von 32 Millimeter Durchmesser des SPECTRACE stand kein passendes Pressgesenk zur Verfügung, so dass die Standards und Realproben auf dem Probensteller aufliegend über den markierten Probenpositionen befestigt wurden. Dies führte dazu, dass die Probenoberfläche um 3 Millimeter weiter vom Austrittsfenster der Primärstrahlung aus der Röntgenröhre sowie vom Detektor-Eintrittsfenster entfernt ist, als vorgesehen. Die geometrische Anordnung von der Probe in Relation zur Strahlenquelle und Detektor hat aber vor allem bei niedrigerenergetischer Röntgenstrahlung einen großen Einfluss auf die erreichbare Impulsrate. Aus diesem Grund wurden im Hinblick auf den Chlornachweis Versuche mit Presslingen in Kunststoffringen gemacht, um den Abstand der Messebene zu Röntgenröhre und Detektor zu minimieren. Dazu wurde der Durchmesser der Presslinge durch Kunststoffringe passender Größe begrenzt, so dass diese in die Aussparungen des Probentellers eingesetzt werden konnten und damit die ideale Probenposition eingehalten wurde. Die Herstellung der Presslinge erfolgte dabei derart, dass in das Pressgesenk zunächst der Kunststoffring, anschließend das Holzmehl eingefüllt wurden. Um den Durchmesser des Kunststoffringes nicht aufzuweiten, wurde der Pressdruck auf 5 Tonnen reduziert.

Die Analysen an Standards für Chlor zeigten jedoch, dass die damit erzielten Impulsraten nur unwesentlich anstiegen und die Kalibration keine merkliche Verbesserung der Empfindlichkeit ergab. Ein Einfluss auf die Impulsrate für die mit höherenergetischer Primärstrahlung angeregten anderen Analyten war nicht feststellbar. Ferner führte der geringere Pressdruck zu nicht stabilen Presslingen, die in der Vakuumatmosphäre bei der Chlorbestimmung zerfielen.

Aus diesen Gründen wurde die Befestigung der Presslinge auf dem Probensteller als hinreichend genau erachtet, sofern bei der Messung von Standards und Realproben gleiche Geometrieverhältnisse vorausgesetzt werden können. Hierzu muss vor allem das Verkanten bzw. Kippen der Presslinge während des Messzyklus verhindert werden, weshalb die Presslinge

zusätzlich in Aluminiumprobenbehälter gesetzt und diese auf dem Probensteller über den Probenpositionen fixiert wurden.

Der Einfluss der Korngröße auf das Nachweisvermögen der RFA nimmt mit steigender Ordnungszahl ab. Für eine optimale Unterscheidung der zur Konzentrationsbestimmung bedeutenden Peaks vom Untergrundrauschen ist eine Reduzierung des letzteren von maßgeblicher Bedeutung. Dies kann in erster Linie durch eine gründliche Probenvorbereitung, die auf einer möglichst weitgehenden Zerkleinerung des Probenmaterials beruht, erreicht werden. Aus diesem Grund ist eine zusätzliche Zerkleinerung des Probenmaterials über das in der AltholzV empfohlene Maß hinaus empfehlenswert.

Einen Kompromiss zwischen Zeitaufwand für die Zerkleinerung von Holz und Qualität der Analyseergebnisse stellt eine Probenzerkleinerung auf eine Korngröße von $k < 1$ Millimeter dar. Diese Korngröße kann mit einer in analytischen Laboratorien weit verbreiteten Schneidmühle innerhalb weniger Minuten erreicht werden, so dass inklusive der Zerkleinerung, der Herstellung eines Presslings und der 20 minütigen Messung rund eine Stunde bis zum Vorliegen eines Analyseergebnisses benötigt wird.

Die Altholzmatrix besteht hauptsächlich aus Verbindungen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs, die alle nicht mit der RFA bestimmt werden können. Die unterschiedliche Feuchte von Holzproben, die bei den Feldtestproben um bis zu 10 % variierte, verändert damit auch die Probenmatrix. Diese leichten Matrixelemente führen in relevantem Maß allerdings weder zur Absorption von Primärstrahlung noch zu Sekundäranregungen in der Probe. In dem konkreten Fall sind zudem durch Nachzerkleinerung des Probenmaterials und mehrmonatige Lagerung der Presslinge im Exsikkator kaum Feuchteunterschiede zwischen den Standards einerseits und den Feldtestproben andererseits zu erwarten. Aus diesen Gründen kann bei der RFA der Feuchteinfluss vernachlässigt werden.

Weitere Möglichkeiten zur Methodenentwicklung bietet die Analysetechnik „concentration correction“, die auf dem Korrekturmodell von Rasberry und Heinrich beruht. Aufgrund der Tatsache, dass die Altholzmatrix hauptsächlich aus den leichten Elementen Kohlenstoff (bis zu 50 %), Sauerstoff (bis zu 45 %) und Wasserstoff (bis zu 8 %) besteht, und Änderungen der Zusammensetzung weder unmittelbar mit der RFA erfasst werden, noch einen wesentlichen Einfluss auf die Intensität der weiteren Elemente in den Altholzproben haben, kann jedoch vermutlich auf eine Matrixkorrektur generell verzichtet werden.

Mit einer rein linearen Kalibration ohne Matrixkorrektur sind in dem Vorläuferprojekt bereits an einem kleinen Probenumfang akzeptable Resultate erzielt worden.

Zum Ausgleich von Inter-elementeffekten bietet das SPECTRACE die Möglichkeit, Referenzspektren auch für solche Elemente aufzunehmen, die nicht analysiert werden, aber Bestand-

teile der Probe sein können. Hier bieten sich vor allem für den Chrom- und den Bleinachweis noch Optimierungspotenziale an.

4.2 Ionenmobilitätsspektrometrie

Das Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) ermöglicht die Detektion von Pentachlorphenol (PCP) innerhalb weniger Minuten, so dass inklusive von Spülvorgängen, die in der Regel zwischen der Untersuchung verschiedener Proben notwendig sind, fünf bis zehn Proben an einem Arbeitstag untersucht werden können. Zur Auswertung stehen je nach Analytkonzentration bis zu drei

Peaks zur Verfügung; diese entsprechen den Ionenmobilitätskonstanten $k_0=1.47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $1.30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [3,7]. Sowohl die Intensität (Peakhöhe) als auch die Halbwertsbreite der Peaks sind konzentrationsabhängig und können prinzipiell für eine Konzentrationsabschätzung verwendet werden. PCP ist im IM-Spektrum ab einer Konzentration von 2 mg/kg nachweisbar.

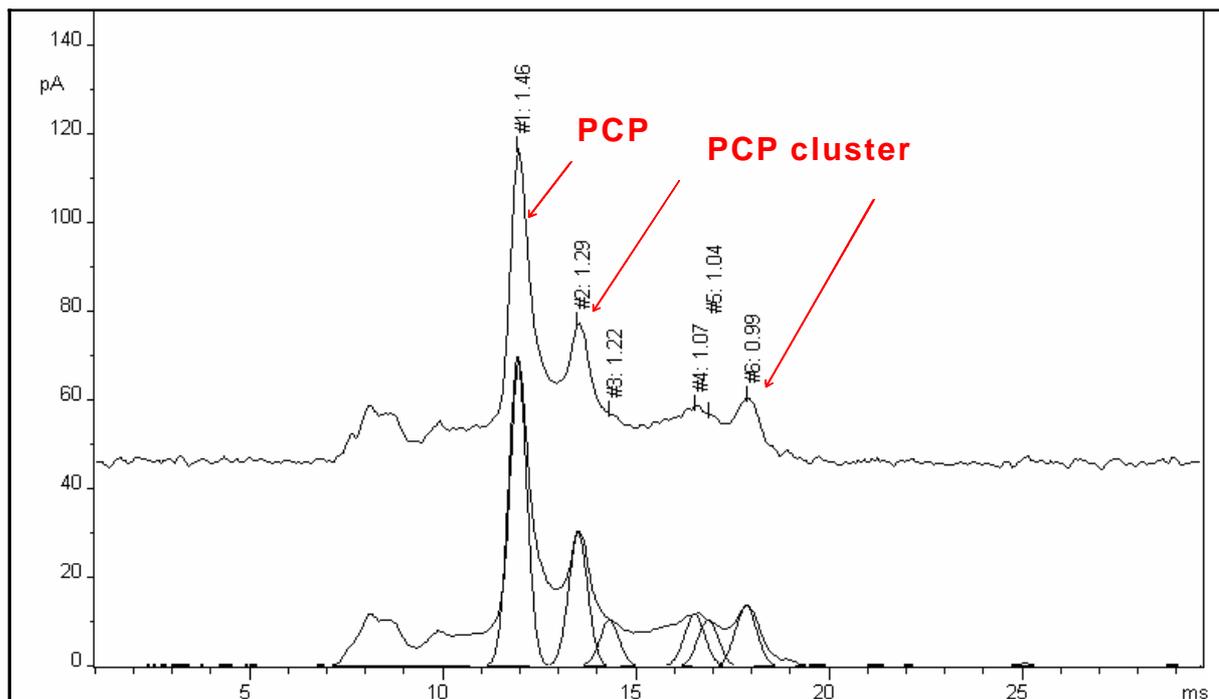


Abbildung 4.2.1: Thermodesorptions(TDS)-IMS-Kopplung (TDS2000-IMS)

Basierend auf Erfahrungen früherer Untersuchungen wurde eine Thermodesorptions(TDS)-IMS-Kopplung realisiert (siehe **Abbildung 4.2.1**). IUTA hat im Rahmen des Projektes einen Prototyp dieses so genannten TDS2000-IMS in Betrieb genommen.

Zunächst wurde eine Parameteroptimierung für die Analyse von PCP in Altholz mittels IMS durchgeführt. Mit den ermittelten Geräteparametern für die Thermodesorptionseinheit und das IMS erfolgten nachfolgend Untersuchungen zur optimalen Desorptionstemperatur, zu den Einflüssen der Holzmatrix sowie der Holzfeuchte auf die Desorption von PCP aus dem Holz und die Ladungsübertragungsreaktionen im IMS. Es wurden Buchenholzproben mit verschiedenen Konzentrationen von PCP dotiert. Hiermit wurde der vorläufige lineare Arbeitsbereich des IMS ermittelt.

Fortgesetzt wurden die Entwicklungsarbeiten durch längere Aufheizzeiten der Probe in der Thermodesorptionseinheit, wodurch das Erreichen der tatsächlichen Desorptionstemperatur für PCP von ca. 200 °C gewährleistet wurde. Zunächst betrug die Proben temperatur lediglich ca. 150 °C. Die Empfindlichkeit des TDS2000-IMS wird anhand einer Reihe niedrig belasteter



Proben bekannten PCP-Gehaltes ermittelt. Schließlich wird die Vergleichbarkeit des PCP-Nachweises mittels IMS mit der GC/ECD-Analyse im Labor überprüft.

Abbildung 4.2.2: Darstellung der drei charakteristischen Peaks im Spektrum einer Kieferprobe mit 445 ppm PCP

4.2.1 Optimierte Messparameter

Nach zahlreichen Versuchen zur Optimierung der Desorptionstemperatur, der Dosierdauer und der eingestellten Gasflüsse haben sich die folgenden Messbedingungen für den Nachweis von PCP in Holz als optimal herausgestellt:

- **Desorptionstemperatur:** 200°C
- **Dosiergasfluss:** 0,45 – 0,5 l/min (2,9 V-Einstellung der Nadelventile)
- **Verdünnungsgasfluss:** 0,45 – 0,5 l/min (2,9 V – Einstellung der Nadelventile)
- **Dosierzeit:** Nach Erreichen der Desorptionstemperatur bleibt das Dosierventil permanent geöffnet. Gleichzeitig werden die Trends der IMS-Signale für Pentachlorphenol beobachtet ($k_0=1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $k_0=1,30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $k_0=0,99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Wenn sich die Intensitäten der einzelnen Signale nicht mehr verändern, wird das Ventil geschlossen, der Dosiergasfluss ausgestellt und der Ofen zum Abkühlen der Probe herunter gefahren.
- **Gitterimpuls:** 300 μs
- **Driftheizung:** permanent an. Bei eingeschalteter Driftraumheizung liegt der Reaktant-Ion-Peak bei $k_0=2,25 - 2,26 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Beschreibung des Messvorganges:

Nach dem Einwiegen von ca. 1,5 g der zerkleinerten Holzprobe wird diese 10 Minuten bei 120 °C getrocknet. Anschließend wird der Dosiergasfluss ausgeschaltet und die Temperatur auf 200 °C erhöht. Nach einer Wartezeit von ungefähr 3 Minuten, die sich mit der in **Abbildung 4.2.3** dargestellten Trägheit des Ofens erklärt, ist die Desorptionstemperatur erreicht und die eigentliche Messung wird durchgeführt.

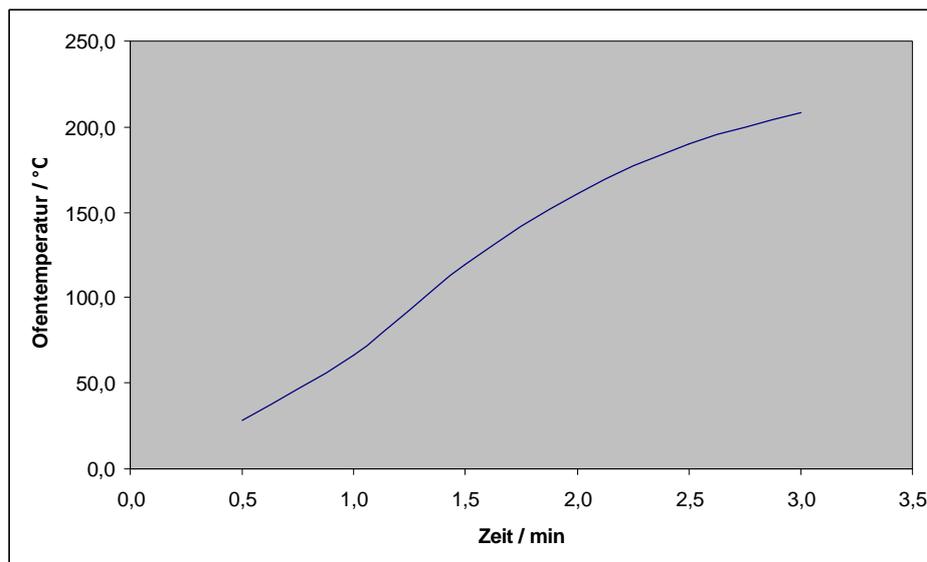


Abbildung 4.2.3: Zeitabhängigkeit der Ofentemperatur.
Bei manueller Einstellung von 200 °C resultiert aufgrund der Ofenträgheit ein Temperaturgradient

Breibt man das IMS auch nach der Messung permanent im Dosiermodus und saugt gereinigte und trockene Luft an, dann ist eine Wartezeit von ca. 20 Minuten bis zur nächsten Messung realisierbar.

4.2.2 Versuchte Kalibration mit Rückstellproben aus Ringversuchen

Um einen Eindruck darüber zu bekommen, welcher Zusammenhang zwischen den Auswerteparametern der IM-Spektren und der tatsächlichen Konzentration besteht, wurde eine Messreihe mit dotierten Buchenholzproben durchgeführt, die nach Ringversuchen zur PCP-Analytik im Institut zurückgestellt wurden. Diese Proben sind keine Referenzproben im Sinne der eindeutigen Rückführbarkeit der Ergebnisse. Dennoch sind die PCP-Konzentrationen dieser Proben besser abgesichert, als Realproben, deren Analytgehalte lediglich von einer Stelle bestimmt wurden.

Die Gewähr, dass sich die Gehalte im Lauf der mehrere Monate dauernden Lagerung nicht geändert haben, ergibt sich aus einer Stabilitätsstudie, welche von der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) durchgeführt wurde [28]. Demnach verhalten sich die Buchenholzproben auch nach längerer Lagerung bei Zimmertemperatur stabil im Hinblick auf die PCP-

Konzentration. Die Zusammensetzung der vorhandenen Proben kann **Tabelle 4.2.1** entnommen werden.

Tabelle 4.2.1: Probenbezeichnung und PCP-Gehalte von Rückstellproben aus Ringversuchen

Probenbezeichnung:	Gehalt Pentachlorphenol / mg/kg
BAM2-71	2,5
BAM3-48	4
BAM1-72	6
BAM 035	18

Als qualitatives Ergebnis aus dem Kalibrationsversuch ist zu nennen, dass bereits eine Konzentration von 2,5 mg/kg in trockenem Holz einen eindeutigen PCP-Nachweis ergibt (**Abbildung 4.2.4**).

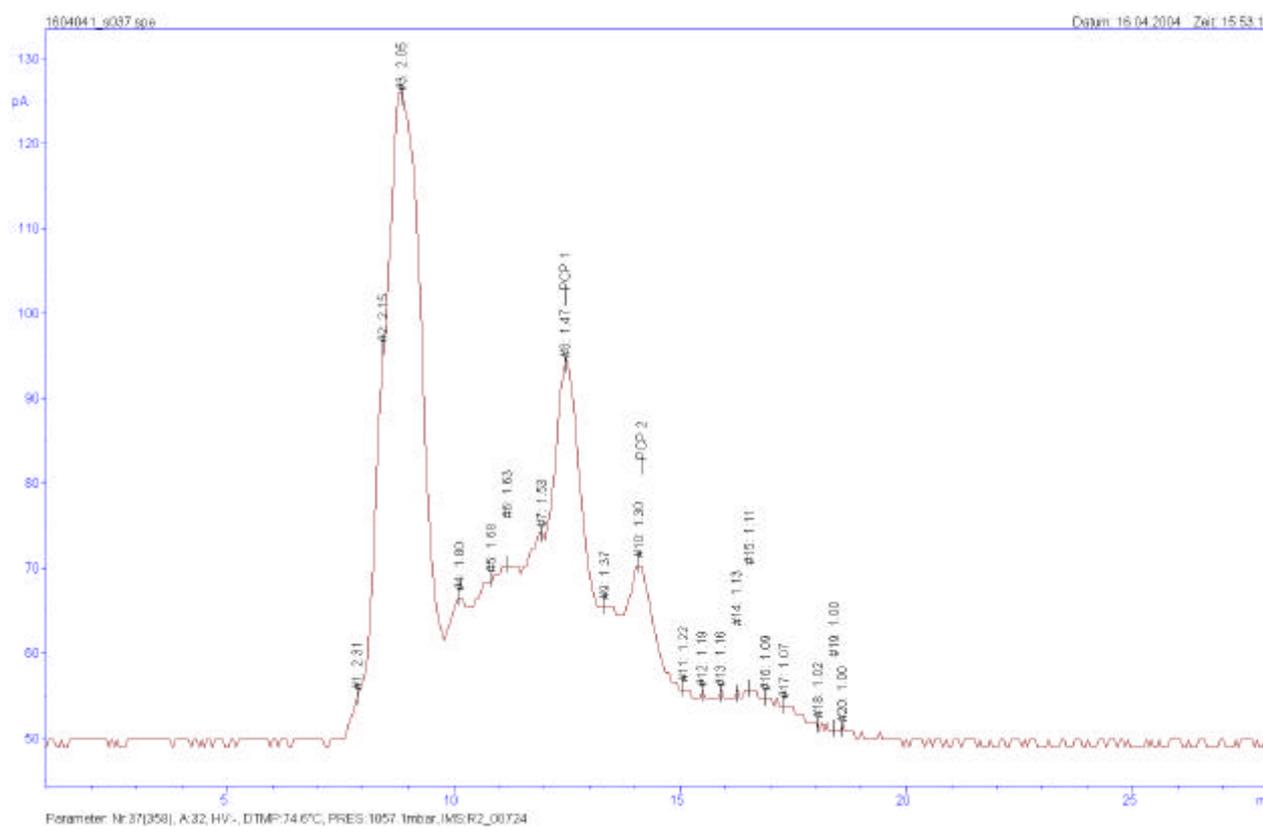


Abbildung 4.2.4: IM-Spektrum einer Ringversuchprobe mit einer PCP-Konzentration von 2,5 mg/kg

Die Ergebnisse der Kalibrationsversuche sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Für die Berechnung der Regressionsgeraden wurde die Nullprobe nicht hinzugezogen (**Abbildung 4.2.8**), da sie nicht der Matrix des vorhandenen BAM-Buchenholzes entspricht und somit zu nicht vergleichbaren Ergebnissen führen kann. Grundsätzlich ergibt eine Blindprobe auch Intensitäten in den auszuwertenden Spektrenbereichen, jedoch keine erkennbaren, aufgelösten Peaks. Das breite Signal bei $k_0=1,30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erscheint ohne den Monomerpeak bei $k_0=1,46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Es kann daher nicht Pentachlorphenol zugeschrieben werden und nicht zur Auswertung herangezogen werden.

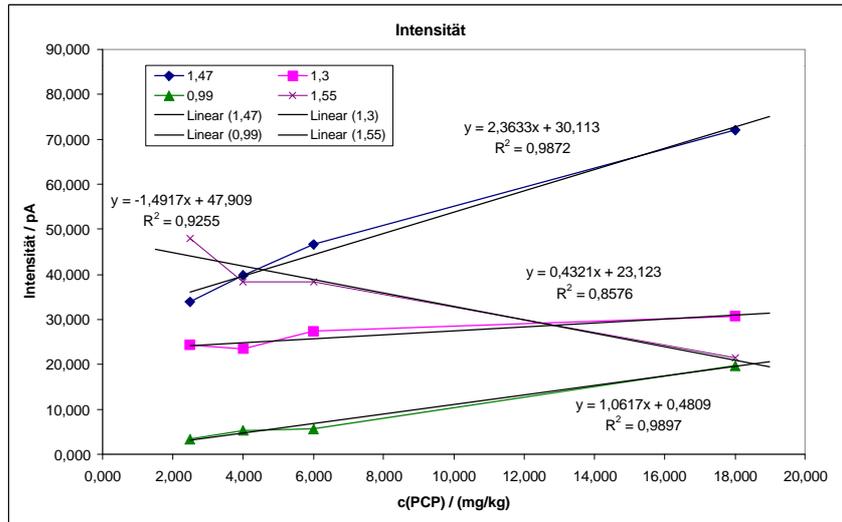


Abbildung 4.2.5 Kalibrierungsversuch mit der Intensität der PCP-Signale

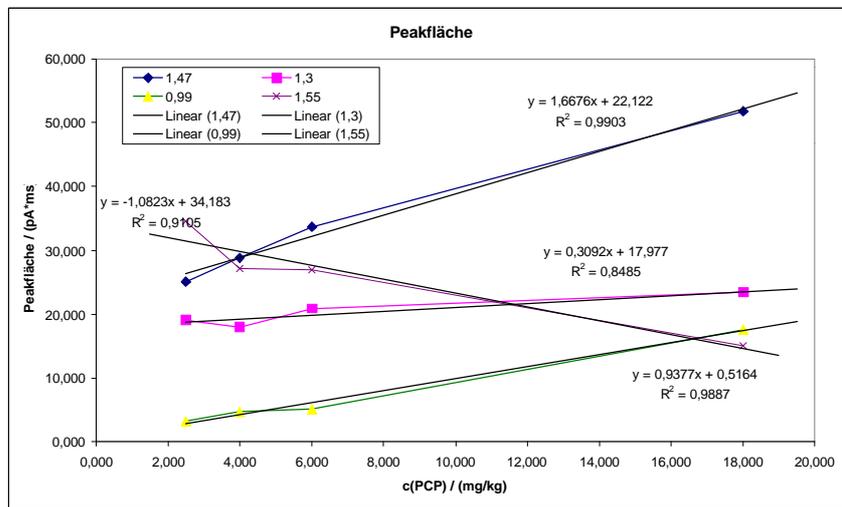


Abbildung 4.2.6 Kalibrierungsversuch mit der Peakfläche der PCP-Signale

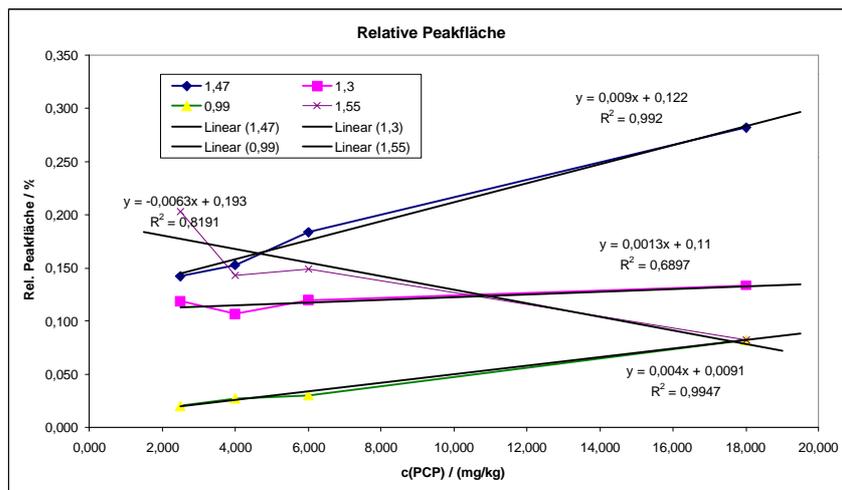


Abbildung 4.2.7 Kalibrierungsversuch mit der relativen Peakfläche der PCP-Signale

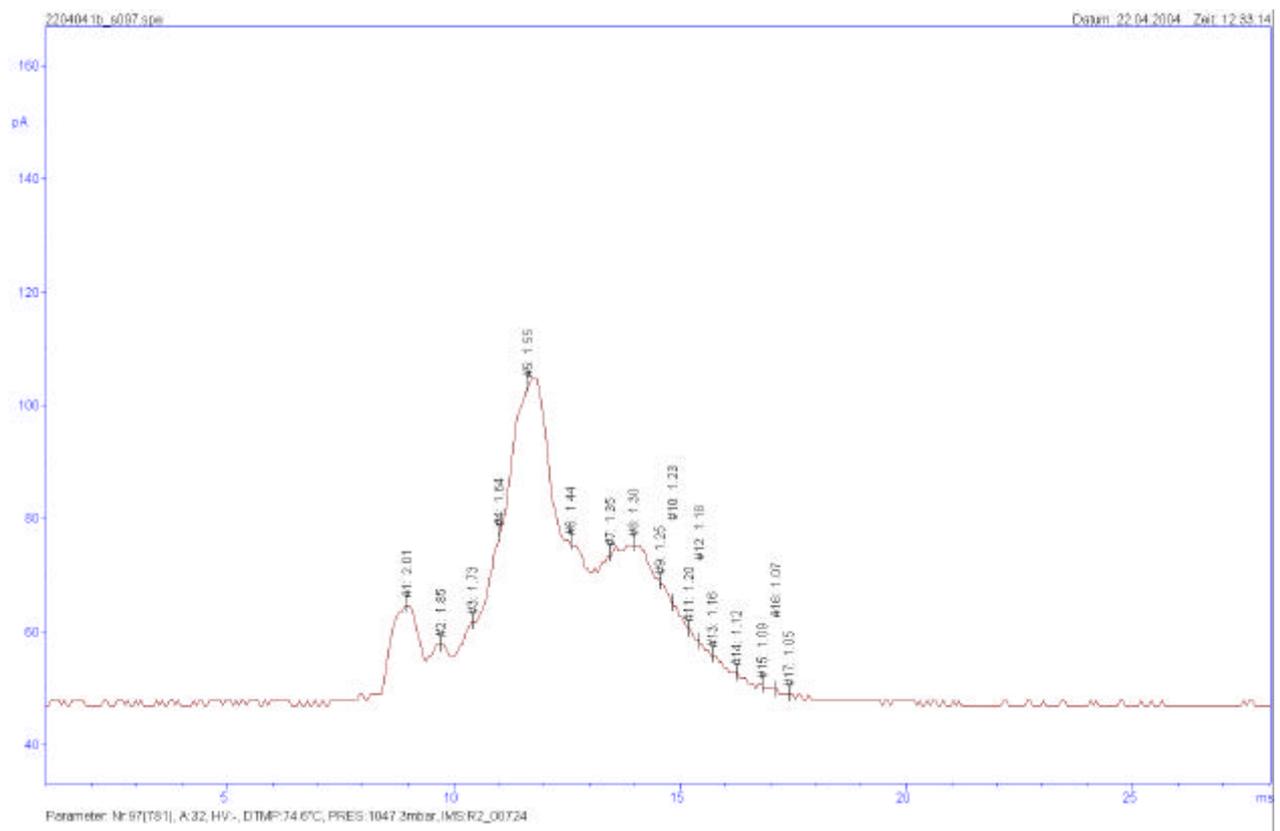


Abbildung 4.2.8 IM-Spektrum der Nullprobe (Buchenholz ohne Pentachlorphenol-Belastung)

Es kann festgehalten werden, dass sich sowohl die Signale bei $k_0=1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und bei $k_0=0,99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für eine Konzentrationseinschätzung im Konzentrationsbereich 2,5 bis 18 mg/kg eignen. Eine gesicherte statistische Aussage ist aufgrund der kleinen Anzahl der Rückstellproben nicht möglich. Daher sind weitere Untersuchungen zur Validierung des Analyseverfahrens sinnvoll. Da keine eindeutig rückführbaren Proben erhältlich sind, können die rückgestellten Ringversuchproben zur Einstellung neuer Konzentrationen miteinander gemischt werden.

Es ist aber zu beachten, dass sich die Ergebnisse der Kalibrierung mit den dotierten Buchenholzproben eventuell nicht auf reale Altholzproben übertragen lassen. Grund ist die starke Querempfindlichkeit des Ionenmobilitätsspektrometers, die bei Änderung der Analysenmatrix stets berücksichtigt werden muss. Die ungleich kompliziertere Matrix des Altholzes (Lackreste, Beschichtungen, Holzmischungen) kann möglicherweise zu einer Veränderung der Flächen / Konzentrationsverhältnisse führen. Auch ist zu erwarten, dass sich die Signale bei $k_0=1,30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $k_0=0,99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nicht für eine genaue Konzentrationsbestimmung eignen, da die Empfindlichkeit der sich ergebenden Kalibrierung (Geradensteigung) zu gering ist.

4.2.3 Messung der realen Altholzproben aus dem Feldtest 2004

Bei den Feldtestproben bestätigt sich die Befürchtung, dass Matrixeffekte eine eindeutige Identifizierung der auf PCP zurückzuführenden Peaks erschweren können. Dennoch sind für einen erfahrenen Anwender positive PCP-Nachweise ab ca. 2 bis 3 mg /kg PCP in Altholz möglich. **Abbildung 4.2.9** zeigt das Beispiel eines IM-Spektrums einer Altholzprobe mit 2,1 mg/kg PCP.

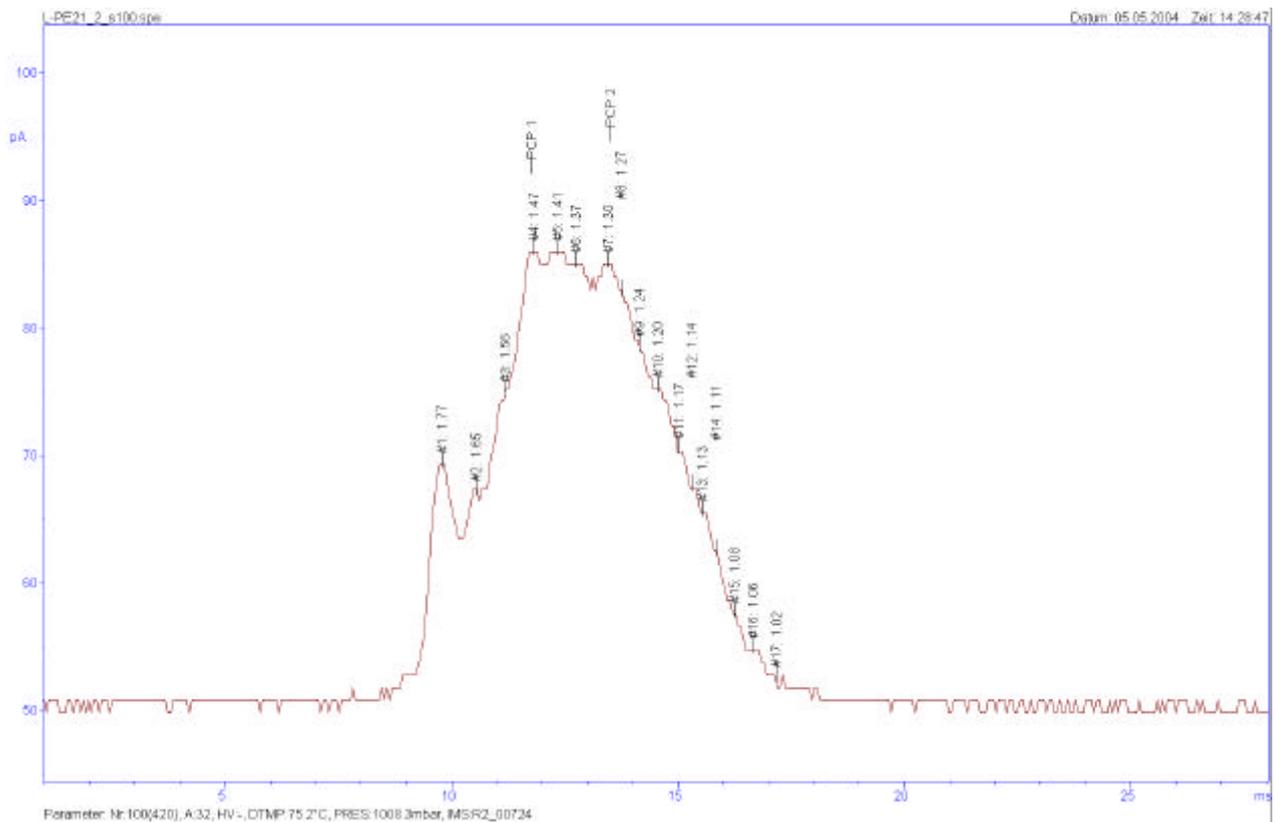


Abbildung 4.2.9 IM-Spektrum der Probe L-PE21 (2,1 mg/kg PCP; WKI)

Basierend auf der im vorherigen Abschnitt (Kapitel 4.2.2) dargestellten Kalibration mit vier Rückstellproben aus Ringversuchen wurde eine Bestimmung des PCP-Gehaltes in realen Altholzproben versucht. Dazu wurden neben der Peakhöhe, die Peakfläche sowie die relative Peakfläche für die drei für PCP relevanten Ionenmobilitätskonstanten ausgewertet. In der **Tabelle 4.2.2** sind die Ergebnisse für die einzelnen auswertbaren Parameter für die Feldtestprobe L-PE 21 dargestellt.

Tabelle 4.2.2 Konzentrationsabschätzung mit Probe L-PE21

k_0	Best. mit Intensität /	Best. mit Peak / mg/kg	Best. mit rel.Peak /
1,47	2,9	2,5	2,5
1,30	26,6	23,8	30,0
0,99	16,6	13,9	18,1

Die beste Übereinstimmung mit der im Labor ermittelten PCP-Konzentration ergibt sich für $k_0=1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Diese Tendenz stimmt mit den anderen bereits bekannten Ergebnissen überein. Für kleine Konzentrationen lässt sich also festhalten, dass der primäre PCP-Peak zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden kann.

Es ergibt sich unter Hinzuziehung der bis jetzt bekannten Ergebnisse, dass ein geübter Anwender PCP in Altholzproben ab einer Konzentration zwischen 2 und 3 mg/kg nachweisen kann. Eine Aussage über die PCP-Konzentration ist in diesem Bereich jedoch fehlerbehaftet. Dies ist unter anderem darin begründet, dass die Nachweissicherheit nicht 100 % beträgt, da in diesem Konzentrationsbereich in der Regel nur der Primärpeak ($k_0=1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) für die PCP-Detektion zur Verfügung steht. Allerdings ist eine Konzentrationsabstufung des Signals bei $k_0=1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ vorhanden, wie die **Abbildungen 4.2.10 bis 4.2.12** zeigen. Dargestellt sind die IM-Spektren von Altholzproben mit PCP-Konzentrationen von 1.1, 2.1 sowie 4.9 mg/kg.

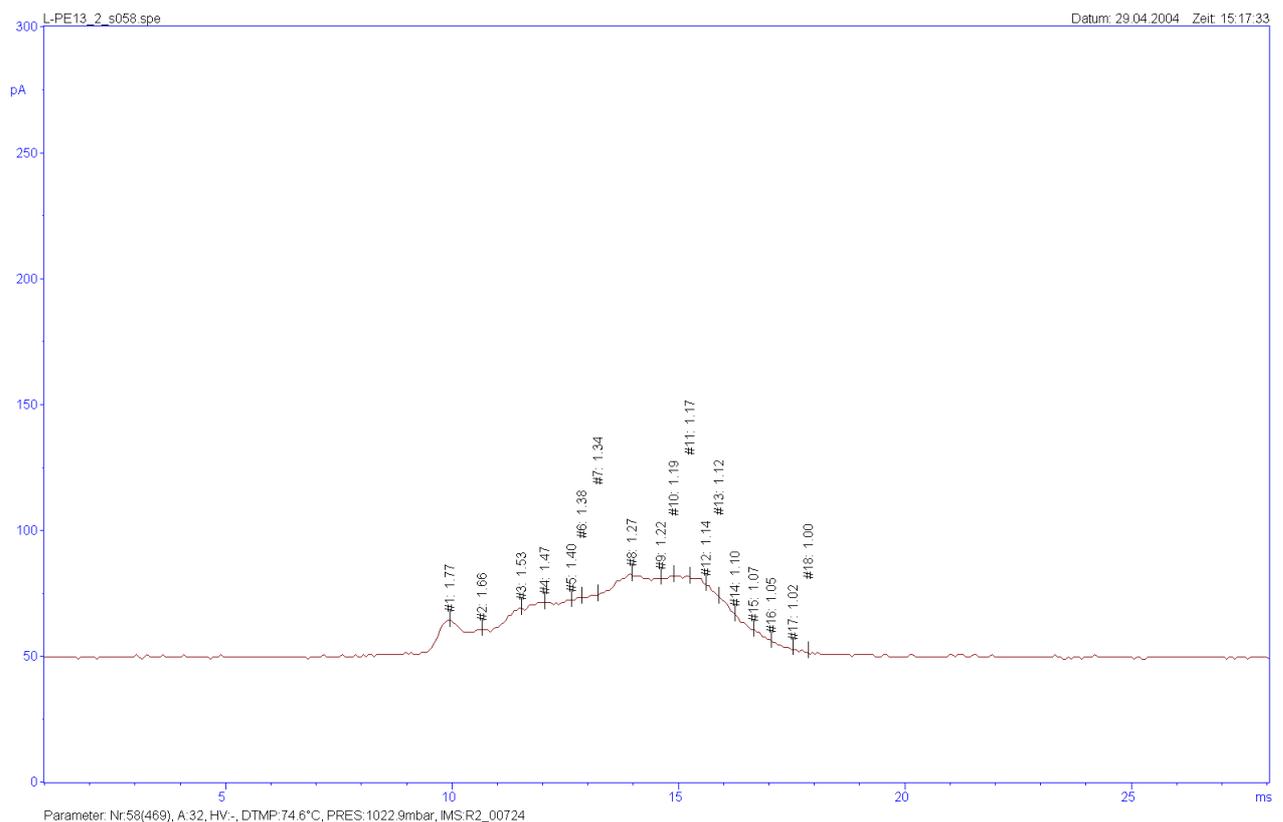


Abbildung 4.2.10 IM-Spektrum von L-PE13. Konzentration(WKI): 1,1 mg/kg

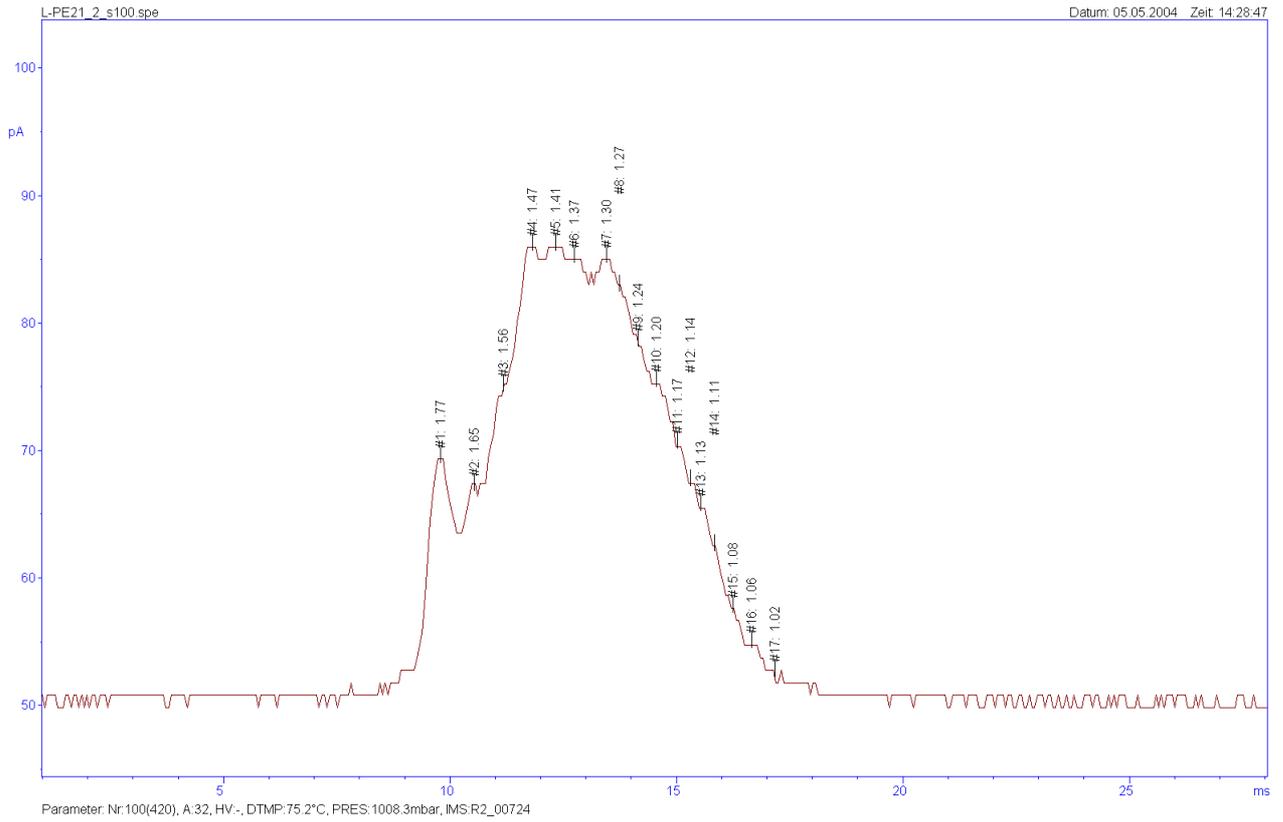


Abbildung 4.2.11 IM-Spektrum von L-PE21. Konzentration (WKI): 2,1 mg/kg

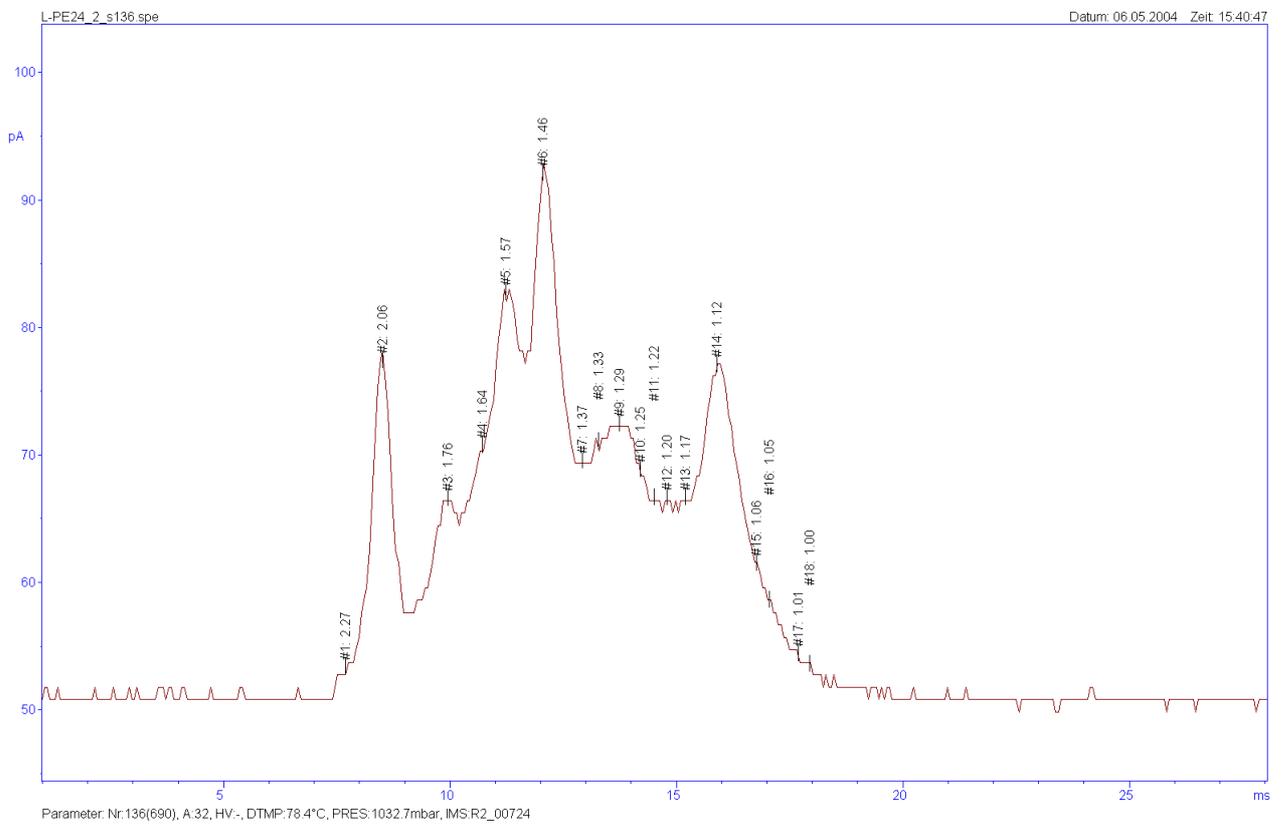


Abbildung 4.2.12: IM-Spektrum von L-PE24. Konzentration (WKI): 4,9 mg/kg

Schätzungsweise ab einer Konzentration von 5 mg/kg ist ein eindeutiger Nachweis unter Einbeziehung mehrerer Parameter ($k_0=1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $k_0=1,30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $k_0=0,99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) möglich. Die Konzentrationsbestimmung ist bei diesen und bei größeren PCP-Konzentrationen mit einem kleineren Fehler behaftet.

Es lässt sich an dieser Stelle zusammenfassen, dass sowohl bei den dotierten Buchenholzproben als auch bei den realen Altholzproben aus dem Feldtest 2004 der qualitative Pentachlorphenol-Nachweis ab einer Konzentration von ungefähr 2,0 mg/kg gelingt.

Der Versuch, durch eine Kryofokussierung in einem eisgekühlten PFA-Schlauch (1/8'') eine Anreicherung des Analyten und damit eine Intensitätssteigerung herbeizuführen, misslang, wie an den **Abbildungen 4.2.13 und 4.2.14** deutlich wird.

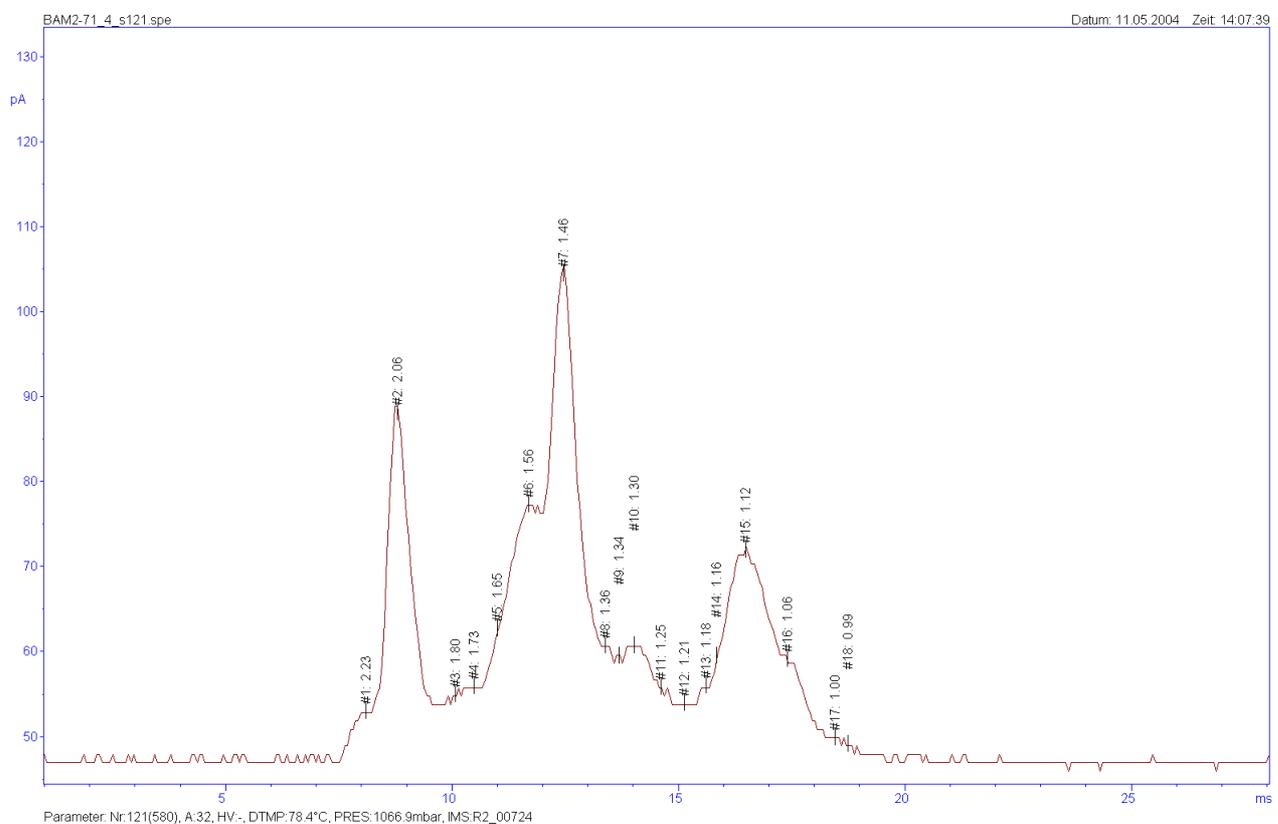


Abbildung 4.2.13: IM-Spektrum der Probe BAM 2-71 (2,5 mg/kg PCP) ohne Kryofokussierung

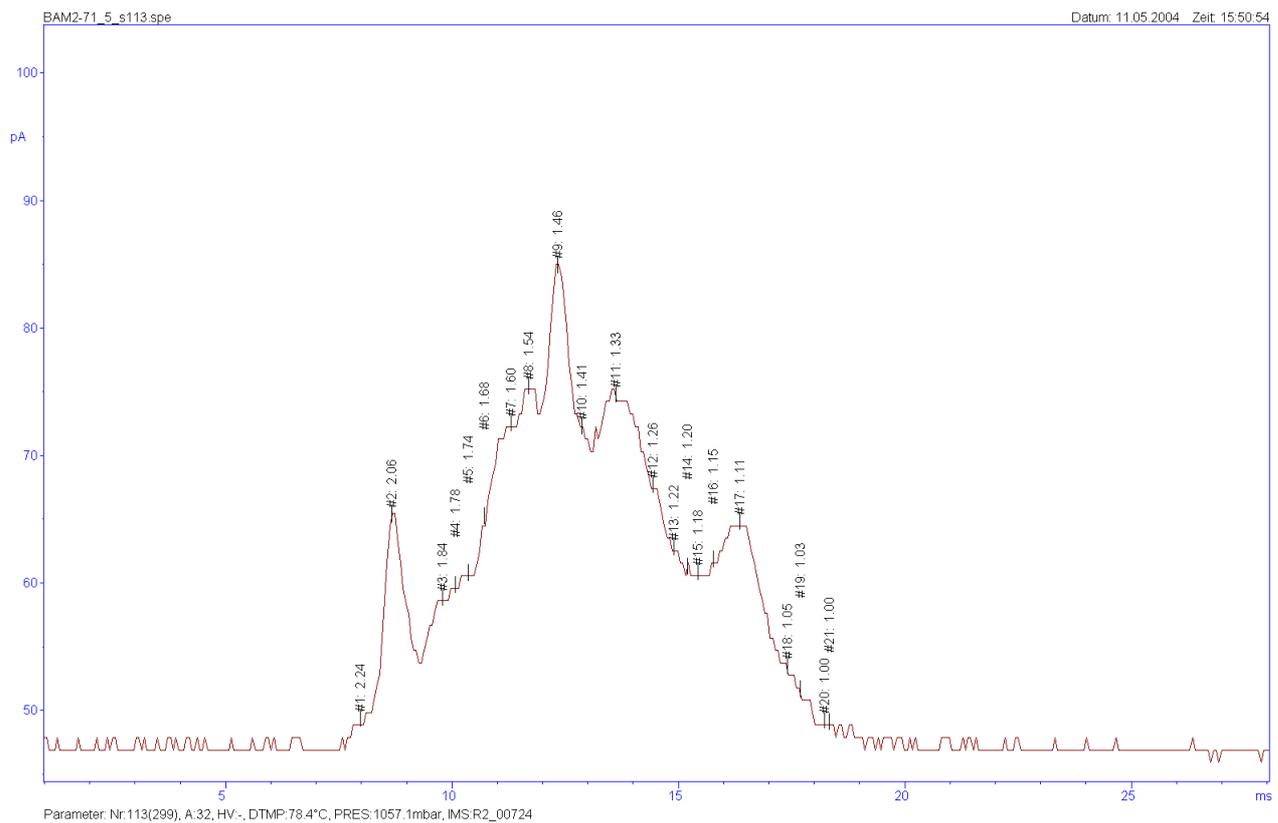


Abbildung 4.2.14: IM-Spektrum der Probe BAM2-71 (2,5 mg/kg PCP) mit Kryofokussierung

4.2.4 IMS-Messung nach vorheriger Extraktion

In Anlehnung an das in der AltholzV vorgeschlagene Extraktionsverfahren für den Nachweis von PCP, wurde ein weiterer Ansatz zum PCP-Nachweis mit dem IMS untersucht.

In einem 100 ml Probengefäß aus Glas werden 4 g Holzspäne eingewogen. Die Späne werden mit 40 ml Methanol versetzt und bei einer Temperatur von 40°C für 2 Stunden mittels Magnetrührer intensiv durchmischt. Nach dem Abfiltrieren werden 4 ml der leicht gelblichen Lösung in die TDS-Probengefäße (EPA-Gewindeflasche, GL 24, 57 x 27 mm; 20ml Vol.) abgefüllt.

In dem TDS-Ofen wird zunächst das Lösungsmittel bei 68°C vollständig verdampft. Anschließend wird der Ofen bei ausgeschaltetem Sample-Gas-Flow auf 160°C mit einer Aufheizrate von 50°C aufgeheizt. Während des Aufheizvorganges erfolgt die Spektrenaufnahme mit folgenden Parametern:

- Driftraumheizung: ON (ca. 80°C)
- Membranheizung: ON (ca. 78°C)
- Messrate: 1 Sekunde
- Hochspannung: negativ (ca. -1480 V)
- Gitteröffnungszeit: 300 μ s

◀ Verstärkung: 1

Der Sample-Gas-Flow wird genau bei 160°C zugeschaltet und das Probedosierventil für 5 Sekunden geöffnet. Die Spektrenauswertung erfolgt anhand der Basislinien korrigierten Intensitäten bei den k_0 -Werten von 1.47 (1.46) und 1.30 cm^2/Vs .

4.3 Fluorid-Nachweis mit ISE nach Schnellelution/-extraktion

Der nach den Vorgaben zur Analytik für Holzhackschnitzel und Holzspäne zur Herstellung von Holzwerkstoffen (siehe Altholzverordnung, Anhang IV) zumeist eingesetzte Wickbold-Aufschluss ist recht kosten- und zeitintensiv. Daher sollte untersucht werden, inwieweit eine sichere Entscheidung über die Grenzwerteinhaltung nach einer im idealen Fall schnellen wässrigen Elution möglich ist. Untersuchungen des IHD [7] ergaben nach einer 24-stündigen wässrigen Elution eine 93 %ige Übereinstimmung der Fluoridwerte bei allerdings deutlichen Minderbefunden. Hier sollte getestet werden, ob gegebenenfalls der Einsatz von Ultraschall, eine Erwärmung oder Säurezugabe eine sichere Beurteilung hinsichtlich des Grenzwerts von 100 mg/kg erlaubt.

Die Messung des Fluorid-Gehalts erfolgte mit der ionenselektiven Elektrode.

Probenmaterial für vergleichende Analysen (fluoridhaltig)

Im Idealfall sollte das Probenmaterial, mit dem die vergleichenden Analysen durchgeführt werden, aus Realproben bestehen, die einen Fluorid-Gehalt im Bereich des Grenzwerts von 100 mg/kg enthalten. Weiterhin ist es erforderlich, homogenes Probenmaterial in ausreichender Menge zur Verfügung zu haben. Da reale Altholzproben entweder sehr geringe oder aber sehr hohe Konzentrationen (bei Behandlung mit fluoridhaltigen Holzschutzmitteln) an Fluorid aufweisen, sind diese nur bedingt geeignet.

Aus diesem Grund wurden kontaminierte Proben mit unbelasteten Buchen- und Fichtenholzspänen abgemischt. Diese Verfahrensweise simuliert annähernd den Aufbereitungsprozess unterschiedlich belasteter Holzstücke zu Holzspänen bzw. Holzhackschnitzeln. Die Produkte einer Altholzaufbereitungsanlage stellen ein Schüttgut mit makroskopisch gesehen homogenen Eigenschaften dar, wobei die Merkmale wie z.B. der Fluoridgehalt einer entnommenen Mischprobe durch einzelne hoch belastete Holzspäne bestimmt wird.

Hervorzuheben ist jedoch, dass bei der Abmischung von Proben zu Analysezwecken die Spangrößen der zu mischenden Fraktionen übereinstimmen. Dies stellt gegenüber der Praxis bei der Altholzaufbereitung eine Idealisierung dar. Entmischungen werden vermieden und dadurch vergleichbare Extraktions- bzw. Elutionseigenschaften erhalten. Durch die Abmischung kontaminierter Späne mit unterschiedlichen Mengen unbelasteter Holzspäne wird eine Probenreihe variabler Fluoridkonzentrationen gewonnen.

Zunächst war vorgesehen, als kontaminierte Späne das Holz einer Basilit SP 80-behandelten Spanplatte nach entsprechender Zerkleinerung und Fraktionierung zu verwenden. Um eventuelle Matrixeffekte einzubeziehen, wurde beschlossen, neben dieser Spanplattenprobe auch

Fluorid-behandeltes Massivholz zur Abmischung einzusetzen. Zu diesem Zweck wurde Massivholz mit Korasit CKF getränkt, das Holz zerkleinert und fraktioniert.

Tabelle 4.3.1: Ausgangsmaterial zur Abmischung des fluoridhaltigen Probenmaterials

Fluorid-Quelle	A.) Massivholz getränkt mit Korasit CKF Wirkstoffe: Kupfer(II)-oxid, Hexafluorokieselsäure Fixierungshilfsstoff: Chrom(IV)-oxid B.) Spanplatte behandelt mit Basilit SP 80 Wirkstoff: Kaliumhydrogenfluorid
Füllmaterial	Buchen- und Fichtenholzspäne

Die erwartungsgemäß hohen Fluorid-Gehalte beider Quellproben wurden mit fünffachem Ansatz per Wasserdampfdestillation und ionenselektiver Elektrode ermittelt, da die Wasserdampfdestillation bei hoch kontaminiertem Material gegenüber dem Wickbold-Aufschluss als geeigneter gilt. Für die Spanplatte wurden ein Mittelwert von 1620 mg/kg, für das Massivholz von 870 mg/kg gefunden. Im Folgenden wurden diese Späne dem Abmischungsvorgang (vgl. Tab. 4.3.2) unterzogen, wobei sowohl mit der Spanplatte wie auch mit Massivholz jeweils vier Proben unterschiedlicher Konzentrationsstufen hergestellt wurden. Die angestrebten Konzentrationen sollten um den Grenzwert der Altholzverordnung von 100 mg/kg Fluorid für Altholz zur stofflichen Verwertung liegen.

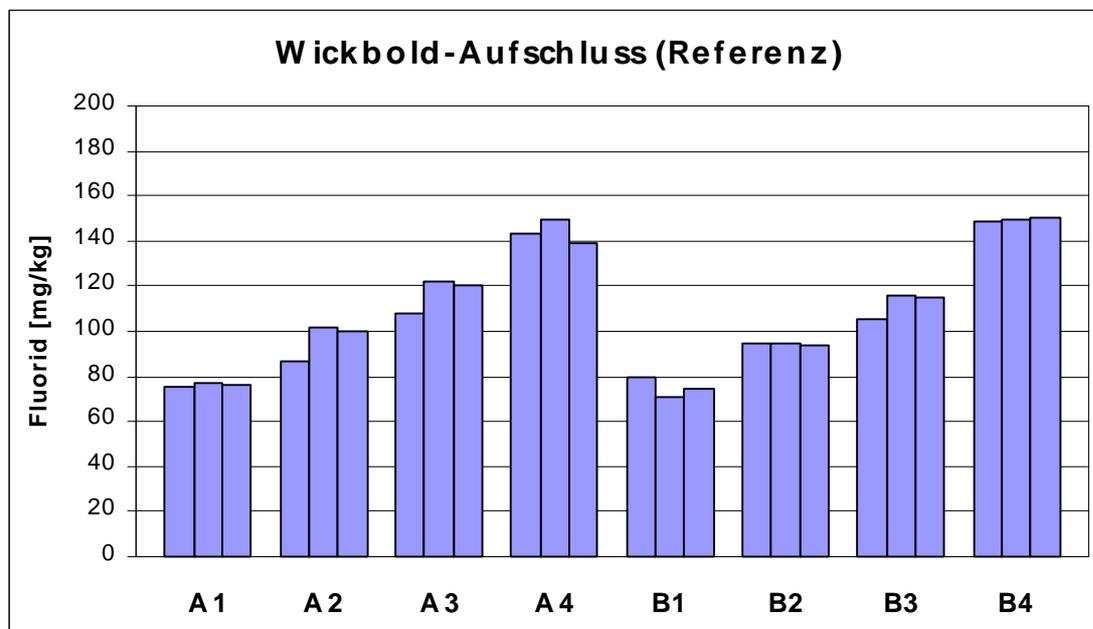
Tabelle 4.3.2: Abmischungsvorgang des fluoridhaltigen Probenmaterials

1.	Aufmahlen des Materials
2.	Siebung des Mahlgutes (Fraktion: 0,5 mm < x < 1,25 mm)
3.	Fluorid-Analyse der aufgemahlten und gesiebten Grundproben Massivholz (A): 1620 mg/kg Spanplatte (B): 870 mg/kg
4.	Einwaage der entsprechenden Mengen Quell- und Füllmaterial (jeweils 4 Konzentrationsstufen)
5.	Homogenisierung durch mindestens 1-stündige Durchmischung

Tabelle 4.3.3: Abgemischtes fluoridhaltiges Probenmaterial

Bezeichnung	Fluorid-Quelle
A 1	Holz
A 2	Holz
A 3	Holz
A 4	Holz
B 1	Spanplatte
B 2	Spanplatte
B 3	Spanplatte
B 4	Spanplatte
C	Blindwert

Die ersten Analysen wurden nach Wickbold-Aufschluss mit ionenselektiver Elektrode durchgeführt. Diese Methode stellt das Referenzverfahren für die nachfolgend beschriebenen Extraktions- bzw. Elutionsverfahren dar. Die **Abbildung 4.3.1** zeigt die Ergebnisse von jeweils drei unabhängigen Probenansätzen für die acht abgemischten Proben. Die Mittelwerte und Feuchtegehalte sind in **Tabelle 4.3.4** aufgelistet.

**Abbildung 4.3.1:** Referenzanalyse des abgemischten Probenmaterials

Die Probenserie A (F-Quelle: getränktes Massivholz) ist inhomogener als die Probenserie B (F-Quelle: Spanplatte). Dies ist wahrscheinlich darin begründet, dass der Fluor-Gehalt deutlich höher ist und damit weniger Späne höher kontaminiert sind. Weitere Ursachen könnten in der Form des Fluorids (Hexafluorokieselsäure bei A, Kaliumhydrogenfluorid bei B), der Fixierung mit Chrom(IV)oxid sowie in Matrixeffekten liegen.

Tabelle 4.3.4: Analysendaten der abgemischten Proben (Wickbold-Verfahren)

Probe	Feuchte [%]	Fluorid-Gehalt ¹ Mittelwert [mg/kg]
A1	6,3	76
A2	6,0	96
A3	6,2	117
A4	7,0	144
B1	6,6	75
B2	6,7	94
B3	6,9	112
B4	7,0	150

¹ Gehaltsangabe bezogen auf Trockenmasse (atro)

Extraktionsvarianten Fluorid aus Holz

Der Schritt der Extraktion ist bei festen Matrices besonders zu beachten, da sowohl das geeignete Extraktionsverfahren als auch das Extraktionsmittel die Ausbeute des Analyten entscheidend beeinflussen.

Verschiedene Extraktionsvarianten für Fluorid aus Holz wurden untersucht. Als Referenzverfahren wurde der Wickbold-Aufschluss betrachtet, der den analytischen Vorgaben des Anhangs IV der Altholzverordnung entspricht. Als erste Extraktion wurde mit einem in der Vergangenheit am WKI eingesetzten Alternativverfahren für anorganische Fluoride in Holz begonnen (im Folgenden mit E1 bezeichnet). Hierbei wird mit 0,1 M Perchlorsäure über 16 h bei 80°C im Trockenschrank extrahiert. Anschließend wurde versucht, die Extraktion bei gleichen Ausbeuten zu verkürzen und zu vereinfachen.

In der folgenden **Tabelle 4.3.5** sind die untersuchten Extraktionsvarianten für Fluorid aus Holz dargestellt. Hier können auch die Probeneinwaagen und die eingesetzten Volumina entnommen werden. Die Probeneinwaagen erfolgten auf einer Analysenwaage.

Tabelle 4.3.5: Untersuchte Extraktionstechniken für Fluorid aus Holz

Methode	Holzeinwaage	Extraktionstechnik		Extraktionsmittel	
R	2,0 g	Wickbold-Aufschluss		---	
E1	1,2 g	Trockenschrank, 80°C	16 h	0,1 M HClO ₄	25 ml
E2	1,2 g	Trockenschrank, 80°C	16 h	VE-Wasser	25 ml
E3	1,2 g	Trockenschrank, 80°C	30 min	0,1 M HClO ₄	25 ml
E4	1,2 g	Trockenschrank, 80°C	2 h	0,1 M HClO ₄	25 ml
E5	1,2 g	Ultraschallbad	20 min	VE-Wasser	25 ml
E6	1,2 g	Trockenschrank, 80°C	16 h	0,1 M HCl	25 ml
E7	1,2 g	Schüttler, Raumtemperatur	16 h	0,1 M HCl	25 ml
E8	1,2 g	Trockenschrank, 80°C	16 h	0,5 M HCl	25 ml
E9	1,2 g	Trockenschrank, 80°C	2 h	0,5 M HClO ₄	25 ml

Nach dem Aufschluss (R) bzw. der jeweiligen Elution/Extraktion (E1 bis E9) wurde ein aliquoter Anteil der Lösung entnommen, mit TISAB versetzt und mit der ionenselektiven Elektrode gegen externe Standards vermessen. Eine genauere Beschreibung der Vorgehensweise ist in Anhang A enthalten.

Im Folgenden sollen die verschiedenen Extraktionsvarianten miteinander und vor allem mit dem Referenzverfahren, d.h. dem Wickbold-Aufschluss, verglichen werden. In diesem Kapitel werden die Messergebnisse in Form von Balkendiagrammen und einer Mittelwerttabelle dargestellt, eine Aufstellung der Einzelergebnisse ist in Anhang B.III enthalten.

Zur Berücksichtigung der Probeninhomogenität wurden Dreifachansätze ausgeführt, die als drei nebeneinanderliegende Balken abgebildet sind.

In den folgenden Abbildungen sind zunächst die Analysenergebnisse der Extraktionsvarianten E1 bis E9 für die Proben A3 und B3 dargestellt, weil diese von den 8 abgemischten Proben im Bereich des Fluorid-Grenzwerts der Altholzverordnung für die stoffliche Verwertung liegen.

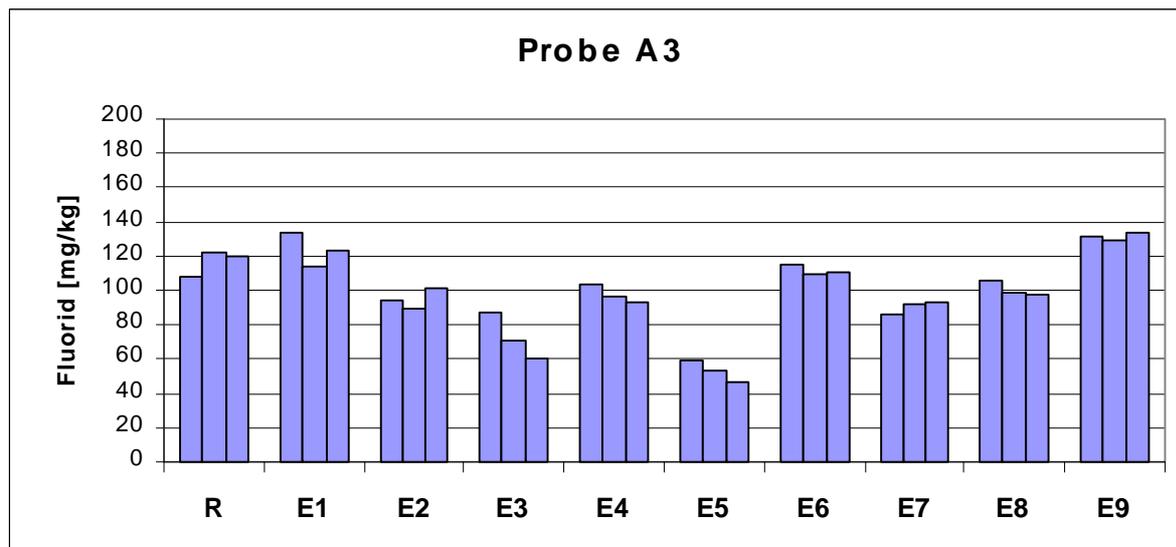


Abbildung 4.3.2: Ergebniswerte der Extraktionen E1-E9 im Vergleich zu Wickbold (R) für Probe A3

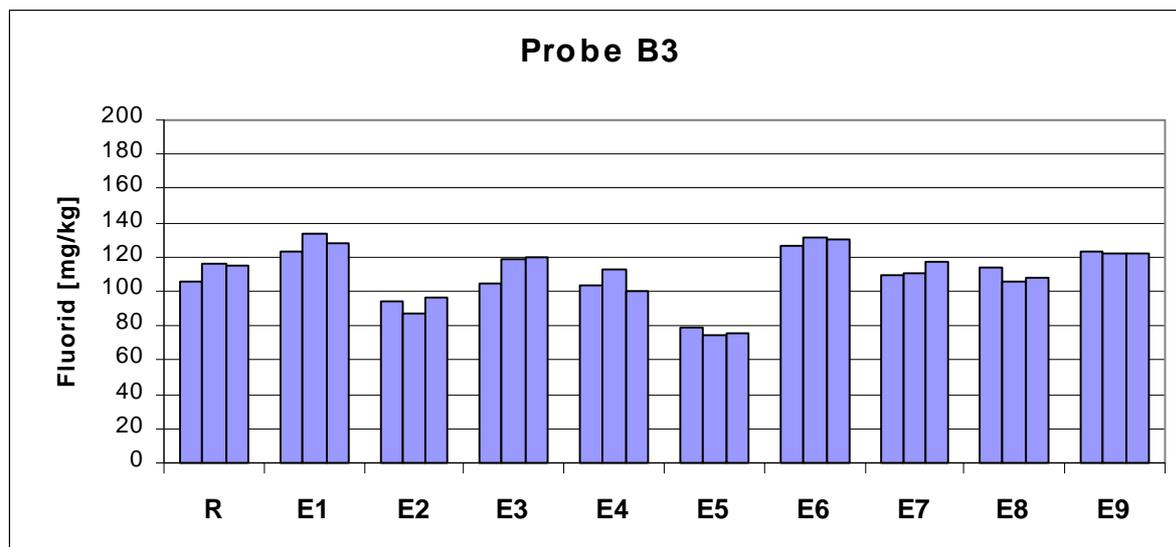


Abbildung 4.3.3: Ergebniswerte der Extraktionen E1-E9 im Vergleich zu Wickbold (R) für Probe B3

Als Vergleich sind ganz vorne im Diagramm (mit „R“ gekennzeichnet) die Ergebnisse des dreifachen Wickbold-Aufschlusses abgebildet.

Zunächst fällt auf, dass die rein wässrigen Eluate E2 und E5 deutliche Minderbefunde liefern. Dies ist sowohl bei der recht kurzen Ultraschallextraktion (20 min) E5 wie auch bei der recht langen Extraktion im Trockenschrank bei 80°C (16 h) E 2 der Fall.

Die Methode E1 (Extraktion mit 0,1 M Perchlorsäure im Trockenschrank (80°C) über 16 h) stellt, wie oben schon erwähnt, ein in der Vergangenheit am WKI angewandtes Alternativverfahren zum Wickbold-Aufschluss dar, das bei anorganischen Fluoriden vergleichbare Werte liefert. Dies wurde durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt. Im Anschluss an diese

Methode wurde versucht, die Zeit im Trockenschrank zu verkürzen, zunächst mit E3 auf 30 min. Wahrscheinlich durch den in dieser kurzen Zeit nicht ausreichenden Wärmeübergang wurden erhebliche Minderbefunde erzielt. Daher wurde die Zeit mit der Extraktionsvariante E4 auf 2 h erhöht. Die Extraktionsausbeute dieser Methode war höher als die von E3, allerdings immer noch nicht ausreichend im Vergleich zum Referenzverfahren und E1.

Weitergehend wurde versucht, von der Perchlorsäure zur Salzsäure zu wechseln. Die Methode E6 entspricht der Methode E1 bei Einsatz von Salzsäure statt Perchlorsäure. Hierbei zeigte sich bei der Probenserie B (F-Quelle: Spanplatte) eine Vergleichbarkeit mit Wickbold und E1, bei der Probenserie A (F-Quelle: Massivholz) wurden allerdings leichte Minderbefunde festgestellt. Diese sind wahrscheinlich durch Matrixeffekte bedingt. Hier wurde auf zwei Wegen versucht, Abhilfe zu schaffen. Einerseits wurde mit der Methode E8 unter Beibehaltung der Extraktionsparameter die Salzsäurekonzentration auf 0,5 M erhöht, zum anderen wurde mit 0,1 M Salzsäure 16 h bei Raumtemperatur auf einem Schüttler extrahiert (E7), um eine intensivere Durchmischung zu erreichen und möglicherweise auf die Temperierung verzichten zu können. Allerdings zeigten sich bei beiden Varianten Minderbefunde gegenüber dem Wickbold-Aufschluss und der Methode E1, die wie schon bei E6 vorwiegend bei der Probenserie A auftraten.

Als letztes Verfahren wurde auf Anregung des projektbegleitenden Arbeitskreises die Methode E3 dahingehend verändert, dass die Konzentration der Perchlorsäure von 0,1 M auf 0,5 M erhöht wurde. Dieses Verfahren zeigt vergleichbare Analysenergebnisse zum Wickbold-Aufschluss und zur Methode E1 bei deutlich verkürzter Extraktionszeit. Als Nachteil ist allerdings die Konzentrationserhöhung der Perchlorsäure zu nennen.

Die folgenden zwei Abbildungen zeigen die Analysenergebnisse der Extraktionsvarianten E1 bis E9 für die Proben A4 und B4, die von den abgemischten Proben die höchsten Fluoridgehalte aufweisen. Gleichartige Diagramme der Proben A1, A2, B1 und B2 sind im Anhang B III zu finden.

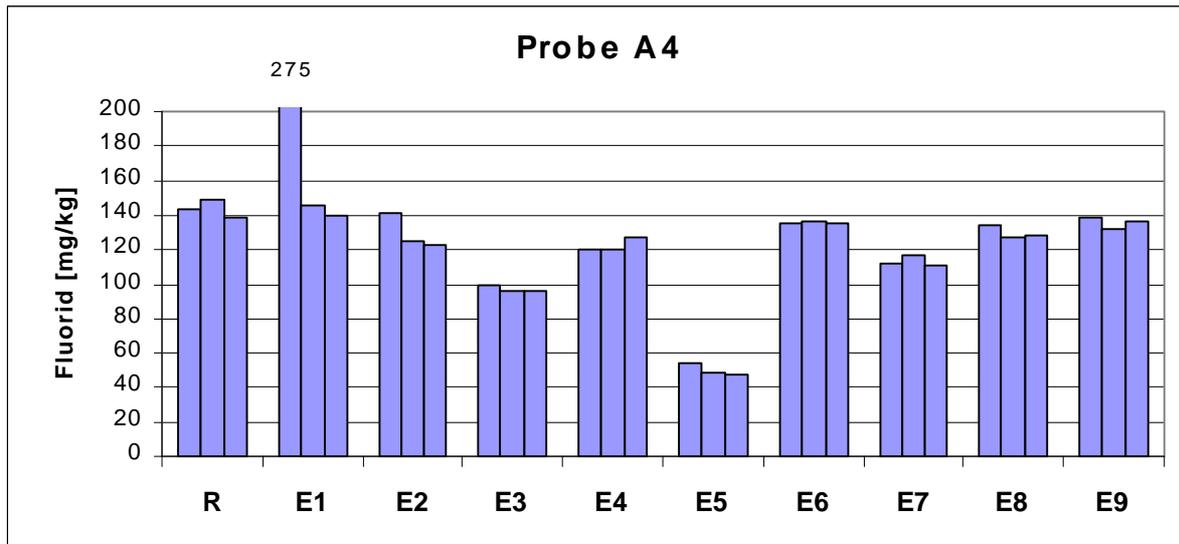


Abbildung 4.3.4: Ergebniswerte der Extraktionen E1-E9 im Vergleich zu Wickbold (R) für Probe A4

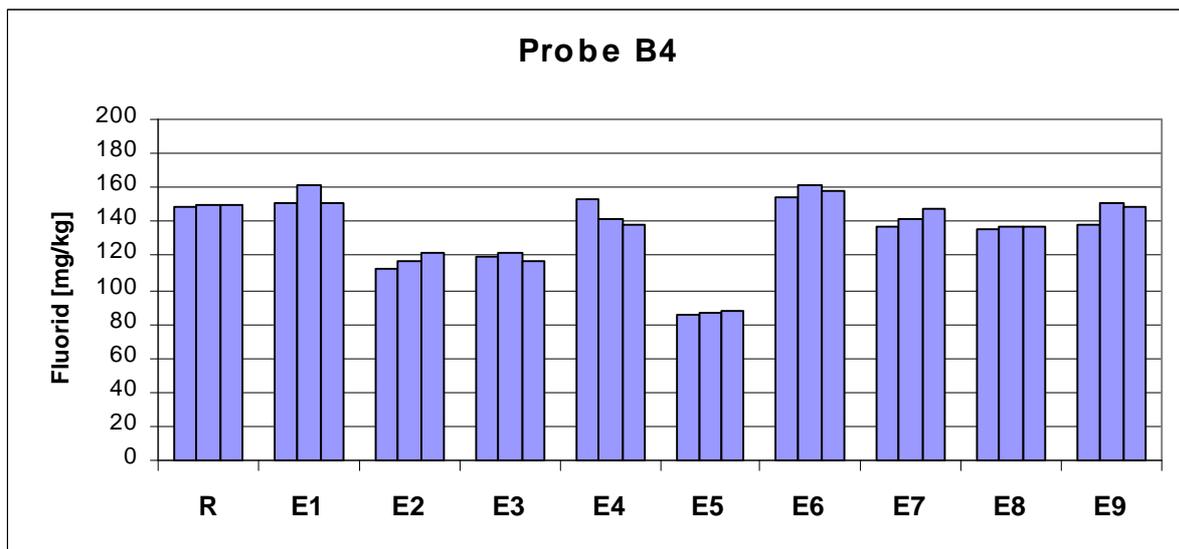


Abbildung 4.3.5: Ergebniswerte der Extraktionen E1-E9 im Vergleich zu Wickbold (R) für Probe B4

Bei Betrachtung der Probenserie A zeigen sich bei diesen höheren Fluorid-Gehalten ebenfalls die Verfahren E1 und E9 dem Wickbold-Auflösung vergleichbar. Aber auch bei Einsatz von 0,1 M HCl (E6) werden übereinstimmende Analyseergebnisse erzielt.

Auch hier zeigt sich, dass in Probenserie B weniger Matrixeffekte auftreten als in Probenserie A, da hier die Verfahren E4, E7 und E8 deutlich besser liegen.

In den folgenden beiden **Abbildungen 4.3.6** und **4.3.7** wurde eine weitere Form der Ergebnisdarstellung gewählt. Auf der linken Achse ist der Fluorid-Gehalt in mg/kg aufgetragen, die horizontale Achse ist in die vier Konzentrationsstufen (1-4) der abgemischten Proben untergliedert. Zu jeder Extraktionsvariante wurden die Mittelwerte der Dreifachansätze als Symbole eingetragen und die vier Konzentrationsstufen verbunden.

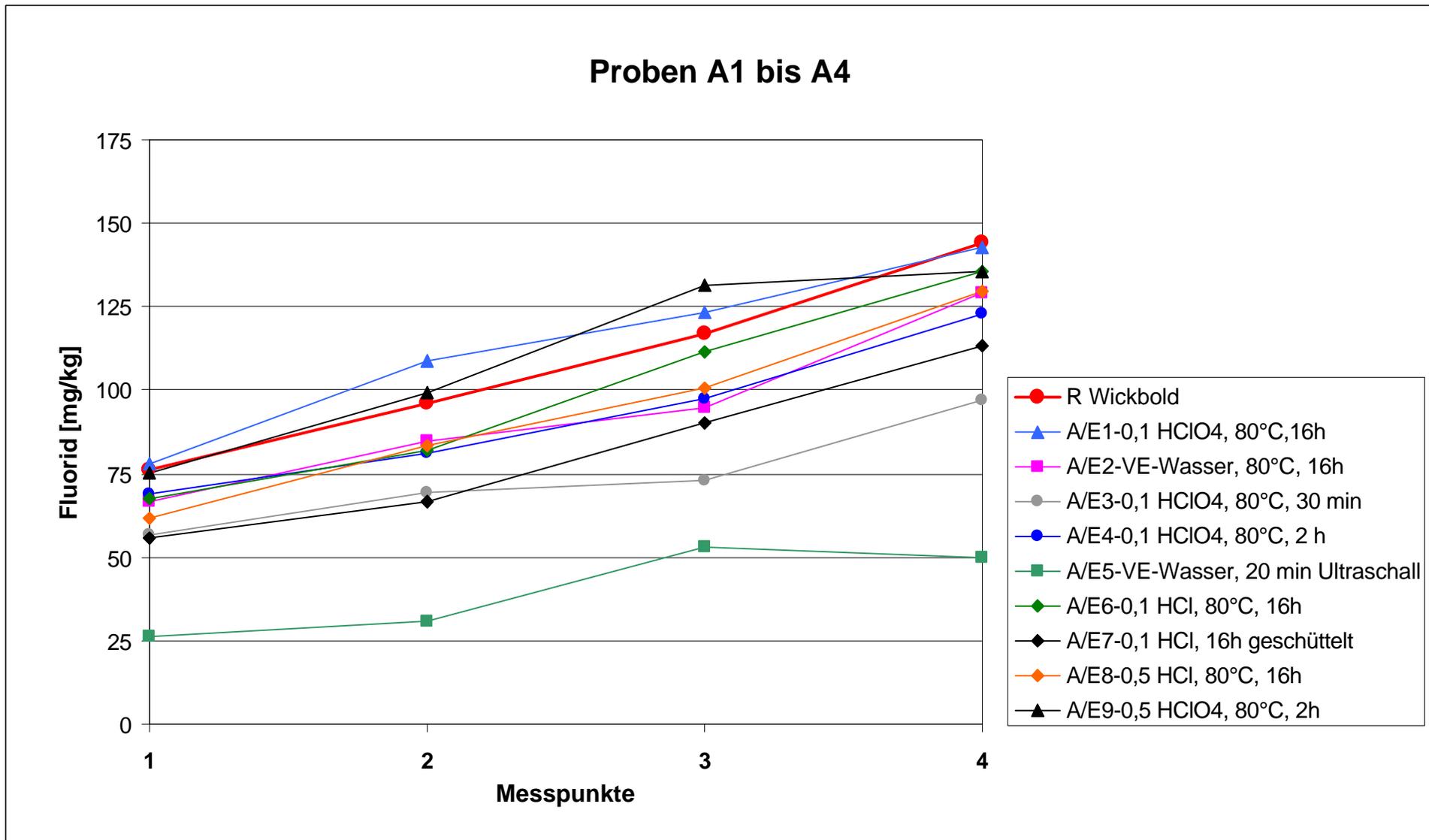


Abbildung 4.3.6: Ergebniswerte der Probenserie A

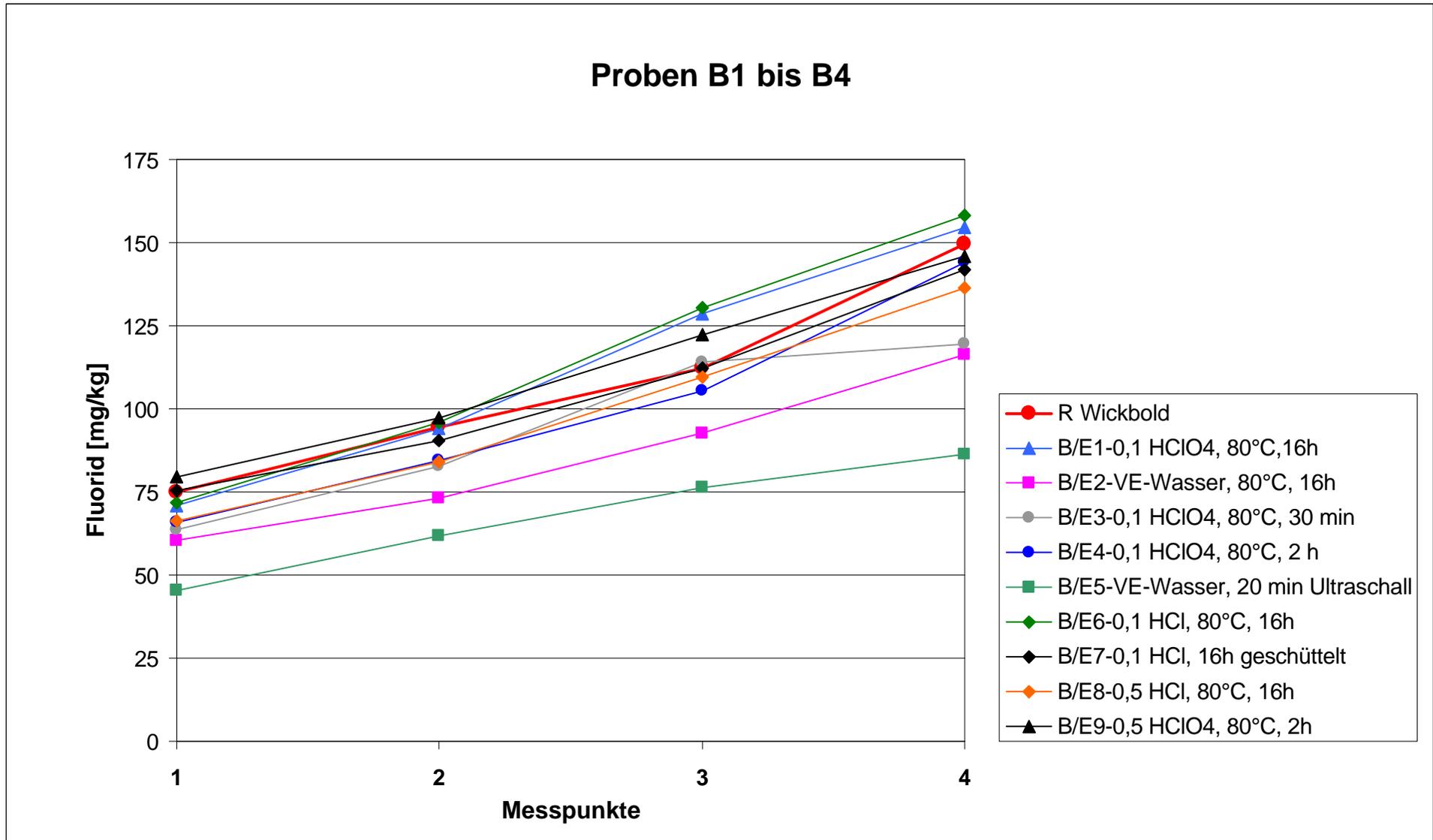


Abbildung 4.3.7: Ergebniswerte der Probenserie B

Hier ist erkennbar, dass bei der Probenserie A die Messwerte über einen größeren Bereich streuen als bei Probenserie B. Dies ist, wie oben schon diskutiert, wahrscheinlich von mehreren Einflussfaktoren, wie Matrixeffekten, höherem Fluorid-Gehalt des Ausgangsmaterials und Fixierung der Hexafluorokieselsäure mit Chrom(IV)oxid, abhängig.

Die dickere rote Linie zeigt die Ergebnisse des Wickbold-Aufschlusses. Bei den Extraktionen erzielen in der Probenreihe A die Varianten E1 und E9 die höchsten Ausbeuten. Bei den Proben B1 bis B4 werden die höchsten Fluorid-Gehalte mit den Verfahren E1, E6 und E9 erreicht. Auch das Verfahren E7 (16 h Schütteln in 0,1 M Salzsäure) zeigt bei der Probenserie B vergleichbare Ergebnisse zum Referenzverfahren. Damit werden deutliche Unterschiede der beiden Probenreihen erkennbar. Wie eingangs vermutet, zeigen die Proben A1 bis A4 wesentlich größere Matrixeffekte als die Proben B1 bis B4.

In der folgenden **Tabelle 4.3.6** sind alle Ergebnisse als Mittelwerte der Dreifachansätze der einzelnen Varianten aufgeführt.

Tabelle 4.3.6: Ergebnisse der Fluorid-Analysen nach unterschiedlichen Extraktionsverfahren

Probe	Fluorid-Gehalt ¹ mg/kg]									
	R	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
A1	76	78	66	57	69	26	68	56	62	75
A2	96	109	84	69	81	31	82	67	84	99
A3	117	123	95	73	98	53	111	90	101	132
A4	144	143	129	97	123	50	136	113	130	136
B1	75	70	61	64	66	45	74	76	66	80
B2	95	94	74	83	84	62	96	90	84	98
B3	112	129	93	114	105	76	130	112	110	122
B4	150	155	117	120	144	86	158	142	136	146

¹ Gehaltsangabe bezogen auf Trockenmasse (atro)

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die rein wässrigen Schnellelutionen erhebliche Minderbefunde zeigen.

Die Extraktionsverfahren E1 (0,1 M Perchlorsäure, Trockenschrank 80°C über 16 h) und E9 (0,5 M Perchlorsäure, Trockenschrank 80°C über 2 h) liefern bei beiden Probenserien A und B in allen vier Konzentrationsstufen vergleichbare Ergebnisse zum Wickbold-Aufschluss (Laboranalytik).

Aus diesem Grund werden die beiden Verfahren E1 und E9 bei der Vermessung von Realproben im Vergleich zur Laboranalytik eingesetzt (vgl. Kapitel 6).

5 Untersuchungen zur Probenahme

5.1 Auswahlkriterien und Beschreibung der Probenahmestrategien

Zur Beurteilung der praktischen Durchführbarkeit sowie der Qualität der Probenahme wurden die Probenahmestrategien der LAGA PN 98 - Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen „Grundregeln für die Entnahme von Proben aus festen Abfällen und abgelagerten Materialien“ [2] mit der Vorgehensweise zur Probennahme von Altholzspänen bzw. -hackschnitzeln zur stofflichen Verwertung der Altholz-Verordnung [1] verglichen. Im Projektverlauf wurden bezüglich der Probenahmestrategie Literaturrecherchen in verschiedenen Bereichen der Abfallwirtschaft und der Produktkontrolle durchgeführt und die entsprechende Literatur ausgewertet.

Auf Empfehlung der Mitglieder des Projekt begleitenden Ausschusses wurden anschließend allerdings lediglich die Vorgaben der LAGA PN 98 „Grundregeln der Entnahme von festen Abfällen und abgelagerten Materialien“ [2] denen der AltholzV gegenüber gestellt, in ihrer praktischen Ausführbarkeit beurteilt und die erzielten Aussagen über die Schadstoffbelastung einer Referenzcharge verglichen. Von der Anwendung weiterer Probenahmestrategien für frei fallende Produktströme erwarteten weder die Praktiker noch die Projektbearbeiter nach Analyse verschiedener Probenahmeanleitungen einen wesentlichen Erkenntnisgewinn.

Von großer praktischer Bedeutung ist nach Auskunft des Projekt begleitenden Ausschuss die Haufwerksbeprobung, für die die LAGA PN 98 ebenfalls detaillierte Angaben macht.

Die Haufwerksbeprobung wird vor allem der großen Anzahl von kleineren Altholzverwertern gerecht, die diskontinuierlich kleinere Chargen produzieren, für die sich die Installation eines automatischen Probenahmesystems nicht lohnt. Auch bei der Anlieferung von Holzspänen bzw. -hackschnitzeln zur weiteren Verarbeitung ist diese Probenahmesituation gängig.

Der Feldtest im Februar 2004 umfasste daher einerseits den Vergleich der Probenahme nach der Altholzverordnung und der LAGA PN 98 für einen frei fallenden Produktstrom sowie andererseits die Haufwerksbeprobung nach den Empfehlungen der LAGA PN 98.

Die Vorgaben der LAGA PN 98 wurden auf die Probenahme von Holzhackschnitzeln und -spänen aus Altholz angewandt.

Es wurden Einzelproben und die daraus erstellten Mischproben separat erfasst, um auf diese Weise einen Überblick über die Homogenität des Materials zu erhalten. Die Proben wurden hinsichtlich der laut AltholzV für die Eigenkontrolle relevanten Parameter, wie in Kapitel 2 beschrieben, mittels Laboranalytik analysiert.

Die Analysenergebnisse für die Einzel- und Mischproben wurden bewertet, um für die jeweilige Probenahmestrategie Aussagen über die „Repräsentativität“ der Probenahme ableiten zu können. Beurteilt wurde vor allem aber auch die praktische Durchführbarkeit der Probenahme.

Zur Festlegung der Probenahmezyklen sowie der Anzahl der zu entnehmenden Einzelproben und der durch deren Zusammenführung zu bildenden Misch- und Laborproben wurde zunächst die Grundmenge der zu betrachtenden Charge abgeschätzt. Dies erfolgte über die Angaben des Anlagenbetreibers zur stündlichen Durchsatzleistung. Bei der geplanten Dauer der Probenahme über zwei Produktionsschichten zu je acht Stunden ergab sich daraus die Chargenmasse zu 160 t bzw. mit der abgeschätzten Schüttdichte von $0,25 \text{ t/m}^3$ für Hackschnitzel das Chargenvolumen von 640 m^3 .

Zur Entnahme aus dem Stoffstrom sind die Probenahmezeitpunkte äquidistant über die zur Verfügung stehende Zeit zu verteilen. Da die stündliche Durchsatzleistung ca. 10 t betrug, ist in Anwendung der AltholzV stündlich eine Einzelprobe mit einem Volumen von 2 Litern zu nehmen. Die 16 Einzelproben werden schließlich zu einer Mischprobe von 2 l verengt, welche zur Grenzwertüberprüfung verwendet wird.

Die Probenahme nach LAGA PN 98 aus dem frei fallenden Produktstrom erfolgt in zuvor festgelegten, konstanten Zeitabständen. Entsprechend dem Volumen der zu beurteilenden Charge von 640 m^3 bestimmt sich die Anzahl der Einzelproben (EP) zu 44. Aus jeweils 4 EP wird nach Homogenisieren und Vierteln eine Mischprobe (MP) gebildet. Die Mischproben entsprechen den Laborproben, die auf Grenzwerteinhaltung analysiert werden. Nach LAGA PN 98 stehen also 11 Mischproben zur Charakterisierung der Charge zur Verfügung und erlauben eine zeitaufgelöste Beurteilung.

Für die Haufwerksbeprobung der Charge (LAGA PN 98) wurde diese zu einem Kegel aufgeschüttet zwischengelagert und zur Entnahme der 44 Einzelproben jeweils ein Teil des Haufwerkes mit einem Schaufelradlader ausgebreitet. Dies erfolgte in neun Schritten. Jedes Teilhaufwerk wurde beprobt, wobei die Probennummerierung und –zuordnung zu den 11 Mischproben fortlaufend über das Gesamthaufwerk erfolgte; eine Zuordnung der einzelnen Mischproben zu je einem Teilhaufwerk war nicht beabsichtigt. Die Probenahmestellen innerhalb des ausgebreiteten Teilhaufwerkes wurden markiert, grafisch und fotografisch dokumentiert und mittels Spaten aus verschiedenen Tiefen des auf ca. 40 cm Stärke gleichmäßig ausgebreiteten Teilhaufwerkes die Einzelproben zu je 5 l entnommen. Die Herstellung der 11 Mischproben erfolgte analog zu der Probenahme aus dem frei fallenden Produktstrom.

Zur Vorbereitung des Feldtests wurde anlässlich eines Ortstermins eine Probe eines vergleichbaren Sortimentes an Hackschnitzeln entnommen und eine Siebanalyse durchgeführt. Dies ist bedeutsam, um die Entmischungsvorgänge bei der Probenahme, insbesondere bei der Herstellung

der Mischproben und deren späterer Aufarbeitung im Labor abschätzen zu können. Nach der Korngröße (Größtkorn) richtet sich nach LAGA PN 98 auch die Probenahmemenge je Einzelbe-
probung. In der folgenden **Tabelle 5.1** sind die Ergebnisse der Siebanalyse dargestellt.

Tabelle 5.1: Siebanalyse Holzhackschnitzel

Korngröße	Masse [g]	Prozent von Einwaage
> 8mm	241,20	88,4 %
< 8mm	13,28	4,9 %
< 4mm	14,02	5,1 %
< 2mm	3,62	1,3 %
< 1mm	0,87	0,3 %
	272,99	100,0 %

Da nahezu 90% der untersuchten Hackschnitzel eine Korngröße von mehr als 8 mm aufweisen, ist eine besondere Berücksichtigung von Entmischungsvorgängen bei der Probenahme nicht erforderlich.

In der Tat erreicht die Mehrzahl der Hackschnitzel eine Länge von mehreren Zentimetern, so dass bei der Ermittlung der Probenahmemenge nach LAGA PN 98 von einer mittleren Korn- bzw. Stückgröße von ca. 80 mm ausgegangen wird. Das Probenahmenvolumen der Einzelprobe nach LAGA PN 98 beträgt für den Korngrößenbereich zwischen 50 und 120 mm für jede Einzelprobe (EP) 5 Liter(l); die aus vier Einzelproben durch Homogenisieren und Vierteln herzustellende Mischprobe (MP) hat ein Volumen von 10 l. Bei der Probennahme nach AltholzV bleibt der Aspekt der Korngrößenverteilung unberücksichtigt.

In der **Tabelle 5.2** werden die Grundlagen der betrachteten Probenahmestrategien gegenübergestellt.

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der untersuchten Probenahmestrategien

	LAGA PN 98 frei fallender Produktstrom L-PE; L-PM	LAGA PN 98 Haufwerk L-HM	Altholzverordnung frei fallender Produktstrom A-PM
Grundsätzliches	Menge und Anzahl der zu entnehmenden Proben richtet sich nach der Grundmenge, der Homogenität und der Stückgrößenverteilung	Menge und Anzahl der zu entnehmenden Proben richtet sich nach der Grundmenge, der Homogenität und der Stückgrößenverteilung	Probenmenge und Probenahmehäufigkeit festgelegt: alle 10 t (ca. 40 m ³) eine Probenahme; 2 l Einzelprobe; aus den Einzelproben eine Mischprobe à 2 l
Konkrete Bedingungen	Gesamtmenge 640 m³ , Korngröße ≤ 120 mm; Schüttdichte < 0,5 t/m ³ ⇒ 44 Einzelproben à 5 l ; aus je 4 Einzelproben wird eine Mischprobe à 10 l (11 MP à 10 l), äquidistante Verteilung der Probenahmen ca. alle 20 Minuten	Gesamtmenge 640 m³ , Korngröße ≤ 120 mm; Schüttdichte < 0,5 t/m ³ ⇒ 44 Einzelproben à 5 l (11 MP à 10 l) Sukzessives Ausbreiten des Haufwerks, Probenahme aus unterschiedlichen Tiefen (Entmischung)	Gesamtmenge 640 m³ , 40 m ³ /h ⇒ 1 Probe pro Stunde, 16 Einzelproben à 2 l zusammenführen zu 1 Mischprobe à 2 l
Art der Beprobung	aus frei fallendem Stoffstrom; 10 l Eimer an Teleskopstange	Haufwerk, Radlader, Spaten	aus frei fallendem Stoffstrom; 10 l Eimer an Teleskopstange

5.2 Vorgehensweise bei der Probenahme

Der Feldtest wurde in einem Aufbereitungsbetrieb für Altholz mit einer Durchsatzleistung von 10-12 t/h durchgeführt. Die Produktionsanlage hat eine maximale Aufarbeitungskapazität von 20-25 t stündlich; die jährliche maximale Produktionsmenge beträgt ca. 50.000 t / a.

Der Betrieb läuft normalerweise dreischichtig mit zwei Produktionsschichten und einer Instandhaltungsschicht. Zum Zeitpunkt des Feldtests wurde nur eine Produktionsschicht an 5 Tagen die Woche gefahren. Vereinbart wurde ein zweitägiger Feldtest, während dem eine Grundmenge von ca. 160 t untersucht werden sollte.

Die Produktion beinhaltete zum größten Teil Hackschnitzel, Späne sind nur noch selten gefragt. Hauptabnehmer für Späne sind kleine Biomasse-Kraftwerke.

Im Frühjahr 2004 war das Produktionsverhältnis für die stoffliche und die energetische Verwertung noch ausgeglichen, wobei zukünftig eine Verschiebung zugunsten der energetischen Verwertung erwartet wurde. Alleine mit zwei Betreibern von Biomasseverbrennungen wurden Liefervereinbarungen in der Größenordnung von 25.000 t jährlich abgeschlossen. Die erzielbaren Erlöse betragen 20 bis 25 €/t frei Werk, nach Abzug der Transportkosten liegt der Reinerlös bei 10 bis 12 €/t. Die erzielbaren Preise stimmten dabei bei Abnehmern aus der energetischen und stofflichen Verwertung überein.

Die Qualitätssicherung erfolgte zum Zeitpunkt des Feldtests durch ein Analysenlabor, welches Probenbehälter aus Kunststoff mit einem Volumen von 2 l zur Verfügung stellt und nach der Probenahme durch den Anlagenbetreiber mit den in der AltholzV genannten Labormethoden die jeweiligen Parameter für die Eigen- bzw. Fremdüberwachung überprüft. Der Probentransport wird ebenfalls durch den Betreiber des Analysenlabors organisiert, der im Austausch leere Probengefäße zur Verfügung stellt. Als Kosten entstehen für die Eigenüberwachung 250 €, für die Fremdüberwachung 300 €. Die Ergebnisse liegen üblicherweise innerhalb von 3 Tagen vor.

In der Vorbereitungsphase des Feldtests wurden ein Probenahmeplan sowie ein Probenahmeprotokoll zur Dokumentation der Vorgehensweise angefertigt. Die ausgefüllten Probenahmeprotokolle sind im Anhang C zu finden.

Bei der Planung der Probenahme wurden die folgenden Aspekte berücksichtigt und entsprechende Planungshilfen und Dokumentationsvorlagen erstellt sowie die notwendigen Hilfsmittel und Verbrauchsmaterialien zusammengestellt:

1. Ziel der Untersuchung:
 - a) PN aus dem Stoffstrom: Vergleich AltholzV / LAGA PN 98 und
 - b) Vergleich von Haufwerk- und Stoffstrombeprobung LAGA PN 98
2. Herkunft der Probe: Altholzhackschnitzel für die energetische Verwertung
3. Zu untersuchende Parameter: PCP, F, Cl, Cr, Cu, As, Cd, Pb
4. Größe und Art der Grundmenge: 160 t = 640 m³ (Schüttdichte ungefähr 0,25 t/m³)
5. Korn-/Stückgröße: 80 mm
6. Probenahmeverfahren: aus fallendem Stoffstrom und frei lagerndem Haufwerk
7. Methoden der Probenahme: manuelle Probenahme mittels Probenahmeemimer an Teleskopstange sowie mittels Spaten aus ausgebreitetem Haufwerk
8. Herstellung der Mischproben
9. Verpackung der Proben für Transport und Lagerung.

Um die Vergleichbarkeit der Probenahmestrategien beurteilen zu können, war eine sorgfältige Vorbereitung der Probenahmezyklen erforderlich. Insbesondere bei dem Vergleich der Probenahmen nach AltholzV und LAGA PN 98 aus dem fallenden Produktstrom mussten ausreichend Proben zeitnah genommen werden. Zusätzlich zu den zwingend erforderlichen Proben zur Herstellung der Mischproben wurden zeitnah Einzelproben genommen, um eine Beurteilung der Belastung der Charge zu einem diskreten Probenahmezeitpunkt zu ermöglichen und damit die Aussagekraft der Mischproben validieren zu können. Die folgende tabellarische Übersicht in **Tabelle 5.3** zeigt auszugsweise das Schema der Probenahme aus dem Produktstrom. Nachfolgend verdeutlicht **Abbildung 5.1** die zeitliche Abfolge der Probenahme.

Zeit	Probenname	Probenbezeichnung	Probenvolumen [l]
06:35	A-PM 1.1	A-PM	2
06:40	L-PM 1.1	L-PM 1	5
07:00	L-PM 1.2	L-PM 1	5
07:20	L-PM 1.3	L-PM 1	5
07:30	L-PE 1	L-PE 1	5
07:35	A-PM 1.2	A-PM	2
07:40	L-PM 1.4	L-PM 1	5
07:50	L-PE 2	L-PE 2	5
08:00	L-PM 2.1	L-PM 2	5
08:10	L-PE 3	L-PE 3	5
08:20	L-PM 2.2	L-PM 2	5
08:30	L-PE 4	L-PE 4	5
08:35	A-PM 1.3	A-PM	2

Tabelle 5.3: Auszug aus dem Ablaufschema des PN-Feldtests

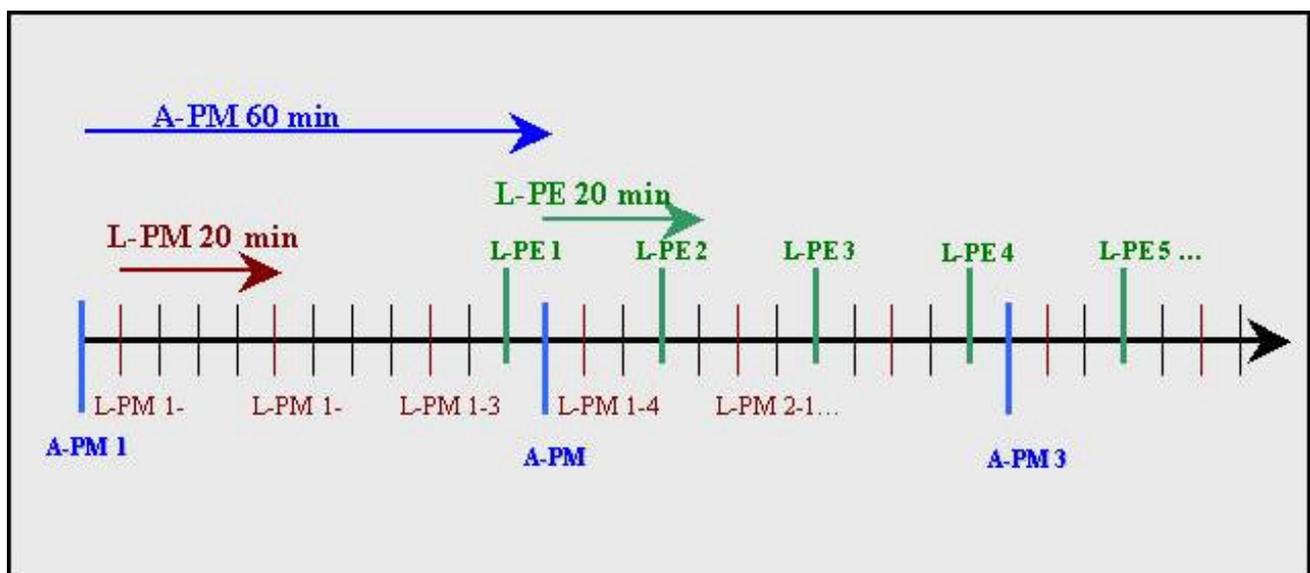


Abbildung 5.1: Zeitachse der Probenahmezeitpunkte Produktstrom

Die Probenahme aus dem Haufwerk erfolgte durch sukzessives Ausbreiten von Teilchargen mit einem Schaufelradlader. Eine Beschreibung der Probenahmeprozedur ist in der LAGA PN 98 enthalten. Eine Zuordnung der danach genommenen elf Mischproben zu den aus dem Produktstrom genommenen Mischproben ist nicht möglich. Die Haufwerksbeprobung erlaubt nicht in dem Maß die Identifizierung von kontaminiertem Eingangsmaterial wie die Probenahme aus dem Produktstrom. Dafür ist sie ohne großen technischen Aufwand innerhalb eines wesentlich kürzeren Zeitraumes durchzuführen. Für die 160 t umfassende Charge war die Haufwerksbeprobung nach 1,5 Stunden abgeschlossen.

Die folgende Übersicht erläutert die Vereinbarungen zur Probenbezeichnung:

1. Stelle	2. Stelle	3. Stelle	4. + 5. Stelle
A : AltholzV L : LAGA	P : Produktion H : Haufwerk	E : Einzelprobe M : Mischprobe	laufende Nr.

BEISPIELE:

L-PE 1: nach LAGA aus der Produktion genommene Einzelprobe Nr. 1

L-PM 1: nach LAGA aus vier Einzelproben aus der Produktion erstellte Mischprobe Nr 1

A-PM: nach AltholzV aus 16 Einzelproben aus der Produktion erstellte Mischprobe

L-HM 1: nach LAGA aus vier Einzelproben aus dem Haufwerk erstellte Mischprobe Nr. 1

Die Proben wurden entsprechend dem in **Abbildung 5.1** dargestellten Schema mittels eines Eimers, der an eine Teleskopstange montiert war, aus dem Produktstrom genommen. Die Einzelproben wurden in PE-Beuteln mit Zugband verstaut, beschriftet und für den Transport ins WKI verladen. Die Mischproben nach LAGA PN 98 wurden aus vier Einzelproben hergestellt. Dazu wurden die Einzelproben zu je 5 Litern in einer Kunststoffwanne vereint, homogenisiert, geviertelt und je zwei gegenüberliegende Teile zur Mischprobe vereint. Probenbeschriftung und Transportvorbereitungen entsprachen dem Vorgehen bei den Einzelproben. Die Mischprobe nach AltholzV wurde durch Zusammenfügen der 16 Einzelproben erzeugt. Die Homogenisierung und Einengung auf das Volumen von 2 Litern erfolgte erst im Labor des WKI. Die Probenahme aus dem Haufwerk erfolgte nach den Vorgaben der LAGA PN 98 aus dem ausgebreiteten Teilhaufwerken 1 bis 9. Dabei wurde zur Berücksichtigung von Entmischungsvorgängen alternierend Proben von der Oberfläche, aus der Mitte sowie vom Grund des ausgebreiteten Materials genommen. Probenahmegeräte waren ein Spaten und ein Eimer zur Volumenabschätzung. Die Mischproben wurden analog zur oben beschriebenen Vorgehensweise bei den Proben aus dem Produktstrom hergestellt, verpackt und beschriftet. Die folgenden **Abbildungen 5.2 bis 5.5** zeigen die Probenahme sowie die Herstellung der Mischproben. Nähere Informationen zur Probenahme finden sich im Anhang C.



Abbildung 5.2: Probenahme aus fallendem Produktstrom



Abbildung 5.3: Markierung der Probenahmepunkte Haufwerksbeprobung



Abbildung 5.4: Herstellung einer Mischprobe aus 4 Einzelproben nach LAGA PN 98



Abbildung 5.5: Vierteln der Mischprobe nach LAGA PN 98

5.3 Vorbereitung der Feldtestproben im Labor (WKI)

Die Proben wurden an der Luft getrocknet und anschließend gemahlen. Die Durchmischung und Aufteilung der Proben für das IUTA und für das WKI erfolgte durch Kegeln und Vierteln.

Die nachfolgende **Tabelle 5.4** enthält eine Übersicht der 55 Feldtestproben, die im WKI nach den Vorgaben der Altholzverordnung analysiert wurden.

Tabelle 5.4: Analysierte Feldtestproben

Probenanzahl	Bezeichnung
32 Einzelproben aus Produktstrom nach LAGA	L-PE 1 bis L-PE 32
11 Mischproben aus Produktstrom nach LAGA	L-PM1 bis L-PM 11
11 Mischproben aus Haufwerk nach LAGA	L-HM 1 bis L-HM 11
1 Mischprobe aus Produktstrom nach AltholzV	A-PM
Gesamtzahl Proben	55

Für die Vergleiche der Analysenmethoden und Aussagen über die Probenahme wurden Proben mit messbaren Gehalten der Parameter der Eigenüberwachung nach Altholzverordnung (PCP, As, Pb, Cd, Cr, Cu, Cl, F) benötigt. Aus diesem Grund wurde kein Material zur stofflichen Verwertung, sondern gezielt eine Charge zur energetischen Verwertung beprobt. Damit war es möglich, eine „simulierte Beurteilung“ anhand der für die stoffliche Bewertung geltenden Grenzwerte vorzunehmen, um die Probenahmevarianten vergleichen und bewerten zu können.

Diese Grenzwerte sind in der **Tabelle 2.1** der Einleitung dargestellt.

5.4 Laboranalytik der Feldtestproben

Die konventionelle Analytik der Feldtestproben erfolgte nach Altholzverordnung. Die Methodenbeschreibungen sind im Anhang A: „Laboruntersuchungen der Feldtestproben – Methodenbeschreibung und Ergebnisübersicht“ zu finden.

Im Folgenden werden die Analysenergebnisse in Form von Balkendiagrammen dargestellt. In der jeweils oberen Grafik sind die Ergebnisse der 32 nach LAGA entnommenen Einzelproben dargestellt und darunter die Daten der verschiedenen Mischproben.

Aufgetragen sind die Probenbezeichnungen gegen den jeweiligen Gehalt in mg/kg. Bei den Parametern PCP, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Kupfer beginnt die Ordinate bei der jeweiligen Bestimmungsgrenze. Das bedeutet, dass bei einem „fehlenden“ Balken der Messwert bzw. Gehalt dieser Probe unterhalb der Bestimmungsgrenze, eventuell auch unter der Nachweisgrenze liegt. Bei Chlor und Fluor waren alle Ergebnisse oberhalb der Bestimmungsgrenze, außerdem liegen die Grenzwerte für diese Elemente deutlich höher, so dass hier die Abszisse bei Null schneidet.

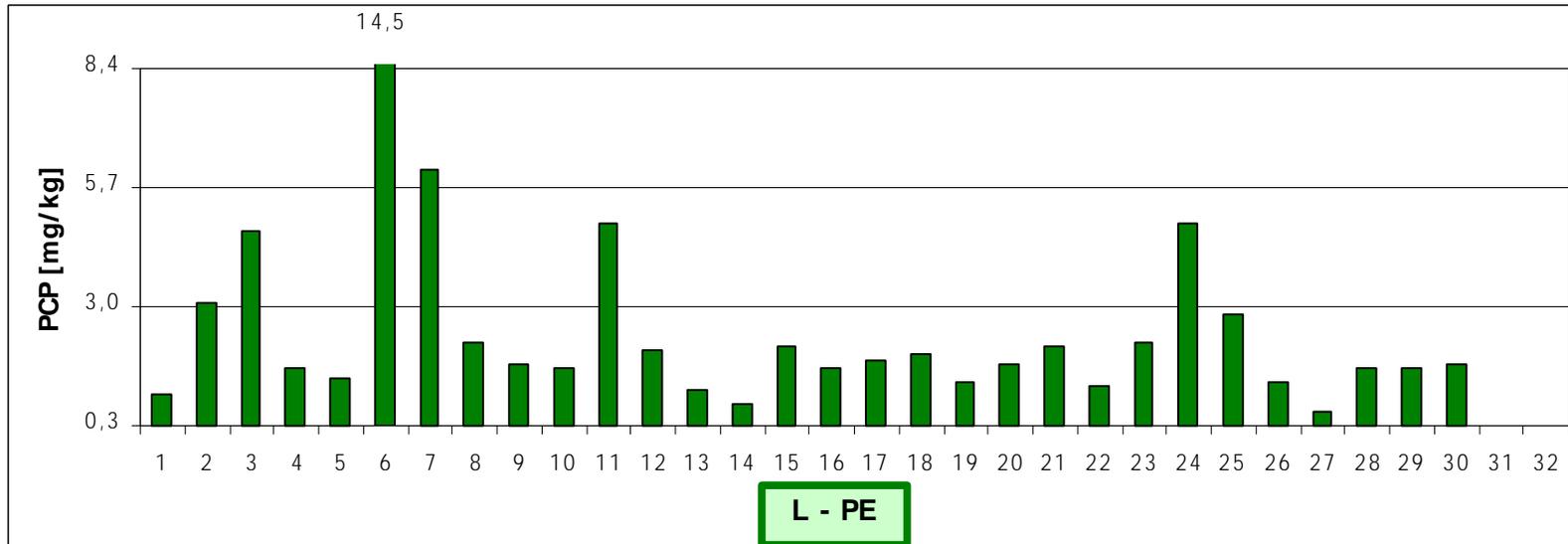


Abbildung 5.6: PCP-Gehalte der 32 aus dem Produktstrom entnommenen Einzelproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus mind. 3 Analysen)

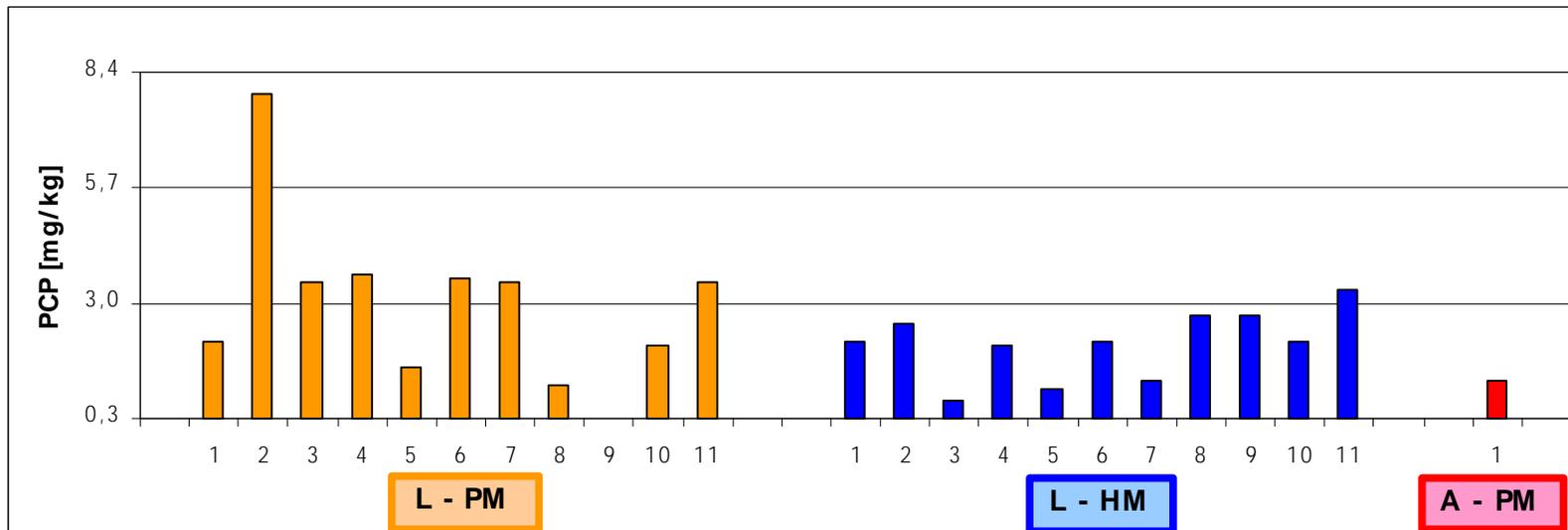


Abbildung 5.7: PCP-Gehalte der Mischproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus mind. 3 Analysen)

PCP-Analyse der Feldtestproben

Der Grenzwert der Altholzverordnung für die zum Zwecke der Herstellung von Holzwerkstoffen aufbereiteten Holzhackschnitzel und Holzspäne beträgt für Pentachlorphenol 3 mg/kg. An dieser Stelle soll wie oben beschrieben nur eine „simulierte Beurteilung“ der Feldtestproben erfolgen.

Bei den nach LAGA dem Produktstrom entnommenen Einzelproben L-PE 1 bis 32 gäbe es in 5 Fällen Grenzwertüberschreitungen im Bereich von 4,7 bis 14,5 mg/kg. Bei einer Probe wie L-PE 2 mit einem gemittelten Gehalt von 3,1 mg/kg (Einzelwerte: 3,1; 2,8; 3,3 mg/kg) wäre die Grenzwerteinhaltung oder -überschreitung im Einzelfall zu klären.

Zeitnah wurden weitere Einzelproben entnommen und nach LAGA Mischproben gebildet (Bezeichnung: L-PM 1 bis 11). Hierbei spiegelte sich die PCP-Verteilung der Proben L-PE 1 bis 32 wieder. Es lägen 6 Überschreitungen der 3 mg/kg-Marke in einem Bereich von 3,5 bis 7,9 mg/kg vor.

Weiterhin wurden nach LAGA aus einem anschließend aufgeschütteten Haufwerk derselben Charge Einzelproben entnommen und daraus 11 Mischproben L-HM 1 bis 11 gebildet. Hinsichtlich des PCP-Grenzwerts gäbe es bei diesen Proben nur eine Überschreitung von 3,3 mg/kg. Als Folge der fortgeschrittenen Durchmischung liegen allerdings mehr Messwerte in einem engeren Bereich unterhalb der 3 mg/kg.

Bei der nach Altholzverordnung gebildeten Mischprobe A-PM 1 weist der gemessene PCP-Gehalt mit 1,2 mg/kg zwar auf einen PCP-Eintrag hin, läge aber deutlich unterhalb des Grenzwerts von 3 mg/kg. Damit würden bei dieser Probenahmevariante im Falle der beprobten Charge und alleiniger Beurteilung des Parameters Pentachlorphenol trotz Grenzwerteinhaltung der Analysenprobe deutlich höher kontaminierte Späne (PCP-Gehalt der Probe L-PE 6 beträgt 14,5 mg/kg) zur stofflichen Verwertung als zugelassen gelten.

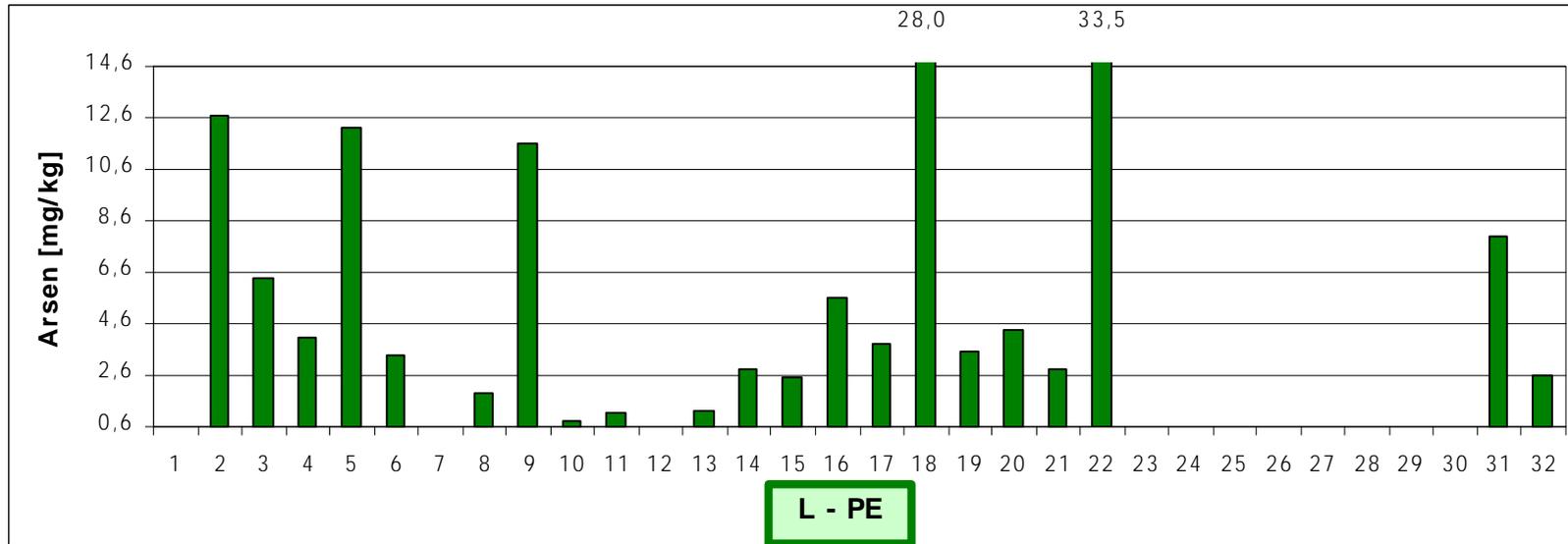


Abbildung 5.8: Arsen-Gehalte der 32 aus dem Produktstrom entnommenen Einzelproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus je 3 Analysen)

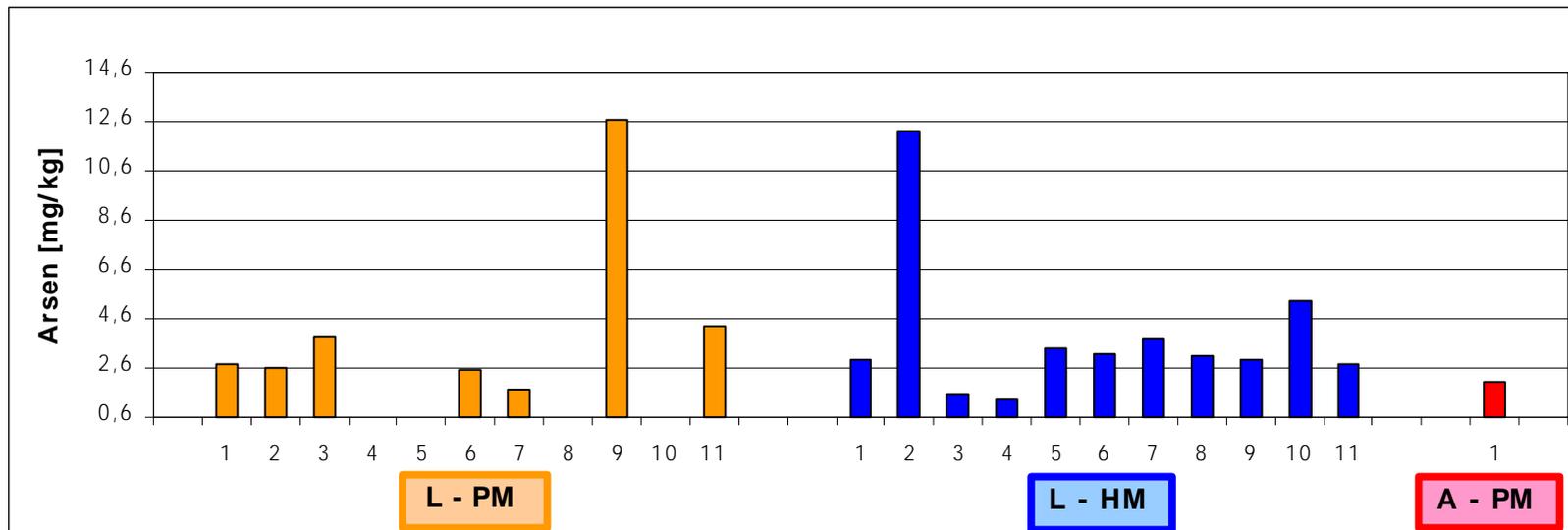


Abbildung 5.9: Arsen-Gehalte der Mischproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus je 3 Analysen)

Arsen-Analyse der Feldtestproben

Der Grenzwert der Altholzverordnung für die zum Zwecke der Herstellung von Holzwerkstoffen aufbereiteten Holzhackschnitzel und Holzspäne beträgt für Arsen 2 mg/kg. An dieser Stelle soll wie oben beschrieben nur eine „simulierte Beurteilung“ der Feldtestproben erfolgen.

Bei den nach LAGA dem Produktstrom entnommenen Einzelproben L-PE 1 bis 32 gäbe es in 17 Fällen Grenzwertüberschreitungen im Bereich von 2,5 bis 33,5 mg/kg.

Zeitnah wurden weitere Einzelproben entnommen und nach LAGA Mischproben gebildet (Bezeichnung: L-PM 1 bis 11). Hierbei spiegelte sich die Arsen-Verteilung der Proben L-PE 1 bis 32 wieder. Es lägen 6 Überschreitungen der 2 mg/kg-Marke in einem Bereich von 2,5 bis 12,7 mg/kg vor.

Weiterhin wurden nach LAGA aus einem anschließend aufgeschütteten Haufwerk derselben Charge Einzelproben entnommen und daraus 11 Mischproben L-HM 1 bis 11 gebildet. Hinsichtlich des Arsen-Grenzwerts gäbe es bei diesen Proben 9 Überschreitungen (2,8 bis 12,2 mg/kg). Auch hier ist in der Grafik die fortgeschrittene Durchmischung erkennbar.

Bei der nach Altholzverordnung gebildeten Mischprobe A-PM 1 liegt der gemessene Arsen-Gehalt mit 2,0 mg/kg im Grenzwertbereich. Damit würden bei dieser Probenahmevariante im Falle der beprobten Charge und alleiniger Beurteilung des Parameters Arsen trotz Grenzwerteinhaltung der Analysenprobe einzelne deutlich höher kontaminierte Späne zur stofflichen Verwertung als zugelassen gelten.

Eine solche Arsen-Verteilung ist für Altholzchargen zur stofflichen wie auch zur energetischen Verwertung in bzw. aus der Bundesrepublik Deutschland sehr unwahrscheinlich. Möglicherweise wurde in der Aufbereitung importiertes Altholz (mit)verwendet.

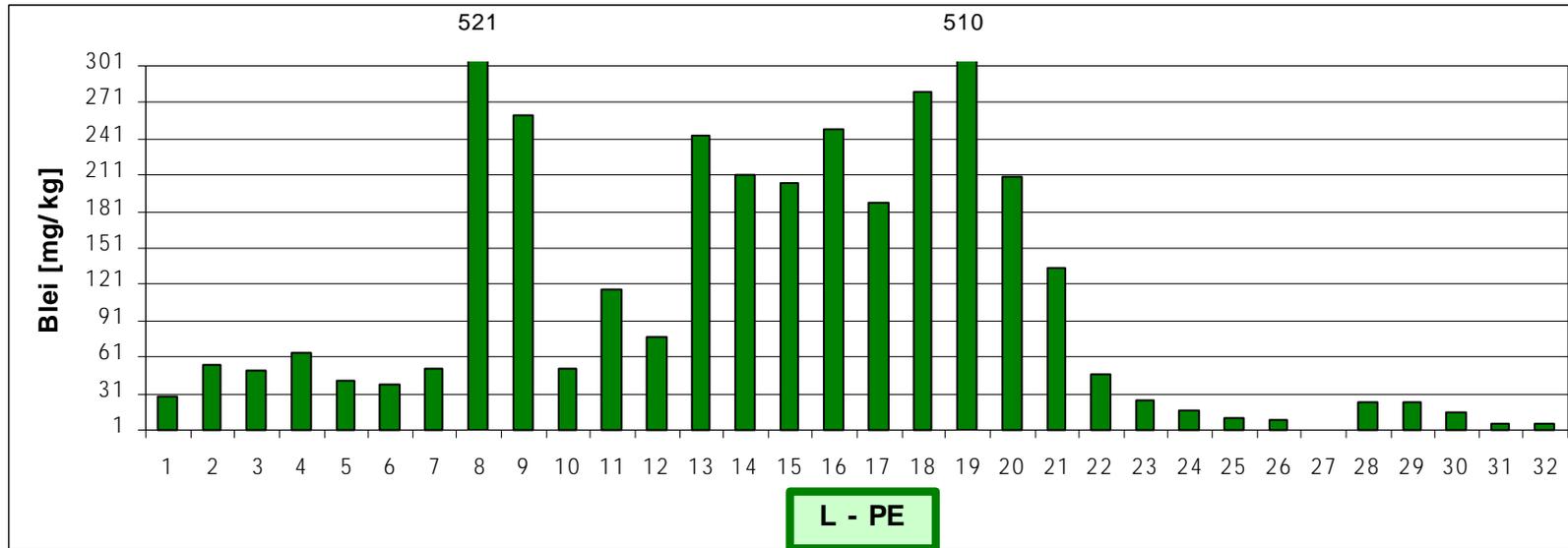


Abbildung 5.10: Blei-Gehalte der 32 aus dem Produktstrom entnommenen Einzelproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus je 3 Analysen)

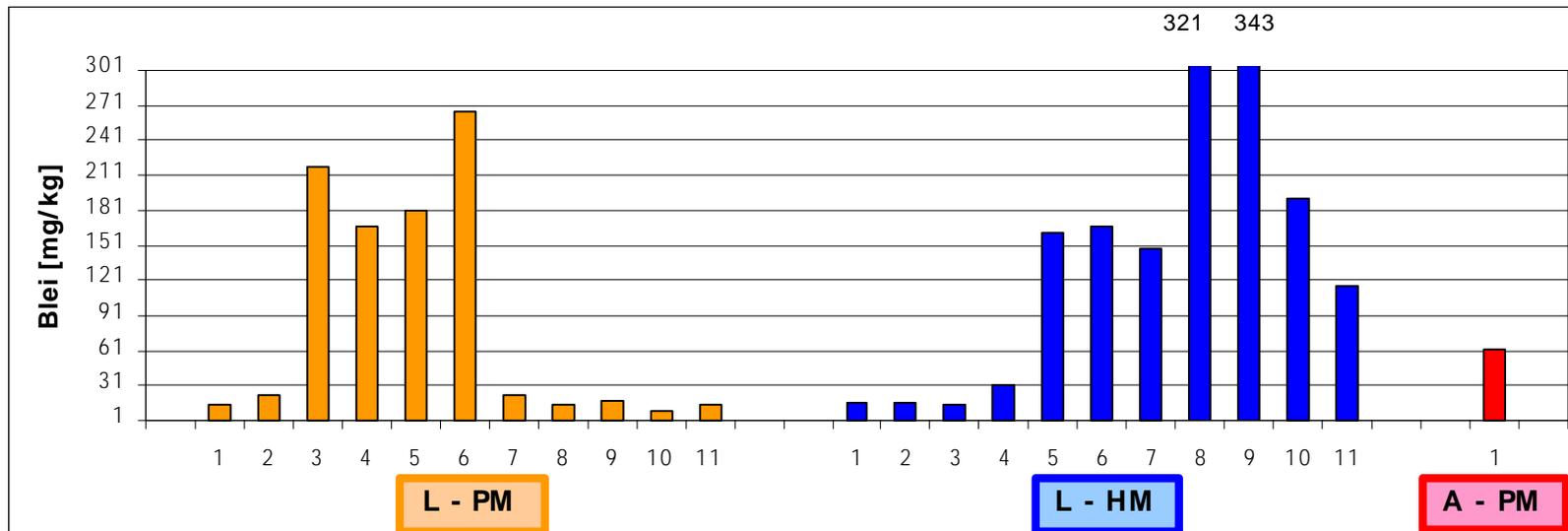


Abbildung 5.11: Blei-Gehalte der Mischproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus je 3 Analysen)

Blei-Analyse der Feldtestproben

Der Grenzwert der Altholzverordnung für die zum Zwecke der Herstellung von Holzwerkstoffen aufbereiteten Holzhackschnitzel und Holzspäne beträgt für Blei 30 mg/kg. An dieser Stelle soll wie oben beschrieben nur eine „simulierte Beurteilung“ der Feldtestproben erfolgen.

Bei den nach LAGA dem Produktstrom entnommenen Einzelproben L-PE 2 bis 7 gäbe es Grenzwertüberschreitungen im Bereich von 38 bis 64 mg/kg. Die Proben L-PE 8 bis L-PE 22 weisen eine schubartige Blei-Kontamination auf, die sich von 47 bis 521 mg/kg erstreckt.

Zeitnah wurden weitere Einzelproben entnommen und nach LAGA Mischproben gebildet (Bezeichnung: L-PM 1 bis 11). Hierbei spiegelte sich der Blei-Eintrag deutlich wieder.

Weiterhin wurden nach LAGA aus einem anschließend aufgeschütteten Haufwerk derselben Charge Einzelproben entnommen und daraus 11 Mischproben L-HM 1 bis 11 gebildet. Auch in diesem Fall werden deutliche Blei-Kontaminationen erkannt.

Bei der nach Altholzverordnung gebildeten Mischprobe A-PM 1 träte mit einem gemessenen Blei-Gehalt von 62 mg/kg eine deutlich Grenzwertüberschreitung auf.

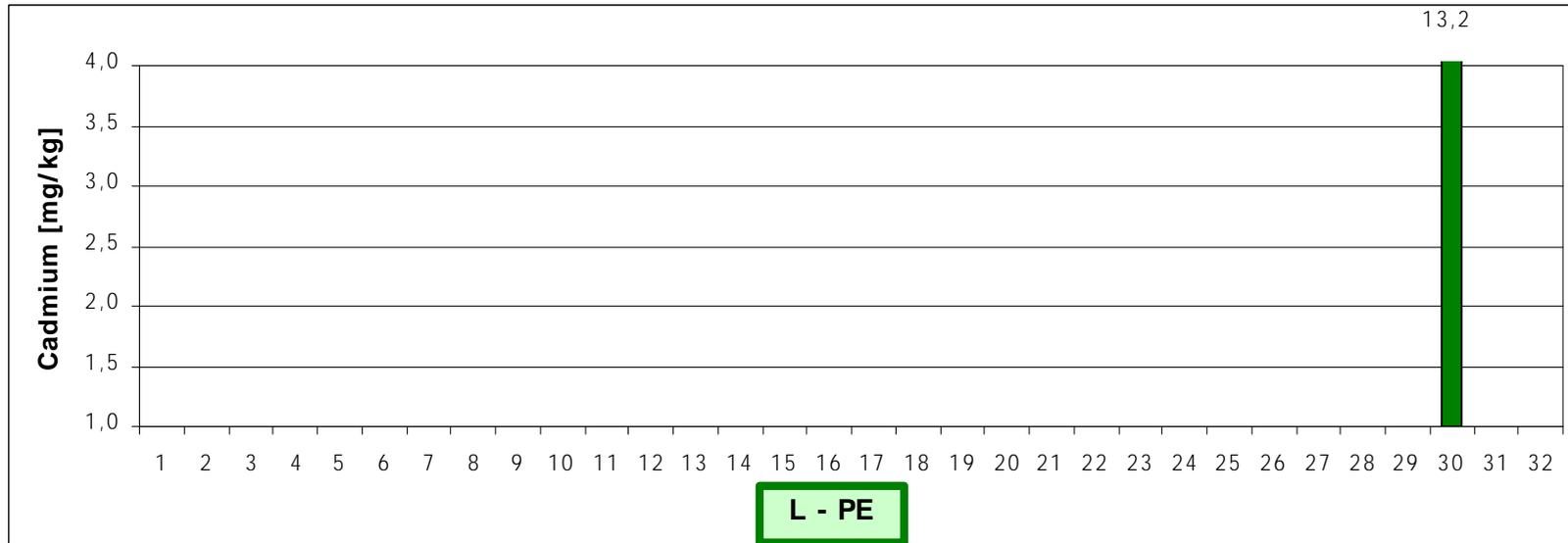


Abbildung 5.12: Cadmium-Gehalte der 32 aus dem Produktstrom entnommenen Einzelproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus je 3 Analysen)

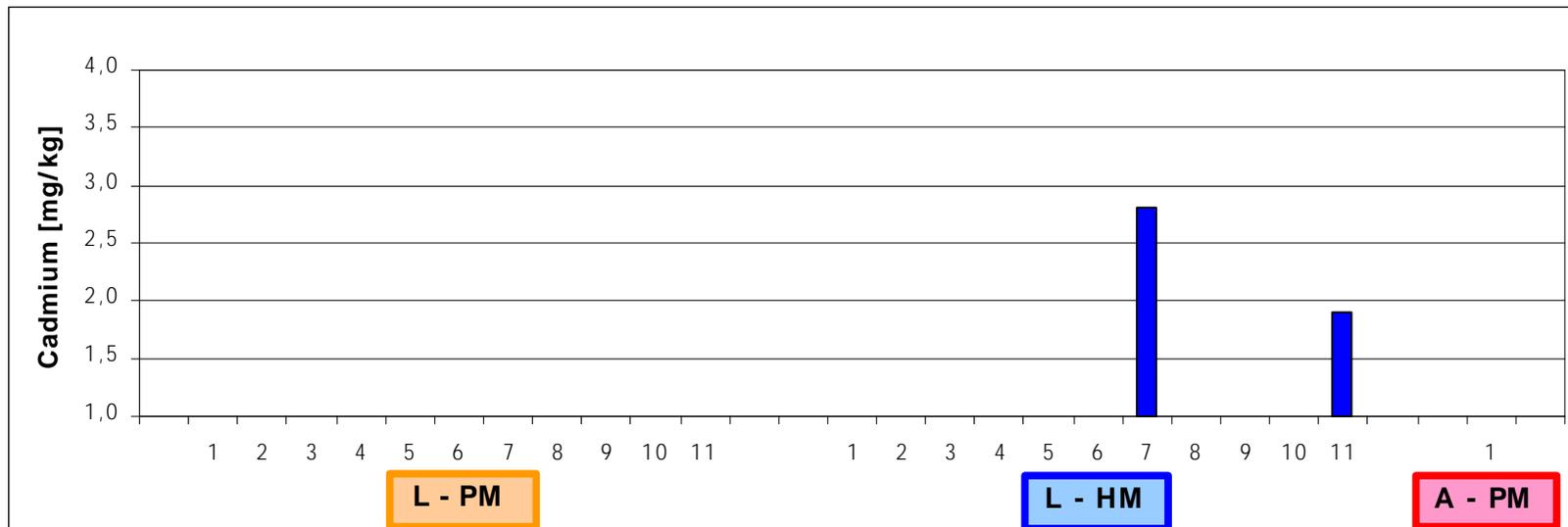


Abbildung 5.13: Cadmium-Gehalte der Mischproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus je 3 Analysen)

Cadmium-Analyse der Feldtestproben

Der Grenzwert der Altholzverordnung für die zum Zwecke der Herstellung von Holzwerkstoffen aufbereiteten Holzhackschnitzel und Holzspäne beträgt für Cadmium 2 mg/kg. An dieser Stelle soll wie oben beschrieben nur eine „simulierte Beurteilung“ der Feldtestproben erfolgen.

Bei den nach LAGA dem Produktstrom entnommenen Einzelproben L-PE 1 bis 32 gibt es eine punktuelle Belastung der Probe L-PE 30 mit 13,2 mg/kg.

Zeitnah wurden weitere Einzelproben entnommen und nach LAGA Mischproben gebildet (Bezeichnung: L-PM 1 bis 11). Hierbei wurde die oben genannte Einzelkontamination nicht erfasst.

Weiterhin wurden nach LAGA aus einem anschließend aufgeschütteten Haufwerk derselben Charge Einzelproben entnommen und daraus 11 Mischproben L-HM 1 bis 11 gebildet. Diese Proben zeigen zwei erhöhte Gehalte von 1,9 und 2,8 mg/kg.

Bei der nach Altholzverordnung gebildeten Mischprobe A-PM 1 war kein Cadmium nachweisbar.

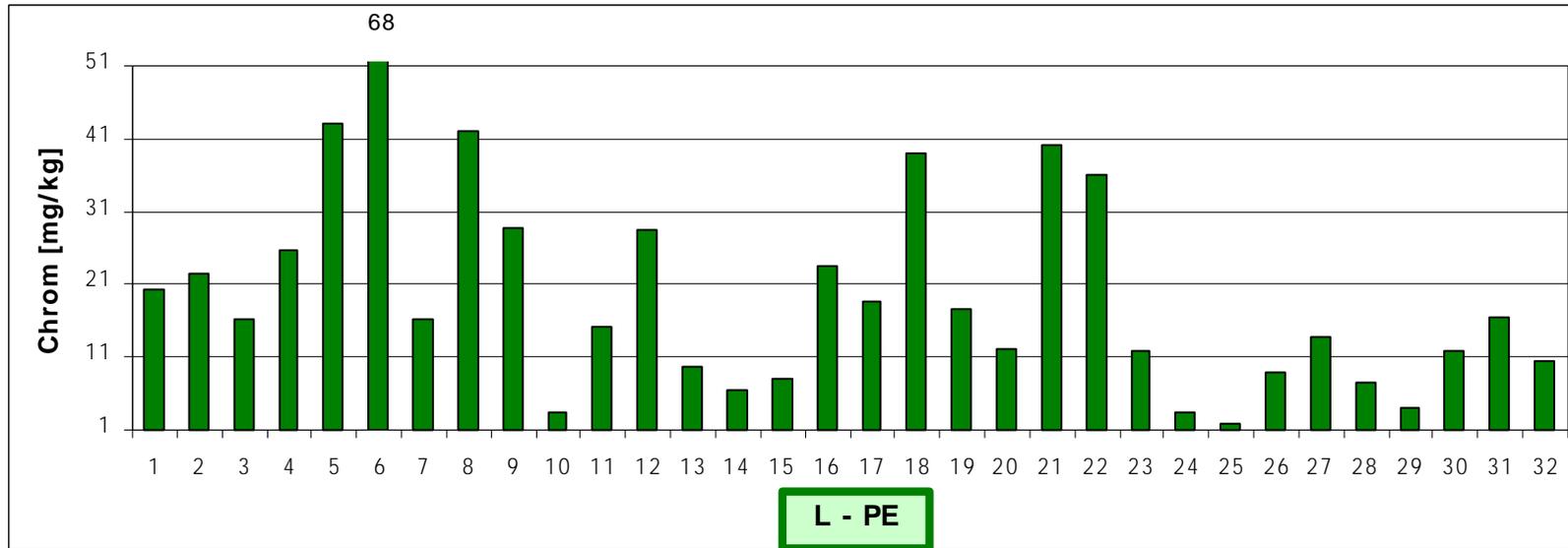


Abbildung 5.14: Chrom-Gehalte der 32 aus dem Produktstrom entnommenen Einzelproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus je 3 Analysen)

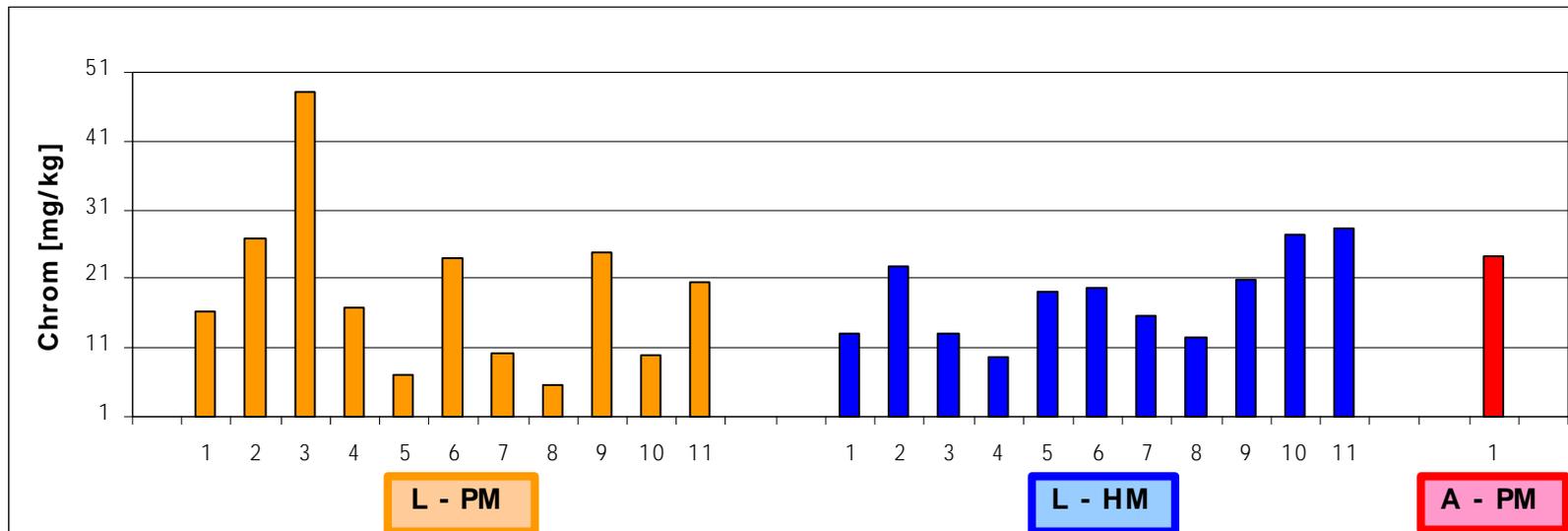


Abbildung 5.15: Chrom-Gehalte der Mischproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus je 3 Analysen)

Chrom-Analyse der Feldtestproben

Der Grenzwert der Altholzverordnung für die zum Zwecke der Herstellung von Holzwerkstoffen aufbereiteten Holzhackschnitzel und Holzspäne beträgt für Chrom 30 mg/kg. An dieser Stelle soll wie oben beschrieben nur eine „simulierte Beurteilung“ der Feldtestproben erfolgen.

Bei den nach LAGA dem Produktstrom entnommenen Einzelproben L-PE 1 bis 32 gäbe es in 6 Fällen Grenzwertüberschreitungen im Bereich von 36 bis 68 mg/kg.

Zeitnah wurden weitere Einzelproben entnommen und nach LAGA Mischproben gebildet (Bezeichnung: L-PM 1 bis 11). Hierbei spiegelte sich die Chrom-Verteilung der Proben L-PE 1 bis 32 wieder. Es läge eine Überschreitung der 30 mg/kg-Marke von 48 mg/kg vor.

Weiterhin wurden nach LAGA aus einem anschließend aufgeschütteten Haufwerk derselben Charge Einzelproben entnommen und daraus 11 Mischproben L-HM 1 bis 11 gebildet. Hinsichtlich des Chrom-Grenzwerts gäbe es bei diesen Proben keine Überschreitung. Als Folge der fortgeschrittenen Durchmischung liegen allerdings mehr Messwerte in einem engeren Bereich unterhalb der 30 mg/kg.

Bei der nach Altholzverordnung gebildeten Mischprobe A-PM 1 weist der gemessene Chrom-Gehalt mit 24,2 mg/kg zwar auf einen Eintrag hin, läge aber unterhalb des Grenzwerts von 30 mg/kg. Damit würden bei dieser Probenahmevariante im Falle der beprobten Charge und alleiniger Beurteilung des Parameters Chrom trotz Grenzwerteinhaltung der Analysenprobe deutlich höher kontaminierte Späne zur stofflichen Verwertung als zugelassen gelten.

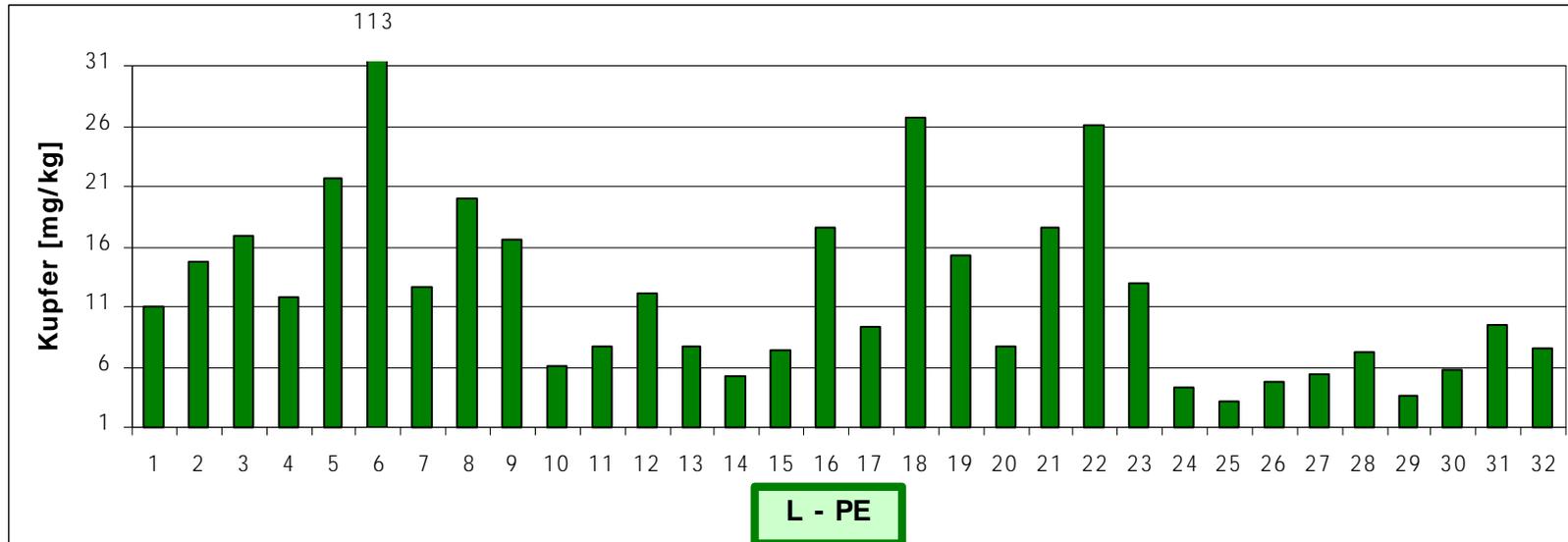


Abbildung 5.16: Kupfer-Gehalte der 32 aus dem Produktstrom entnommenen Einzelproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus je 3 Analysen)

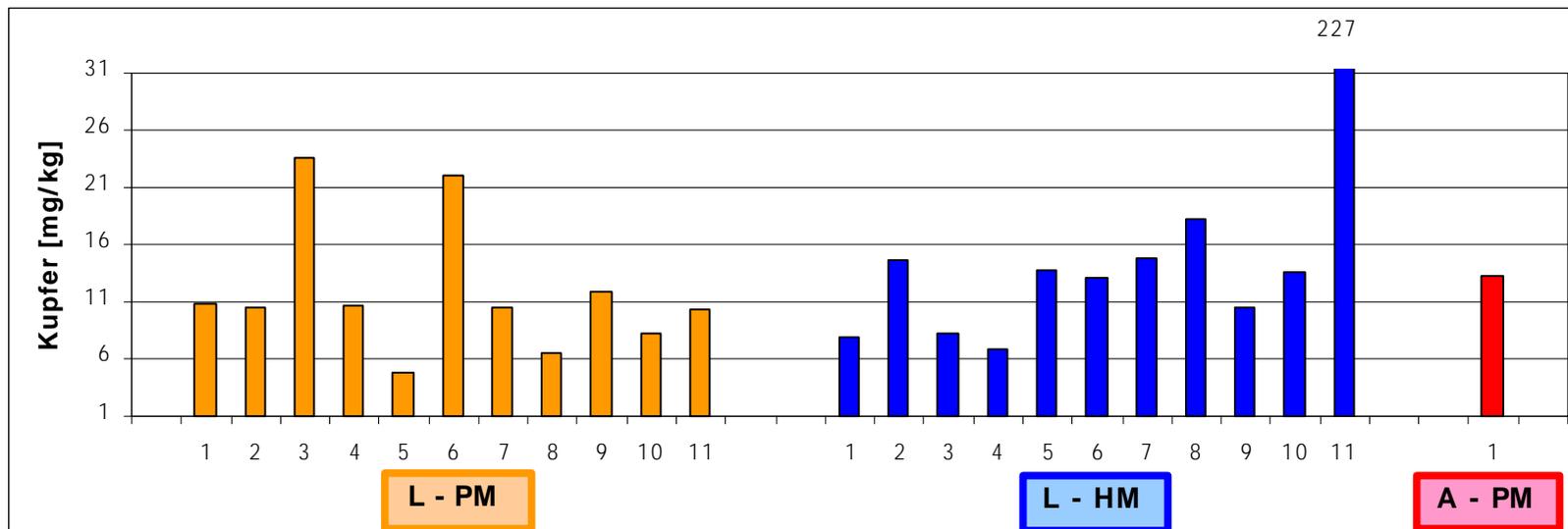


Abbildung 5.17: Kupfer-Gehalte der Mischproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus je 3 Analysen)

Kupfer-Analyse der Feldtestproben

Der Grenzwert der Altholzverordnung für die zum Zwecke der Herstellung von Holzwerkstoffen aufbereiteten Holzhackschnitzel und Holzspäne beträgt für Kupfer 20 mg/kg. An dieser Stelle soll wie oben beschrieben nur eine „simulierte Beurteilung“ der Feldtestproben erfolgen.

Bei den nach LAGA dem Produktstrom entnommenen Einzelproben L-PE 1 bis 32 gäbe es in 4 Fällen Grenzwertüberschreitungen im Bereich von 22 bis 27 mg/kg und 113 mg/kg.

Zeitnah wurden weitere Einzelproben entnommen und nach LAGA Mischproben gebildet (Bezeichnung: L-PM 1 bis 11). Hierbei spiegelte sich die Kupfer-Verteilung der Proben L-PE 1 bis 32 wieder. Zwei dieser Proben weisen mit 22 und 24 mg/kg erhöhte Kupferwerte auf.

Weiterhin wurden nach LAGA aus einem anschließend aufgeschütteten Haufwerk derselben Charge Einzelproben entnommen und daraus 11 Mischproben L-HM 1 bis 11 gebildet. Hinsichtlich des Kupfer-Grenzwerts gäbe es bei diesen Proben eine Überschreitung von 227 mg/kg. Als Folge der fortgeschrittenen Durchmischung liegen mehr Messwerte in einem engeren Bereich unterhalb der 20 mg/kg.

Bei der nach Altholzverordnung gebildeten Mischprobe A-PM 1 weist der gemessene Gehalt mit 13,3 mg/kg zwar auf einen Kupfer-Eintrag hin, läge aber deutlich unterhalb des Grenzwerts von 20 mg/kg. Damit würden bei dieser Probenahmevariante im Falle der beprobten Charge und alleiniger Beurteilung des Parameters Kupfer trotz Grenzwerteinhaltung der Analysenprobe deutlich höher kontaminierte Späne zur stofflichen Verwertung als zugelassen gelten.

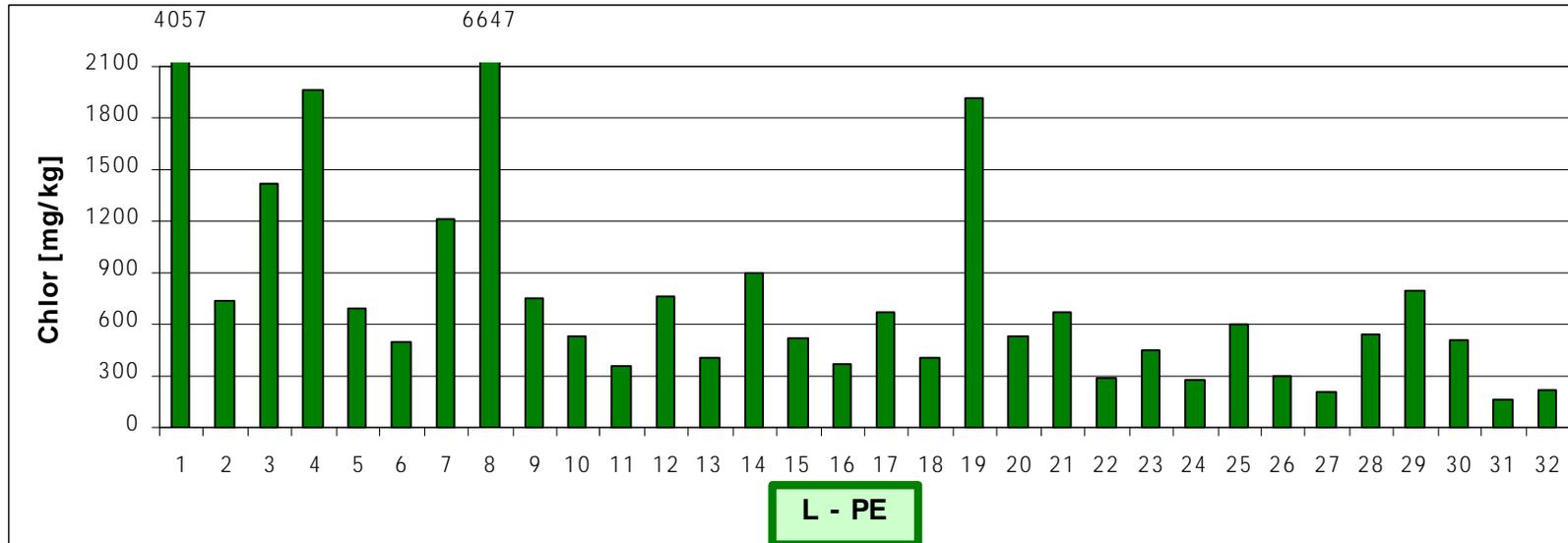


Abbildung 5.18: Chlor-Gehalte der 32 aus dem Produktstrom entnommenen Einzelproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus je 3 Analysen)

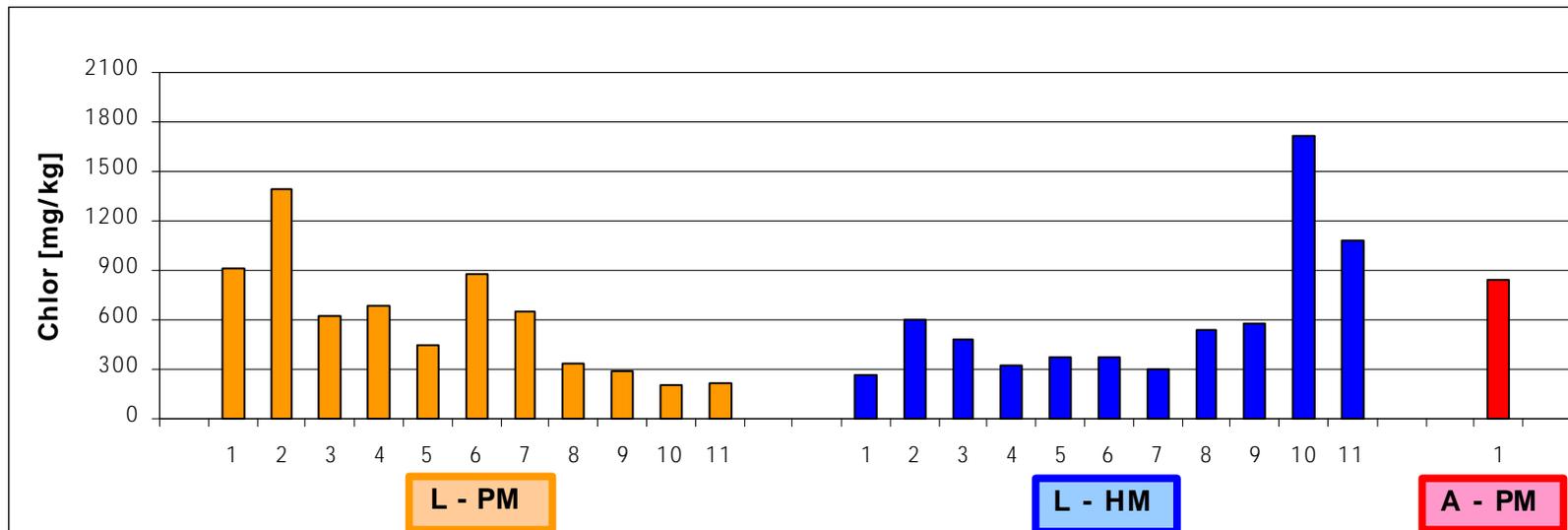


Abbildung 5.19: Chlor-Gehalte der Mischproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus je 3 Analysen)

Gesamtchlor-Analyse der Feldtestproben

Der Grenzwert der Altholzverordnung für die zum Zwecke der Herstellung von Holzwerkstoffen aufbereiteten Holzhackschnitzel und Holzspäne beträgt für Chlor 600 mg/kg. An dieser Stelle soll wie oben beschrieben nur eine „simulierte Beurteilung“ der Feldtestproben erfolgen.

Bei den nach LAGA dem Produktstrom entnommenen Einzelproben L-PE 1 bis 32 gäbe es in 14 Fällen Grenzwertüberschreitungen im Bereich von 672 bis 6647 mg/kg.

Zeitnah wurden weitere Einzelproben entnommen und nach LAGA Mischproben gebildet (Bezeichnung: L-PM 1 bis 11). Hierbei spiegelte sich die Chlor-Verteilung der Proben L-PE 1 bis 32 wieder. Es lägen 6 Überschreitungen der 600 mg/kg-Marke vor, die synchron zu den Einzelproben verlaufen.

Weiterhin wurden nach LAGA aus einem anschließend aufgeschütteten Haufwerk derselben Charge Einzelproben entnommen und daraus 11 Mischproben L-HM 1 bis 11 gebildet. Hinsichtlich des Chlor-Grenzwerts gäbe es bei diesen Proben 3 Überschreitungen, als Folge der fortgeschrittenen Durchmischung liegen allerdings mehr Messwerte in einem engeren Bereich unterhalb der 600 mg/kg.

Bei der nach Altholzverordnung gebildeten Mischprobe A-PM 1 wäre mit einem gemessenen Chlor-Gehalt von 840 mg/kg der Grenzwert überschritten.

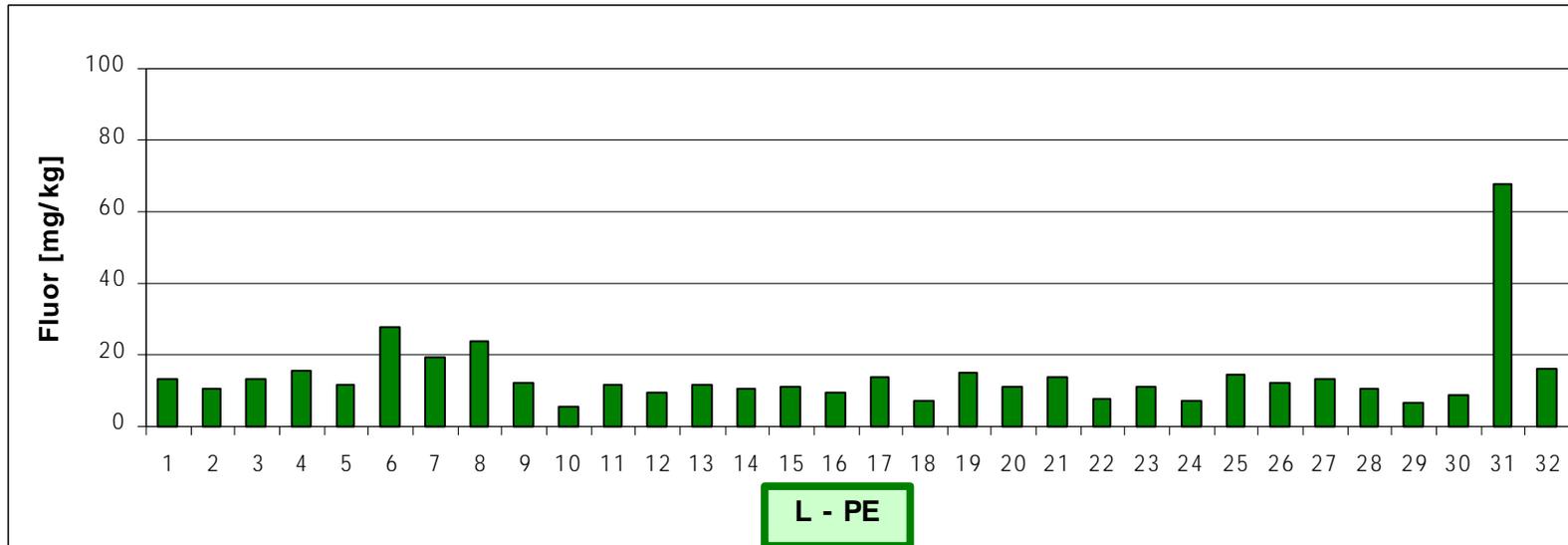


Abbildung 5.20: Fluor-Gehalte der 32 aus dem Produktstrom entnommenen Einzelproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus mind. 3 Analysen)

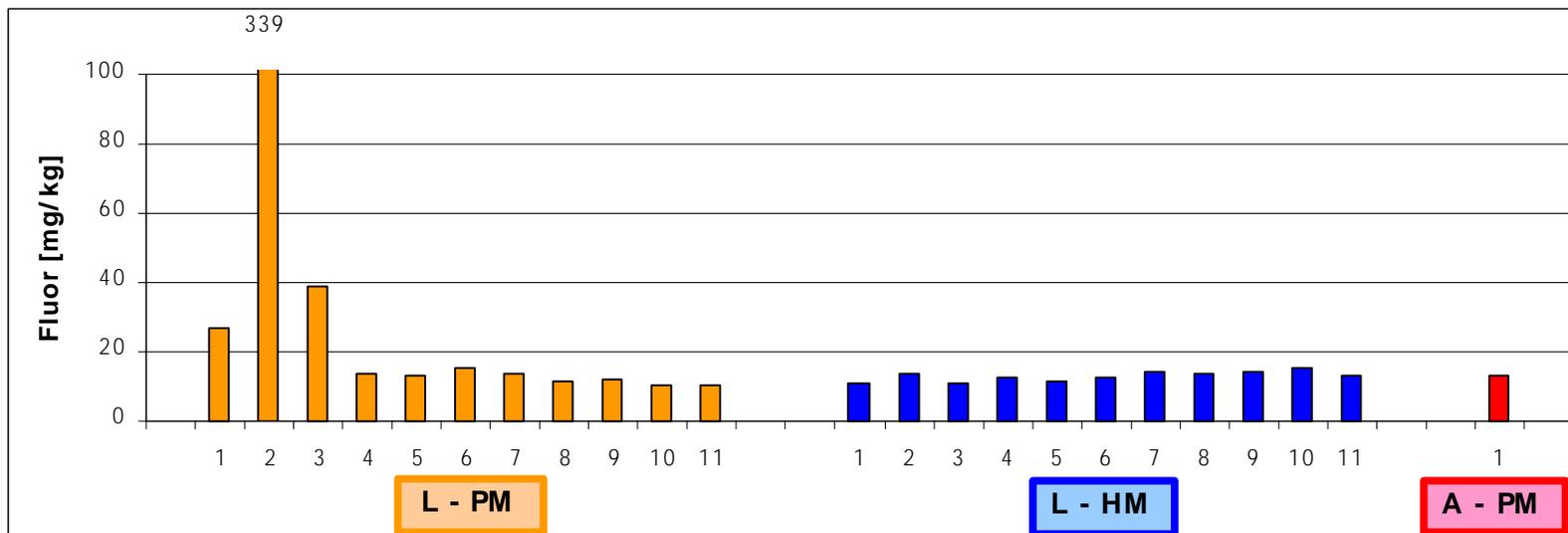


Abbildung 5.21: Fluor-Gehalte der Mischproben (Mittelwerte bzw. Mediane aus mind. 3 Analysen)

Gesamtfluor-Analyse der Feldtestproben

Der Grenzwert der Altholzverordnung für die zum Zwecke der Herstellung von Holzwerkstoffen aufbereiteten Holzhackschnitzel und Holzspäne beträgt für Fluor 100 mg/kg. An dieser Stelle soll wie oben beschrieben nur eine „simulierte Beurteilung“ der Feldtestproben erfolgen.

Bei den nach LAGA dem Produktstrom entnommenen Einzelproben L-PE 1 bis 32 gäbe es lediglich in einem Fall einen erhöhten Gehalt von 68 mg/kg.

Zeitnah wurden weitere Einzelproben entnommen und nach LAGA Mischproben gebildet (Bezeichnung: L-PM 1 bis 11). Hierbei spiegelte sich die Fluor-Verteilung der Proben L-PE 1 bis 32 wieder. Es läge eine einzelne Überschreitung der 100 mg/kg-Marke von allerdings 339 mg/kg vor.

Weiterhin wurden nach LAGA aus einem anschließend aufgeschütteten Haufwerk derselben Charge Einzelproben entnommen und daraus 11 Mischproben L-HM 1 bis 11 gebildet. Alle diese Proben enthalten weniger als 20 mg/kg Fluor.

Bei der nach Altholzverordnung gebildeten Mischprobe A-PM 1 liegt der gemessene Fluor-Gehalt mit 12,9 mg/kg in einem sehr niedrigen Bereich.

5.5 Zusammenfassung der Erkenntnisse und Schlussfolgerungen für eine optimierte PN

Die nach LAGA PN 98 aus dem Produktstrom entnommenen Mischproben spiegeln die Belastungen der Einzelproben wieder und erlauben eine Verfolgung des Kontaminationsverlaufs einer Charge während ihrer Zerkleinerung. Damit ist eine Identifizierung kritischer Sortimente möglich. Allerdings ist der zeitliche und damit personelle Aufwand für die manuelle Probennahme im regulären Aufbereitungsprozess unserer Einschätzung nach für die meist kleinen Betriebe nicht akzeptabel. Lediglich unter bestimmten Umständen, z.B. zum Aufspüren von kritischen Sortimenten bei unerklärlichen Grenzwertüberschreitungen im Rahmen der Fremdüberwachung, ermöglicht die größere Anzahl an Analyseergebnissen eine hohe Aufklärungswahrscheinlichkeit über die maßgeblichen Eintragspfade. Die damit einhergehenden höheren Analysenkosten können in solchen Fällen durchaus wirtschaftlich vertretbar sein. Aus stündlich genommenen Einzelproben wird dann nicht nur eine Misch- und Laborprobe, sondern es werden mehrere Mischproben (in Anlehnung an LAGA PN 98) hergestellt und analysiert. Vor allem, wenn ein Betrieb unbekannte Sortimente erstmals mitverarbeitet, kann der Aufarbeitungsprozess und das verwendete Altholz anhand der Mittelwerte analysiert werden. Eventuell sind je nach Fragestellung mehr Variationen hinsichtlich der Einzelprobenanzahl pro Mischprobe zuzulassen.

Für Aufbereitungsbetriebe, die eine automatische Probenahme realisieren können, lassen sich die zusätzlichen Kosten durch die größere Anzahl an Mischproben und damit Analysen gegebenenfalls wirtschaftlich vertreten, wenn aufgrund der höheren Produktsicherheit entsprechend höhere Marktpreise für die aufbereiteten Späne und Hackschnitzel bei der Holzwerkstoffindustrie erzielt werden können.

Die ebenfalls in der LAGA 98 beschriebene Beprobung von Haufwerken führte in der von uns angewandten Weise zu einer Vergleichmäßigung des Belastungsniveaus und insgesamt zu einer geringeren Anzahl an Grenzwertüberschreitungen. Aufgrund der großen praktischen Bedeutung dieser Probenahmesituation wird eine Aufnahme einer Haufwerksbeprobung in die AltholzV angeregt. Insgesamt liefert die Haufwerksbeprobung nach LAGA PN 98 immer noch wesentlich mehr Informationen über die Charge und einen möglichen Schadstoffgehalt, als die Probenahme nach AltholzV. Da jedoch eine Identifizierung derjenigen Sortimente, die eine Charge möglicherweise belastet haben, nicht möglich ist, sollte die Anzahl der Mischproben begrenzt werden. Gangbar wäre beispielsweise eine Mischprobe und Analyse alle 150 m³, wobei die Mischprobe aus 5 Einzelproben des ausgebreiteten (Teil)Haufwerks entsteht. Die sonstigen Vorgaben der LAGA PN 98 insbesondere zur Berücksichtigung der Abhängigkeit des Probenvolumens von der Korngröße der beprobten Charge sollten in einer novellierten AltholzV berücksichtigt werden.

Die Probenahme nach AltholzV liefert insgesamt die geringste Informationsdichte und offenbart bei dieser eindeutig nicht für die stoffliche Verwertung geeigneten Charge Schwächen. Zwar werden für Blei und Chlor die Grenzwerte eindeutig überschritten und somit würde diese Charge für die stoffliche Verwertung verworfen. Beide Parameter sind jedoch kein Hinweis auf eine Holzschutzmittelbehandlung, sondern deuten auf beschichtete bzw. lackierte Holzprodukte hin. Die Grenzwerte für Arsen und Chrom hingegen wurden knapp, die der anderen Überwachungsparameter sicher eingehalten. Betrachtet man jedoch die teilweise beträchtlichen Schadstoffgehalte, die sowohl bei den Mischproben nach LAGA PN 98 als auch bei den zusätzlich untersuchten Einzelproben deutlich werden, kann von einer sicheren Ausschleusung kritischer Sortimente mit Holzschutzmitteln und halogenorganischen Beschichtungen aus der stofflichen Verwertung auf Grundlage dieser Probenahme keine Rede sein.

Die AltholzV, die GefahrstoffV bzw. die ChemikalienverbotsV stehen hinsichtlich der Regelungen für die PCP-Belastung im Produktstrom im Widerspruch zueinander: Denn der Nachweis von PCP - auch bei einer Unterschreitung des Grenzwertes der AltholzV für die stoffliche Verwertung - ist immer ein Hinweis auf den Eintrag durch behandeltes Holz, über dessen Konzentration keine verlässlichen Aussagen gemacht werden können. Plausibel

und technisch herleitbar ist jedoch, dass durch die Homogenisierung auch PCP und PCP-Zubereitungen in den Verkehr gebracht werden.

Blei ist nach Auskunft des Projekt begleitenden Ausschusses generell ein kritischer Parameter, der immer wieder Ursache für Grenzwertüberschreitungen ist. Dabei stammt Blei sowohl aus Lacken aber auch aus Stabilisatoren in PVC. Die durchweg niedrigen Cd-Belastungen stützen die Erfahrungen der Industrie.

Bei der von uns untersuchten Charge handelt es sich um Holzhackschnitzel, die für die energetische Verwertung in Verbrennungsanlagen mit einer Genehmigung nach 17. BImSchV produziert wurden. Solche Sortimente dürfen Altholz der Kategorien A III und A IV enthalten, und die Analyseergebnisse deuten auf deren Anwesenheit eindeutig hin.

Aus den dargestellten Erfahrungen leiten wir Empfehlungen für eine optimierte Probenahme von Altholzspänen und -hackschnitzeln ab, die eventuell nach einem Praxistest und Bewertung der Ergebnisse in eine novellierte AltholzV Eingang finden sollten.

6 Vergleichbarkeit der Schnellerkennungsmethoden mit der Laboranalytik

Bei der Matrix Altholz handelt es sich um Analysenmaterial, das zumeist eine sehr heterogene Analytverteilung aufweist. Die zum 01. März 2003 in Kraft getretene Verordnung über die Entsorgung von Altholz (AltholzV) enthält Grenzwerte für Holzhackschnitzel und Holzspäne zur stofflichen Verwertung. Die vorgeschriebene Eigenüberwachung umfasst die Parameter Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Chlor, Fluor und Pentachlorphenol. Bei der Fremdüberwachung sind zusätzlich Quecksilber und polychlorierte Biphenyle (PCB) zu überprüfen. Nach § 3 Abs. 1 der Altholzverordnung gelten die in Anhang II genannten Grenzwerte *„als eingehalten, wenn der Grenzwert im gleitenden Durchschnitt der vier zuletzt nach § 6 Abs. 2 durchgeführten Untersuchungen nicht überschritten wird und kein Analyseergebnis den Grenzwert um mehr als 25 von Hundert überschreitet.“*[1]

Damit sind die im Messergebnis maximal zugelassenen Werte um 25 % höher als der Grenzwert.

Im Anhang IV der Altholzverordnung sind Vorgaben zur Analytik für Holzhackschnitzel und Holzspäne zur Herstellung von Holzwerkstoffen enthalten. Unter Punkt 2 werden Vorschriften zur Berechnung und Angabe der Ergebnisse gemacht. Generell sind zwei parallele Bestimmungen durchzuführen und der arithmetische Mittelwert zu bilden. Diese Mittelwertbildung darf nur erfolgen, sofern die Differenz zwischen den Einzelwerten nicht größer ist als die methodenübliche Wiederholbarkeit. Explizit erfasst ist jedoch auch der Fall einer derartigen Überschreitung: Es sind eine Überprüfung möglicher Ursachen und eine dritte Messung durchzuführen. Weitergehend besagt dieser Abschnitt *„Sofern die Überprüfung der überhöhten Differenz keine eindeutige Ursache erbracht hat, ist für die Prüfung der Einhaltung der in Anhang II genannten Grenzwerte der mittlere der drei der Größe nach geordneten Einzelwerte (Median) abzustellen.“*

Damit sind solche „überhöhten Differenzen“ der Einzelwerte nach Altholzverordnung durchaus möglich, die Regelung über den Median trägt der Inhomogenität der Analyten in der Matrix Altholz Rechnung.

Im Rahmen dieses Projekts waren zunächst umfassende statistische Betrachtungen der Analyseergebnisse mit entsprechenden Programmen geplant. Hierbei würden oben beschriebene überhöhte Differenzen als Ausreißer gelten und ausgeschlossen werden [29]. In Anbetracht der Tatsache, dass reale Altholzproben bei Holzschutzmittelkontamination punktuelle hohe Belastungen der verschiedenen Parameter enthalten, erscheint der Einsatz des Medians im Sinne der AltholzV sinnvoller und praxisnäher. Daher sind im Anhang A:

„Laboruntersuchungen der Feldtestproben“ die entsprechenden Einzelergebnisse der Dreifachbestimmungen mit arithmetischem Mittelwert und Median dargestellt.

6.1 Schwermetall- und Chlor-Nachweis mit der RFA

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von RFA mit denen der Laboranalytik sollte anhand der Mischproben erfolgen, für die jeweils drei Aufschlüsse bzw. Presslinge pro Probe erstellt wurden. Aus diesen drei Einzelwerten wurden jeweils der Mittelwert sowie der Median ermittelt und für jedes Element (Chlor, Chrom, Kupfer, Arsen, Cadmium und Blei) eine Gegenüberstellung von Labor- und RFA-Werten erstellt. Diese sind im vollen Umfang im Anhang B I dargestellt. Nachfolgend erfolgt für jeden Untersuchungsparameter eine separate Diskussion der erzielten Ergebnisse.

Chlor

Der Chlornachweis ist im besonderen Maße von der Probenvorbereitung abhängig. In der Reihe der betrachteten Analyten hat die Korngröße hier den höchsten Einfluss auf die Streuung in der Probe und damit das Signal-Untergrund-Verhältnis. Dieser Korngrößeneinfluss nimmt mit steigender Ordnungszahl des Analyten ab. Gleichzeitig wird die Fluoreszenzstrahlung in der Probe mit vergleichsweise niedrigerenergetischer Röntgenstrahlung angeregt. Diese Röntgenprimärstrahlung tritt nur wenige μm in die Probe ein und regt ebenfalls niederenergetische Fluoreszenzstrahlung an [12, 13]. Der Chlornachweis ist demnach gekennzeichnet durch folgende Charakteristika:

- Die Anzahl der Impulse pro Zeiteinheit (Intensität des Signals) ist grundsätzlich niedrig.
- Der Energieinhalt der Fluoreszenzstrahlung ist gering, Streu- und Absorptionseffekte in der Messkammer haben einen großen Einfluss.
- Eine größere Distanz zwischen Probenoberfläche und Detektorfenster führt zu einer wesentlichen Minderung der Impulse pro Zeiteinheit im Detektor.

Die für die Chlorkalibration verwendeten Standards wurden ursprünglich für das SPECTRO X-LAB hergestellt und lagen nur als Presslinge mit einem 3 $\frac{1}{4}$ “-Durchmesser vor. Auch das verfügbare Presswerkzeug ist für diesen Durchmesser ausgelegt. Aus diesem Grund bestand keine Möglichkeit, für das NORAN SPECTRACE passende Presslinge mit einem 32 mm Durchmesser herzustellen. Sowohl die Standards als auch alle Realproben wurden daher in Aluringen fixiert, die ihrerseits auf dem Probenteller aufliegend befestigt wurden. Ein Einsetzen der Presslinge in die Aussparungen des Probentellers ist nicht möglich gewesen.

Dies ist die Ursache für eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Probenoberfläche und Detektorfenster um 3 mm, die unter Beachtung des *Lambert-Beerschen-Gesetzes* zu einer

Reduzierung der Impulszahlen, die für die Kalibration und später die Quantifizierung zur Verfügung stehen, führt.

Der besondere Einfluss, den diese Verschiebung der Messebene für den Chlornachweis hat, wird deutlich, wenn man die auf die Stromstärke normierten Impulszahlen betrachtet. Diese bewegen sich beispielsweise für die Chlorkalibration im Arbeitsbereich zwischen 10 und 1.300 mg/kg im Bereich zwischen 0 und 100 cps/mA (siehe **Abbildung 6.1.1**). Das heißt, selbst relativ hohe Chlorgehalte entsprechen wenigen Impulsen und es ergibt sich eine Kalibrationsgerade mit einer niedrigen Steigung, d.h. Empfindlichkeit. Wie im Anhang B I dargestellt wird, weisen die Kalibrationen aller anderen Analyten eine um mindestens den Faktor 10 höhere Empfindlichkeit auf.

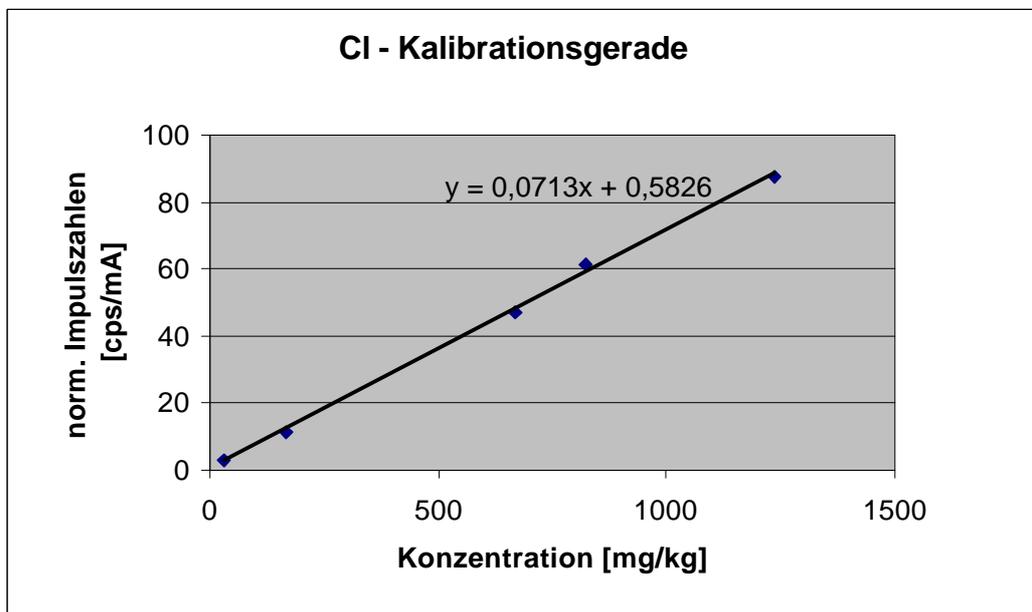


Abbildung 6.1.1: Kalibrationsgerade für Chlor

Aus dieser geringen Empfindlichkeit der Chlorkalibration erklären sich schließlich auch die Abweichungen gegenüber der Laboranalytik. Es ist auffällig, dass bei niedrigen tatsächlichen Chlorgehalten die RFA geringfügig zuviel, bei hohen tatsächlichen Chlorgehalten zu wenig Chlor nachweist. Diese Beobachtung wird in der nachfolgenden **Abbildung 6.1.2** veranschaulicht. Aufgetragen sind die mit RFA erzielten Ergebnisse über denen der Labormethoden. Der Abstand von der ebenfalls angegebenen Winkelhalbierenden ist ein Maß für die Abweichungen der RFA-Bestimmung von den Laborergebnissen.

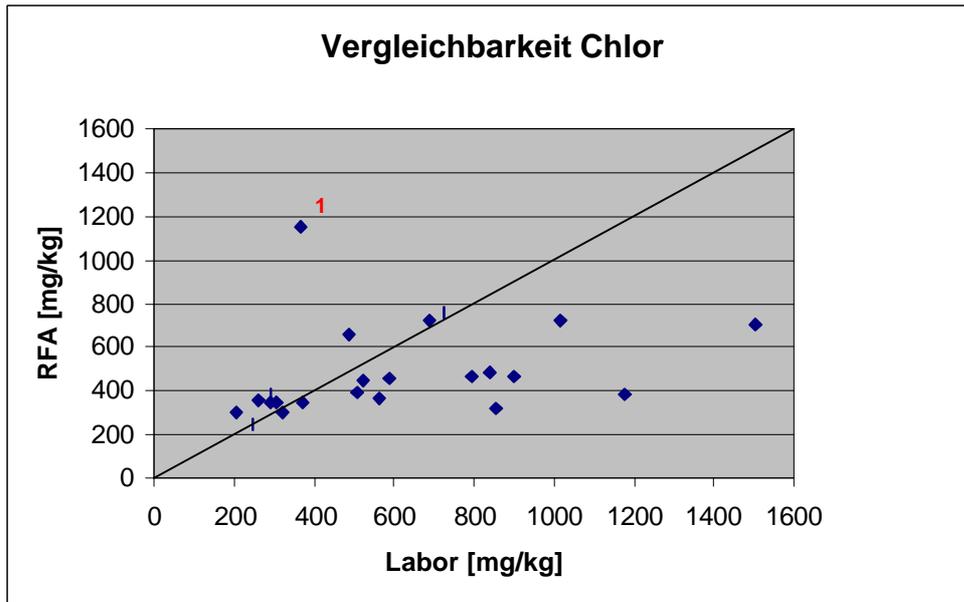


Abbildung 6.1.2: Vergleichbarkeit der Ergebnisse für Chlor

Aufgrund der geringen Impulsrate am Detektor können höhere Chlorkonzentrationen nicht korrekt berechnet werden. Für den Datenpunkt **1**, der einem Laborwert von 368 mg/kg Chlor und einem RFA-Wert von 1156 mg/kg Chlor entspricht, sollte für den RFA-Wert statt des Mittelwertes der Median (594 mg/kg) herangezogen werden, da der Mittelwert durch einen Einzelwert in Höhe von 2.509 mg/kg Chlor geprägt wird.

Bessere Resultate sind voraussichtlich durch die Verwendung eines passenden Presswerkzeuges erzielbar, das die Herstellung von in die Aussparungen des Probentellers passenden Presslingen gestattet. Dadurch wird die Probenoberfläche näher an das Austrittsfenster der Röntgenröhre sowie das Strahleneintrittsfenster des Halbleiterdetektors gebracht und die Strahlengeometrie entspricht den Auslegungsdaten des Spektrometers. Die Absorption und Streuung der ohnehin schwachen Röntgen-(Fluoreszenz-)Strahlung in der Messkammer wird damit minimiert und die zur Auswertung verfügbare Impulszahl erhöht sich.

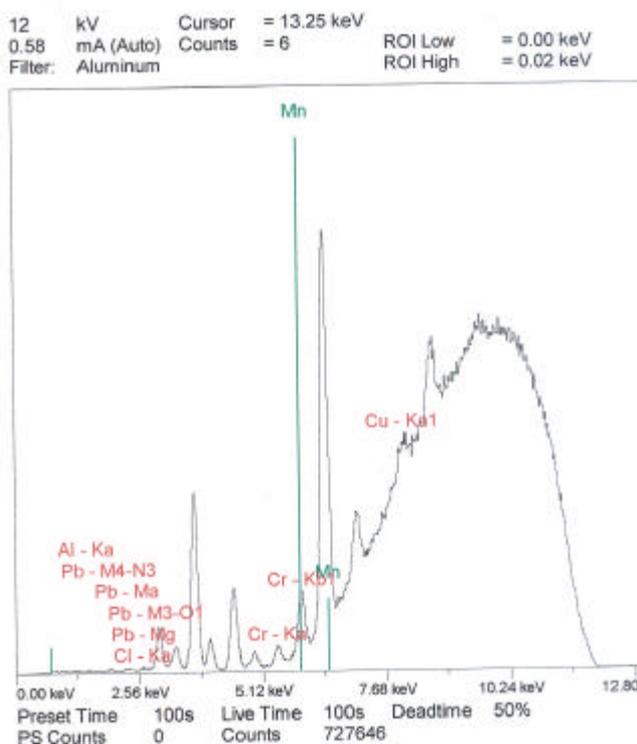
Ferner bietet die Software des NORAN SPECTRACE wenige Möglichkeiten, Interelementeffekte zu korrigieren. Beispielsweise können hohe Calcium- und Kaliumkonzentrationen in Altholzproben zur Absorption von Primärstrahlung sowie zu Sekundäranregungen führen. Hier kann die Aufnahme von entsprechenden Referenzspektren eventuell zu einer Verbesserung beitragen.

Chrom:

Für Chrom wird mit dem NORAN SPECTRACE generell mehr als mit der Laboranalytik gefunden. Dies liegt an den eingeschränkten Korrekturmöglichkeiten von Sekundäranregungen der Chrom-($K\alpha$)-Linie (5,414 keV) durch Mangan und Eisen; diese Belastungen stammen wahrscheinlich aus dem Aufarbeitungsprozess. Vor allem die Mangan-($K\alpha$)-Linie (5,898 keV) wird unter denselben Bedingungen optimal angeregt und kann durch Sekundäranregungen in der Probe zu einer höheren berechneten Chromkonzentration in der Probe führen (vergleiche **Abbildung 6.1.3**). Vergleichbares gilt auch für Eisen (6,403 keV).

Korrekturmöglichkeiten bietet das verwendete Spektrometer für diese Problemstellung nur durch die Aufnahme entsprechender Referenzspektren für Mangan und Eisen sowie von deren Berücksichtigung bei der Kalibration. Die Matrixkorrektur nach Lucas-Tooth und Price greift erst ab Konzentrationen von mehr als 1 % der betreffenden Elemente in der Probe und bleibt bei der erstellten Methode ohne Auswirkungen, da solche Konzentrationschwankungen für die Schwermetalle bei den untersuchten Altholzproben praktisch nicht zu erwarten sind.

Die erzielten Ergebnisse für den Parameter Chrom sind daher nicht mit denen der Laboranalytik vergleichbar. Zwar werden die Chrom-Belastungen der Proben relativ zueinander in der Regel richtig erfasst, so dass aus dem Verlauf des Chromwertes über den Produktionszeitraum der Eintrag von Cr-Frachten nachvollzogen werden kann (siehe **Abbildung 6.1.4**). Jedoch ist eine Grenzwertüberprüfung zumindest mit dem verwendeten RFA-Spektrometer nicht möglich, sondern führt in relevantem Maß zu falsch positiven Werten und damit zu Grenzwertüberschreitungen.

**Abbildung 6.1.3:** Sekundäranregung von

Chrom durch Mangan und Eisen

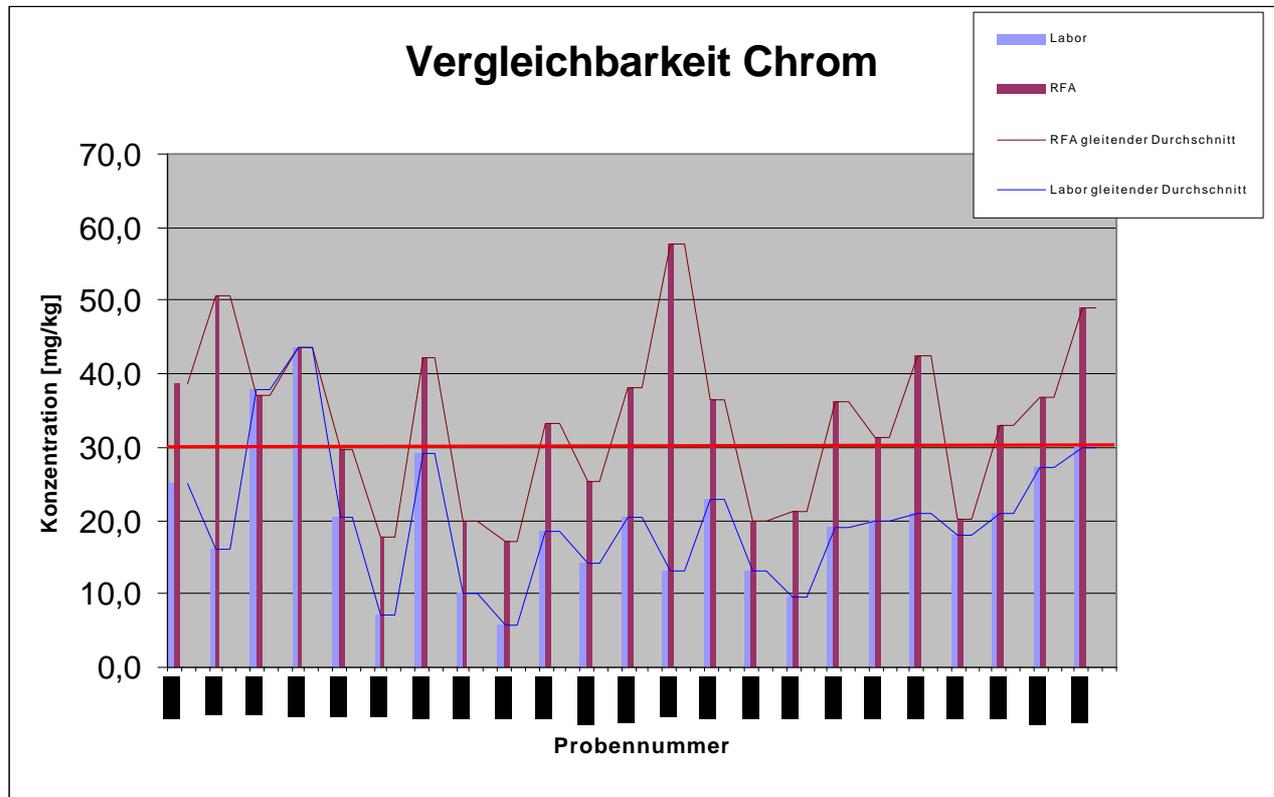


Abbildung 6.1.4: Verlauf der Chromkonzentration über beprobte Charge

Betrachtet man die vergleichsweise geringen Spannweiten der Einzelergebnisse der jeweils drei Presslinge einer Probe, so ist erkennbar, dass durch die größere Probenmenge von rund 4 g Holz pro Pressling eine Homogenisierung erfolgt. Die Laborergebnisse unterliegen hier größeren Schwankungen; für einen Schwermetallaufschluss werden 0,5 g Probe verwendet.

Kupfer:

Für Kupfer werden mit der RFA Ergebnisse erzielt, die mit den Laborwerten vergleichbar sind (siehe **Abbildung 6.1.5**). Es wird deutlich, dass bei Bezugnahme auf die Mittelwerte aus drei Einzelwerten bei der Laboranalytik bei einzelnen Mischproben eine deutliche Grenzwertüberschreitung feststellbar ist. Dies tritt bei den Mischproben L PM 6 sowie L HM 11 auf und ist im ersten Fall eindeutig auf einen extrem hohen Einzelwert von 490 mg/kg zurückzuführen. In diesem Fall wäre zur Grenzwertüberprüfung auf den Median (22,1 mg/kg) abzustellen. Der Kupferwert von 180 mg/kg (Mittelwert) bzw. 227 mg/kg (Median) für die Probe L HM 11 sticht deutlich aus dem Belastungsprofil der Charge heraus und ist daher vermutlich ebenfalls auf einen Eintrag z.B. über ein Kupferkabel zurückzuführen. Die Spannweiten der Einzelwerte, die mit der RFA erzielt werden, verdeutlichen erneut den Vorteil des größeren Probenvolumens für die Presslingherstellung gegenüber dem Schwermetallaufschluss für die Laborverfahren.

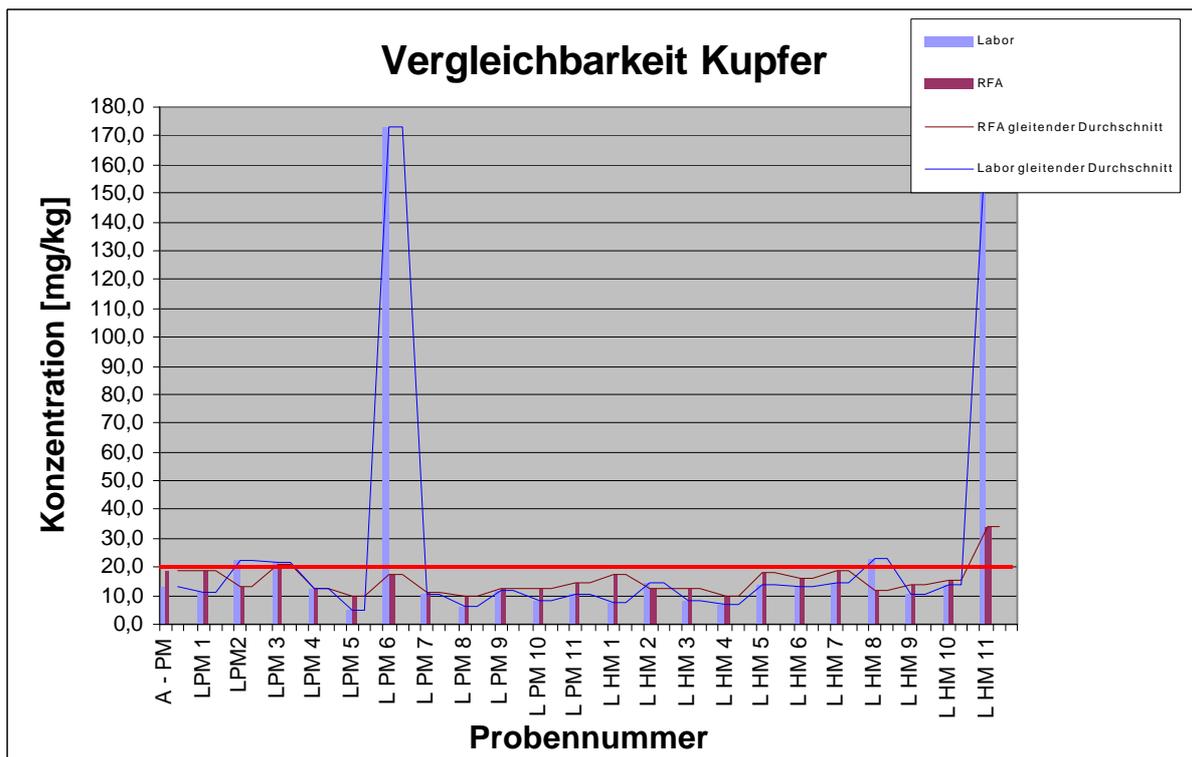


Abbildung 6.1.5: Verlauf der Kupferkonzentration über beprobte Charge

Arsen

Die folgende **Tabelle 6.1.1** stellt die Arsen- und Bleigehalte bestimmt mit Laborverfahren den Ergebnissen der RFA-Analytik für Arsen gegenüber.

Probenbezeichnung	As Labor			Pb Labor		As RFA		
	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
A - PM	2,3	2,0	2,3	62,1	59,2	6,9	4,3	3,2
	2,4					2,7		
	1,3					3,2		
L - PM 1	2,6	5,4	2,8	13,9	14,0	13,6	9,4	9,4
	2,8					9,4		
	10,8					5,2		
	3,7					0,8		
L - PM 2	0,9	2,6	3,3	22,7	25,9	3,8	3,4	3,8
	3,3					5,5		
	2,2					14,0		
L - PM 3	n.b.	3,9	2,2	218	214	15,4	13,9	14,0
	9,2					12,3		
	n.n.					4,7		
L - PM 4	n.b.	n.b.	n.b.	145	167	15,6	10,7	11,7
	0,8					11,7		
	n.b.					16,5		
L - PM 5	0,6	0,6	0,6	181	193	17,4	15,7	16,5
	1,0					13,3		
	2,5					10,9		
L - PM 6	12,6	5,4	2,5	294	265	19,7	16,5	18,9
	1,2					18,9		
	0,9					3,7		
L - PM 7	2,4	1,7	1,8	24,4	23,0	6,7	3,5	3,7
	1,8					0,0		
	n.b.					0,3		
L - PM 8	n.b.	0,6	n.b.	23,5	13,9	0,0	0,1	0,0
	1,3					0,0		
	12,8					1,1		
L - PM 9	12,5	8,5	12,5	22,5	18,5	9,7	6,5	8,6
	n.b.					8,6		
	0,7					5,4		
L - PM 10	0,7	0,6	0,7	10,3	11,5	0,0	2,0	0,6
	n.b.					0,6		
	6,9					0,0		
L - PM 11	4,4	4,3	4,4	15,1	15,0	9,6	6,8	9,6
	1,6					10,7		
	3,9					4,9		
L - HM 1	3,4	2,9	3,4	16,6	16,5	5,0	5,3	5,0
	1,5					5,9		
	18,7					9,0		
L - HM 2	12,2	11,0	12,2	16,9	16,5	11,1	8,1	9,0
	2,1					4,3		
	2,7					3,8		
L - HM 3	1,7	1,6	1,7	15,0	16,8	7,8	5,0	3,8
	n.b.					3,3		
	1,0					0,0		
L - HM 4	1,4	1,3	1,4	32,3	31,1	0,0	0,8	0,0
	1,6					2,4		
	5,1					11,4		
L - HM 5	2,2	3,4	2,9	218	162	23,0	14,9	11,4
	2,9					10,4		
	3,2					11,0		
L - HM 6	10,4	5,3	3,2	214	167	8,4	11,2	11,0
	2,3					14,2		
	3,8					9,8		
L - HM 7	16,7	7,6	3,8	149	149	10,3	10,5	10,3
	2,5					11,5		
	0,9					14,9		
L - HM 8	7,5	3,1	1,1	321	325	8,9	8,3	8,9
	1,1					1,1		
	3,1					1,5		
L - HM 9	3,5	2,9	3,1	343	341	20,5	9,8	7,3
	2,1					7,3		
	4,6					5,8		
L - HM 10	7,6	5,3	4,6	278	191	13,9	8,8	6,6
	3,8					6,6		
	4,2					4,0		
L - HM 11	1,1	2,8	3,1	117	124	1,1	1,8	1,1
	3,1					0,4		

Tabelle 6.1.1: Gegenüberstellung Analysenergebnisse Arsen unter Berücksichtigung des Blei-Einflusses auf den Nachweis mit der RFA

Besonders deutlich werden die Auswirkungen der Koinzidenz des As ($K\alpha$)- und Pb ($L\alpha$)-Peaks bei den Proben, die einen hohen Bleigehalt aufweisen (L-PM 3 bis L-PM 6 sowie L-HM 5 bis L-HM 10). Darüber hinaus schwanken die Einzelwerte sowohl der Labor- als

auch der RFA-Analysen oft um mehrere Hundert Prozent, was auf beträchtliche Inhomogenitäten hindeutet. Es ist daher nicht auszuschließen, dass die mit der RFA ermittelten Arsengehalte durch eine Kontrolluntersuchung mit AAS nach Aufschluss der verwendeten Presslinge bestätigt würden. Dies ist zumindest in den Fällen möglich, in denen die RFA-Ergebnisse im Schwankungsbereich der Laboranalytik liegen.

Auffällig sind die für deutsche Verhältnisse außergewöhnlich hohen Belastungen mit Arsen sowie die stark schwankenden Analyseergebnisse der Einzelwerte. Die Produktion von arsenhaltigen Holzschutzmitteln wurde in Deutschland bereits vor mehr als einem Jahrzehnt eingestellt und entsprechende Holzschutzmittelbelastungen spielen daher üblicherweise bei der Entsorgung deutscher Altholzsortimente keine Rolle. Europaweit (z.B. in Großbritannien, Frankreich, Dänemark sowie in den Niederlanden) stellen vor allem CKA-imprägnierte Holzsortimente allerdings immer noch einen maßgeblichen Anteil des Altholzes dar [20]. Unter CKA-Holzschutzmitteln versteht man dabei wasserlösliche Holzschutzmittel auf Basis von Kupfersalzen und mit Zusätzen von Arsenverbindungen und Fixierungshilfsstoffen auf Chromatbasis. Solche Holzschutzmittel werden im Kesseldruckverfahren in Holzbauteile im Außenbereich, die einer starken Auswaschbeanspruchung ausgesetzt sind, eingesetzt [22, 23]. Typische Formulierung bestehen dabei z.B. aus

1. ca. 30 – 35 % Kupfersulfat und 20 – 25 % Arsenpentoxid sowie Natriumdichromat als Fixierungsmittel bzw.
2. ca. 15 % Kupferoxid und 35 % Arsenpentoxid sowie Chromtrioxid zur Fixierung.

Der Anteil des Fixierungshilfsmittels ist dabei auf maximal 30 % begrenzt. Unter Berücksichtigung der Molmassen der eingesetzten Verbindungen und bei einer üblichen Aufbringung von 4 bis 6 kg HSM-Lösung pro m³ Frischholz ergibt sich aus einer Überschlagsrechnung mit der 2. Formulierung (15 % Kupferoxid,...) eine ungefähr gleiche Mengenverteilung der Schwermetalle As, Cu und Cr im frisch imprägnierten Holz [22, 23], die aufgrund der fixierenden Wirkung der Chromatverbindung auch über die Nutzungsdauer des Holzproduktes weitgehend erhalten bleibt. Die Laboranalysen dieser drei Parameter machen deutlich, dass allein die Überschreitung des Arsengrenzwertes einen Hinweis auf eine CKA-Belastung eines beprobten Sortiments gibt; die Kupfer- und Chromkonzentrationen liegen üblicherweise unterhalb der Grenzkonzentrationen.

Cadmium:

Die mit der RFA ermittelten Cadmiumwerte bestätigen die insgesamt sehr niedrige Belastung dieser Charge mit Cadmium. Das NORAN SPECTRACE verwendet zur Bestimmung des Cadmiumgehaltes die Cadmium-(K α)-Linie (23,172 keV), die sich in der ansteigenden Flanke des Bremsberges der Anregungsstrahlung (Kupferfilter, 50 kV) befindet (siehe **Abbildung 6.1.6**). Aus diesem Grund ist eine Trennung des Signals vom Untergrund besonders herausfordernd. Die erzielten Analysenergebnisse (siehe **Tabelle 6.1.2**) sind vor diesem Hintergrund im Hinblick auf die geringere Auflösung des elektronisch gekühlten Halbleiterdetektors im Vergleich zu einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten sowie eine fehlende Reduzierung von Streustrahlung in der leichten Probenmatrix (z.B. durch Polarisierung der Anregungsstrahlung) für diese absolute Spurenanalytik außerordentlich gut [13].

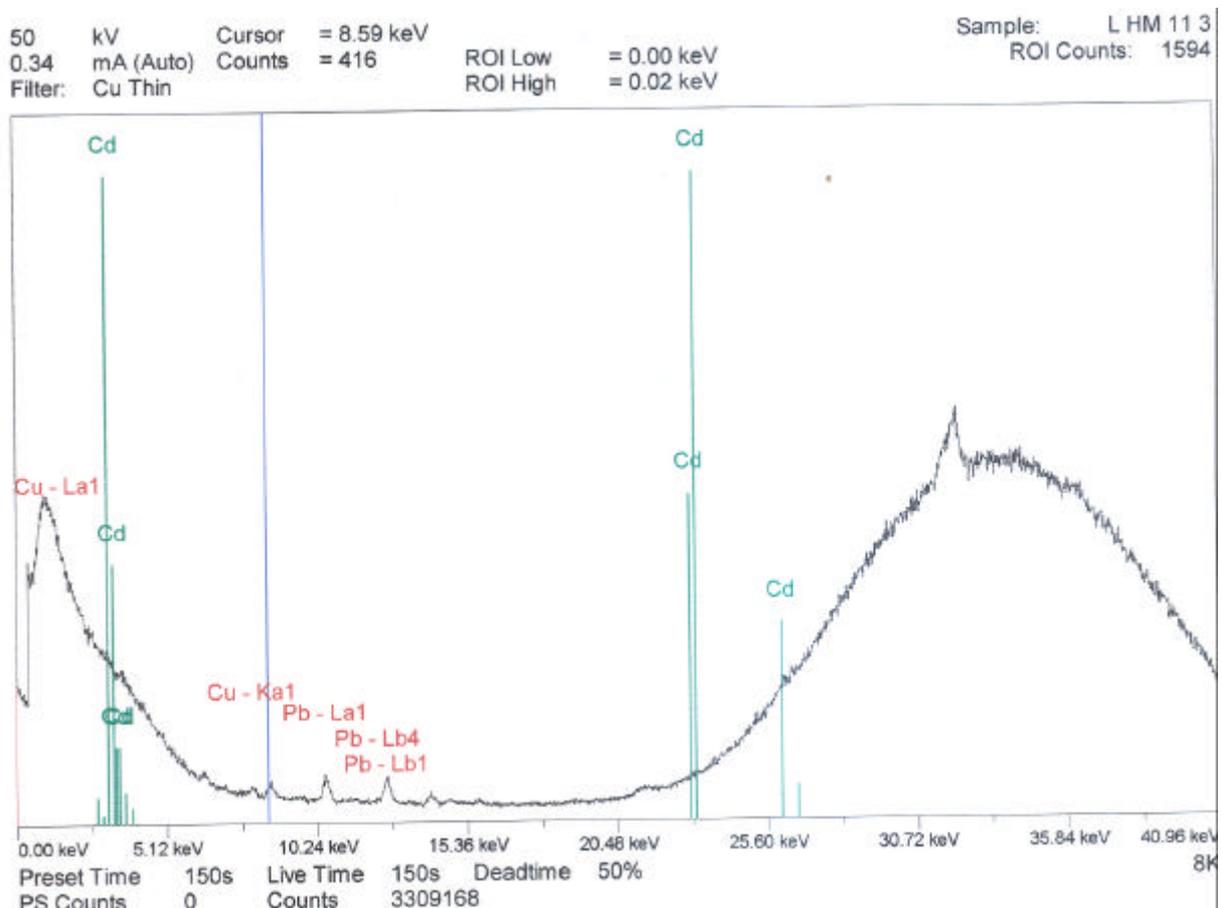


Abbildung 6.1.6: Lage der Cd-Peaks im Messspektrum

Zwar findet die RFA tendenziell mehr Cadmium und dies führt in zwei Fällen (L-PM 8 und L-HM 3) bei Bezugnahme auf die Mittelwerte zu einer von der Laboranalytik abweichenden Beurteilung im Hinblick auf eine Grenzwertüberschreitung. Dies trifft jedoch nicht zu, wenn bei der Grenzwertüberwachung auf den Median abgestellt wird, was in diesen Fällen wegen der Schwankungsbereiche der Einzelwerte empfehlenswert ist. Die Laborergebnisse für die Einzelaufschlüsse bestätigen in der Regel einen Cadmiumeintrag für solche Proben, bei denen mit der RFA eine Cadmiumbelastung quantifizierbar ist.

Sowohl die Labormethode (AAS) als auch RFA befinden sich für den hier betrachteten Konzentrationsbereich zwischen 1 und 3 mg/kg an ihrer Bestimmungsgrenze.

Probenbezeichnung	Cd Labor		Cd RFA	
	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
A - PM	n.n.	n.n.	n.b.	n.b.
L - PM 1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
L - PM 2	n.b.	n.b.	n.b.	n.n.
L - PM 3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
L - PM 4	n.b.	n.b.	n.n.	n.n.
L - PM 5	n.n.	n.n.	n.b.	n.b.
L - PM 6	n.n.	n.n.	1,3	1,1
L - PM 7	n.b.	n.b.	1,4	1,9
L - PM 8	1,0	1,0	2,7	1,9
L - PM 9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
L - PM 10	n.n.	n.n.	n.b.	n.b.
L - PM 11	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
L - HM 1	n.b.	n.b.	1,0	1,0
L - HM 2	n.b.	n.b.	n.n.	n.n.
L - HM 3	n.b.	1,0	2,1	1,8
L - HM 4	1,0	1,0	n.b.	n.n.
L - HM 5	n.b.	n.b.	1,4	1,1
L - HM 6	n.n.	n.n.	n.b.	n.b.
L - HM 7	2,8	2,6	2,1	2,3
L - HM 8	n.b.	n.b.	1,4	1,9
L - HM 9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
L - HM 10	n.b.	n.b.	1,9	2,2
L - HM 11	1,9	1,4	1,5	1,3

Tabelle 6.1.2: Darstellung von Mittelwert und Median von Labor- und RFA-Ergebnissen

Blei:

Für Blei erfolgte nur eine unzureichende Korrektur der Koinzidenz mit Arsen. Das Messspektrum wird über das Verfahren des kleinsten quadratischen Fehlers im Vergleich zu einem Referenzspektrum für Blei angepasst. Dieses wurde zunächst mit den gleichen Messbedingungen aufgezeichnet; als Probenmaterial diente eine Verbindung des Analyten (z.B. PbSO_4). Das sogenannte XML-Fitting verwendet zur Identifizierung von Blei das Verhältnis von $L\beta$ - zu $L\alpha$ -Peakfläche sowie die Höhe des $L\beta$ -Peaks. Der $\text{Pb}(L\alpha)$ -Peak wird schließlich zur Quantifizierung herangezogen, wird jedoch vom $\text{As}(K\alpha)$ -Peak überlagert. Eine eindeutige Unterscheidung der Beiträge von Arsen und Blei zu diesem Peak ist mit den angebotenen Korrekturmodellen für das NORAN SPECTRACE nur angenähert über Referenzspektren für Arsen möglich. Aus diesem Grund treten mit der RFA bei niedrigen Bleikonzentrationen in der Regel Mehrbefunde im Vergleich mit der Laboranalytik auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Arsenanteil dem Blei zugeschlagen wird. Bei höheren Bleikonzentrationen tritt dieser Effekt wegen des begrenzten Arsengehaltes in den Hintergrund.

Aufgrund der größeren Probenmenge fallen bei der RFA partikuläre Belastungen und Inhomogenitäten weniger stark ins Gewicht. Die mit RFA ermittelten Mittelwerte werden in den Fällen durch den Median der Laborwerte bestätigt, in denen wesentliche Abweichungen zwischen den Einzelwerten auf solche Inhomogenitäten hindeuten.

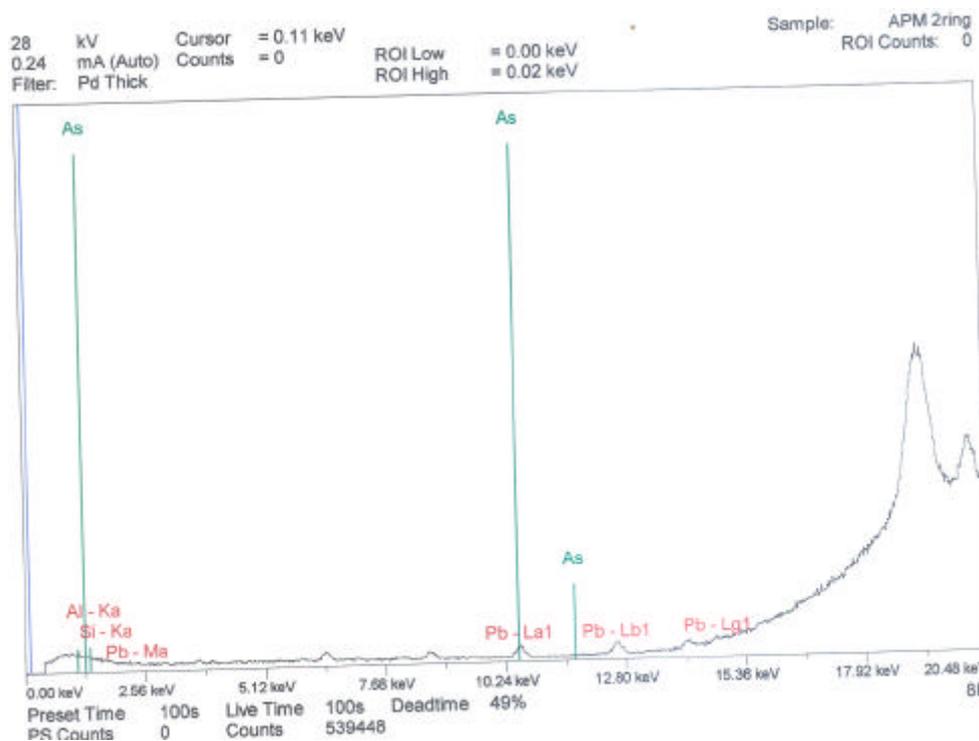


Abbildung 6.1.7: Messspektrum von A-PM mit 62 mg/kg Pb und 2 mg/kg As

Zusammenfassend muss für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von RFA und von Laborverfahren für die Elemente Arsen und Blei für das verwendete Spektrometer, die untersuchte Altholzcharge sowie den derzeitigen Stand der Methodenentwicklung geschlussfolgert werden, dass insbesondere beim Arsen-, im unteren Arbeitsbereich der Kalibration aber auch für Blei mit der RFA generell Mehrbefunde gegenüber der Laboranalytik erzeugt werden.

Mit dem verfügbaren Spektrometer SPECTRACE der Firma NORAN Instruments bieten sich nur eingeschränkte Möglichkeiten der Methodenoptimierung. Neben einer weiteren Aufmahlung auf Korngrößen < 200 bis $300 \mu\text{m}$ und der Verwendung eines Presswerkzeugs mit passendem Durchmesser (Kosten ca. 1.800 €) sind hinsichtlich der Spektrenentfaltung und des Auswerteverfahrens noch einige Variationen möglich. So schlägt NORAN beispielsweise für die Auswertung eines großen Peaks, an den ein kleiner Peak angrenzt, die Verwendung einer speziellen Spektrenverarbeitung vor (DERIVATIVE fitting), die basierend auf Referenzspektren kleine Abweichungen des Messspektrums vom jeweiligen Referenzspektrum in Position und Breite korrigieren kann. Diese spezielle Spektrenauswertung könnte beispielsweise für hohe Bleikonzentrationen bei gleichzeitig niedrigen Arsengehalten in einer Probe für Blei angewandt werden. Allerdings ist eine durchgängige Anwendung für die in den Feldtestproben nachgewiesenen Arsen- und Bleigehalte nicht sinnvoll, da keine generelle Aussage über ein charakteristisches Verhältnis dieser beiden Analytkonzentrationen zueinander gemacht werden kann. Die gewählte Spektrenauswertung (XML-fitting) stellt diesbezüglich einen Kompromiss dar.

Ferner bestehen Möglichkeiten, weitere Analystechniken, die auf unterschiedlichen Korrekturmodellen beruhen, anzuwenden. Zur Auswahl steht eine lineare Kalibration, die auf jegliches Korrekturmodell verzichtet. Diese Analystechnik wird empfohlen für kleine Arbeitsbereiche der Kalibration sowie niedrige Analytkonzentrationen und ist möglicherweise hier anwendbar. Im Vorläuferprojekt „Feldtest und Methodenhandbuch für Schnellerkennungsmethoden ...“ wurden hiermit bereits vielversprechende Erfahrungen gemacht. Der zunächst als Nachteil empfundene Mangel an Korrekturmöglichkeiten für Matrixeffekte ist im Vergleich zum verwendeten Analysenmodell „intensity correction“ zu vernachlässigen. Zwar bietet letztgenanntes Analysenmodell, welches auf den Korrekturalgorithmus von Lucas-Tooth und Price zurückgreift, die Möglichkeit, eine Matrixkorrektur durchzuführen, jedoch sind die berechneten Korrekturfaktoren für Matrixeffekte erst ab einer Konzentration von mehr als 1 Gew.-% des jeweiligen Elementes wirksam. Solche Einzelementkonzentrationen sind in Altholzproben, die zu über 99% durch ihren Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Gehalt bestimmt sind, nicht zu erwarten [12].

Da die Software des verwendeten Spektrometers SPECTRACE im Gegensatz zum ursprünglich vorgesehenen SPECTRO X-LAB keine Berücksichtigung von Interelementeffekten auf die Intensitätsbestimmung erlaubt, wenn diese nicht auch in den Standards vorhanden und als Probenbestandteil definiert sind, sollten bei weiteren Untersuchungen mit dem Spektrometer SPECTRACE neue Standards hergestellt und eingesetzt werden. Diese Standards sollten die möglichen Einflüsse von Kalzium und Kalium auf den Chlornachweis, von Mangan und Eisen auf den Chromnachweis sowie von Zink auf den Kupfernachweis berücksichtigen.

6.2 PCP-Nachweis mit dem IMS

Prinzipiell sind die Signale bei den Ionenmobilitätskonstanten $k_0 = 1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $k_0 = 0,99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für eine Konzentrationseinschätzung geeignet, wobei insbesondere für den Primärpeak die im Projektverlauf erstellte Kalibration eine ausreichende Empfindlichkeit aufweist. Dies ist für die Konzentrationsüberprüfung im Grenzwertbereich wesentlich, da hier häufig nur der Primärpeak bei $k_0 = 1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auftritt.

Konzentrationen ab 2 mg/kg PCP sind mit dem IMS nachweisbar und ab ca. 5 mg/kg PCP ist der Nachweis unter Berücksichtigung der beiden weiteren typischen Signale eindeutig.

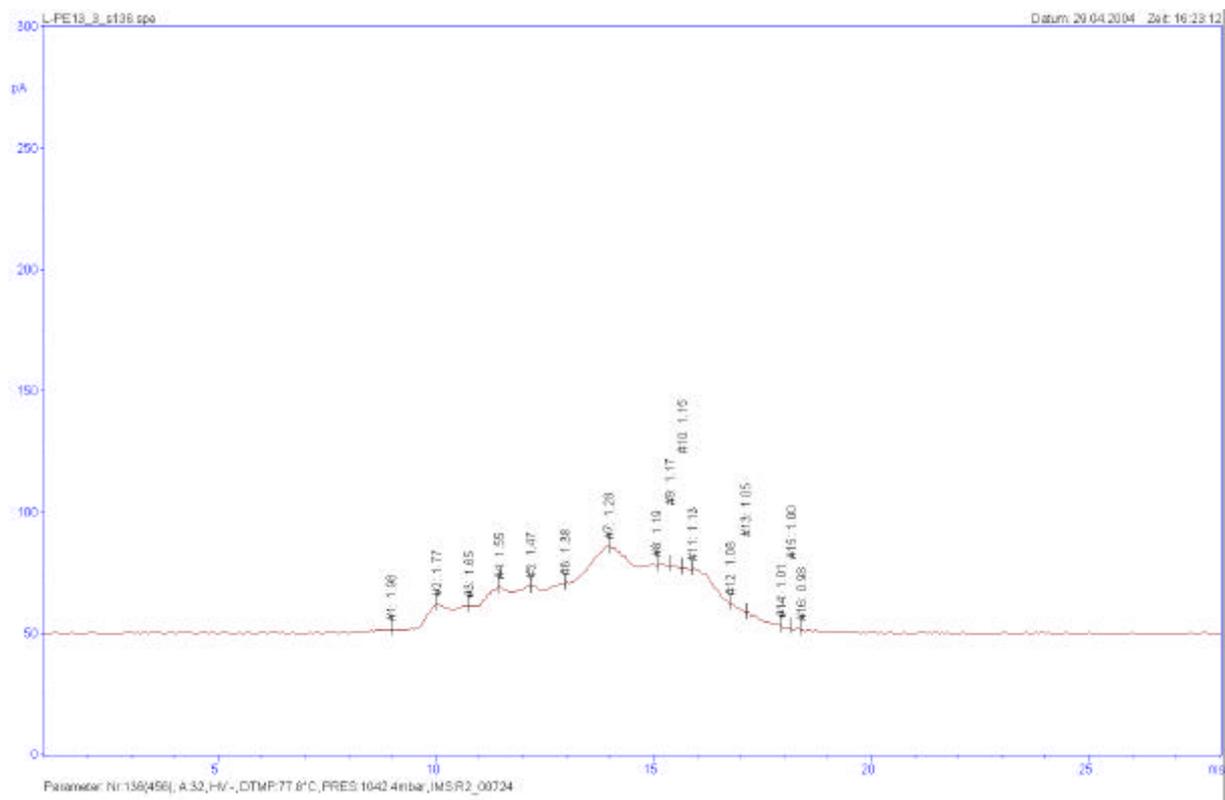


Abbildung 6.2.1: IM-Spektrum von L-PE 13 mit einer PCP-Konzentration von $1,1 \text{ mg/kg}$

Die **Abbildungen 6.2.1 bis 6.2.3** verdeutlichen einerseits die Abhängigkeit des IM-Spektrums von der PCP-Konzentration sowie von der Probenmatrix. Andererseits wird die Komplexität der Spektrenbeurteilung offensichtlich. Zwar liefert die Gerätesoftware eine scharfe Peak-trennung über in der Spektrendatenbank hinterlegte Modellpeaks, jedoch ist die Entscheidung, ob ein Peak, der zwar grundsätzlich dem Analyten – hier PCP – zuzuordnen ist in jedem konkreten Fall tatsächlich zur Auswertung herangezogen werden sollte, bislang nur auf Grundlage der Erfahrungen des Operators zu treffen. Hier könnten mathematische Auswertelgorithmen Abhilfe schaffen.

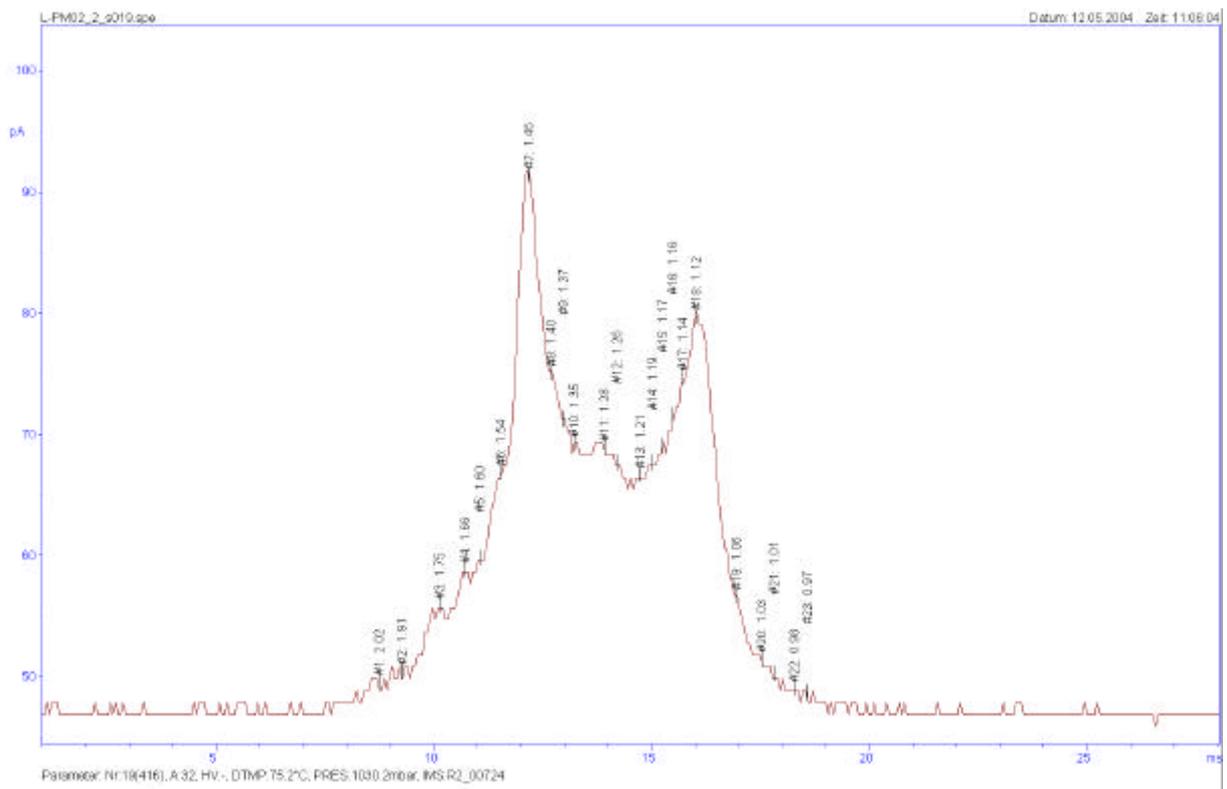
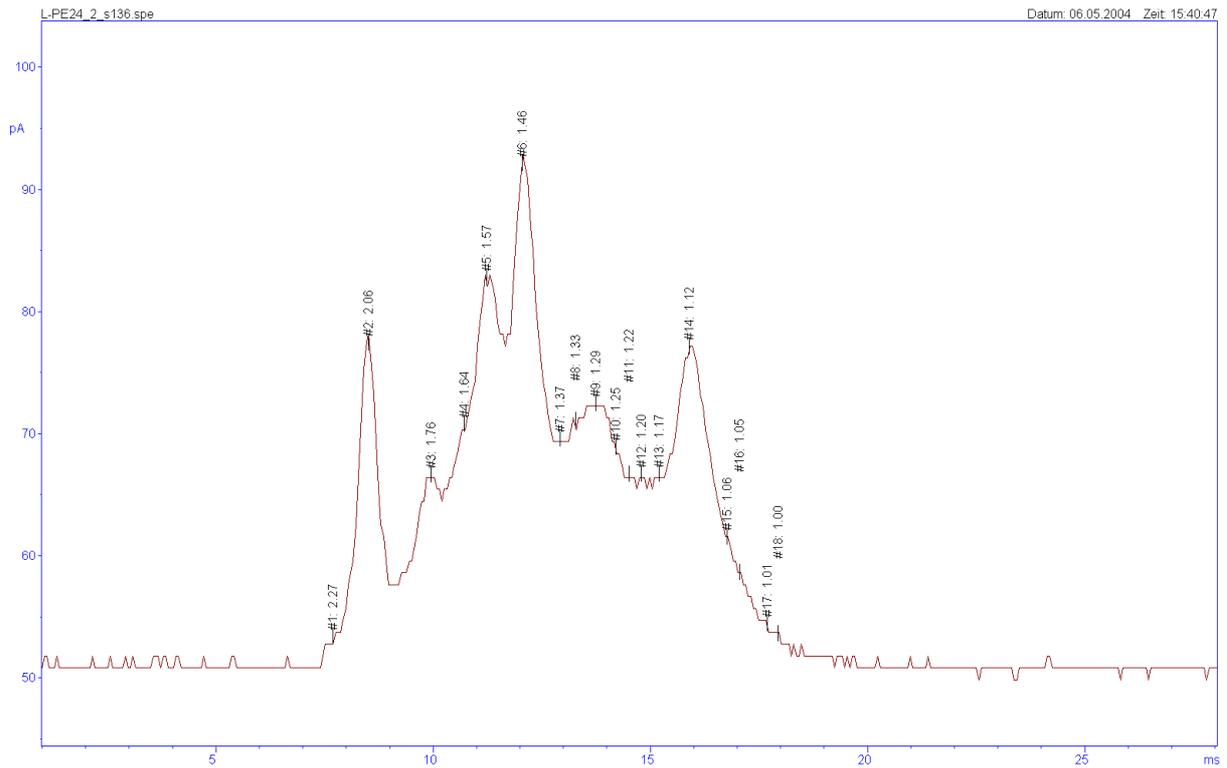


Abbildung 6.2.2: IM-Spektrum L-PE 24 mit 4,9 mg/kg PCP (oben)

Abbildung 6.2.3: IM-Spektrum L-PM 2 mit 7,9 mg/kg PCP (unten)

In **Tabelle 6.2.1** sind die Ergebnisse einer Konzentrationsbestimmung an sieben Feldtestproben dargestellt. Die Kalibration beruht dabei auf vier Rückstellproben aus Ringversuchen im Konzentrationsbereich zwischen 2,5 und 18 mg/kg PCP. Es wurden jeweils die Peakhöhen, die Peakflächen sowie die relative Peakfläche der drei für PCP typischen Peaks für einige Feldtestproben den errechneten Konzentrationen gegenübergestellt.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen eindeutige Zusammenhänge zwischen den Signalen des IMS und den mittels Laboranalytik (GC/ECD nach Extraktion) ermittelten Konzentrationen. Zu Projektbeginn wurde eine externe Kalibration mit Proben bekannten PCP-Gehaltes aufgrund der komplexen Ionenaustauschreaktionen im IMS noch für unmöglich gehalten.

Allerdings ist es nicht möglich, eine Kalibration allein aufgrund eines Signals wie Peakhöhe, Peakfläche oder relativer Peakfläche bei einer Ionenmobilitätskonstanten zu erstellen und eine eindeutige Konzentrationsaussage zu machen. Vielmehr sind aus diesen und weiteren Informationen wie beispielsweise der Halbwertsbreite, dem zeitlichen Verlauf des Spektrums sowie den Verhältnissen der Signale zueinander zunächst Aussagen über den Bereich der erwarteten PCP-Belastung zu machen. Danach muss sich bislang die Entscheidung richten, welches der Signale zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden kann.

Im unteren Arbeitsbereich der Kalibration zwischen 2 und 5 mg/kg PCP liefert meist nur der Primärpeak Hinweise für den qualitativen aber auch den quantitativen PCP-Nachweis.

Aus der Auswertung der Signale für $k_0 = 1,30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ können für die PCP-Konzentration keine verwertbaren Schlüsse gezogen werden, da dieser nicht eindeutig PCP zugeordnet werden kann. Das Auftreten eines Peaks bei dieser Ionenmobilitätskonstanten sichert jedoch bei gleichzeitigem Erscheinen des Primärpeaks die Anwesenheit von PCP ab. Sobald auch der dritte charakteristische Peak bei $k_0 = 0,99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erscheint, liegt die PCP-Konzentration der Probe mit großer Wahrscheinlichkeit oberhalb von 5 mg/kg. Für eine weitreichende Berücksichtigung des Untergrundes sollte zur Quantifizierung dieses Peaks die relative Peakfläche herangezogen werden.

Sofern für die Konzentrationsberechnung auf Basis des Primärpeaks $k_0=1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ negative Werte ermittelt werden, befindet sich die tatsächliche Konzentration außerhalb des Arbeitsbereiches der Kalibration. Dies trifft für die Proben L-PE 13 sowie L-PE 26 zu. Auch für die Probe L-PE 25 tritt dieses Phänomen auf, trotz einer vom Labor attestierten PCP-Konzentration von 2,8 mg/kg. Möglicherweise ist in dieser Probe das Natriumsalz des PCP enthalten, das im IM-Spektrum nicht zusammen mit PCP erfasst wird, und trägt zu dieser Belastung maßgeblich bei.

Tabelle 6.2.1: Ergebnisse aus Kalibration mit Rückstellproben

I) Probe L-PE06 Ist-Konzentration 14,5 mg/kg						
Mittl. Werte				errechnete Konzentration		
k ₀	I	Peak	r.Peak	I	Peak	r. Peak
1,47	34,297	24,673	0,152	1,77	1,53	3,37
1,30	28,660	20,250	0,118	12,81	7,35	6,41
0,99	8,253	7,337	0,044	7,32	7,27	8,64

II) Probe L-PE13 Ist-Konzentration 1,1 mg/kg						
Mittl. Werte				errechnete Konzentration		
k ₀	I	Peak	r.Peak	I	Peak	r. Peak
1,47	24,557	17,440	0,101	-2,35	-2,81	-2,33
1,30	32,850	24,807	0,144	22,51	22,09	26,15
0,99	7,593	6,673	0,038	6,70	6,57	7,14

III) Probe L-PE26 Ist-Konzentration 1,3 mg/kg						
Mittl. Werte				errechnete Konzentration		
k ₀	I	Peak	r.Peak	I	Peak	r. Peak
1,47	30,355	21,910	0,084	0,10	-0,13	-4,22
1,30	24,820	19,087	0,113	3,93	3,59	2,31
0,99	3,730	3,343	0,020	3,06	3,01	2,81

IV) Probe L-PE24 Ist-Konzentration 4,9 mg/kg						
Mittl. Werte				errechnete Konzentration		
k ₀	I	Peak	r.Peak	I	Peak	r. Peak
1,47	38,103	26,970	0,145	3,38	2,91	2,53
1,30	31,245	23,125	0,128	18,80	16,65	13,65
0,99	13,048	9,883	0,053	11,84	9,99	10,98

V) Probe L-PE25 Ist-Konzentration 2,8 mg/kg						
Mittl. Werte				errechnete Konzentration		
k ₀	I	Peak	r.Peak	I	Peak	r. Peak
1,47	30,293	20,163	0,117	0,08	-1,17	-0,59
1,30	31,153	21,480	0,123	18,58	11,33	9,74
0,99	15,710	4,343	0,025	14,34	4,08	3,89

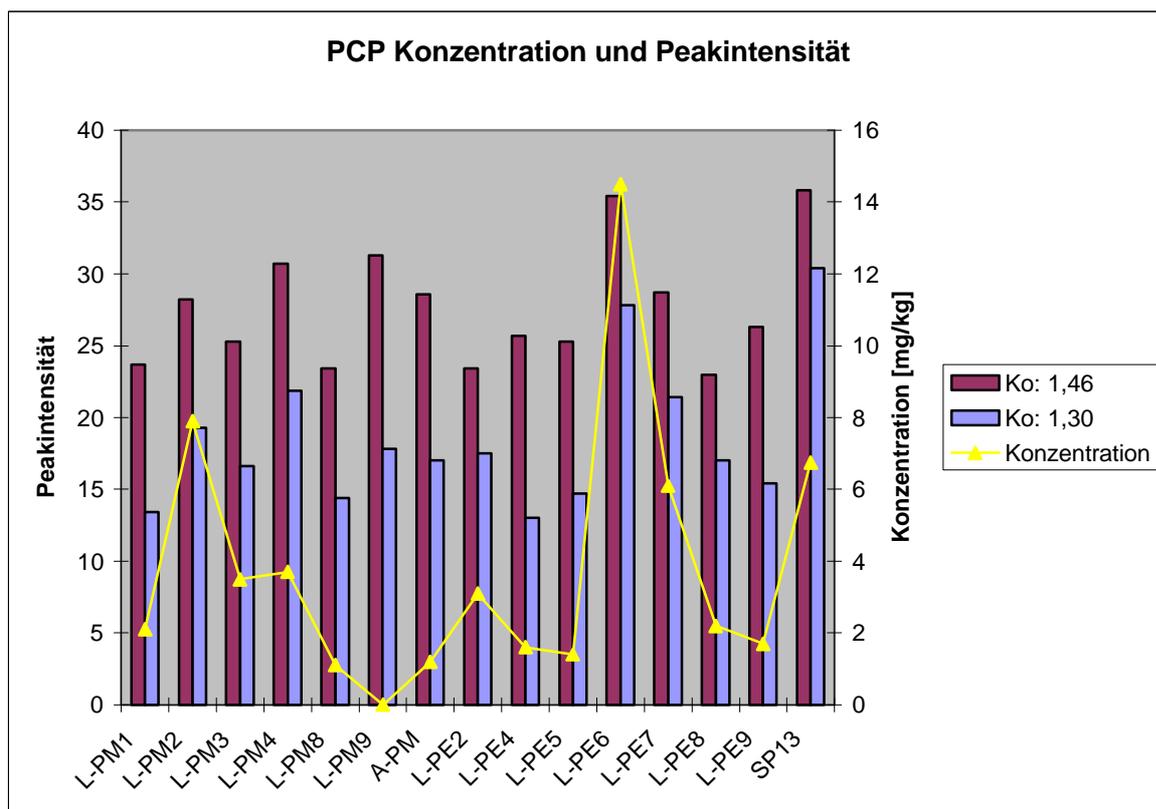
VI) Probe L-PM02 Ist-Konzentration 7,9 mg/kg						
Mittl. Werte				errechnete Konzentration		
k ₀	I	Peak	r.Peak	I	Peak	r. Peak
1,47	42,320	30,240	0,177	5,17	4,87	6,06
1,30	28,385	21,605	0,123	12,18	11,73	10,00
0,99	9,155	8,045	0,047	8,17	8,03	9,35

VII) Probe L-PE21 Ist-Konzentration 2,1 mg/kg						
Mittl. Werte				errechnete Konzentration		
k ₀	I	Peak	r.Peak	I	Peak	r. Peak
1,47	36,870	26,215	0,145	2,86	2,45	2,50
1,30	34,603	25,327	0,149	26,57	23,77	30,00
0,99	18,133	13,517	0,081	16,63	13,86	18,06

Um die auf Kondensation von flüchtigen Altholzbestandteilen an den Gaswegen des IMS beruhende Kontamination des Probengasstromes zu vermeiden, wurde eine Extraktion des PCP aus dem Altholz in Anlehnung an die in der AltholzV beschriebene Methode angewandt. Nur das Extrakt wurde anschließend in den Thermodesorptionssofen gebracht und auf PCP mit IMS untersucht. Die nachfolgende **Abbildung 6.2.4** zeigt für einen Probenumfang von 15 Proben die Korrelation zwischen dem PCP-Nachweis mittels IMS und der Laboranalytik. Dargestellt sind als Balken die entsprechenden Intensitäten (Peakhöhen) bei den Ionenmobilitätskonstanten $k_0 = 1,46$ und $k_0 = 1,30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sowie als gelbe Dreiecke die vom Labor ermittelten PCP-Konzentrationen.

Es wird einerseits offensichtlich, dass eine Korrelation zwischen den Intensitäten und der tatsächlichen PCP-Konzentration besteht, andererseits aber noch weitere Informationen zur tatsächlichen Konzentrationsbestimmung notwendig sind.

Einen Hinweis gibt beispielsweise das Verhältnis der Peakhöhen bei $k_0 = 1,46$ zu $k_0 = 1,30$:



Je kleiner der Quotient ist, um so höher ist die PCP-Konzentration (siehe **Tabelle 6.2.2**).

Abbildung 6.2.4: PCP-Konzentration und Peakintensität IM-Spektrum nach Extraktion

Tabelle 6.2.2: Rohdaten der IM-Spektren nach Extraktion

Auswertung über die Intensität				Ist-Konzentration
	Ko: 1,46	Ko: 1,30	Intensitätsverhältnis	mg/kg
L-PM1	23,71	13,39	1,77	2,1
L-PM2	28,2	19,3	1,46	7,9
L-PM3	25,29	16,62	1,52	3,5
L-PM4	30,71	21,86	1,40	3,7
L-PM8	23,4	14,4	1,63	1,1
L-PM9	31,28	17,83	1,75	< 0,3
A-PM	28,57	17	1,68	1,2
L-PE2	23,4	17,5	1,34	3,1
L-PE4	25,71	13	1,98	1,6
L-PE5	25,29	14,68	1,72	1,4
L-PE6	35,43	27,8	1,27	14,5
L-PE7	28,71	21,43	1,34	6,1
L-PE8	23	17,03	1,35	2,2
L-PE9	26,3	15,4	1,71	1,7
SP13	35,83	30,4	1,18	6,75

Es ist zwar kein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Intensitäten bei $k_0 = 1,46$ und $k_0 = 1,30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und der Konzentration herzuleiten, jedoch kann eine Konzentrationsabschätzung auf Grundlage der Intensität des Primärpeaks und dieses Verhältnisses erfolgen. Dies stellt einen aussichtsreichen Ansatz für die Entwicklung eines Auswertalgorithmuses dar.

Ausblick

Es besteht die Möglichkeit, eine Kalibrierung mit abgemischten Proben unterschiedlicher PCP-Konzentration zu erstellen. Dabei könnte zum Beispiel aus der hochkonzentrierten BAM-Probe (18 mg/kg) und aus mit PCP unbelastetem Altholz durch Abmischen unterschiedlicher Massenanteile eine Standardreihe erzeugt werden, die die Altholzmatrix mit den möglichen Störsignalen im Nachweisbereich besser abbildet, als die Kalibration mit den Rückstellproben aus den Ringversuchen. Die damit erhaltenen Kalibrationskurven bzw. -geraden werden mit einer größeren Wahrscheinlichkeit richtigere Ergebnisse liefern, als das mit der bisherigen Methode möglich ist. Zusätzlich können durch eine größere Anzahl an

Standards statistische Methoden zur Methodvalidierung (Linearitätstest, Streutest, usw.) angewandt und damit eine theoretische Nachweisgrenze bestimmt werden.

Die Nachweisgrenze erlaubt dann eine sicherere Abschätzung, ob der Grenzwert der AltholzV mit der Ionenmobilitätsspektrometrie positiv nachgewiesen werden kann oder wie hoch die Nachweiswahrscheinlichkeit ist.

Die Thermodesorption mit unmittelbarem Einsatz von Altholzspänen führt häufig zu Verschmutzungen der Gaswege mit Kondensat, wodurch langwierige Spülvorgänge sowie regelmäßige Wartungsarbeiten mit einem teilweisen Austausch von Gasleitungen erforderlich werden und damit den täglichen Probendurchsatz begrenzen. Neben einer Heizung der Gaswege bieten sich als Alternativen die Auftrennung des Gasstromes, der aus dem Ofen austritt, durch eine Multikapillarsäule oder eine Extraktion des Holzes mit anschließender Thermodesorption des Extraktes an. Durch eine angepasste Extraktion ist mit dem IMS voraussichtlich auch der Nachweis des Natriumsalzes von PCP möglich, der bislang nicht gelingt. Allerdings geht eine Extraktion zu Lasten der Messzeit.

Insgesamt sind sowohl bei der Thermodesorption von Holzspänen als auch des Extraktes mit der Laboranalytik korrelierende Ergebnisse erzielt worden. Die Entwicklung von mathematischen Auswertalgorithmen, die eine automatische Konzentrationsbestimmung anhand der relativen Peakflächen, der Peakhöhen und der Halbwertsbreiten der charakteristischen Peaks für PCP ermöglichen, ist empfehlenswert. Auch das dynamische Verhalten des Spektrums, das die Kinetik der Ladungsübertragungsreaktionen in der Driftkammer beschreibt, sowie die Verhältnisse der drei Peaks zueinander sind Informationen, die ein IMSpektrum für eine automatische Auswertung zur Verfügung stellt.

Entwicklungspotenzial besteht bei der Ionenmobilitätsspektrometrie insbesondere beim Probeneinlass. Denkbar ist beispielsweise auch eine Multikapillarsäule zur Vortrennung des Analysegasstromes in Kombination mit einem Direkteinlass anstelle des Membraneinlasses. Letztere Maßnahme steigert die Nachweisempfindlichkeit beträchtlich, jedoch wird das IMS damit zu einem offenen radioaktiven Strahler mit den entsprechenden Anforderungen hinsichtlich Umgangsgenehmigung, Transport und Qualifikation des Personals. Darüber hinaus sind andere Anregungsquellen wie eine UV-Anregung denkbar und Gegenstand aktueller Forschungsprojekte.

6.3 Fluorid-Nachweis mit ISE nach Extraktion

Als Ergebnis der Methodenentwicklung für den Fluorid-Nachweis mit ISE nach Schnellelution/-extraktion wurden zwei Extraktionsvarianten ausgewählt, die dem Wickbold-Aufschluss gleichwertige Ergebnisse liefern. Hierbei handelt es sich um die Extraktionsverfahren E1 (0,1 M Perchlorsäure, Trockenschrank 80°C über 16 h) und E9 (0,5 M Perchlorsäure, Trockenschrank 80°C über 2 h).

An dieser Stelle soll überprüft werden, ob die gefundene Gleichwertigkeit auch bei Realproben gegeben ist. Ursprünglich war für diese Untersuchungen der Einsatz der 55 Feldtestproben vorgesehen. In Anbetracht der Ergebnisse der Laboranalytik, die bis auf die beiden Proben L-PE 31 und L-PM 2 alle recht geringe Fluorid-Gehalte aufweisen, sind diese Proben jedoch nur bedingt für Gleichwertigkeitsuntersuchungen geeignet. Neben den beiden oben genannten wurden weiterhin die Proben L-PE 6 bis L-PE 8, L-PM 1 und L-PM 3 gewählt, bei allen anderen Feldtestproben liegt der Fluorid-Gehalt unter 20 mg/kg (vgl. Anhang A und Kapitel 5). Zusätzlich wurden drei Altholzproben aus der Industrie (Bezeichnung: IP 1 bis IP 3), die erhöhte Fluoridwerte aufweisen, eingesetzt. Damit lagen 10 Realproben für die Vergleichsuntersuchungen vor.

Die folgende **Tabelle 6.3.1** enthält die Analysenergebnisse der Einzelansätze inklusive Mittelwert und Median.

Tabelle 6.3.1: Vergleichsuntersuchungen auf Fluorid anhand von Realproben

Fluorid in mg/kg	Wickbold-Aufschluss			E1 (0,1 M Perchlorsäure, Trockenschrank 80°C, 16 h)			E9 (0,5 M Perchlorsäure, Trockenschrank 80°C, 2 h)			
	Probe	Einzelwerte	Mittelwert	Median	Einzelwerte	Mittelwert	Median	Einzelwerte	Mittelwert	Median
IP 1	1	30,5	29,9	30,5	24,5	23,1	24,5	23,3	25,1	25,8
	2	31,7			20,3			26,3		
	3	27,6			24,6			25,8		
IP 2	1	36,1	39,5	39,3	37,4	36,0	36,6	39,3	34,1	31,5
	2	43,2			36,6			31,5		
	3	39,3			34,0			31,4		
IP 3	1	94	103	106	131	135	133	121	122	121
	2	108			142			127		
	3	106			133			119		
L-PE 6	1	25,8	27,6	27,4	26,5	27,3	26,9	22,5	24,0	24,4
	2	27,4			28,6			24,4		
	3	29,7			26,9			25,1		
L-PE 7	1	17,7	19,2	17,7	14,3	16,9	18,0	19,6	22,2	19,6
	2	17,6			18,4			28,5		
	3	22,2			18,0			18,3		
L-PE 8	1	23,6	23,8	23,6	21,0	21,5	21,8	20,6	21,5	21,1
	2	24,9			21,8			22,7		
	3	22,8			21,8			21,1		
L-PE 31	1	67	75	67	21,8	18,8	17,4	11,2	13,9	13,9
	2	61			17,3			13,9		
	3	98			17,4			16,4		
	4	91	74	69						
	5	63								
	6	69								
	Gesamt über 6		75	68						
L-PM 1	1	29,7	26,9	27,0	24,1	22,7	22,6	18,4	17,3	17,1
	2	27,0			22,6			17,1		
	3	24,1			21,4			16,3		
L-PM 2	1	154	394	154	58	57	58	47	46	45
	2	98			59			45		
	3	931			54			45		
	4	1046	575	410						
	5	268								
	6	410								
	Gesamt über 6		484	339						
L-PM 3	1	63,3	41,1	38,7	30,9	29,3	29,5	23,0	21,1	20,4
	2	38,7			29,5			20,4		
	3	21,2			27,4			19,9		

In der zweiten Spalte sind die Ergebnisse des für die Referenzanalytik eingesetzten Wickbold-Aufschlusses dargestellt. Die für eine Grenzwertbetrachtung nach Altholzverordnung heranzuziehenden Werte (entweder Mittelwert oder Median) sind fett gedruckt. Wenn der Mittelwert herangezogen werden kann, wird deutlich, dass auch der Median dieser Analysen im gleichen Bereich liegt. Deutlich sichtbar ist eine überhöhte Differenz der Einzelwerte der Proben L-PE 31, L-PM 2 und L-PM 3. Bei den beiden erstgenannten Proben wurde aufgrund der deutlich erhöhten Fluorid-Gehalte der dreifache Wickbold-Aufschluss wiederholt, diese Ergebnisse sind als Ansatz 4 bis 6 dargestellt. Zusätzlich wurde hier der Gesamtmittelwert und der Gesamtmedian über alle 6 Analysen gebildet.

Bei den drei Industrieproben IP 1 bis IP 3 werden mit beiden Extraktionsvarianten E1 und E9 dem Wickbold-Aufschluss vergleichbare Ergebnisse erzielt. Die Probe IP 3 liegt nach Referenzanalytik im Grenzwertbereich, beide Extraktionsverfahren liefern höhere Fluorid-Gehalte.

Die Analyse der Feldtestproben L-PE 6, L-PE 7 und L-PE 8 zeigt bei allen drei Verfahren nahezu identische Ergebnisse. Bei Vergleich der Daten für die Proben L-PM 1 und L-PM 3 ergeben sich vergleichbare Fluoridwerte, wobei besonders im Fall L-PM 3 beide Extraktionsverfahren homogenere Ergebnisse zeigen als der Wickbold-Aufschluss.

Die beiden Proben mit der überhöhten Differenz der Einzelwerte bei Analyse nach Wickbold-Aufschluss (L-PE 31 und L-PM 2) liefern mit E1 und E9 deutlich homogenere Einzelwerte, die jedoch um ein Vielfaches unter den Ergebnissen der Referenz liegen.

Demnach muss bei diesen beiden Proben das nachgewiesene Fluorid in einer in der Wickboldapparatur erfassbaren, jedoch von der Säureextraktion unberührten Form vorliegen. Weiterhin scheint es sich um eine punktuelle Belastung hoher Konzentration zu handeln. Wahrscheinlich treten durch Partikel, die eine andere Dichte als Holz haben, Separationsercheinungen auf.

Da im Gegensatz zur Säureextraktion bei einem Wickbold-Aufschluss sowohl organisches wie auch anorganisches Fluor erfasst wird, wurden Acetonextrakte hergestellt und mittels GC/MS vermessen. Hierbei wurde allerdings kein Hinweis auf organisch gebundenes Fluor gefunden. Die Chromatogramme dieser Analysen sind im Anhang B III enthalten.

Unter Berücksichtigung aller zuvor durchgeführten Vergleichsmessungen inklusive Methodenentwicklung wird vermutet, dass hier Fluorid in einer sehr stabilen Form vorliegt. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Polytetrafluorethylen (PTFE). PTFE sind thermoplastische Polymere mit einem Schmelzpunkt von 327°C, sie besitzen eine äußerst hohe Chemikalienbeständigkeit und sind in allen Lösemitteln unterhalb 300°C unlöslich. Bei Temperaturen über 400°C tritt die Zersetzung ein. Da beim oxidativen Wickbold-Aufschluss Temperaturen um die 1000°C erreicht werden, wird das enthaltene Fluor erfasst, während es von der Säureextraktion im Trockenschrank bei 80°C unberührt bleibt.

Nach Altholzverordnung soll über die Grenzwerte der Eintrag von Holzschutzmitteln in den Recyclingprozess vermieden werden. In diesem Fall ist die Fluor-Quelle kein Holzschutzmittel, damit wird im Wickbold-Aufschluss „mehr“ als nur Holzschutzmittel erfasst. Im Gegensatz dazu wird bei den Säureextraktionen das anorganische Fluor erfasst.

7 Umsetzung der Ergebnisse in einem Qualitätssicherungskonzept

Den Empfehlungen des Projekt begleitenden Ausschusses folgend, wurden bereits im Frühjahr 2003 erste Kontakte zu den einschlägigen Fachverbänden der Holz- und Entsorgungsbranche wie z.B. dem Bundesverband der Deutschen Entsorgungswirtschaft aufgenommen, um in Abstimmung mit den Branchenvertretern ein Qualitätssicherungskonzept für einen Verbund von Altholzverwertern zu planen und am sich stark verändernden Markt bekannt zu machen.

Als Reaktion hierauf wurde ein Treffen mit Vertretern des Bundesverbandes der Deutschen Entsorgungswirtschaft, dem Bundesverband der Altholzverwerter, der Gütegemeinschaft Gebrauchtholz-Recycling und den Forschungsstellen für Mai 2003 ins Auge gefasst. Die Umsetzung der Altholzverordnung im Hinblick auf die Vorgaben der Qualitätssicherung war von Seiten der Mitgliedsunternehmen der Verbände offensichtlich jedoch nicht vordringlich, so dass ein bereits vereinbarter Gesprächstermin nicht wahrgenommen wurde.

Nach Umfragen bei Betreibern von Aufbereitungsanlagen, bei Forschungsstellen, Analyselaboratorien, Aufsichtsbehörden sowie Recherchen über die Marktentwicklung in Deutschland und im europäischen Ausland manifestierte sich bis zum Zeitpunkt der Berichterstellung der Eindruck, dass bisher aufgrund des unzureichenden Vollzugs der Altholzverordnung insbesondere durch die Aufsichtsbehörden sich der Druck auf die einzelnen Verwertungsbetriebe zur Umsetzung der geforderten Qualitätssicherungsmaßnahmen nicht im erwarteten Umfang erhöht hat [10].

Darüber hinaus haben die umweltpolitischen Rahmenbedingungen in Deutschland dazu geführt, dass vermehrt Biomassekraftwerke gebaut und in Betrieb genommen wurden. Viele dieser Verbrennungsanlagen verfügen über eine Genehmigung nach 17. BImSchV und dürfen daher Altholzsortimente der Kategorien AI bis AIV energetisch verwerten. Hierdurch wurde für Altholzsortimente, die in früheren Jahren vornehmlich in der Holzwerkstoffindustrie verwertet wurden, ein alternativer Verwertungsweg geschaffen, der bedingt durch teilweise langjährige Lieferverträge zur Deckung des Brennstoffbedarfs die Marktpreise und damit den Stofffluss maßgeblich beeinflusst hat. Darüber hinaus herrschen in Deutschland im Vergleich zum europäischen Ausland für die Holzwerkstoffindustrie bei der Verwendung von Altholz weit strengere Grenzwerte als sie beispielsweise von der European Panel Federation genannt werden. Diese Einflüsse beherrschen gegenwärtig das Marktgeschehen in Deutschland, so dass wir durchgehend auf ein geringes Interesse zur Installation eines QS-System bei Altholzaufbereitern gestoßen sind [18, 19, 20].

Aus den dargestellten Entwicklungen ergibt sich einerseits die Schlussfolgerung, die Schnellerkennungsmethoden auch in anderen Einsatzfeldern wie z.B. bei der Zuordnung zu

Altholzkategorien anhand von Leitkomponenten bei der Sortierung von Abbruchholz auf Baustellen oder auch bei der Überprüfung der Brennstoffqualität in der Eingangskontrolle von Biomassekraftwerken zu verwenden.

Andererseits ist eine Änderung des im Antrag vorgeschlagenen QS-Konzeptes für die Qualitätssicherung in Altholzaufbereitungsbetrieben, die für die Holzwerkstoffindustrie produzieren, sinnvoll. Dieses geänderte Konzept basiert auf einem Dienstleistungsangebot eines bereits am Markt arbeitenden Laboratoriums, welches die im Rahmen der Eigenkontrolle von den einzelnen Altholzverwertern gezogenen Proben abholt und im Laboratorium mittels Schnellerkennungsmethoden (SEM) überprüft. Die ursprüngliche Idee sah die Einrichtung eines Messfahrzeuges und dessen Betrieb entweder durch ein neues, auf Schnellanalysen spezialisiertes Unternehmen oder durch einen Verbund von Altholzverwertern vor. Aufgrund der angespannten allgemeinen wirtschaftlichen Lage und der extremen Konkurrenzsituation auf dem Altholzmarkt wären die damit verbundenen zusätzlichen Produktionskosten gegenwärtig nicht durchsetzbar.

Ein mögliches QS-Konzept, in dem neben einem Analyselabor auch ein oder mehrere Altholzaufbereiter zusammenwirken, setzt sich nach unseren Überlegungen aus folgenden Elementen zusammen, für die organisatorische Vereinbarungen zwischen den Beteiligten getroffen werden müssen:

1. Probenahme
2. Transport zum Labor/Probeneingang
3. Probenvorbereitung
4. Analyse unter Einbeziehung von SEM
5. Ergebnisdokumentation

Die Probenahme wird vom Personal des Altholzaufbereiters durchgeführt. Hinsichtlich der Probenahmestrategie, der verwendeten Probenahmegeräte und der Dokumentation der Probenahme erfolgt eine Abstimmung mit dem Labor. Dieses wird üblicherweise ein einheitliches Vorgehen, das sich nach den Erfordernissen der später zu verwendenden Analyseverfahren sowie den Qualitätssicherungsmaßnahmen richtet, vorschlagen. Sofern ein Labor für mehrere Altholzaufbereiter sowie weitere Betriebe, wie z.B. Betreiber von Biomassekraftwerken oder Produzenten von Holzwerkstoffen, tätig ist, ist ein abgestimmtes Prozedere sinnvoll. Dieses beinhaltet die Abstimmung über die Probenahmezyklen in jedem Betrieb (und damit die Anzahl der Mischproben, die analysiert werden), die Organisation des Probenverkehrs zum Labor, die Reihenfolge der durchzuführenden Analysen in Abhängigkeit von der Dringlichkeit einer Aussage über eine beprobte Charge sowie die Form der Bereitstellung der Analyseergebnisse für den Kunden (d.h. den jeweiligen Betrieb). Auf

diese Weise entsteht um einen Analysendienstleister herum ein Verbund unabhängiger Unternehmen, die Qualitätssicherung nach einem einheitlichen Konzept betreiben.

Bezüglich der zu wählenden Probenahmestrategie sind verschiedene Varianten möglich, die sich einerseits an den Erfordernissen des Probe nehmenden Betriebes, andererseits an der gewünschten Aussagekraft orientieren. Aus jetziger Sicht erscheinen uns die nachfolgend aufgelisteten Varianten von praktischer Bedeutung zu sein:

1. Probenahme aus dem Produktstrom nach AltholzV mit einer Mischprobe pro Charge
2. Probenahme aus dem Produktstrom in Anlehnung an LAGA PN 98, wobei aber nur alle 10 t durchgesetztes Material eine Probe genommen wird. Dadurch reduziert sich der Probenahmeaufwand auf einen vertretbaren Umfang, welcher gegenwärtig bereits nach AltholzV zu leisten ist. Allerdings werden jeweils 4, 5 oder 6 Proben zu einer Mischprobe vereint und im Labor untersucht. Dadurch liegen über die Teilchargen, die jeweils 40, 50 oder 60 t Altholzspäne bzw. –hackschnitzel entsprechen, Informationen vor. Kritische Materialien können anhand des Betriebstagebuchs, in dem die verarbeiteten Sortimente und ihre Herkunft verzeichnet sind, identifiziert werden. Je nach den Konsequenzen, die eine mögliche Grenzwertüberschreitung für den weiteren Entsorgungsweg der Charge hat, richtet sich die weitere Behandlung der Mischproben:
 - ◀ Unmittelbarer Transport der Mischprobe(n) und Analyse auf Leitparameter mit SEM (PCP mit IMS, CI und SM mit RFA sowie F mit ISE nach Perchlorsäureextraktion)
 - Bei Grenzwerteinhaltung Freigabe des Sortiments, gelegentliche Kontrollmessungen mit Laborverfahren im Rahmen der internen Qualitätssicherung
 - Bei Grenzwertüberschreitung wird das Sortiment einem anderem Entsorgungsweg zugeordnet oder eine neue Analyse mit konv. Analytik durchgeführt, um das Ergebnis zu überprüfen.
 - ◀ Jeden oder jeden zweiten Arbeitstag werden Proben ins Labor transportiert. Die getrennte Analyse der über einen längeren Zeitraum gesammelten Mischproben ermöglicht die leichtere Identifizierung kritischer Sortimente durch den Vergleich mit den Eintragungen im Betriebstagebuch. Langfristig sind dadurch Qualitätsverbesserungen zu erwarten.
3. Bei einer Probenahme aus Haufwerk in Anlehnung an die Vorschriften der LAGA PN 98 können die Mischproben innerhalb von ein bis zwei Stunden gezogen werden. Werden diese unmittelbar in ein Laboratorium gebracht und dort mittels SEM analysiert, kann eine Charge innerhalb eines halben Tages beurteilt werden.

Nach den im Rahmen dieses Projektes sowie weiteren Untersuchungen gemachten Erfahrungen erscheint vor allem die Kontrolle der Grenzwerte für PCP, Pb, Cu, Cr und Cl für die stoffliche Verwertung sinnvoll. Dies gilt zumindest für den deutschen Markt. Sofern jedoch beispielsweise CKA-haltige Sortimente aus dem europäischen Ausland verwendet werden, ist auch die Kontrolle des Arsengehaltes erforderlich.

Der Probentransport zum Labor kann über einen Paketdienst oder eine Spedition organisiert werden. Geht man davon aus, dass das Volumen der Mischproben entsprechend den Vorgaben der LAGA PN 98 unverändert 10 l (ca. 2.5 kg) beträgt und für eine Charge von 160 t aus 16 Einzelproben 4, 3 oder 2 Mischproben hergestellt werden, sind pro Transport Gebühren von 6 – 8 € zu veranschlagen, zuzüglich eventueller Expresszuschläge. Als mittlere Entfernung zwischen Altholzaufbereiter und Laboratorium wurden 100 km bei der Preisermittlung im Internet zu Grunde gelegt.

Aus unserer Sicht ist es nicht sinnvoll, die Analyse bis zum Erreichen der nach AltholzV zulässigen maximalen Chargengröße von 500 t aufzuschieben. Dies würde eine Qualitätssicherung, die auf einer sicheren Erkennung kritischer Sortimente und deren Ausschleusung aus der stofflichen Verwertung beruht, praktisch unmöglich machen. Das von uns beprobte Sortiment mit einer Masse von 160 t ist hingegen bei einer branchentypischen Produktionskapazität von 10 t/h als Beurteilungsbasis ökonomisch und ökologisch vertretbar.

Die Probenvorbereitung bei der Verwendung der im Rahmen dieses Projektes untersuchten Schnellerkennungsmethoden entspricht bezüglich der einzustellenden Feuchte und der Probenzerkleinerung dem im Anhang IV der AltholzV beschriebenen Vorgehen. Zur Bestimmung von Chlor und Schwermetallen mit der RFA ist eine Zerkleinerung in einer Kreuzschlag- bzw. Schneidmühle auf Korngrößen unter 1 Millimeter günstig. Aus dem so zerkleinerten Probenmaterial werden Presslinge mit einer möglichst glatten und planen Oberfläche hergestellt. Die Korngröße hat dabei entscheidenden Einfluss auf das Streuverhalten der Röntgen-Fluoreszenz-Strahlung und damit auf die Auflösung bzw. Trennung von Signalen vom Untergrundrauschen. Die Proben sollten mit den Kalibrationsstandards identische Oberflächeneigenschaften aufweisen.

Für die PCP-Analyse im IMS ist keine weitere Probenvorbereitung notwendig. Die auf < 2 mm aufgemahlene, lufttrockene Späne können unmittelbar in den Thermodesorptionsöfen gefüllt und gemessen werden.

Für den Fluoridnachweis mit ISE wird ein Perchlorsäureaufschluss bei 80° C im Trockenschrank durchgeführt. Diese Extraktion dauerte bei Verwendung 0,1 molarer Perchlorsäure 16 h bzw. 2 h bei 0,5 molarer Perchlorsäure. Nach der Extraktion wird ein aliquoter Anteil

der Lösung mit TISAB-Lösung (total ionic strength adjustment buffer) versetzt und unmittelbar mit einer ISE gemessen.

Zur Überprüfung einiger Parameter können SEM eingesetzt werden. Zur Absicherung der Ergebnisse wird jedoch weiterhin im Rahmen der internen Qualitätskontrolle auf die in der AltholzV vorgeschriebenen Laborverfahren zurückgegriffen, die auch für jene Überwachungsparameter Verwendung finden, für die die SEM keine ausreichende Genauigkeit gewährleisten. Nach den in Kapitel 6 dargestellten Ergebnissen erscheinen die in der folgenden **Tabelle 7.1** aufgeführten SEM hierfür geeignet.

Tabelle 7.1: SEM zur Ergänzung der Laboranalytik

Parameter	Methode
Fluorid	Extraktion mit Perchlorsäure und Analyse mit ISE
PCP	Ionenmobilitätsspektrometer
Cu, Cd und Pb	RFA

Mit der RFA sind prinzipiell auch der Chlor-, Chrom- und Arsengehalt bestimmbar, auch wenn die in diesem Projekt erzielten Ergebnissen für diese Elemente keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der Laboranalytik aufweisen. Wie in Kapitel 6.1 dargestellt, zeigten frühere Untersuchungen mit einem Spektrometer der Firma SPECTRO auch für diese Elemente eine gute Übereinstimmung mit der Laboranalytik.

In der nachfolgenden **Tabelle 7.2** sind die für jede SEM benötigten Investitionen inklusive der eventuell erforderlichen Zusatzaggregate zur Probenvorbereitung, der Zeitaufwand für eine Analyse, der erforderliche Personaleinsatz pro Analyse sowie die Betriebsmittel pro Analyse zusammengestellt. Diese Daten stellen die Basis für die Berechnung der Analysenkosten pro Probe dar, wobei wir von einer linearen Abschreibung über fünf Jahre für die Investitionen ausgehen und die Analysenzeit sich auf eine Doppelbestimmung nach AltholzV bezieht. Darüber hinaus ist die erforderliche Probenzerkleinerung für die SEM, die über die Anforderungen der Laboranalytik hinausgeht, berücksichtigt. Insbesondere bei der Probenvorbereitung lässt sich jedoch Zeit einsparen, wenn gleichzeitig ein größeres Probenkontingent vorbereitet wird.

Tabelle 7.2: Daten der SEM zur Berechnung der Analysenkosten

SEM	Investitionen [€]	Betriebskosten [€/Anno]	Analysenzeit inkl. PV [min/Probe]	Personaleinsatz [min/Probe]
RFA	90.000	1.000	70	40

IMS	25.000	1.000	20	20
------------	---------------	--------------	-----------	-----------

Bei der Kalkulation der Betriebskosten wurden die durchschnittlichen Ausgaben der vergangenen Jahre bei IUTA für Verbrauchsmittel, Genehmigungsverfahren, Wartung und Reparatur zugrunde gelegt.

Da sich beim Fluorid-Nachweis nach Perchlorsäureextraktion lediglich die Probenvorbereitung im Vergleich zum üblichen Wickbold-Aufschluss ändert, sind keine zusätzlichen Investitionen erforderlich. Ein Trockenschrank und ein säurefester Abzug sind in einem herkömmlichen Labor, welches entsprechende Analysen nach konventionellen Methoden durchführt, vorhanden. Nur Verbrauchsmaterialien wie Extraktionsgefäße, Perchlorsäure und weitere Chemikalien müssen beschafft werden. Auch die Ionenselektive Elektrode und die Bezugs elektrode sind gelegentlich auszutauschen. Jährliche Betriebskosten in Höhe von 1.000 € scheinen auch hier realistisch zu sein und decken unter anderem den Chemikalienverbrauch für mindestens 1.000 Fluoridnachweise ab. Zusätzlich wird pro Perchlorsäure-Extraktion ein Extraktionsgefäß für einen Preis von 1 € verbraucht.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass für den Schnellnachweis von Fluorid der Vorteil der Zeitersparnis bei größerem Probenaufkommen wesentlich ist. Die durchsetzbare Probenanzahl wird limitiert vom eingesetzten Trockenschrank (Volumen, Leistung). Hierbei ist auf einen ausreichenden Wärmeübergang bei der kürzeren Extraktionszeit (E9) zu achten. Für Labore, die keine Wickbold-Apparatur betreiben, entfallen bei der Durchführung der Eigenüberwachung die diesbezüglichen Anschaffungs- und Betriebskosten.

Basierend auf durchschnittlichen Arbeitskosten von 30 € pro Stunde (Chemotechniker oder vergleichbare Qualifikation, inklusive Arbeitgeberanteil und Gemeinkostenzuschlag) und einer jährlichen Arbeitszeit von 1.700 Stunden ergeben sich unter der Annahme, dass die SEM auch für andere Analysen verwendet werden, für die RFA Kosten von 33 € (Schwermetalle und Chlor) und für den PCP-Nachweis mittels IMS 11 € pro Probe.

Vor dem oben geschilderten Hintergrund werden die spezifischen Kosten für einen Fluoridnachweis mit ISE nach Perchlorsäureextraktion maßgeblich von dem erforderlichen Personaleinsatz bestimmt, da Trockenschrank und säurefester Abzug zur Laborgrundausstattung gehören und die Betriebskosten (inklusive Extraktionsgefäß) mit zwei € pro Analyse kaum ins Gewicht fallen. Zur Herstellung der Probelösung für die Extraktion werden pro Probe 10 Minuten, für die Herstellung der TISAB-IV-Lösung 20 Minuten veranschlagt. Die TISAB-IV-Lösung wird dabei für bis zu 100 Fluorid-Messungen angesetzt (die genaue Beschreibung

findet sich in Anhang BIII). Allerdings ist die TISAB-Lösung auch kommerziell erhältlich. Die eigentliche Messzeit inklusive der Ergebnisermittlung dauert 15 Minuten. Werden alle Arbeitsschritte in vollem Umfang einer Probe zugeschlagen, beträgt der Personaleinsatz für die Doppelbestimmung einer Probe 70 Minuten, wenn hingegen ein Ansatz der TISAB-IV-Lösung für 50 Proben (bei Doppelbestimmung ergeben sich 100 Fluorid-Analysen) Verwendung findet, reduziert sich der Personaleinsatz pro Probe auf etwas mehr als 50 Minuten. Eine Fluoridbestimmung kostet danach zwischen 29 € und 45 €. Nachfolgend wird davon ausgegangen, dass die TISAB-Lösung nicht selber hergestellt wird und danach für die Fluoridbestimmung 29 € Kosten entstehen [11].

Unter der Annahme, dass RFA und IMS allein durch Untersuchungen von Altholzproben z.B. im Rahmen der Eigenüberwachung nach AltholzV ausgelastet werden sollen, ergeben sich die Analysenkosten in Abhängigkeit von der Laborauslastung. Da das Laborpersonal auch andere Aufgaben übernimmt, werden die Personalkosten weiterhin entsprechend des jeweiligen Zeitbedarfs berechnet und betragen bei der RFA 20 € und beim IMS 10 € pro Analyse.

Der Abschätzung der wöchentlich durchzuführenden Analysen im Rahmen der Eigenüberwachung nach AltholzV liegen die Produktionsdaten eines Altholzaufbereiters mit einer jährlichen Produktionskapazität von 50.000 t zugrunde. Bei 50 Wochen jährlicher Betriebszeit ergeben sich damit 1.000 t wöchentlich, für die zwei Analysen durchzuführen sind. Unseren Empfehlungen zur Erhöhung der Anzahl der Mischproben folgend, sind in der dritten Spalte der folgenden **Tabelle 7.3** die Kosten für je drei Mischproben pro Charge, in der vierten Spalte jene für den Fall aufgeführt, dass das Laboratorium insgesamt für drei Unternehmen die Analysen durchführt.

Tabelle 7.3: Analysenkosten der SEM bei alleiniger Nutzung für Altholzuntersuchungen

SEM	Kosten bei 2 Analysen wöchentlich [€/Analyse]	Kosten bei 6 Analysen wöchentlich [€/Analyse]	Kosten bei 18 Analysen wöchentlich [€/Analyse]
RFA	210	83	41
IMS	70	30	17

Bei der Schnellbestimmung von Fluorid reduziert sich bei einem größeren Probenanfall vor allem der Zeitanteil für die Herstellung der TISAB-IV-Lösung. Unter der Voraussetzung des kommerziellen Erwerbs dieser Lösung beträgt der Analysenpreis für Fluorid unabhängig von der jährlichen Probenanzahl 29 € für eine Doppelbestimmung.

Diese Angaben sollen eine Orientierung über die Einsparmöglichkeiten für ein Laboratorium geben, welches die Anschaffung von SEM als Ergänzung seiner Laborausstattung erwägt.

Gegenwärtig werden für die Altholzanalytik im Rahmen der Eigenüberwachung von akkreditierten Laboratorien Preise zwischen 220 und 250 € verlangt. Zwar sind auf Grund der geringen Nachfrage nach solchen Analysen hierbei noch keine Sonderkonditionen für Routineanalytik berücksichtigt, weitreichende Preisreduzierungen sind allerdings unter Zugrundelegung derzeitiger Selbstkosten auch bei steigender Nachfrage nicht zu erwarten. Insbesondere die nach AltholzV geforderte Doppelbestimmung stellt einen hohen Arbeitsaufwand dar.

Wesentliche Vorteile ergeben sich vor allem hinsichtlich der möglichen Zeitersparnis durch den Einsatz von SEM. Vielen Kunden ist erfahrungsgemäß besonders an einer raschen Analytik gelegen, wirtschaftliche Überlegungen spielen in solchen Fällen häufig eine untergeordnete Rolle. Im Folgenden soll eine Abschätzung der möglichen Zeitersparnis durch die Verwendung von SEM durch eine Gegenüberstellung der erforderlichen Zeiten für Probenvorbereitung und Messung mit denen der heute üblichen Laborverfahren erfolgen.

Der Zeitbedarf für den reinen oxidativen Aufschluss für den Fluorid- und Chloridnachweis beträgt 20 Minuten, mit Vor- und Nachbereitung sind 45 bis 60 Minuten zu veranschlagen. Für die Schwermetalle beträgt die reine Aufschlusszeit bei Verwendung eines Mikrowellengeräts etwa 30 Minuten; hierbei können beim WKI maximal 12 Proben gleichzeitig verarbeitet werden. Die anschließende Probenvorbereitung dauert bei 12 Proben 30 Minuten, bei einzelnen Proben 10 Minuten. Die eigentliche Analyse mittels Ionenselektiver Elektroden (ISE), Ionenchromatograph (IC), Inductive-Coupled-Plasma (ICP) bzw. Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS) dauert nur wenige Sekunden bzw. Minuten und fällt kaum ins Gewicht.

Bei der PCP-Analyse ist je nach gewählter Methode für die reine Extraktion ein Zeitbedarf von 2 Stunden oder von 45 Minuten im Ultraschallbad mit anschließendem Schüttelvorgang über Nacht einzukalkulieren. Hinzu kommen der Zeitbedarf für die Derivatisierung und die Messzeit am Gaschromatographen. Pro Lauf sind 30 Minuten Messzeit notwendig, so dass insgesamt bis zum Vorliegen des Analysenergebnisses ein bis drei Tage vergehen. Zeitbestimmend ist hierbei der Extraktionsvorgang.

Die Zeiteinsparungen, die sich durch den Einsatz von SEM im Labor ergeben, sind nicht bei jeder der Methoden in absoluten Zahlen pro Analyse zu beziffern. Vielmehr werden die Zeitvorteile oft erst bei einem größeren Probenkontingent deutlich, wenn die Potenziale z.B. der Perchlorsäureextraktion für den Fluoridnachweis zum parallelen Aufschluss mehrerer

Proben zum Tragen kommen. Andererseits bieten aber auch die Extraktion von PCP im Ultraschallbad mit anschließendem Schütteln über Nacht sowie der Mikrowellenaufschluss für den Schwermetallnachweis Möglichkeiten, mehrere Proben simultan vorzubereiten. Bei einer Entscheidung über den Einsatz von SEM wird daher auch immer der erwartete Probenanfall zu berücksichtigen sein.

Zur Validierung der Schnellerkennungsmethoden sind zunächst mehrere Realproben mit unterschiedlichen Analytkonzentrationen, verteilt über den Arbeitsbereich, mit Labormethoden und den SEM zu messen. Die Ergebnisse werden verglichen und dokumentiert. Die Abweichungen der Ergebnisse dürfen sich dabei nur im Methoden üblichen Bereich von einander unterscheiden, wobei die Einflüsse der Probeninhomogenität durch Mehrfachbestimmung weitgehend ausgeglichen werden sollen. Bei einmal nachgewiesener Gleichwertigkeit der Analysenergebnisse von SEM und Laboranalytik sind in festen Zeitintervallen Kontrollmessungen mit einer Realprobe bekannter Zusammensetzung durchzuführen. Die Länge der Zeitintervalle sollte sich dabei nach der Anzahl der zwischenzeitlich durchgeführten Analysen richten. Üblich sind monatliche bzw. wöchentliche Kontrollen.

Begleitende Maßnahmen zur QS können z.B. regelmäßige Besprechungen, Schulungen, Ringversuche etc. sein. Ferner müssen für die SEM ähnliche Anstrengungen unternommen werden wie bei den bisher etablierten Methoden um von Labor zu Labor und geräteunabhängig vergleichbare Ergebnisse zu gewährleisten [25].

Für die Dokumentation der Analysenergebnisse bietet sich die Einrichtung eines zentralen Servers an, auf die jeder Kunde Passwort geschützten Zugang auf seine vom Labor bestimmten Analysenergebnisse hat.

Die Umsetzung der Projektergebnisse wird maßgeblich von den aktuellen Verordnungen wie der AltholzV, der BiomasseV, des Erneuerbare Energien Gesetzes (EEG) und weiterer rechtlicher Regelungen beeinflusst [1, 18, 19].

Die Vorgaben der AltholzV zur stofflichen Verwertung werden kaum kontrolliert, daher ist der Bedarf nach SEM in den Betrieben der Altholzverwertung gering. Zukünftige Marktentwicklungen dahingehend, dass wieder verstärkt auch Altholz zur stofflichen Verwertung eingesetzt wird, sind gegenwärtig schlecht zu prognostizieren, insbesondere aufgrund des aufgeheizten Marktes für Altholz zur energetischen Verwertung in Biomasseanlagen.

Insgesamt wird die zukünftige Entwicklung des Altholzmarktes sehr unterschiedlich beurteilt. Regional gibt es große Unterschiede zwischen der Präferenz für stoffliche oder energetische Verwertung. Die Situation ist dabei hauptsächlich durch Markterfordernisse geprägt, die beispielsweise zu langfristigen Lieferverträgen zwischen Altholzaufbereitern und

Kraftwerksbetreibern führen. Der Rohstoff Altholz ist jedoch gerade für die Spanplattenindustrie aufgrund seiner günstigen Materialeigenschaft wie z.B. seiner niedrigen Feuchte, die zu einer beträchtlichen Reduzierung des Energiebedarfs führt, besonders wichtig.

Den Biomassekraftwerken stehen hingegen auch noch andere Brennstoffe zur Verfügung. Die meisten dieser Kraftwerke sind zwischenzeitlich nach 17. BImSchV zugelassen und es ist daher möglich, dass aus umweltpolitischen Gründen weitere Brennstoffe wie z.B. Sekundärbrennstoffe in Zukunft zumindest als Ergänzung zugelassen werden [10].

Grundsätzlich ist ein QS-System unter Verwendung von SEM sowohl für die stoffliche als auch die energetische Verwertung denkbar. Dabei ist der Parameterumfang an die Betriebs- und Genehmigungsbedingungen von Biomassekraftwerken anzupassen. Eine Orientierung bieten die nach Biomasseverordnung sowie dem Bundesimmissionsschutzrecht limitierten Eingangparameter. Nach BiomasseV ist die energetische Verwertung von Altholz dann zulässig, wenn der Gehalt an PCB/PCT ≤ 50 mg/kg und Quecksilber ≤ 1 mg/kg ist. Nach dem Bundesimmissionsschutzgesetz und den nachgelagerten Verordnungen ist ferner zu prüfen, ob der Brennstoff dem Genehmigungsstatus der Anlage entspricht. So ist in Anlagen nach 4. BImSchV, die die Emissionsgrenzwerte der TA Luft einhalten müssen, sicherzustellen, dass der Brennstoff frei von Holzschutzmitteln und halogenorganischen Beschichtungen ist. Eine konkrete Nennung von Überwachungsparametern fehlt an dieser Stelle, so dass eine Überprüfung der Parameter aus der AltholzV für die stoffliche Verwertung wegen der identischen Zielstellung naheliegt. Darüber hinaus sind im Einzelfall auch die Genehmigungsbescheide für die Erweiterung des Parameterumfangs heranzuziehen [19].

Die potenzielle Anwendung in Biomassekraftwerken wird jedoch von den Mitgliedern des Projekt begleitenden Ausschusses insgesamt eher zurückhaltend beurteilt, da Holz bereits heute oft nur einen geringen Anteil des Brennstoffmixes ausmacht. Eine breite Akzeptanz von QS-Maßnahmen zur Inputkontrolle gibt es nicht und die Sinnhaftigkeit von Inputkontrollen wird sich hauptsächlich aufgrund technischer Erfordernisse zur Gewährleistung eines sicheren Anlagenbetriebes, der vor Korrosion, Anbackungen und Erosion schützt, erweisen. In diesem Zusammenhang ist die Kontrolle der Zufuhr von Zink, Blei, Chlor und Chrom mit dem Brennstoff eine technisch sinnvolle Überwachungsaufgabe, nicht zuletzt auch hinsichtlich der erreichbaren Entsorgungsoptionen für die Verbrennungsrückstände, in denen sich beispielsweise das toxische Cr (VI) anreichert. Chromathaltige Verbrennungsrückstände müssen auf Sonderabfall- oder sogar Untertagedeponien beseitigt werden und die damit verbundenen Entsorgungskosten stellen einen merklichen Anteil der Betriebskosten dar.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass trotz des gegenwärtig geringen Interesses SEM auch zukünftig für die Qualifizierung von Altholz, sei es für die stoffliche oder die energetische Verwertung, sei es für die Gefährdungsbeurteilung von Bauprodukten, eine sinnvolle Ergänzung der chemisch analytischen Instrumente darstellen. Auch die in Arbeit befindliche harmonisierte EU Richtlinie „Holzwerkstoffe“, die entgegen dem deutschen Recht lediglich eine Kennzeichnungspflicht für PCP-haltige (> 5 mg/kg) Produkte vorschreibt, bietet industrielle Einsatzfelder für eine entsprechende schnelle Nachweismethode für PCP.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die RFA hat nur teilweise ihre Vergleichbarkeit mit konventionellen Laborverfahren beweisen können; dies gilt insbesondere für das verwendete RFA-Spektrometer NORAN Spectrace, welches für einzelne Parameter deutliche Abweichungen von der Laboranalytik lieferte. Auch wenn die unterschiedlichen Analysenergebnisse nicht zwangsläufig zu einer unterschiedlichen Beurteilung des Sortimentes hinsichtlich seiner generellen Eignung für die stoffliche Verwertung führen, ist bei Verwendung der eingesetzten RFA eine sichere Überprüfung der Grenzwerte nach AltholzV nicht gegeben. Zunächst durchgeführte Analysen mit einem nachweisstärkeren Spektrometer zeigten zwar eine bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Laboranalytik, gleichzeitig wird damit aber auch die starke Abhängigkeit vom eingesetzten Spektrometer deutlich. Eine generelle Aussage zur Eignung der Röntgen-Fluoreszenz-Analytik zum Nachweis von Chlor und Schwermetallen ist vor diesem Hintergrund nicht möglich.

Das IMS ist zur Überprüfung des PCP-Grenzwertes geeignet, da Konzentrationen ab 2 mg/kg PCP detektiert werden. Zusätzliche Sicherheit erhält der PCP-Nachweis durch das Auftreten von zwei weiteren typischen Signalen ab einer Konzentration von 5 mg/kg. Prinzipiell sind die Signale bei den Ionenmobilisationskonstanten $k_0 = 1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $k_0 = 1,30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $k_0 = 0,99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ typisch für PCP und sogar für eine Konzentrations-einschätzung geeignet. Insbesondere für den Primärpeak weist die erstellte Kalibration eine ausreichende Empfindlichkeit auf, wobei eine Erweiterung der Standardreihe eventuell durch Abmischen hochkontaminierter Rückstellproben mit Altholzspänen sinnvoll erscheint. Hierdurch gelingt voraussichtlich eine bessere Abbildung von Matrixeinflüssen. Die Korrelation der Analysenergebnisse von IMS und Laboranalytik ist gut, wobei zukünftig noch Entwicklungsarbeit in die mathematische Beschreibung der Beurteilungskriterien gesteckt werden sollte.

Die zunächst ausschließlich untersuchte reine Thermodesorption von Holzspänen führte häufig zur Verschmutzung der Gaswege mit Kondensat und entsprechend langen Spülzyklen. Es wird alternativ aber auch ein Extraktionsverfahren vorgestellt.

Für Fluorid konnte mit einem Perchlorsäureaufschluss ein Alternativverfahren zum Wickboldaufschluss gefunden werden. Rein wässrige Schnelleluate zeigten erhebliche Minderbefunde. Zwei der untersuchten Verfahren lieferten im Rahmen der Methodenentwicklung vergleichbare Ergebnisse zum Wickbold-Aufschluss; hierbei handelt es sich zum einen um eine Extraktion mit 0,1 M Perchlorsäure im Trockenschrank bei 80°C über 16 h und zum anderen um eine Extraktion mit 0,5 M Perchlorsäure im Trockenschrank bei 80°C über 2 h. Bei einer größeren Probenanzahl relativiert sich dabei der Zeitvorteil der kürzeren Extrakt-

ionszeit. In diesem Fall kann die längere Extraktion an mehreren Proben parallel unbeaufsichtigt über Nacht erfolgen.

Für die Vergleiche der Analysemethoden und Aussagen über die Probenahme wurden Proben mit messbaren Gehalten der Parameter der Eigenüberwachung nach Altholzverordnung benötigt. Aus diesem Grund wurde gezielt Altholz zur energetischen Verwertung beprobt und eine „simulierte Beurteilung“ anhand der für die stoffliche Verwertung geltenden Grenzwerte vorgenommen. Beprobte wurde eine Charge, welche für die energetische Verwertung bestimmt war. Die ermittelten Schadstoffgehalte übersteigen daher in nennenswerter Anzahl die Grenzwerte der AltholzV für die stoffliche Verwertung.

Die Laboranalytik der 55 Feldtestproben bestätigt, dass insbesondere Cadmium eine kaum in realen Proben anzutreffende Belastung darstellt. Die nachgewiesenen Arsen-Gehalte übersteigen das für die stoffliche Verwertung zulässige Niveau beträchtlich und sind für deutsche Verhältnisse untypisch. Fast alle Proben deuten bei stringenter Anwendung der Grenzwerte der AltholzV auf Holzschutzmittel (HSM) oder sonstige Kontaminationen des beprobten Sortiments hin.

Die für die Abfalluntersuchung relevante Probenahmervorschrift LAGA PN 98 sowie die speziell für Altholz zur stofflichen Verwertung erarbeitete Probenahmeroutine der AltholzV wurden einem praktischen Test unterzogen und die Analyseergebnisse miteinander verglichen. Beprobte wurde eine Charge, zunächst im Produktionsprozess aus dem fallenden Produktstrom (nach AltholzV und LAGA PN 98), später die aufgehäuften Charge durch sukzessives Ausbreiten und Beprobieren (entsprechend LAGA PN 98). Auch wenn die gesamthafte Sortimentsbeurteilung im Hinblick auf die Zulässigkeit einer stofflichen Verwertung für dieses Sortiment insgesamt bei allen drei Ansätzen zu einer Ablehnung des Sortiments führen würde, ist die Informationsdichte bei der Beprobung nach LAGA PN 98 jedoch ungleich höher. Vor allem die Schadstoffverteilungen über den Produktionsprozess lassen sich so wesentlich genauer nachvollziehen. Eine Identifikation belasteter Sortimente ist damit erst möglich und rechtfertigt zumindest in Verdachtsfällen den wesentlich höheren Aufwand der Produktstrombeprobung nach LAGA PN 98. Daher sollte die Anzahl der Mischproben in der AltholzV entsprechend erhöht werden, wobei ein Kompromiss zwischen Arbeitsaufwand sowie Analysenkosten und dem gewünschten Detaillierungsgrad angestrebt werden muss. Beispielsweise könnte weiterhin jede Stunde eine Probe genommen werden, wobei jeweils 4 oder 5 Proben zu einer Misch- und Laborprobe zusammengeführt würden. Der Probeaufwand ist dabei gegenüber heutigen Verhältnissen nach AltholzV nur unwesentlich höher; durch den Einsatz von Schnellerkennungsmethoden (SEM) sowie unter Berücksichtigung eines weiter eingeschränkten Parameterumfangs ließe sich auch der analytische Aufwand begrenzen.

Eine Alternative zur Beprobung aus dem Produktstrom vor allem für kleine Betriebe mit einem geringen Durchsatz stellt die Haufwerksbeprobung nach LAGA PN 98 dar, deren Aufnahme in die AltholzV empfohlen wird.

Die Entwicklung eines QS-Systems für einen Verbund von Altholzverwertern unter Einsatz von SEM stieß nur auf geringe Resonanz. Dies ist in erster Linie in der Marktentwicklung begründet, die zu einer vorrangigen Nutzung von Altholz-Sortimenten in Biomassekraftwerken geführt hat. Darüber hinaus werden die Vorgaben der AltholzV zur stofflichen Verwertung nicht konsequent von den Aufsichtsbehörden kontrolliert. Dies resultiert in einer geringen Anzahl an Analysen im Rahmen der Eigenüberwachung. Diese Einschätzung der Projektpartner teilen nicht nur die Mitglieder des Projekt begleitenden Ausschusses sondern wird auch durch eine Befragung von Anlagenbetreibern, akkreditierten Laboratorien und Verbänden bestätigt, obwohl statistisch verwertbare Daten zum Vollzug der Regelungen der AltholzV für die stoffliche Verwertung von Altholz fehlen.

An dieser Situation wird sich voraussichtlich erst dann etwas ändern, wenn bei der Produktkontrolle im Rahmen der Gütesicherung oder bei Reklamationen von Endnutzern Grenzwertüberschreitungen festgestellt werden, die auf eine unsachgemäße Verwendung von Altholz in der Holzwerkstoffindustrie hindeuten. Vor allem ein erhöhter PCP-Wert kann dann einen Skandal auslösen. Im Rahmen der Gütesicherung von Spanplatten wird zur sicheren Beurteilung einer möglichen HSM-Belastung eine PCP-Kontrolle mit Labormethoden durchgeführt. Typische Werte liegen gegenwärtig bei maximal 1,5 mg/kg PCP. Dies dokumentiert einerseits den Rückgang solchermaßen kontaminierter Sortimente in Deutschland, andererseits korreliert dies mit dem maximalen Eintrag durch PCP-haltige Altholzsortimente. Diese haben meist einen PCP-Gehalt < 5 mg/kg und werden mit einem Massenanteil von 30 % in der Spanplattenindustrie eingesetzt.

Aus diesem Grunde wurde ein alternatives Konzept zum partiellen Ersatz von Labormethoden durch SEM ausgearbeitet. Dieses Konzept trägt den aktuellen Marktentwicklungen Rechnung und ist gleichermaßen für die dezentrale Brennstoffkontrolle von Biomassekraftwerken, zur Gütesicherung von Spanplatten sowie zur Gefährdungsbeurteilung von Bauprodukten geeignet.

9 Zusammenstellung der relevanten Publikationen im Zusammenhang mit dem Vorhaben

GERINGERE KOSTEN, HOHER NUTZEN – ZUVERLÄSSIGE SCHNELLERKENNUNGSMETHODEN KÖNNEN DIE QUALITÄTSKONTROLLE BEI DER ALTHOLZVERWERTUNG VEREINFACHEN; M. Vogt, A. Schulze und J. Wylamrzy in MÜLLMAGAZIN 1/2003 (24. Februar 2003)

FAST DETECTING METHODS AS INSTRUMENTS FOR THE QUALITY ASSURANCE OF RECOVERED WOOD; M. Vogt, A. Schulze und J. Wylamrzy, Proceedings 1st. Conference of COST Action E31, April 2004, Thessaloniki, Greece

RESULTS OF A FIELD TRIAL ON SAMPLING OF RECOVERED WOOD CHIPS AND RECOMMENDATIONS FOR A FUTURE SAMPLING SYSTEM; M. Vogt, A. Schulze, Vortrag angefragt für 2nd Conference of COST Action E 31, 29.09. bis 01.10.2005 in Bordeaux

Beide Forschungsstellen sind in der COST Action E31 **MANAGEMENT OF RECOVERED WOOD** vertreten und Frau Vogt berichtete auf Sitzungen der Working Group 2 „Treatment options for recovered wood“ in Slowenien (09/2003) und Griechenland (04/2004) über die Zwischenergebnisse des Projektes.

Ferner wurde das Projekt bereits im Jahr 2002 im Rahmen zweier Veranstaltungen in Silkeborg (Dänemark) („Handling of Impregnated Waste Wood“) und am Forschungszentrum Karlsruhe („Die Analytik von Abfällen“) der Fachöffentlichkeit vorgestellt.

10 Verwendete Literatur

- [1] Verordnung über die Entsorgung von Altholz, 15. August 2002
- [2] LAGA PN 98: Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen
im Zusammenhang mit der Verwertung / Beseitigung von Abfällen. Grundregeln für die Entnahme von Proben aus festen und stichfesten Abfällen sowie abgelagerten Materialien, 2002
- [3] Schlussbericht AiF-Vorhaben Nr. 11451 N: Feldstudie und Methodenhandbuch für Schnellerkennungsmethoden für Holzkontaminationen;
IUTA/WKI, April 2000
- [4] Altholzverwertung - Probleme und Lösungen, DBU, Zeller Verlag, 1998
- [5] Kehrbusch, P.: Nachweis von Holzschutzmitteln in Althölzern mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalytik, Diplomarbeit,
FH Niederrhein, Mai 1997
- [6] A. Buhr, C. Genning and T. Salthammer (1999): Trace analysis of pentachlorophenol (PCP) in wood and wood-based products - comparison of sample preparation procedures,
Fresenius J. Anal. Chem., 2003
- [7] M. Bahadir, R. Marutzky (Hrsg.): Bestimmung von Holzschutzmitteln in Gebrauchtholz Probenahme, Analysenmethoden, Schnellerkennungsverfahren,
Erfahrungen aus der Praxis; WKI-Bericht Nr. 36, März 2000
- [8] U. Thurmann: Erfassung und umwelttoxikologische Bewertung von ausgewählten Holzschutzmittelwirkstoffen, Dissertation 1999,
Bremer Umwelt Institut, Reihe Umweltwissenschaften Band 2
- [9] U. Thurmann, N. Weis: Probenahme und Analytik von Altholz und Altholzhackschnitzeln eines optisch vorsortierten Altholzsortiments,
Posterpräsentation anlässlich der Veranstaltung „Holzschutzmittel im Sekundentakt“, 30.09.1999, Umweltbundesamt Berlin
- [10] Bundesgütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe (Hrsg.):
Altholzmarkt nach der Einführung der Altholzverordnung, Tagungsband zur Veranstaltung am 5. November 2004 in Hürth
- [11] Script zum Praktikum Analytische Chemie im Bachelorstudiengang „Wasser“:
Potentiometrie mit ionenselektiven Elektroden ISE
- [12] Thermo Electron Corporation (Hrsg.): QuanX EC – Operator´s Manual WinTrace Software, 2003
- [13] SPECTRO Analytical Instruments (Hrsg.): Grundlagen der RFA, www.spectro.com
- [14] European Panel Federation (Hrsg.): EPF Standard for delivery conditions of recycled wood, www.europanel.org
- [15] European Panel Federation (Hrsg.): EPF Industry Standard – The use of recycled wood for wood-based panels, www.europanel.org
- [16] Maurer, A., Eitel, W., Frimmel, F. H.: Schnelle Probenelution bei der Abfalleingangskontrolle - Methodenvergleich mit der Elution nach DIN 38414 S4 und

- Erprobung eines TOC-Testkits; Müll und Abfall 7/98 S. 437 ff.
- [17] BDE-Ringversuch 1997: Eluat LAGA 24 h und Eluat kurz 20 Minuten
- ein Vergleich
- [18] Gesetz zur Neuregelung des Rechts der Erneuerbaren Energien im Strombereich,
Bundesgesetzblatt Jahrgang 2004, Nr. 40 vom 31. Juli 2004, Bonn
- [19] Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse, Bundesgesetzblatt 2001
- [20] COST Action E 31 (Hrsg.): National summary reports on the European
market of recovered wood, 2004
- [21] DIN 38 402 Teil 51 Allgemeine Angaben: Kalibrierung von Analysenverfahren,
Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen
für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen, Mai 1986
- [22] Leiß, B.: Holzschutzmittel im Einsatz – Bestandteile, Anwendungen, Umweltbelastungen,
Bauverlag, Wiesbaden, Berlin, 1992
- [23] DIBt Holzschutzmittelerzeichnis, 1995
- [24] Gottwald, W.: Statistik für Anwender, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000
- [25] Gleichwertigkeit zweier Analysenverfahren aufgrund des Vergleichs
der Untersuchungsergebnisse, DIN 38 402 Teil A 71, 11/2002
- [26] Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Wissenschaft und Gesundheit (Hrsg.):
Ringversuch zur Bestimmung von Parametern gemäß der „Verordnung über die
Entsorgung von Altholz“ vom 15. August 2002, November 2003
- [27] Marcus Knauf, Arno Frühwald: Trendanalyse Zukunft Holz –
Delphistudie zur Entwicklung der deutschen Holzindustrie,
Abschlussbericht November 2004
- [28] Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
BCR and IRMM Reference Materials,
http://www.irmm.jrc.be/rm/cert-reports/BCR-683_report.pdf
- [29] Rinne, D.: Gleichwertigkeit von Analysenverfahren,
Vortragsmanuskript Umweltanalytiktag NRW Juni 2000, Mülheim a.d.Ruhr,
www.lims.uni-duisburg.de

weiterführende Literatur:

- [A] Hahn - Weinheimer, P., Hirner, A., Weber - Diefenbach, K.:
Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden - Grundlagen und praktische
Anwendungen in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften. Vieweg,
Braunschweig Wiesbaden, 2. Auflage, 1995
- [B] Jenkins, R.: Einführung in die Röntgenspektrometrie. Heyden, London
Rheine, 1977
- [C] Jenkins, R., Gould, R.W., Gedcke, D.: Quantitative X-Ray Spectrometry.
Marcel Dekker, New York Basel, 1981

- [D] Jander, G.; Blasius, E. (1979): Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 11. Auflage
- [E] Eiceman, G.A.; Karpas, Z.: Ion Mobility Spectrometry, CRC Press, Boca Raton, (1994)
- [F] Carr, T.W.; Plasma Chromatography, Plenum Press, New York, 1984
- [G] Roehl, J.E.; Appl. Spec. Rev. 26 (1991) 1
- [H] Stach, J.; „Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie -Grundlagen und Anwendungen“, Analytiker Taschenbuch, 16 (1997), Springer Verlag
- [I] Revercomb, H.E.; Mason, E.A.; Anal. Chem. 47 (1975) 7
- [J] Sielemann, S.; Baumbach, J.I.; Pilzecker, P.; Walendzik, G.; Int. J. for Ion Mobility Spectrometry, 2 (1999) 1
- [K] Maswadeh, W.M.; Snyder, A.P.; Davis, D.M.; Shoff, D.B.; Harden, C.S.; Proceedings of the Fourth International Workshop on Ion Mobility Spectrometry Cambridge, U.K, 1995
- [L] Leonardt, J.W.; Rohrbeck, W.; Bensch, H. Proceedings of the Fourth International Workshop on Ion Mobility Spectrometry Cambridge, U.K, 1995
- [M] Baim, M.A.; Eatherton, R.L.; Hill, H.H.; Anal. Chem. 55 (1983) 1761
- [N] Lubman, D.M.; Kronick, N.M.; Anal. Chem. 54 (1982) 1546
- [O] Shumate, C.B.; Hill, H.H.; Anal. Chem. 1 (1989) 601
- [P] Macherey-Nagel (1999): Schnellteste: Indikator- und Testpapiere, Testbestecke zur Wasseruntersuchung, fotometrische Wasseranalysen, Produktkatalog, Macherey-Nagel, Düren
- [Q] Becker, H. (1967): Über den Nachweis und die Bestimmung von Holzschutzmitteln im Holz, Seifen-Öle-Fette-Wachse 93, 1009-1015
- [R] Bockelmann, C. (1995): Zusammensetzung, Sortierung und Verwertung von Altholz in der Bundesrepublik Deutschland, Dissertation TU Braunschweig
- [S] Liese, W.; Peek, R.-D. (1990): Qualitativer Nachweis von Holzschutzmitteln, Vorlesungsmanuskript Holzschutz, Universität Hamburg
- [T] Theden, G.; Kottlors, C.; Becker, G. (1964): Versuche zur Beurteilung der Zirkon-Alizarin-Reaktion für den Nachweis fluorhaltiger Holzschutzmittel, Holz Roh-Werkstoff 22, 460-465
- [U] Marutzky, R.: Qualitätsanforderungen und Entsorgungswege für Rest- und Gebrauchtholz. In: Marutzky, R. ; Schmidt, W. (Hrsg.): Alt- und Restholz - Energetische und stoffliche Verwertung, Beseitigung, Verfahrenstechnik, Logistik. VDI, Düsseldorf, 1996

Anhang A Laboruntersuchungen der Feldtestproben - Methodenbeschreibung und Ergebnisübersicht

Methodenbeschreibungen

- **Schwermetalle:**

Ca. 0,5 g (auf 4 Nachkommastellen genau gewogen) des zu untersuchenden Probenmaterials werden in ein Teflon-Aufschlussgefäß eingewogen und mit 1 ml H₂O₂ und 8 ml HNO₃ versetzt. Durch mikrowelleninduzierten Druckaufschluss wird das Probenmaterial in dem verschlossenen Aufschlussgefäß vollständig in Lösung gebracht (Mikrowellenaufschlussgerät „Mars 5“ der Firma CEM). Die erkaltete Aufschlusslösung wird in einen 25 ml Messkolben filtriert und mit VE-Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Die quantitative Bestimmung der Schwermetalle in den Aufschlusslösungen erfolgt mittels ICP-OES („OPTIMA 3300 DV“ der Firma Perkin Elmer). Als Bezugswerte werden für die einzelnen zu quantifizierenden Elemente mit Hilfe von Verdünnungsreihen käuflicher Element-Standards (10 µg/l, 50 µg/l, 250 µg/l, 500 µg/l, 1000 µg/l) Kalibriergeraden hergestellt.

Liegt ein Messergebnis außerhalb des kalibrierten Bereichs, wird die Probelösung mit 5%iger HNO₃ verdünnt und erneut vermessen.

- **Chlor und Fluor:**

Mittels Wickbold-Apparatur werden die Proben oxidativ aufgeschlossen. Hierzu werden pro Ansatz ca. 2 g Probenmaterial eingesetzt, die Absorptionslösung wird anschließend auf 200 ml Lösung aufgefüllt.

Chloridbestimmung

Zur Bestimmung des Chlorids wurde die Lösung im Ionenchromatographen gegen externe Standards vermessen.

Fluoridbestimmung

10 ml der zu untersuchenden Lösung und 10 ml TISAB-IV-Lösung werden in ein 50 ml Becherglas pipettiert und mit einem Magnetrührer ständig gerührt. Mittels einer Ionenselektiven Elektrode (Fluorid-Elektrode) und einer Ag/AgCl-Bezugselektrode wird mit einem pH-Meter und einem Schreiber die Gleichgewichts-Zellspannung der Fluorid-Elektrode in der Probelösung-TISAB-Mischung bestimmt. Durch Vergleich mit einer zuvor ermittelten Kali-

briergeraden (0,025; 0,050; 0,100; 0,250 und 0,500 mg Fluorid/Liter) wird der Fluorid-Gehalt der Probelösung errechnet.

Liegt ein Messergebnis außerhalb des kalibrierten Bereichs, wird die Probelösung mit der zu ihrer Herstellung verwendeten Lösung verdünnt und erneut vermessen.

- **Pentachlorphenol (PCP):**

Zur Bestimmung des PCP-Gehalts der Altholzproben wurde die im WKI akkreditierte Methode eingesetzt. Für diese Methode hat das WKI den Nachweis der Gleichwertigkeit zum in der Altholzverordnung beschriebenen Verfahren im Rahmen des im Jahr 2000 von der BAM durchgeführten Methodenvergleichs zur Bestimmung von PCP in Holz erbracht.

Es werden ca. 2 g Probenmaterial mit 30 ml Toluol und 0,5 ml 1 M Schwefelsäure versetzt. Die Extraktion erfolgt durch 45 min Ultraschall gefolgt von einem 16 stündigen Schüttelvorgang (über Nacht). Ein aliquoter Anteil der Extraktionslösung wird mit Essigsäureanhydrid derivatisiert. Anschließend wird PCP-Acetat im GC/ECD mit Kaltaufgabesystem und Doppelsäulentechnik vermessen. Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgt gegen interne (2,4,6-Tribromphenol) und externe Standards.

Tabelle A.2.1: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf Schwermetalle

Probenbezeichnung	Feuchte %	As			Pb			Cd			Cr			Cu		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
L - PE 1	11,3	/1	1,1		36,7			n.b.			12,8			7,7		
		/2	0,7		28,0			n.n.			27,0			12,8		
		/3	n.n.	0,6	0,7	22,7	29,1	28,0	n.b.	n.b.	n.b.	21,3	20,4	21,3	12,6	11,0
L - PE 2	14,5	/1	11,8		50,6			n.n.			15,7			11,1		
		/2	13,4		58,6			n.n.			28,9			19,4		
		/3	12,9	12,7	12,9	56,3	55,2	56,3	n.n.	n.n.	n.n.	22,5	22,4	22,5	13,5	14,7
L - PE 3	11,2	/1	5,8		49,8			n.n.			26,4			16,9		
		/2	4,3		88,5			1,1			9,2			8,2		
		/3	9,2	6,4	5,8	24,1	54,1	49,8	n.b.	n.b.	n.b.	13,2	16,2	13,2	2019	681
L - PE 4	14,2	/1	3,1		45,7			n.n.			22,5			11,8		
		/2	1,7		87,2			n.b.			23,6			12,1		
		/3	7,6	4,1	3,1	64,3	65,7	64,3	n.b.	n.b.	n.b.	31,3	25,8	23,6	11,4	11,8
L - PE 5	13,7	/1	12,2		38,6			n.n.			22,6			15,0		
		/2	9,4		39,6			n.b.			42,8			24,1		
		/3	34,3	18,6	12,2	48,2	42,1	39,6	n.b.	n.b.	n.b.	50,5	38,6	42,8	26,0	21,7
L - PE 6	14,3	/1	2,1		29,3			n.n.			76,2			31		
		/2	3,0		38,4			n.b.			56,5			113		
		/3	5,1	3,4	3,0	44,5	37,4	38,4	n.n.	n.n.	n.n.	72,1	68,2	72,1	224	123
L - PE 7	13,0	/1	n.b.		39,2			n.b.			16,3			12,6		
		/2	n.b.		52,3			n.b.			10,3			7,3		
		/3	n.b.	n.b.	n.b.	62,7	51,4	52,3	1,0	n.b.	n.b.	34,1	20,2	16,3	22,6	14,2
L - PE 8	11,7	/1	3,9		521			n.b.			41,6			20,2		
		/2	0,8		436			n.n.			23,5			11,9		
		/3	0,9	1,9	0,9	678	545	521	n.b.	n.b.	n.b.	48,6	37,9	41,6	28,0	20,0
L - PE 9	14,0	/1	7,5		266			n.b.			29,8			16,0		
		/2	12,6		230			n.n.			27,9			16,8		
		/3	14,7	11,6	12,6	288	261	266	n.b.	n.b.	n.b.	28,6	28,8	28,6	17,1	16,6
L - PE 10	12,2	/1	n.b.		51,4			n.b.			2,1			4,1		
		/2	1,8		43,7			n.b.			4,3			6,7		
		/3	n.b.	0,8	n.b.	71,9	55,6	51,4	n.b.	n.b.	n.b.	3,8	3,4	3,8	7,6	6,1

Tabelle A.2.2: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf Schwermetalle

Probenbezeichnung	Feuchte %	As			Pb			Cd			Cr			Cu		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
L - PE 11	/1	3,1			158			n.n.			14,5			10,2		
	/2	n.b.			117			n.n.			17,2			6,6		
	/3	n.n.	1,1	n.b.	103	126	117	n.n.	n.n.	n.n.	13,6	15,1	14,5	6,3	7,7	6,6
L - PE 12	/1	n.n.			47			n.n.			31,4			18,1		
	/2	n.n.			188			n.b.			28,5			8,9		
	/3	n.n.	n.n.	n.n.	78	104	78	n.b.	n.b.	n.b.	14,1	24,7	28,5	9,7	12,2	9,7
L - PE 13	/1	1,5			316			n.n.			7,9			6,1		
	/2	1,0			244			n.n.			7,8			12,3		
	/3	1,2	1,2	1,2	204	255	244	n.b.	n.n.	n.n.	13,0	9,6	7,9	5,1	7,8	6,1
L - PE 14	/1	1,8			240			n.b.			5,0			3,4		
	/2	2,2			211			1,0			3,4			4,4		
	/3	4,6	2,8	2,2	126	192	211	1,2	n.b.	1,0	10,5	6,3	5,0	7,8	5,2	4,4
L - PE 15	/1	1,5			228			n.b.			7,3			7,1		
	/2	0,8			204			n.n.			5,5			5,7		
	/3	5,2	2,5	1,5	162	198	204	n.n.	n.n.	n.n.	11,8	8,2	7,3	9,5	7,4	7,1
L - PE 16	/1	2,3			147			n.n.			8,8			7,9		
	/2	5,9			342			n.n.			26,7			21,0		
	/3	8,7	5,6	5,9	249	246	249	n.n.	n.n.	n.n.	23,5	19,7	23,5	17,6	15,5	17,6
L - PE 17	/1	1,8			241			n.n.			13,7			7,0		
	/2	5,6			189			n.n.			17,6			8,8		
	/3	4,1	3,8	4,1	171	200	189	n.n.	n.n.	n.n.	24,6	18,6	17,6	12,2	9,3	8,8
L - PE 18	/1	39,5			299			n.n.			41,0			28,5		
	/2	21,0			283			n.n.			45,4			29,6		
	/3	23,4	28,0	23,4	259	280	283	n.n.	n.n.	n.n.	31,9	39,4	41,0	22,3	26,8	28,5
L - PE 19	/1	4,7			510			n.b.			24,2			21,0		
	/2	4,1			728			n.b.			13,8			14,0		
	/3	1,7	3,5	4,1	391	543	510	n.n.	n.b.	n.b.	15,1	17,7	15,1	11,0	15,3	14,0
L - PE 20	/1	10,6			210			n.b.			24,6			20,6		
	/2	2,3			332			n.n.			7,8			7,7		
	/3	4,4	5,8	4,4	128	223	210	n.n.	n.n.	n.n.	12,1	14,8	12,1	7,1	11,8	7,7

Tabelle A.2.3: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf Schwermetalle

Probenbezeichnung	Feuchte %	As			Pb			Cd			Cr			Cu		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
L - PE 21	/1	n.b.			101			n.n.			17,6			7,0		
	/2	2,4			135			n.b.			41,3			17,6		
	/3	5,6	2,8	2,4	158	131	135	n.n.	n.n.	n.n.	39,5	32,8	39,5	20,0	14,9	17,6
L - PE 22	/1	33,5			40,3			n.b.			36,3			27,8		
	/2	40,2			56,8			n.b.			35,7			28,4		
	/3	23,2	32,3	33,5	44,6	47,2	44,6	n.b.	n.b.	n.b.	35,1	35,7	35,7	22,2	26,1	27,8
L - PE 23	/1	n.b.			29,6			n.b.			14,0			17,7		
	/2	n.b.			19,0			n.b.			10,9			10,8		
	/3	n.b.	n.b.	n.b.	28,2	25,6	28,2	n.n.	n.b.	n.b.	10,6	11,8	10,9	10,3	12,9	10,8
L - PE 24	/1	0,7			10,5			n.n.			3,7			4,0		
	/2	0,8			17,1			n.n.			3,1			4,8		
	/3	n.b.	0,6	0,7	38,6	22,1	17,1	n.n.	n.n.	n.n.	3,5	3,5	3,5	4,0	4,3	4,0
L - PE 25	/1	n.n.			8,8			n.n.			2,1			1,9		
	/2	n.n.			4,1			n.n.			1,2			2,8		
	/3	n.n.	n.n.	n.n.	17,5	10,1	8,8	n.n.	n.n.	n.n.	2,3	1,9	2,1	4,5	3,1	2,8
L - PE 26	/1	n.b.			11,2			n.b.			8,9			5,1		
	/2	0,6			12,7			n.n.			4,1			3,9		
	/3	n.n.	n.b.	n.b.	4,2	9,4	11,2	n.n.	n.n.	n.n.	13,6	8,9	8,9	5,5	4,8	5,1
L - PE 27	/1	n.n.			n.n.			n.n.			11,6			4,5		
	/2	n.n.			n.n.			n.n.			17,3			6,8		
	/3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	12,5	13,8	12,5	5,2	5,5	5,2
L - PE 28	/1	0,8			22,6			n.n.			6,5			4,7		
	/2	n.n.			20,9			n.n.			10,6			7,8		
	/3	n.n.	n.b.	n.n.	29,9	24,5	22,6	n.n.	n.n.	n.n.	5,7	7,6	6,5	9,2	7,2	7,8
L - PE 29	/1	n.n.			70,8			n.n.			4,6			4,6		
	/2	n.n.			16,4			n.n.			4,1			3,3		
	/3	n.n.	n.n.	n.n.	24,4	37,2	24,4	n.b.	n.n.	n.n.	3,2	3,9	4,1	3,2	3,7	3,3
L - PE 30	/1	n.n.			12,8			12,8			14,2			6,0		
	/2	n.b.			18,7			14,8			8,3			4,7		
	/3	n.n.	n.n.	n.n.	17,8	16,4	17,8	11,9	13,2	12,8	13,1	11,9	13,1	6,3	5,7	6,0

Tabelle A.2.4: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf Schwermetalle

Probenbezeichnung	Feuchte %	As			Pb			Cd			Cr			Cu		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
L - PE 31	/1	7,9			5,6			n.b.			14,0			8,8		
	/2	11,6			9,6			n.n.			23,5			13,0		
	/3	4,4	8,0	7,9	5,0	6,7	5,6	n.b.	n.b.	n.b.	12,3	16,6	14,0	6,6	9,5	8,8
L - PE 32	/1	4,3			8,4			n.n.			15,7			8,2		
	/2	2,9			5,0			n.n.			6,8			4,6		
	/3	0,7	2,6	2,9	3,7	5,7	5,0	n.n.	n.n.	n.n.	8,8	10,4	8,8	9,5	7,5	8,2
L - PM 1	/1	2,6			14,0			n.n.			17,3			8,7		
	/2	2,8			17,8			n.n.			13,5			8,9		
	/3	10,8	5,4	2,8	9,9	13,9	14,0	n.n.	n.n.	n.n.	17,5	16,1	17,3	14,8	10,8	8,9
L - PM 2	/1	3,7			29,4			n.b.			76,2			49,3		
	/2	0,9			25,9			n.b.			10,7			5,8		
	/3	3,3	2,6	3,3	12,8	22,7	25,9	n.n.	n.b.	n.b.	26,8	37,9	26,8	10,5	21,9	10,5
L - PM 3	/1	2,2			230			n.n.			63,6			30,0		
	/2	n.b.			214			n.n.			20,0			11,0		
	/3	9,2	3,9	2,2	210	218	214	n.n.	n.n.	n.n.	47,5	43,7	47,5	23,6	21,5	23,6
L - PM 4	/1	n.n.			83			n.n.			16,9			10,7		
	/2	n.b.			184			n.b.			8,0			5,3		
	/3	0,8	n.b.	n.b.	167	145	167	n.b.	n.b.	n.b.	36,0	20,3	16,9	22,5	12,8	10,7
L - PM 5	/1	n.b.			193			n.n.			7,7			4,6		
	/2	0,6			156			n.n.			6,7			4,7		
	/3	1,0	0,6	0,6	194	181	193	n.n.	n.n.	n.n.	7,1	7,1	7,1	5,1	4,8	4,7
L - PM 6	/1	2,5			363			n.n.			18,4			8,1		
	/2	12,6			254			n.b.			44,8			22,1		
	/3	1,2	5,4	2,5	265	294	265	n.n.	n.n.	n.n.	24,1	29,1	24,1	490	173	22,1
L - PM 7	/1	0,9			32,5			n.b.			6,4			10,0		
	/2	2,4			23,0			n.n.			14,7			9,8		
	/3	1,8	1,7	1,8	17,7	24,4	23,0	n.b.	n.b.	n.b.	9,2	10,1	9,2	11,7	10,5	10,0
L - PM 8	/1	n.b.			13,5			1,5			4,6			7,9		
	/2	n.b.			43,1			1,0			3,0			6,0		
	/3	1,3	0,6	n.b.	13,9	23,5	13,9	n.b.	1,0	1,0	9,3	5,7	4,6	6,0	6,6	6,0

Tabelle A.2.5: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf Schwermetalle

Probenbezeichnung	Feuchte %	As			Pb			Cd			Cr			Cu		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
L - PM 9	20,1	12,8	8,5	12,5	18,5	22,5	18,5	n.b.	n.b.	n.b.	24,8	18,6	24,8	14,6	11,9	12,4
		12,5			33,2			n.b.			29,4			12,4		
		n.b.			16,0			1,7			1,7			8,8		
L - PM 10	10,6	0,7	0,6	0,7	12,3	10,3	11,5	n.n.	n.n.	n.n.	7,0	14,2	10,0	6,9	8,2	7,2
		0,7			11,5			n.n.			25,8			10,4		
		n.b.			7,0			n.n.			10,0			7,2		
L - PM 11	15,6	6,9	4,3	4,4	15,0	15,1	15,0	n.n.	n.n.	n.n.	23,0	20,5	22,3	10,8	10,3	10,8
		4,4			13,3			n.n.			22,3			12,5		
		1,6			17,2			n.b.			16,2			7,5		
L - HM 1	14,0	3,9	2,9	3,4	15,8	16,6	16,5	1,5	n.b.	n.b.	13,5	13,1	13,5	7,0	7,9	8,3
		3,4			16,5			n.b.			12,0			8,3		
		1,5			17,4			n.b.			13,9			8,3		
L - HM 2	15,2	18,7	11,0	12,2	22,2	16,9	16,5	n.b.	n.b.	n.b.	29,4	22,8	23,0	19,9	14,6	15,3
		12,2			12,1			n.b.			23,0			15,3		
		2,1			16,5			n.b.			16,1			8,7		
L - HM 3	12,8	2,7	1,6	1,7	16,8	15,0	16,8	1,2	n.b.	1,0	13,3	13,0	13,3	8,0	8,3	8,0
		1,7			10,8			1,0			17,3			12,1		
		n.b.			17,3			n.b.			8,3			4,9		
L - HM 4	14,3	1,0	1,3	1,4	37,9	32,3	31,1	1,0	1,0	1,0	13,1	9,5	8,3	7,3	6,8	6,9
		1,4			31,1			1,4			8,3			6,2		
		1,6			27,8			n.b.			7,0			6,9		
L - HM 5	12,4	5,1	3,4	2,9	375	218	162	n.n.	n.b.	n.b.	21,4	19,0	21,4	14,8	13,8	14,8
		2,2			117			n.b.			13,7			10,5		
		2,9			162			n.b.			22,0			16,2		
L - HM 6	14,0	3,2	5,3	3,2	331	214	167	n.n.	n.n.	n.n.	16,3	19,8	16,3	10,4	13,1	13,0
		10,4			167			n.n.			28,5			15,9		
		2,3			144			n.n.			14,6			13,0		
L - HM 7	16,2	3,8	7,7	3,8	162	149	149	3,7	2,8	2,6	13,8	21,0	15,6	12,5	14,8	12,5
		16,7			149			2,6			33,7			20,2		
		2,5			135			2,2			15,6			11,6		

Tabelle A.2.6: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf Schwermetalle

Probenbezeichnung	Feuchte %	As			Pb			Cd			Cr			Cu		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
L - HM 8	/1	0,9			325			n.b.			12,4			43,8		
	/2	7,5			347			n.b.			30,2			18,2		
	/3	1,1	3,1	1,1	292	321	325	n.b.	n.b.	n.b.	11,8	18,1	12,4	7,5	23,2	18,2
L - HM 9	/1	3,1			341			n.n.			19,0			10,8		
	/2	3,5			351			n.n.			27,5			12,7		
	/3	2,1	2,9	3,1	338	343	341	n.b.	n.n.	n.n.	16,1	20,9	19,0	7,9	10,5	10,8
L - HM 10	/1	4,6			536			n.b.			32,5			12,0		
	/2	7,6			191			n.b.			27,4			17,0		
	/3	3,8	5,3	4,6	106	278	191	n.b.	n.b.	n.b.	22,0	27,3	27,4	12,0	13,6	12
L - HM 11	/1	4,2			124			3,9			28,4			227		
	/2	1,1			97			1,4			21,6			48		
	/3	3,1	2,8	3,1	130	117	124	n.b.	1,9	1,4	40,0	30,0	28,4	265	180	227
A - PM 1	/1	2,3			70,6			n.n.			33,5			19,4		
	/2	2,4			59,2			n.n.			24,2			10,2		
	/3	1,3	2,0	2,3	56,4	62,1	59,2	n.n.	n.n.	n.n.	17,6	25,1	24,2	10,2	13,3	10,2
Nachweisgrenze	(mg / kg)	0,2			0,2			0,3			0,3			0,3		
Bestimmungsgrenze	(mg / kg)	0,6			0,7			1,0			1,0			0,9		

Tabelle A.2.7: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf Chlor und Fluor

Probenbezeichnung	Feuchte %	Chlor			Fluor			
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	
L - PE 1	/1 /2 /3	11,3	4055	4057	4055	12,5	13,6	13,7
			3816			14,7		
			4301			13,7		
L - PE 2	/1 /2 /3	14,5	1764	1056	743	10,4	10,7	10,4
			743			12,9		
			663			8,8		
L - PE 3	/1 /2 /3	11,2	1354	1424	1381	12,1	13,4	13,6
			1381			13,6		
			1537			14,5		
L - PE 4	/1 /2 /3	14,2	3073	2013	1964	15,0	15,8	15,9
			1002			16,6		
			1964			15,9		
L - PE 5	/1 /2 /3	13,7	782	654	694	10,7	11,7	11,9
			488			11,9		
			694			12,6		
L - PE 6	/1 /2 /3	14,3	644	510	499	25,8	27,6	27,4
			499			27,4		
			385			29,7		
L - PE 7	/1 /2 /3	13,0	473	1011	1211	17,7	19,2	17,7
			1211			17,6		
			1350			22,2		
L - PE 8	/1 /2 /3	11,7	6647	7235	6647	23,6	23,8	23,6
			8417			24,9		
			6642			22,8		
L - PE 9	/1 /2 /3	14,0	747	695	747	14,4	12,4	11,8
			492			10,9		
			845			11,8		
L - PE 10	/1 /2 /3	12,2	546	518	533	6,8	5,7	5,2
			476			5,1		
			533			5,2		
L - PE 11	/1 /2 /3	14,2	335	516	363	13,3	11,5	11,4
			849			11,4		
			363			9,7		
L - PE 12	/1 /2 /3	13,4	765	712	765	8,3	9,7	9,1
			589			9,1		
			783			11,8		
L - PE 13	/1 /2 /3	16,9	712	482	402	12,2	11,7	11,9
			402			11,0		
			332			11,9		
L - PE 14	/1 /2 /3	13,6	1468	882	898	10,0	10,8	10,0
			280			12,5		
			898			9,8		
L - PE 15	/1 /2 /3	12,1	517	548	517	12,3	10,9	11,3
			648			9,1		
			478			11,3		
L - PE 16	/1 /2 /3	13,3	332	403	374	9,3	9,6	9,7
			503			9,9		
			374			9,7		

Tabelle A.2.8: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf Chlor und Fluor

Probenbezeichnung	Feuchte %	Chlor			Fluor			
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	
L - PE 17	/1 /2 /3	11,1	672	637	672	15,0	13,9	14,2
			698			14,2		
			540			12,5		
L - PE 18	/1 /2 /3	11,0	422	400	408	7,5	7,0	7,0
			408			7,0		
			370			6,5		
L - PE 19	/1 /2 /3	11,5	1914	1689	1914	15,1	15,0	15,1
			2073			15,2		
			1081			14,7		
L - PE 20	/1 /2 /3	12,8	533	671	533	8,6	11,3	12,0
			966			12,0		
			513			13,5		
L - PE 21	/1 /2 /3	11,7	672	646	672	14,9	14,1	14,4
			691			13,4		
			576			14,4		
L - PE 22	/1 /2 /3	13,0	262	288	293	8,5	7,9	8,4
			309			8,4		
			293			6,8		
L - PE 23	/1 /2 /3	11,7	769	546	449	11,2	11,0	11,0
			420			11,0		
			449			10,7		
L - PE 24	/1 /2 /3	11,9	271	281	271	6,9	7,3	7,5
			258			7,6		
			313			7,5		
L - PE 25	/1 /2 /3	11,3	1216	696	597	15,4	14,3	13,9
			597			13,5		
			276			13,9		
L - PE 26	/1 /2 /3	11,3	297	303	297	12,4	12,2	12,4
			290			11,9		
			321			12,4		
L - PE 27	/1 /2 /3	11,8	182	202	208	15,2	13,6	12,9
			208			12,9		
			214			12,5		
L - PE 28	/1 /2 /3	12,0	547	643	547	10,7	10,6	10,7
			944			10,2		
			439			10,8		
L - PE 29	/1 /2 /3	9,3	1116	884	799	6,1	6,5	6,6
			799			6,6		
			738			6,8		
L - PE 30	/1 /2 /3	10,2	396	477	513	9,6	9,0	8,8
			513			8,7		
			521			8,8		
L - PE 31	/1 /2 /3 /4 /5 /6	13,3	164	159	160	67	75	68
			160			61		
			154			98		
						91		
						63		
						69		
L - PE 32	/1 /2 /3	10,4	235	224	235	16,2	132	16,2
			251			12,5		
			185			368		

Tabelle A.2.9: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf Chlor und Fluor

Probenbezeichnung	Feuchte %	Chlor			Fluor			
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	
L - PM 1	/1 /2 /3	11,3	384	900	918	29,7	26,9	27,0
			918			27,0		
			1397			24,1		
L - PM 2	/1 /2 /3 /4 /5 /6	12,2	1394	1176	1394	154	484	339
			661			98		
			1473			930		
						1046		
						268		
						410		
L - PM 3	/1 /2 /3	12,0	1146	793	621	63,3	41,1	38,7
			612			38,7		
			621			21,2		
L - PM 4	/1 /2 /3	14,8	680	689	680	14,6	13,6	14,0
			644			12,2		
			743			14,0		
L - PM 5	/1 /2 /3	13,3	449	488	449	12,7	13,2	13,1
			429			13,1		
			585			13,9		
L - PM 6	/1 /2 /3	13,1	880	856	880	17,2	15,7	15,6
			957			15,6		
			731			14,3		
L - PM 7	/1 /2 /3	12,6	633	726	652	13,9	18,0	13,9
			652			12,4		
			892			27,7		
L - PM 8	/1 /2 /3	13,9	345	294	331	14,2	11,5	10,8
			331			10,8		
			207			9,6		
L - PM 9	/1 /2 /3	20,1	293	292	293	11,8	11,8	11,8
			299			11,3		
			284			12,2		
L - PM 10	/1 /2 /3	10,6	209	206	209	10,2	10,3	10,4
			188			10,4		
			222			10,4		
L - PM 11	/1 /2 /3	15,6	186	246	221	10,7	10,5	10,4
			221			10,3		
			331			10,4		

Tabelle A.2.10: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf Chlor und Fluor

Probenbezeichnung	Feuchte %	Chlor			Fluor			
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	
L - HM 1	/1 /2 /3	14,0	256	263	256	11,7	11,0	11,3
			283			11,3		
			252			10,0		
L - HM 2	/1 /2 /3	15,2	650	507	605	17,5	13,7	12,5
			268			12,5		
			605			11,0		
L - HM 3	/1 /2 /3	12,8	443	588	475	12,1	10,8	10,5
			475			9,8		
			846			10,5		
L - HM 4	/1 /2 /3	14,3	273	324	335	12,5	12,5	12,5
			335			12,5		
			365			12,5		
L - HM 5	/1 /2 /3	12,4	345	373	382	12,1	11,3	11,8
			382			9,9		
			391			11,8		
L - HM 6	/1 /2 /3	14,0	405	368	358	13,3	12,7	12,6
			341			12,6		
			358			12,1		
L - HM 7	/1 /2 /3	16,2	309	305	309	13,8	14,2	13,8
			314			12,9		
			293			15,9		
L - HM 8	/1 /2 /3	12,5	538	522	538	15,2	13,9	13,6
			633			13,0		
			395			13,6		
L - HM 9	/1 /2 /3	11,9	324	566	580	14,1	14,1	14,1
			792			14,0		
			580			14,2		
L - HM 10	/1 /2 /3	11,4	747	1503	1713	14,4	15,7	15,0
			2048			17,8		
			1713			15,0		
L - HM 11	/1 /2 /3	12,8	843	1015	1080	13,3	13,3	13,3
			1121			12,4		
			1080			14,2		
A - PM 1	/1 /2 /3	19,2	847	840	847	12,9	12,9	12,9
			877			12,3		
			797			13,5		

Tabelle A.2.11: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf PCP

Probenbezeichnung	Feuchte %	PCP			
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	
L - PE 1	11,3	/1	0,9	1,0	0,9
		/2	0,9		
		/3	1,3		
L - PE 2	14,5	/1	3,1	3,1	3,1
		/2	2,8		
		/3	3,3		
L - PE 3	11,2	/1	5,2	4,7	4,6
		/2	4,6		
		/3	4,2		
L - PE 4	14,2	/1	1,6	1,6	1,6
		/2	1,5		
		/3	1,7		
L - PE 5	13,7	/1	1,4	1,4	1,4
		/2	1,5		
		/3	1,3		
L - PE 6	14,3	/1	12,7	14,5	15,0
		/2	15,0		
		/3	15,8		
L - PE 7	13,0	/1	5,6	6,1	5,6
		/2	5,5		
		/3	7,2		
L - PE 8	11,7	/1	2,3	2,2	2,3
		/2	2,3		
		/3	2,0		
L - PE 9	14,0	/1	2,2	1,7	1,5
		/2	1,4		
		/3	1,5		
L - PE 10	12,2	/1	1,7	1,6	1,6
		/2	1,6		
		/3	1,5		
L - PE 11	14,2	/1	4,6	4,9	4,6
		/2	5,7		
		/3	4,4		
L - PE 12	13,4	/1	1,5	2,0	1,9
		/2	1,9		
		/3	2,5		
L - PE 13	16,9	/1	0,9	1,1	0,9
		/2	0,9		
		/3	1,4		
L - PE 14	13,6	/1	0,7	0,8	0,9
		/2	0,9		
		/3	0,9		
L - PE 15	12,1	/1	2,0	2,1	2,0
		/2	2,0		
		/3	2,3		
L - PE 16	13,3	/1	1,8	1,6	1,5
		/2	2,4		
		/3	1,1		
		/4	1,3		
		/5	1,5		

Tabelle A.2.12: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf PCP

Probenbezeichnung	Feuchte %	PCP		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
L - PE 17	11,1	/1	1,9	
		/2	1,8	
		/3	1,8	1,8
L - PE 18	11,0	/1	2,0	
		/2	1,7	
		/3	2,1	1,9
L - PE 19	11,5	/1	1,5	
		/2	1,3	
		/3	1,0	1,3
L - PE 20	12,8	/1	1,4	
		/2	1,2	
		/3	2,5	1,7
L - PE 21	11,7	/1	2,5	
		/2	2,4	
		/3	1,5	2,1
L - PE 22	13,0	/1	1,3	
		/2	1,1	
		/3	1,3	1,2
L - PE 23	11,7	/1	1,9	
		/2	2,2	
		/3	2,5	2,2
L - PE 24	11,9	/1	5,7	
		/2	4,5	
		/3	5,0	
		/4	4,2	4,9
L - PE 25	11,3	/1	3,5	
		/2	2,3	
		/3	2,4	
		/4	2,7	
		/5	3,3	2,8
L - PE 26	11,3	/1	0,6	
		/2	2,3	
		/3	0,9	
		/4	1,5	
		/5	1,4	
		/6	1,1	1,3
L - PE 27	11,8	/1	0,9	
		/2	0,4	
		/3	0,4	0,6
L - PE 28	12,0	/1	1,2	
		/2	1,5	
		/3	2,2	1,6
L - PE 29	9,3	/1	1,2	
		/2	2,1	
		/3	1,4	1,6
L - PE 30	10,2	/1	3,7	
		/2	2,3	
		/3	1,4	
		/4	1,7	
		/5	1,2	2,1
L - PE 31	13,3	/1	< 0,3	
		/2	< 0,3	
		/3	0,4	<0,3
L - PE 32	10,4	/1	< 0,3	
		/2	< 0,3	
		/3	0,3	<0,3

Tabelle A.2.13: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf PCP

Probenbezeichnung	Feuchte %	PCP			
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	
L - PM 1	/1 /2 /3	11,3	1,7	2,1	2,0
			2,0		
			2,7		
L - PM 2	/1 /2 /3	12,2	6,3	7,9	8,2
			9,1		
			8,2		
L - PM 3	/1 /2 /3	12,0	3,5	3,5	3,5
			3,1		
			3,9		
L - PM 4	/1 /2 /3	14,8	3,4	3,7	3,7
			3,9		
			3,7		
L - PM 5	/1 /2 /3	13,3	1,7	1,5	1,4
			1,4		
			1,3		
L - PM 6	/1 /2 /3 /4 /5	13,1	3,6	3,6	3,6
			2,9		
			3,5		
			3,8		
			4,0		
L - PM 7	/1 /2 /3 /4 /5	12,6	3,3	3,5	3,7
			3,9		
			2,8		
			4,0		
			3,7		
L - PM 8	/1 /2 /3	13,9	0,9	1,1	1,2
			1,3		
			1,2		
L - PM 9	/1 /2 /3	20,1	< 0,3	< 0,3	< 0,3
			< 0,3		
			< 0,1		
L - PM 10	/1 /2 /3	10,6	2,2	2,0	2,2
			1,7		
			2,2		
L - PM 11	/1 /2 /3	15,6	4,2	3,5	3,3
			3,3		
			3,1		

Tabelle A.2.14: Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben auf PCP

Probenbezeichnung	Feuchte %	PCP			
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	
L - HM 1	14,0	/1	1,1	2,1	2,1
		/2	2,6		
		/3	2,1		
		/4	2,1		
		/5	2,8		
L - HM 2	15,2	/1	2,7	2,5	2,6
		/2	2,6		
		/3	2,3		
L - HM 3	12,8	/1	0,9	0,7	0,7
		/2	0,6		
		/3	0,7		
L - HM 4	14,3	/1	2,0	2,0	2,0
		/2	1,9		
		/3	1,8		
		/4	2,1		
L - HM 5	12,4	/1	1,0	1,0	1,0
		/2	1,4		
		/3	0,7		
L - HM 6	14,0	/1	1,7	2,1	2,3
		/2	2,4		
		/3	2,5		
		/4	1,5		
		/5	2,2		
		/6	2,5		
L - HM 7	16,2	/1	1,1	1,2	1,1
		/2	1,4		
		/3	1,0		
L - HM 8	12,5	/1	2,6	2,7	2,6
		/2	2,5		
		/3	3,4		
		/4	3,2		
		/5	1,9		
L - HM 9	11,9	/1	2,5	2,7	2,5
		/2	2,5		
		/3	3,1		
L - HM 10	11,4	/1	1,9	2,1	1,9
		/2	2,7		
		/3	1,8		
L - HM 11	12,8	/1	2,9	3,3	3,1
		/2	3,8		
		/3	3,1		
A - PM 1	19,2	/1	1,2	1,2	1,2
		/2	1,1		
		/3	1,3		
Nachweisgrenze	(mg / kg)	0,1			
Bestimmungsgrenze	(mg / kg)	0,3			

Tabelle A.2.15: Zusammenfassung der Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben

Probenbezeichnung	As mg / kg	Pb mg / kg	Cd mg / kg	Cr mg / kg	Cu mg / kg	Cl mg / kg	F mg / kg	PCP mg / kg
L - PE 1	0,6	29,1	< 1,0	20,4	11,0	4057	13,6	1,0
L - PE 2	12,7	55	< 0,3	22,4	14,7	743	10,7	3,1
L - PE 3	6,4	50	< 1,0	16,2	16,9	1424	13,4	4,7
L - PE 4	4,1	64	< 1,0	25,8	11,8	1964	15,8	1,6
L - PE 5	12,2	42	< 1,0	43	21,7	694	11,7	1,4
L - PE 6	3,4	38	< 0,3	68	113	499	27,6	14,5
L - PE 7	< 0,6	52	< 1,0	16,3	12,6	1211	19,2	6,1
L - PE 8	1,9	521	< 1,0	42	20,0	6647	23,8	2,2
L - PE 9	11,6	261	< 1,0	28,8	16,6	747	12,4	1,7
L - PE 10	0,8	51	< 1,0	3,4	6,1	533	5,7	1,6
L - PE 11	1,1	117	< 0,3	15,1	7,7	363	11,5	4,9
L - PE 12	< 0,2	78	< 1,0	28,5	12,2	765	9,7	2,0
L - PE 13	1,2	244	< 0,3	9,6	7,8	402	11,7	1,1
L - PE 14	2,8	211	< 1,0	6,3	5,2	898	10,8	0,8
L - PE 15	2,5	204	< 0,3	8,2	7,4	517	10,9	2,1
L - PE 16	5,6	249	< 0,3	23,5	17,6	374	9,6	1,6
L - PE 17	3,8	189	< 0,3	18,6	9,3	672	13,9	1,8
L - PE 18	28,0	280	< 0,3	39	26,8	400	7,0	1,9
L - PE 19	3,5	510	< 1,0	17,7	15,3	1914	15,0	1,3
L - PE 20	4,4	210	< 0,3	12,1	7,7	533	11,3	1,7
L - PE 21	2,8	135	< 0,3	40	17,6	672	14,1	2,1
L - PE 22	33,5	47	< 1,0	36	26,1	288	7,9	1,2
L - PE 23	< 0,6	25,6	< 1,0	11,8	12,9	449	11,0	2,2
L - PE 24	0,6	17,1	< 0,3	3,5	4,3	281	7,3	4,9
L - PE 25	< 0,2	10,1	< 0,3	1,9	3,1	597	14,3	2,8
L - PE 26	< 0,6	9,4	< 0,3	8,9	4,8	303	12,2	1,3
L - PE 27	< 0,2	< 0,2	< 0,3	13,8	5,5	202	13,6	0,6
L - PE 28	< 0,6	24,5	< 0,3	7,6	7,2	547	10,6	1,6
L - PE 29	< 0,2	24,4	< 0,3	3,9	3,7	799	6,5	1,6
L - PE 30	< 0,2	16,4	13,2	11,9	5,7	513	9,0	1,7
L - PE 31	8,0	6,7	< 1,0	16,6	9,5	159	68	< 0,3
L - PE 32	2,6	5,7	< 0,3	10,4	7,5	224	16,2	< 0,3

Tabelle A.2.16: Zusammenfassung der Ergebnisse der Laboranalytik der Feldtestproben

Probenbezeichnung	As mg / kg	Pb mg / kg	Cd mg / kg	Cr mg / kg	Cu mg / kg	Cl mg / kg	F mg / kg	PCP mg / kg
L - PM 1	2,8	13,9	< 0,3	16,1	10,8	918	26,9	2,1
L - PM 2	2,6	22,7	< 1,0	26,8	10,5	1394	339	7,9
L - PM 3	3,9	218	< 0,3	48	23,6	621	38,7	3,5
L - PM 4	< 0,6	167	< 1,0	16,9	10,7	680	13,6	3,7
L - PM 5	0,6	181	< 0,3	7,1	4,8	449	13,2	1,5
L - PM 6	2,5	265	< 0,3	24,1	22,1	880	15,7	3,6
L - PM 7	1,7	23,0	< 1,0	10,1	10,5	652	13,9	3,5
L - PM 8	0,6	13,9	1,0	5,7	6,6	331	11,5	1,1
L - PM 9	12,7	18,5	< 1,0	24,8	11,9	292	11,8	< 0,3
L - PM 10	0,6	10,3	< 0,3	10,0	8,2	206	10,3	2,0
L - PM 11	4,3	15,1	< 0,3	20,5	10,3	221	10,5	3,5
L - HM 1	2,9	16,6	< 1,0	13,1	7,9	263	11,0	2,1
L - HM 2	12,2	16,9	< 1,0	22,8	14,6	605	13,7	2,5
L - HM 3	1,6	15,0	< 1,0	13,0	8,3	475	10,8	0,7
L - HM 4	1,3	32	1,0	9,5	6,8	324	12,5	2,0
L - HM 5	3,4	162	< 1,0	19,0	13,8	373	11,3	1,0
L - HM 6	3,2	167	< 0,3	19,8	13,1	368	12,7	2,1
L - HM 7	3,8	149	2,8	15,6	14,8	305	14,2	1,2
L - HM 8	3,1	321	< 1,0	12,4	18,2	538	13,9	2,7
L - HM 9	2,9	343	< 0,3	20,9	10,5	580	14,1	2,7
L - HM 10	5,3	191	< 1,0	27,3	13,6	1713	15,7	2,1
L - HM 11	2,8	117	1,9	28,4	227	1080	13,3	3,3
A - PM 1	2,0	62	< 0,3	24,2	13,3	840	12,9	1,2

Anhang B I: RFA (Methodenbeschreibung und Ergebnisübersicht)*Beschreibung der Standardherstellung*

Nr.	Vorgaben zur Konzentration [mg/kg]				
	Cd	Sn	Ba	As	Pb
1.	0,5	-	-	-	-
2.	0,5	1	1000	0,5	300
3.	0,5	100	500	0,5	10
4.	0,5	10	-	0,5	30
5.	0,75	1	10	0,75	10
6.	0,75	10	500	0,75	300
7.	0,75	100	1000	0,75	30
8.	1	-	-	-	-
9.	1	1	1000	1	10
10.	1	10	10	1	30
11.	1	100	500	1	300
12.	1,25	50	-	1,25	30
13.	1,5	-	-	-	-
14.	1,5	10	1000	1,5	10
15.	1,5	100	-	1,5	30
16.	1,75	50	-	1,75	30
17.	2	-	-	-	-
18.	2	10	-	2	300
19.	2	100	2000	2	30
20.	2,25	50	-	2,25	30
21.	2,5	-	-	-	-
22.	2,5	10	50	2,5	30
23.	2,5	100	50	2,5	300
24.	3	-	-	-	-
25.	3	10	500	4	30
26.	3	100	-	4	300
27.	4	10	-	7	30
28.	4	100	500	7	300
29.	6	-	-	-	-
30.	6	10	100	9	30
31.	6	100	-	9	300
32.	8	10	-	12	30
33.	8	100	100	12	300
34.	10	-	-	-	-
35.	10	10	-	15	30
36.	10	100	2000	15	300

Als Grundmaterial für die Standards dient naturbelassenes Buchenholz, welches mit einer Schneidmühle auf eine Korngröße k kleiner als 1 Millimeter aufgemahlen wird. Auf jeweils 20 g des Holzmehls bezogen werden zunächst die benötigten Mengen der AAS-Standardlösungen berechnet. Als AAS-Standardlösungen werden verwendet:

- 1g/l Zinn in HCl
- 1g/l Arsen in HNO₃
- 1g/l Barium in HNO₃
- 1 g/l Blei in HNO₃ sowie
- 1g/l Cadmium in HNO₃.

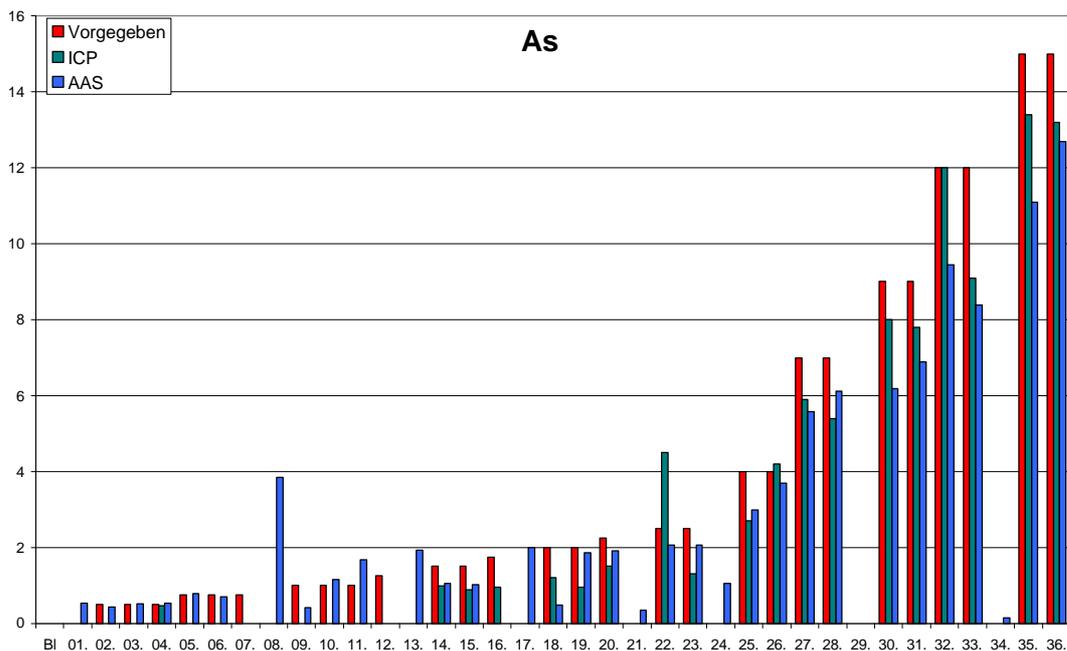
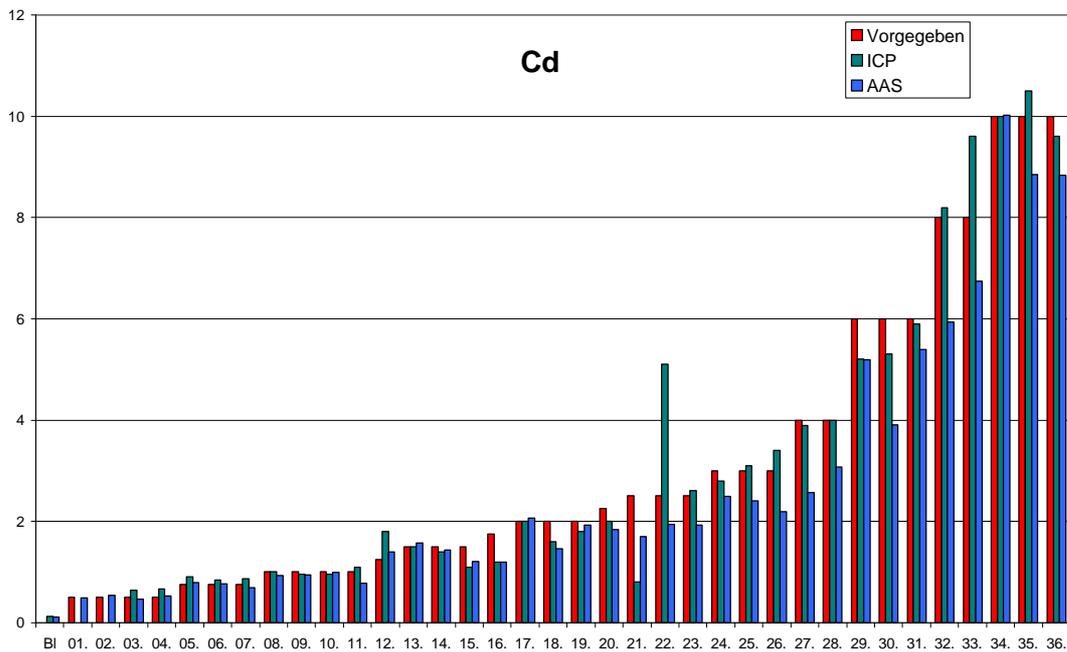
Es wird eine Arbeitslösung in einem 100 ml Messkolben angesetzt, in dem für jeden Standard die Anteile der AAS-Standardlösungen in eine 30 ml Methanolvorlage pipettiert werden. Anschließend wird mit Methanol bis zur Markierung aufgefüllt und die Arbeitslösung in einen 500 ml Rundkolben, der bereits 20 g Holzmehl enthält, überführt. Es folgt eine Verdampfung des Methanols bei 70 °C im Rotationsverdampfer. Dieser Verdampfungsprozess nimmt pro Standard ca. 4 bis 5 Stunden in Anspruch. Trotz der kontinuierlichen Rotation ist nicht in jedem Fall eine gleichmäßige Trocknung zu erreichen. Deshalb schließt sich fakultativ eine Nach Trocknung im Trockenschrank bei 100 °C für 1 Stunde an, wobei das dotierte Holzmehl zuvor in eine Abdampfschale umgefüllt und durchmischt wird.

Anschließend werden jeweils 1 g zur chemischen Analyse aufgeschlossen und zur Kontrolle der eingestellten Konzentrationen mit AAS (Cd, As) bzw. ICP (Sn, Ba, Pb) analysiert.

Die Mittelwerte aus je einer Dreifachbestimmung werden als wahre Gehalte im Rahmen der Kalibration der RFA verwendet.

Das dotierte Holzmehl wird für jeden Standard separat in Braungläsern luftdicht verschlossen. Pro Standard werden drei Presslinge zu je 3,5 g Holzmehl hergestellt.

Diese Standards werden zunächst mit einer bereits verfügbaren Screeningmethode mit der RFA gemessen und die ermittelten Impulszahlen über die Konzentration aufgetragen. Auf diese Weise erfolgt in einem iterativen Verfahren eine Vorauswahl der zu berücksichtigenden Standards unter dem Gesichtspunkt eines linearen funktionalen Zusammenhangs mit einem hohen Bestimmtheitsmaß R^2 bzw. einer geringen Reststreuung.



Kontrolle der Cadmiumkonzentration in den Standards

Kontrolle der Arsenkonzentration in den Standards

Methodenbeschreibung

Als Korrekturmodell wird die so genannte „intensity correction“ (Lucas-Tooth und Price) ausgewählt. Die Spektrenauswertung verwendet die Methode des kleinsten quadratischen Fehlers (XML-Fitting) beim Vergleich mit Referenzspektren. Diese Referenzspektren wurden für jeden der Analyten und darüber hinaus auch zur Korrektur von Interelementeffekten für Zink, Barium und Zinn aufgenommen. Die Altholzmatrix ist zu 99 % durch die Hauptkomponenten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt, weitere Matrixeffekte durch Probenbestandteile, die in höheren Konzentrationen ab 0,5 bis 1 Gew.-% auftreten, sind also nicht zu berücksichtigen. Die Matrix der Altholzproben wird durch die Angabe von Fixkomponenten festgelegt:

Kohlenstoff 49 %

Wasserstoff 6 %

Sauerstoff 44 %

Die Parameter der zweiteiligen Methode für das SPECTRACE lauten:

Teilmethode 1

Filter	Anregungsspannung (kV)	Messzeit (sec)	Zählrate des Detektors	Analyt (Intensitätselemente)
Cellulose	10	100	mittel	Chlor
Aluminium	12	100	mittel	Chrom
Palladium, mittel	20	100	mittel	Kupfer
Palladium, dick	28	100	mittel	Blei
Kupfer, dünn	50	150	hoch	Cadmium

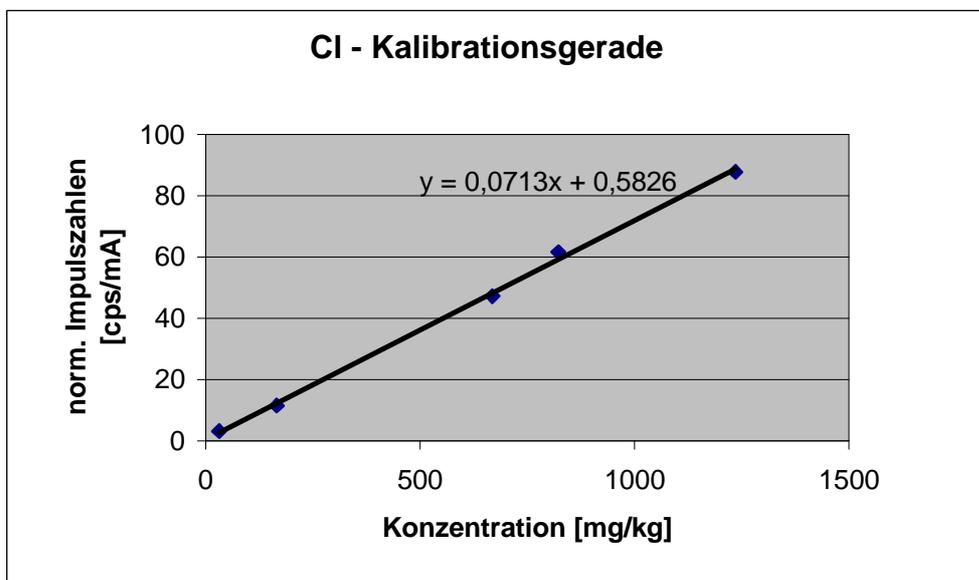
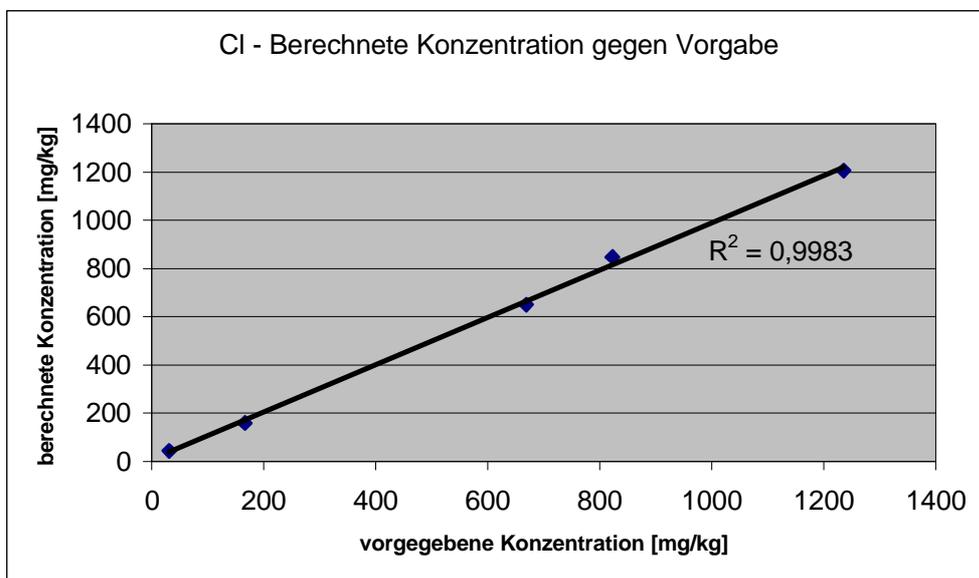
Teilmethode 2

Filter	Anregungsspannung (kV)	Messzeit (sec)	Zählrate des Detektors	Analyt (Intensitätselemente)
Palladium, dick	28	100	mittel	Arsen, Blei

Kalibrationsdaten

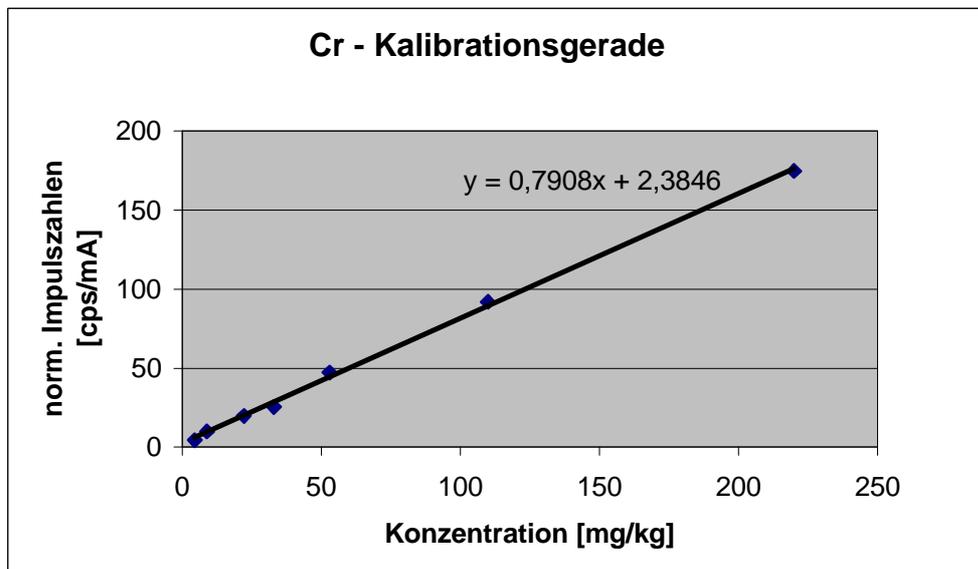
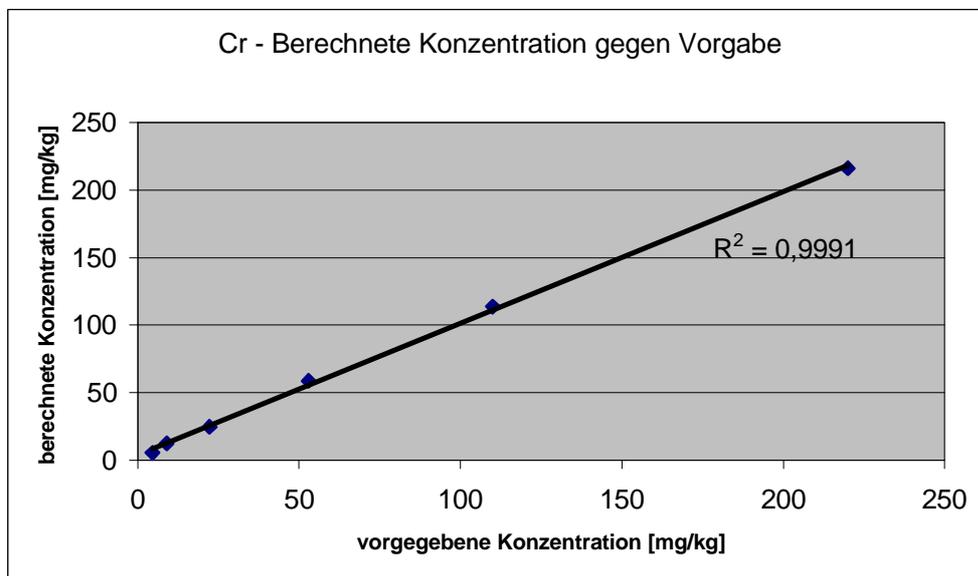
Chlor

	Cl			
	vorg. Konz. mg/kg	ber. Konz. mg/kg	Impz. cps	norm. Impz. cps/mA
blind alt	31,2	44,075	1,47	3,2
Chlorine 7	668,41	650,79	23,54	47,27
Chlorine 9	822,29	847,58	30,65	61,56
Sp 4	1235	1207,1	28,14	87,67
Sp 5	166	159,25	5,08	11,57



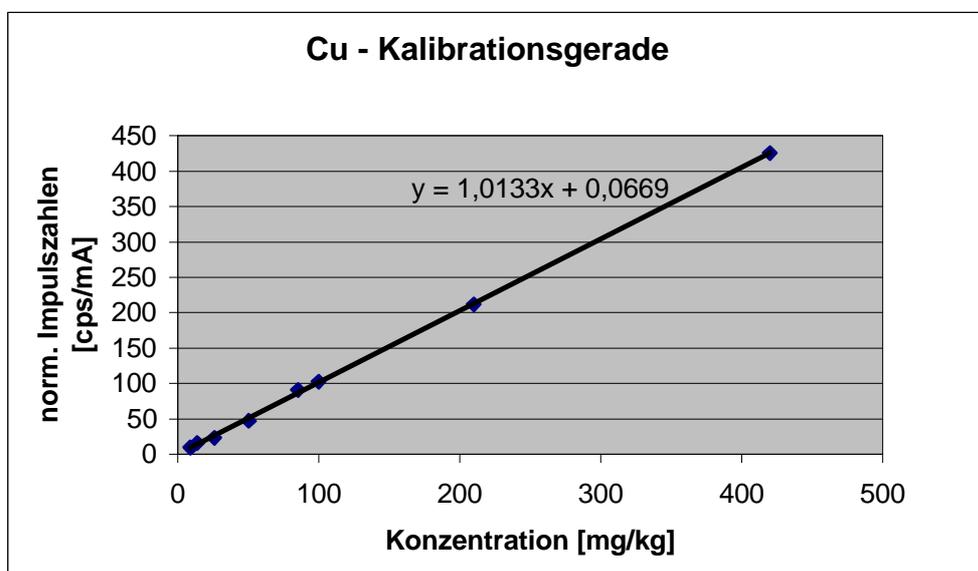
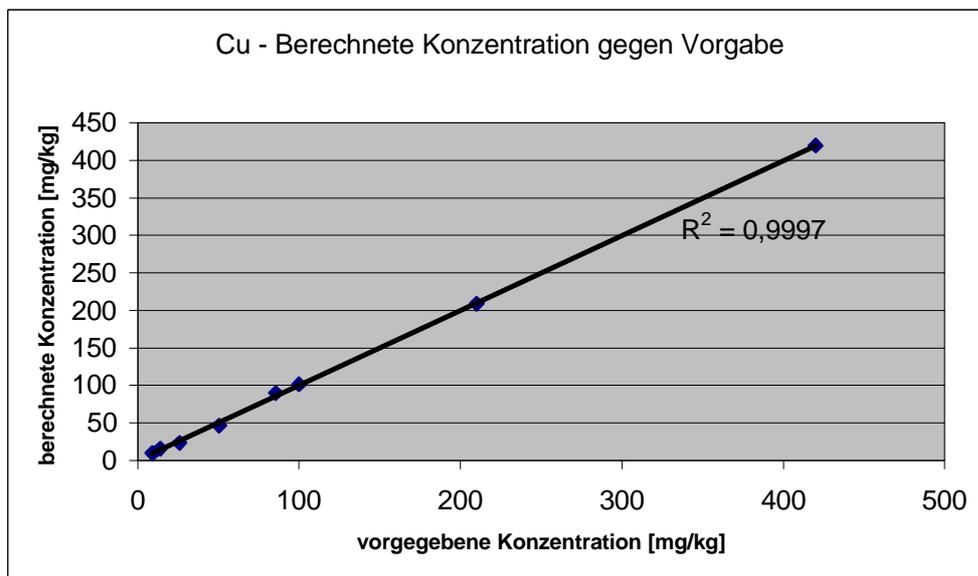
Chrom

	Cr		
	vorg. Konz. mg/kg	ber. Konz. mg/kg	norm. Impz. cps/mA
Multi 2_3 neu	4,55	5,52	4,46
Multi 4	8,95	12,37	9,99
Multi 5	22,2	24,53	19,82
Multi 7	53	58,59	47,36
Multi 8	110	113,67	91,88
Multi 9_2	220	216,28	174,82
Sp 23	33	31,61	25,55



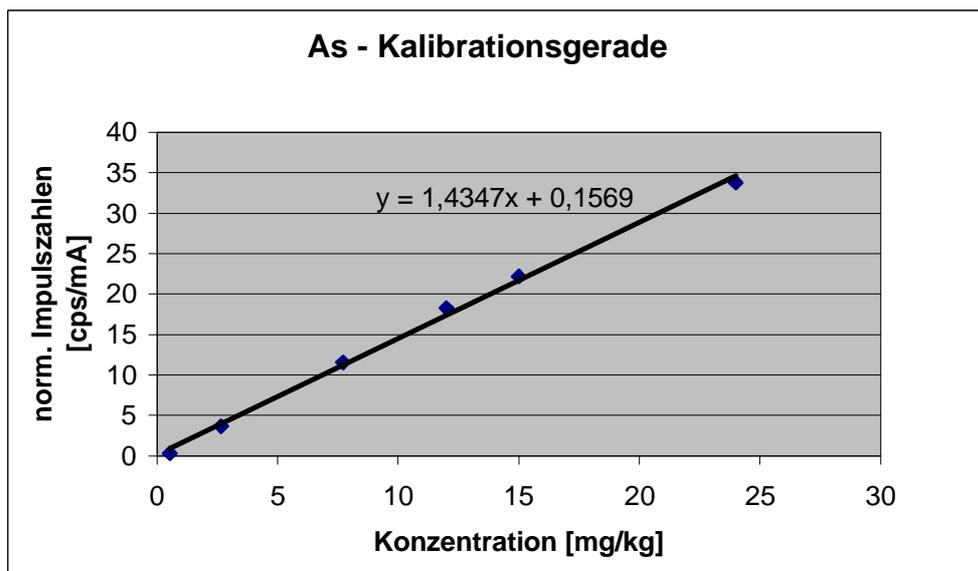
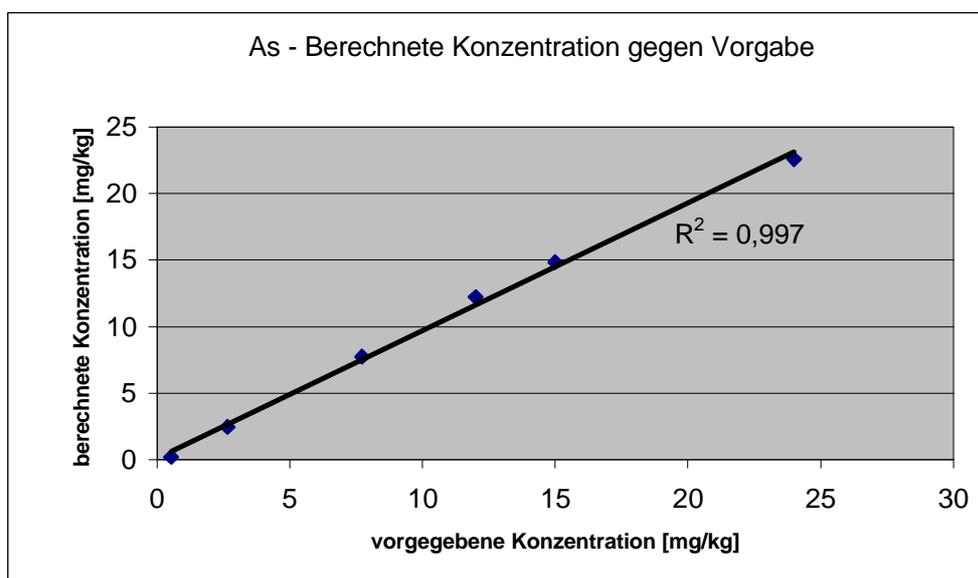
Kupfer

	Cu		
	vorg. Konz. mg/kg	ber. Konz. mg/kg	norm. Impz. cps/mA
Multi 2_3	9,4	9,4	9,53
Multi 3_3 neu	26	23,3	23,58
Multi 5	50,5	46,6	47,18
Multi 6	85,5	89,8	91,05
Multi 7	100	101,28	102,67
Multi 8	210	209,06	211,92
Multi 9_2	420	419,75	425,51
Sp 6	14	15,88	16,1
Sp 12	9	9,6	9,73



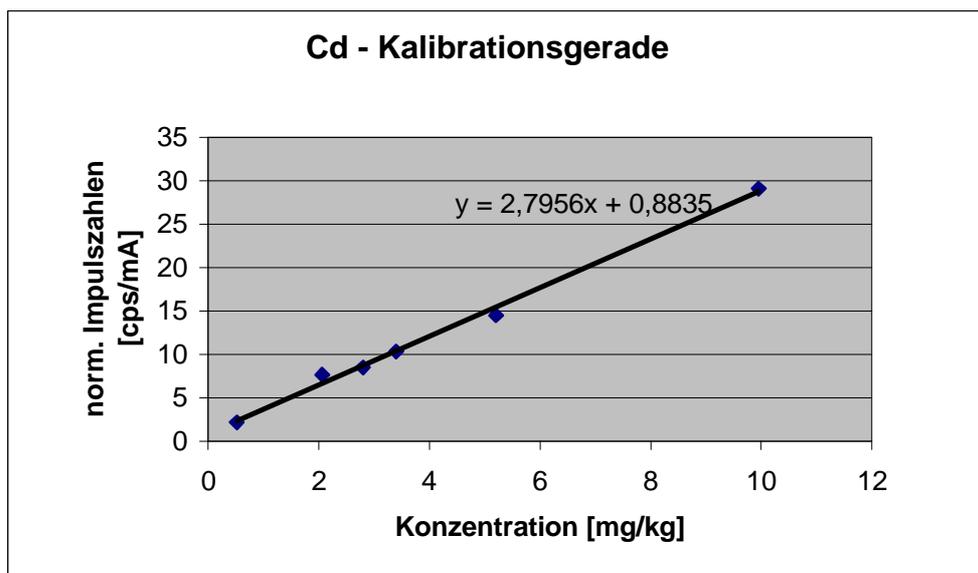
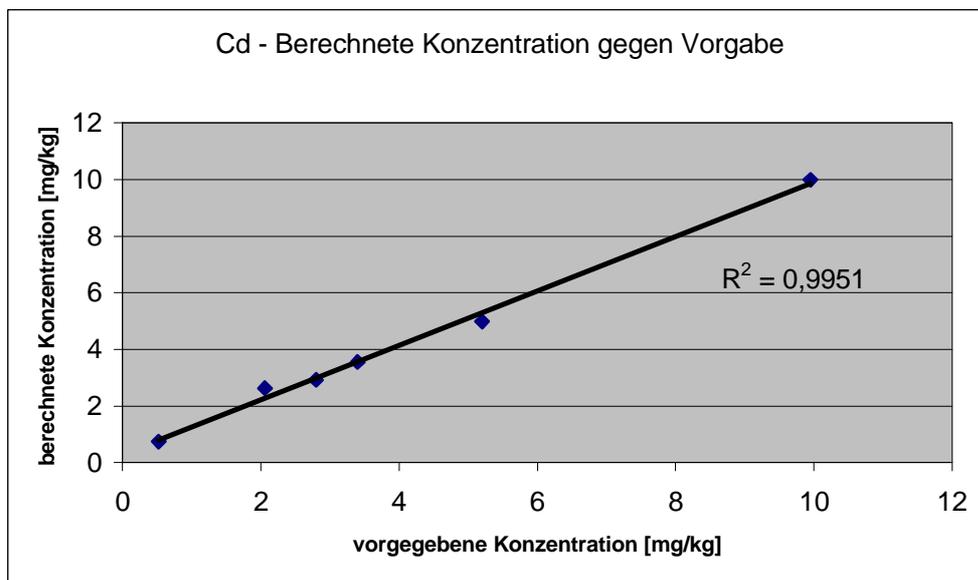
Arsen

	As		
	vorg. Konz. mg/kg	ber. Konz. mg/kg	norm. Impz. cps/mA
Cadmium 35	15	14,85	22,18
Multi 1_2	2,65	2,46	3,68
Multi 11	7,72	7,73	11,55
Multi 7	24	22,59	33,77
Cadmium 1_2	0,53	0,2	0,3
Cadmium 32_1	12	12,22	18,27



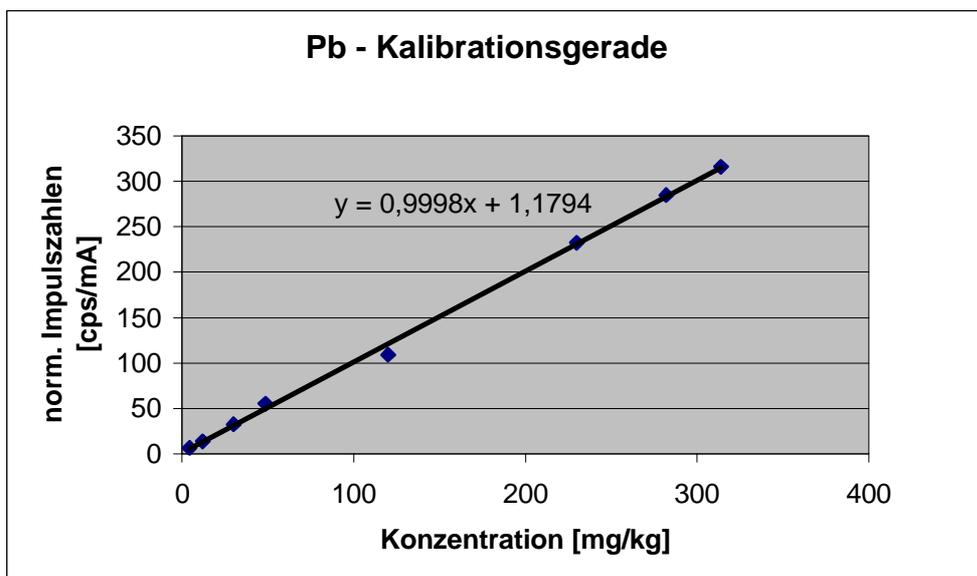
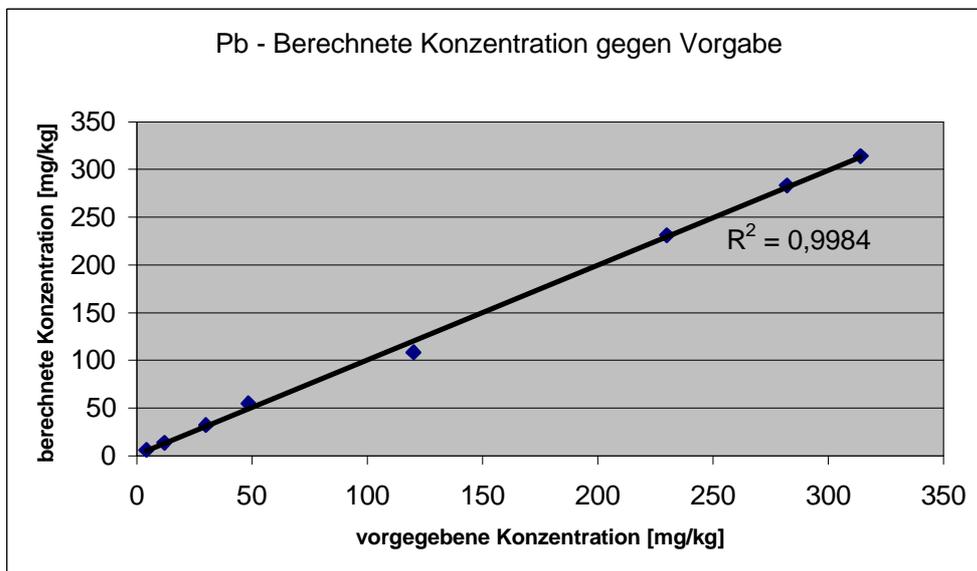
Cadmium

	Cd		
	vorg. Konz. mg/kg	ber. Konz. mg/kg	norm. Impz. cps/mA
Cadmium 27	3,4	3,55	10,32
Cadmium 30	5,2	4,98	14,49
Cadmium 35	9,95	9,99	29,07
Cadmium 4_1	0,52	0,75	2,17
Cadmium 17_1	2,06	2,63	7,66
Cadmium 24_3	2,8	2,92	8,49



Blei

	Pb		
	vorg. Konz. mg/kg	ber. Konz. mg/kg	norm. Imp. cps/mA
Cadmium 18	282	283,34	285
Cadmium 30	30	32,05	32,24
Multi 2_3 neu	4,25	6,19	6,22
Multi 3_3 neu	12	13,75	13,83
Multi 6	48,5	54,77	55,09
Multi 8	120	108,38	109,02
Multi 9_b	230	231,12	232,47
Cadmium 6_3	314	314,29	316,14



Ergebnisse**Chlor:**

Probenbezeichnung	Feuchte %	CI Labor			CI RFA		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
A - PM	19,2	847	840	847	428	488	502
		877			533		
		797			502		
L - PM 1	11,3	384	900	918	488	466	488
		918			546		
		1397			363		
L - PM 2	12,2	1394	1176	1394	429	387	374
		661			359		
		1473			374		
L - PM 3	12,0	1146	793	621	608	466	428
		612			428		
		621			363		
L - PM 4	14,8	680	689	680	582	723	693
		644			894		
		743			693		
L - PM 5	13,3	449	488	449	576	661	685
		429			685		
		585			723		
L - PM 6	13,1	880	856	880	330	322	329
		957			329		
		731			306		
L - PM 7	12,6	633	726	652	966	757	768
		652			537		
		892			768		
L - PM 8	13,9	345	294	331	352	388	352
		331			344		
		207			467		
L - PM 9	20,1	293	292	293	322	348	351
		299			370		
		284			351		
L - PM 10	10,6	209	206	209	273	299	276
		188			349		
		222			276		
L - PM 11	15,6	186	246	221	260	243	240
		221			228		
		331			240		
L - HM 1	14,0	256	263	256	367	355	367
		283			299		
		252			399		
L - HM 2	15,2	650	507	605	410	389	395
		268			395		
		605			361		
L - HM 3	12,8	443	588	475	550	455	456
		475			359		
		846			456		
L - HM 4	14,3	273	324	335	268	304	305
		335			338		
		365			305		
L - HM 5	12,4	345	373	382	320	344	351
		382			351		
		391			361		
L - HM 6	14,0	405	368	358	594	1156	594
		341			2509		
		358			366		
L - HM 7	16,2	309	305	309	344	349	344
		314			360		
		293			342		
L - HM 8	12,5	538	522	538	367	448	441
		633			536		
		395			441		
L - HM 9	11,9	324	566	580	449	362	330
		792			330		
		580			306		
L - HM 10	11,4	747	1503	1713	529	700	529
		2048			522		
		1713			1050		
L - HM 11	12,8	843	1015	1080	835	726	835
		1121			464		
		1080			880		

Chrom

Probenbezeichnung	Feuchte %	Cr Labor			Cr RFA		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
A - PM	19,2	33,5	25,1	24,2	46,3	38,8	37,4
		24,2			32,7		
		17,6			37,4		
L - PM 1	11,3	17,3	16,1	17,3	49,6	50,6	49,6
		13,5			57,2		
		17,5			45,0		
L - PM 2	12,2	76,2	37,9	26,8	29,9	37,0	37,9
		10,7			43,2		
		26,8			37,9		
L - PM 3	12,0	63,6	43,7	47,5	31,7	43,7	49,0
		20,0			49,0		
		47,5			50,3		
L - PM 4	14,8	16,9	20,3	16,9	31,3	29,7	30,1
		8,0			27,6		
		36,0			30,1		
L - PM 5	13,3	7,7	7,1	7,1	18,7	17,8	18,7
		6,7			21,2		
		7,1			13,6		
L - PM 6	13,1	18,4	29,1	24,1	33,7	42,3	34,6
		44,8			58,7		
		24,1			34,6		
L - PM 7	12,6	6,4	10,1	9,2	26,7	20,0	17,8
		14,7			17,8		
		9,2			15,5		
L - PM 8	13,9	4,6	5,7	4,6	11,1	17,2	19,8
		3,0			19,8		
		9,3			20,6		
L - PM 9	20,1	24,8	18,6	24,8	29,2	33,2	33,5
		29,4			33,5		
		1,7			36,8		
L - PM 10	10,6	7,0	14,2	10,0	23,1	25,3	23,1
		25,8			20,2		
		10,0			32,5		
L - PM 11	15,6	23,0	20,5	22,3	24,3	38,1	39,3
		22,3			50,7		
		16,2			39,3		
L - HM 1	14,0	13,5	13,1	13,5	49,0	57,7	49,0
		12,0			77,9		
		13,9			46,3		
L - HM 2	15,2	29,4	22,8	23,0	38,9	36,5	38,7
		23,0			38,7		
		16,1			31,8		
L - HM 3	12,8	13,3	13,0	13,3	19,0	20,0	19,1
		17,3			21,9		
		8,3			19,1		
L - HM 4	14,3	13,1	9,5	8,3	22,3	21,3	22,3
		8,3			22,9		
		7,0			18,7		
L - HM 5	12,4	21,4	19,0	21,4	31,6	36,1	33,3
		13,7			43,4		
		22,0			33,3		
L - HM 6	14,0	16,3	19,8	16,3	25,5	31,4	26,9
		28,5			26,9		
		14,6			41,8		
L - HM 7	16,2	13,8	21,0	15,6	51,5	42,5	39,8
		33,7			39,8		
		15,6			36,3		
L - HM 8	12,5	12,4	18,1	12,4	20,1	20,1	20,1
		30,2			21,7		
		11,8			18,5		
L - HM 9	11,9	19,0	20,9	19,0	26,1	33,0	28,0
		27,5			28,0		
		16,1			44,8		
L - HM 10	11,4	32,5	27,3	27,4	40,6	36,7	37,8
		27,4			31,7		
		22,0			37,8		
L - HM 11	12,8	28,4	30,0	28,4	56,6	48,9	47,0
		21,6			43,2		
		40,0			47,0		

Kupfer

Probenbezeichnung	Feuchte %	Cu Labor			Cu RFA		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
A - PM	19,2	19,4	13,3	10,2	19,3	18,6	19,3
		10,2			16,8		
		10,2			19,7		
L - PM 1	11,3	8,7	10,8	8,9	19,2	19,1	19,2
		8,9			23,6		
		14,8			14,4		
L - PM 2	12,2	49,3	21,9	10,5	12,1	12,9	12,3
		5,8			14,3		
		10,5			12,3		
L - PM 3	12,0	30,0	21,5	23,6	17,0	20,6	22,1
		11,0			22,6		
		23,6			22,1		
L - PM 4	14,8	10,7	12,8	10,7	11,5	12,8	12,5
		5,3			14,3		
		22,5			12,5		
L - PM 5	13,3	4,6	4,8	4,7	8,8	10,0	9,0
		4,7			12,1		
		5,1			9,0		
L - PM 6	13,1	8,1	173	22,1	16,3	17,3	16,3
		22,1			20,2		
		490			15,3		
L - PM 7	12,6	10,0	10,5	10,0	12,3	11,5	12,3
		9,8			12,7		
		11,7			9,4		
L - PM 8	13,9	7,9	6,6	6,0	10,2	9,9	10,2
		6,0			11,3		
		6,0			9,7		
L - PM 9	20,1	14,6	11,9	12,4	9,7	12,2	12,4
		12,4			12,4		
		8,8			14,4		
L - PM 10	10,6	6,9	8,2	7,2	12,8	12,3	12,3
		10,4			12,3		
		7,2			11,7		
L - PM 11	15,6	10,8	10,3	10,8	10,2	14,4	15,0
		12,5			18,1		
		7,5			15,0		
L - HM 1	14,0	7,0	7,9	8,3	13,7	17,5	15,5
		8,3			23,3		
		8,3			15,5		
L - HM 2	15,2	19,9	14,6	15,3	12,7	12,8	12,7
		15,3			15,9		
		8,7			9,8		
L - HM 3	12,8	8,0	8,3	8,0	9,1	12,3	12,4
		12,1			12,4		
		4,9			15,3		
L - HM 4	14,3	7,3	6,8	6,9	6,9	9,4	10,5
		6,2			10,8		
		6,9			10,5		
L - HM 5	12,4	14,8	13,8	14,8	18,9	18,3	18,0
		10,5			17,9		
		16,2			18,0		
L - HM 6	14,0	10,4	13,1	13,0	14,6	15,8	14,6
		15,9			11,2		
		13,0			21,7		
L - HM 7	16,2	12,5	14,8	12,5	19,5	18,9	19,5
		20,2			16,3		
		11,6			21,0		
L - HM 8	12,5	43,8	23,2	18,2	10,6	11,7	10,6
		18,2			14,3		
		7,5			10,2		
L - HM 9	11,9	10,8	10,5	10,8	14,9	13,7	13,2
		12,7			13,0		
		7,9			13,2		
L - HM 10	11,4	12,0	13,6	12,0	11,0	15,6	17,3
		17,0			17,3		
		12,0			18,4		
L - HM 11	12,8	227	180	227	35,4	34,1	34,1
		48			34,1		
		265			32,8		

Arsen

Probenbezeichnung	Feuchte %	As Labor			As RFA		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
A - PM	19,2	2,3	2,0	2,3	6,9	4,3	3,2
		2,4			2,7		
		1,3			3,2		
L - PM 1	11,3	2,6	5,4	2,8	13,6	9,4	9,4
		2,8			9,4		
		10,8			5,2		
L - PM 2	12,2	3,7	2,6	3,3	0,8	3,4	3,8
		0,9			3,8		
		3,3			5,5		
L - PM 3	12,0	2,2	3,9	2,2	14,0	13,9	14,0
		n.b.			15,4		
		9,2			12,3		
L - PM 4	14,8	n.n.	n.b.	n.b.	4,7	10,7	11,7
		n.b.			15,6		
		0,8			11,7		
L - PM 5	13,3	n.b.	0,6	0,6	16,5	15,7	16,5
		0,6			17,4		
		1,0			13,3		
L - PM 6	13,1	2,5	5,4	2,5	10,9	16,5	18,9
		12,6			19,7		
		1,2			18,9		
L - PM 7	12,6	0,9	1,7	1,8	3,7	3,5	3,7
		2,4			6,7		
		1,8			0,0		
L - PM 8	13,9	n.b.	0,6	n.b.	0,3	0,1	0,0
		n.b.			0,0		
		1,3			0,0		
L - PM 9	20,1	12,8	8,5	12,5	1,1	6,5	8,6
		12,5			9,7		
		n.b.			8,6		
L - PM 10	10,6	0,7	0,6	0,7	5,4	2,0	0,6
		0,7			0,0		
		n.b.			0,6		
L - PM 11	15,6	6,9	4,3	4,4	0,0	6,8	9,6
		4,4			9,6		
		1,6			10,7		
L - HM 1	14,0	3,9	2,9	3,4	4,9	5,3	5,0
		3,4			5,0		
		1,5			5,9		
L - HM 2	15,2	18,7	11,0	12,2	9,0	8,1	9,0
		12,2			11,1		
		2,1			4,3		
L - HM 3	12,8	2,7	1,6	1,7	3,8	5,0	3,8
		1,7			7,8		
		n.b.			3,3		
L - HM 4	14,3	1,0	1,3	1,4	0,0	0,8	0,0
		1,4			0,0		
		1,6			2,4		
L - HM 5	12,4	5,1	3,4	2,9	11,4	14,9	11,4
		2,2			23,0		
		2,9			10,4		
L - HM 6	14,0	3,2	5,3	3,2	11,0	11,2	11,0
		10,4			8,4		
		2,3			14,2		
L - HM 7	16,2	3,8	7,6	3,8	9,8	10,5	10,3
		16,7			10,3		
		2,5			11,5		
L - HM 8	12,5	0,9	3,1	1,1	14,9	8,3	8,9
		7,5			8,9		
		1,1			1,1		
L - HM 9	11,9	3,1	2,9	3,1	1,5	9,8	7,3
		3,5			20,5		
		2,1			7,3		
L - HM 10	11,4	4,6	5,3	4,6	5,8	8,8	6,6
		7,6			13,9		
		3,8			6,6		
L - HM 11	12,8	4,2	2,8	3,1	4,0	1,8	1,1
		1,1			1,1		
		3,1			0,4		

Cadmium

Probenbezeichnung	Feuchte %	Cd Labor			Cd RFA		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
A - PM	19,2	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.b.	n.b.
		n.n.			1,8		
		n.n.			0,5		
L - PM 1	11,3	n.n.	n.n.	n.n.	0,0	n.n.	n.n.
		n.n.			0,0		
		n.n.			0,0		
L - PM 2	12,2	n.b.	n.b.	n.b.	0,1	n.n.	n.n.
		n.b.			0,9		
		n.n.			0,0		
L - PM 3	12,0	n.n.	n.n.	n.n.	0,0	n.n.	n.n.
		n.n.			0,0		
		n.n.			0,0		
L - PM 4	14,8	n.n.	n.b.	n.b.	0,0	n.n.	n.n.
		n.b.			0,1		
		n.b.			0,0		
L - PM 5	13,3	n.n.	n.n.	n.n.	1,4	n.b.	n.b.
		n.n.			0,0		
		n.n.			0,7		
L - PM 6	13,1	n.n.	n.n.	n.n.	1,0	1,3	1,1
		n.b.			1,1		
		n.n.			1,7		
L - PM 7	12,6	n.b.	n.b.	n.b.	0,4	1,4	1,9
		n.n.			1,9		
		n.b.			1,9		
L - PM 8	13,9	1,5	1,0	1,0	1,9	2,7	1,9
		1,0			4,4		
		n.b.			1,9		
L - PM 9	20,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.
		n.b.			0,9		
		1,7			n.n.		
L - PM 10	10,6	n.n.	n.n.	n.n.	0,8	n.b.	n.b.
		n.n.			0,0		
		n.n.			0,8		
L - PM 11	15,6	n.n.	n.n.	n.n.	0,5	n.n.	n.n.
		n.n.			0,0		
		n.b.			0,2		
L - HM 1	14,0	1,5	n.b.	n.b.	1,2	1,0	1,0
		n.b.			0,7		
		n.b.			1,0		
L - HM 2	15,2	n.b.	n.b.	n.b.	0,1	n.n.	n.n.
		n.b.			0,1		
		n.b.			0,0		
L - HM 3	12,8	1,2	n.b.	1,0	1,8	2,1	1,8
		1,0			1,7		
		n.b.			2,8		
L - HM 4	14,3	1,0	1,0	1,0	0,0	n.b.	n.n.
		1,4			1,1		
		n.b.			0,0		
L - HM 5	12,4	n.n.	n.b.	n.b.	0,0	1,4	1,1
		n.b.			1,1		
		n.b.			3,0		
L - HM 6	14,0	n.n.	n.n.	n.n.	0,4	n.b.	n.b.
		n.n.			1,1		
		n.n.			0,0		
L - HM 7	16,2	3,7	2,8	2,6	2,9	2,1	2,3
		2,6			2,3		
		2,2			1,0		
L - HM 8	12,5	n.b.	n.b.	n.b.	2,2	1,4	1,9
		n.b.			0,0		
		n.b.			1,9		
L - HM 9	11,9	n.n.	n.n.	n.n.	0,0	n.n.	n.n.
		n.n.			0,0		
		n.b.			0,0		
L - HM 10	11,4	n.b.	n.b.	n.b.	2,4	1,9	2,2
		n.b.			1,2		
		n.b.			2,2		
L - HM 11	12,8	3,9	1,9	1,4	1,2	1,5	1,3
		1,4			1,3		
		n.b.			2,1		

Blei

Probenbezeichnung	Feuchte %	Pb Labor			Pb RFA		
		Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Median mg / kg
A - PM	19,2	70,6	62,1	59,2	74,9	71,8	74,9
		59,2			62,4		
		56,4			78,2		
L - PM 1	11,3	14,0	13,9	14,0	75,0	56,1	47,2
		17,8			46,0		
		9,9			47,2		
L - PM 2	12,2	29,4	22,7	25,9	47,0	48,6	47,0
		25,9			43,9		
		12,8			54,8		
L - PM 3	12,0	230	218	214	351	329	336
		214			336		
		210			301		
L - PM 4	14,8	83	145	167	166	180	178
		184			195		
		167			178		
L - PM 5	13,3	193	181	193	269	275	269
		156			339		
		194			217		
L - PM 6	13,1	363	294	265	299	251	249
		254			204		
		265			249		
L - PM 7	12,6	32,5	24,4	23,0	57,4	47,9	49,7
		23,0			49,7		
		17,7			36,6		
L - PM 8	13,9	13,5	23,5	13,9	16,7	23,3	23,7
		43,1			23,7		
		13,9			29,6		
L - PM 9	20,1	18,5	22,5	18,5	27,7	33,4	32,6
		33,2			32,6		
		16,0			40,0		
L - PM 10	10,6	12,3	10,3	11,5	17,2	14,5	15,2
		11,5			11,2		
		7,0			15,2		
L - PM 11	15,6	15,0	15,1	15,0	23,0	24,0	23,0
		13,3			19,9		
		17,2			29,0		
L - HM 1	14,0	15,8	16,6	16,5	32,2	36,8	34,8
		16,5			34,8		
		17,4			43,5		
L - HM 2	15,2	22,2	16,9	16,5	65,2	47,4	40,7
		12,1			36,3		
		16,5			40,7		
L - HM 3	12,8	16,8	15,0	16,8	21,9	21,5	21,9
		10,8			22,0		
		17,3			20,5		
L - HM 4	14,3	37,9	32,3	31,1	16,7	21,7	23,7
		31,1			23,7		
		27,8			24,7		
L - HM 5	12,4	375	218	162	142	153	142
		117			192		
		162			126		
L - HM 6	14,0	331	214	167	138	149	142
		167			167		
		144			142		
L - HM 7	16,2	162	149	149	140	113	109
		149			90,7		
		135			109		
L - HM 8	12,5	325	321	325	321	258	229
		347			229		
		292			224		
L - HM 9	11,9	341	343	341	197	228	197
		351			314		
		338			173		
L - HM 10	11,4	536	278	191	137	149	137
		191			126		
		106			185		
L - HM 11	12,8	124	117	124	164	142	132
		97			129		
		130			132		

Anhang B II: IMS (Methodenbeschreibung und Ergebnisübersicht)

Methodenbeschreibung

Eine zusätzliche Probenzerkleinerung ist nicht erforderlich; das Holzmehl mit einer Korngröße < 2 Millimeter wird in ein TDS-Probengefäß (EPA-Gewindeflasche, GL 24, 57 x 27 mm; 20 ml Vol.) eingefüllt und in den Thermodesorptionssofen eingesetzt. Die Verbindung zum IMS erfolgt über eine Schraubverbindung mit dem Probengefäß. Nach dem Einwiegen von ca. 1,5 g der Holzprobe wird diese 10 Minuten bei 120 °C getrocknet. Anschließend wird der Dosiergasfluss ausgeschaltet und die Ofentemperatur auf 200 °C erhöht. Nach einer Wartezeit von ungefähr 3 Minuten, die sich mit der Trägheit des Ofens erklärt, ist die Desorptionstemperatur erreicht und die eigentliche Messung wird durchgeführt.

Die optimalen Messbedingungen für den Nachweis von PCP in Holz sind:

- **Desorptionstemperatur:** 200°C
- **Dosiergasfluss:** 0,45 – 0,5 l/min (2,9 V-Einstellung der Nadelventile)
- **Verdünnungsgasfluss:** 0,45 – 0,5 l/min (2,9 V – Einstellung der Nadelventile)
- **Dosierzeit:** Nach Erreichen der Desorptionstemperatur bleibt das Dosierventil permanent geöffnet. Gleichzeitig werden die Trends der IMS-Signale für Pentachlorphenol beobachtet ($k_0=1,47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $k_0=1,30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $k_0=0,99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Wenn sich die Intensitäten der einzelnen Signale nicht mehr verändern, wird das Ventil geschlossen, der Dosiergasfluss ausgestellt und der Ofen zum Abkühlen der Probe herunter gefahren.
- **Gitterimpuls:** 300 μs
- **Driftheizung:** permanent an. Bei eingeschalteter Driftraumheizung liegt der Reaktant-Ion-Peak bei $k_0=2,25 - 2,26 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Betrieibt man das IMS auch nach der Messung permanent im Dosiermodus und saugt gereinigte und trockene Luft an, dann ist eine Wartezeit von ca. 20 Minuten bis zur nächsten Messung realisierbar.

Methode mit vorheriger Extraktion von PCP

In einem 100 ml Probengefäß aus Glas werden 4g Holzspäne eingewogen. Die Späne werden mit 40 ml Methanol versetzt und bei einer Temperatur von 40°C für 2 Stunden mittels Magnetrührer intensiv durchmischt. Nach dem Abfiltrieren werden 4 ml der leicht gelblichen

Lösung in die TDS-Probengefäße (EPA-Gewindeflasche, GL 24, 57 x 27 mm; 20 ml Vol.) abgefüllt.

In dem TDS-Ofen wird zunächst das Lösungsmittel bei 68°C vollständig verdampft. Anschließend wird der Ofen bei ausgeschaltetem Sample-Gas-Flow auf 160°C mit einer Aufheizrate von 50°C aufgeheizt. Während des Aufheizvorganges erfolgt die Spektrenaufnahme mit folgenden Parametern:

- ◀ Driftraumheizung: ON (ca. 80°C)
- ◀ Membranheizung: ON (ca. 78°C)
- ◀ Messrate: 1 Sekunde
- ◀ Hochspannung: negativ (ca. -1480 V)
- ◀ Gitteröffnungszeit: 300 μ s
- ◀ Verstärkung: 1

Der Sample-Gas-Flow wird genau bei 160°C zugeschaltet und das Probendosierventil für 5 Sekunden geöffnet. Die Spektrenauswertung erfolgt anhand der Basislinien korrigierten Intensitäten bei den k_0 -Werten von 1.47 (1.46) und 1.30 cm^2/Vs .

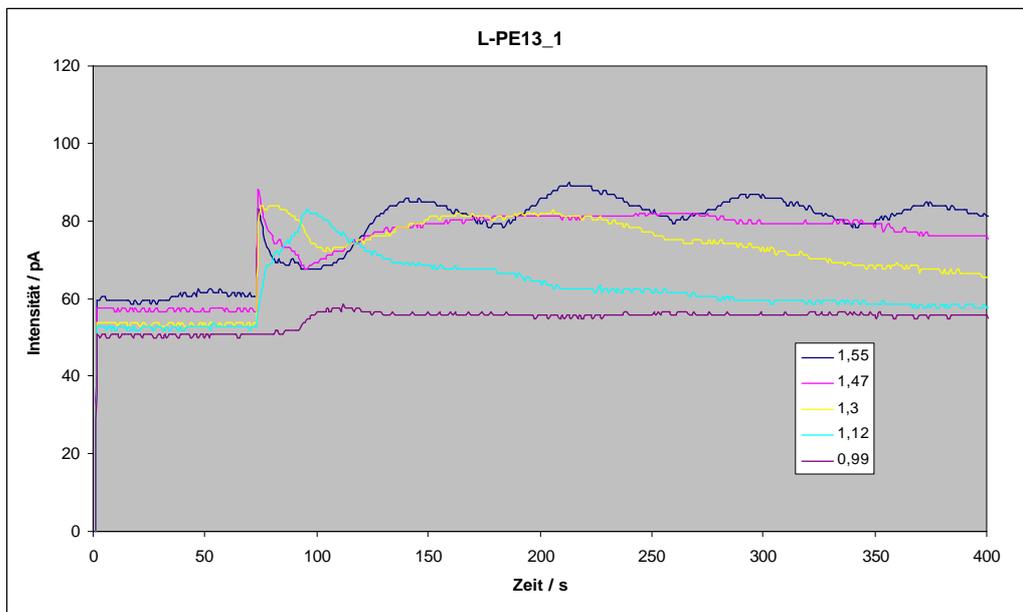
Ergebnisübersicht

Abbildung B II.1: zeitlicher Signalverlauf L-PE 13

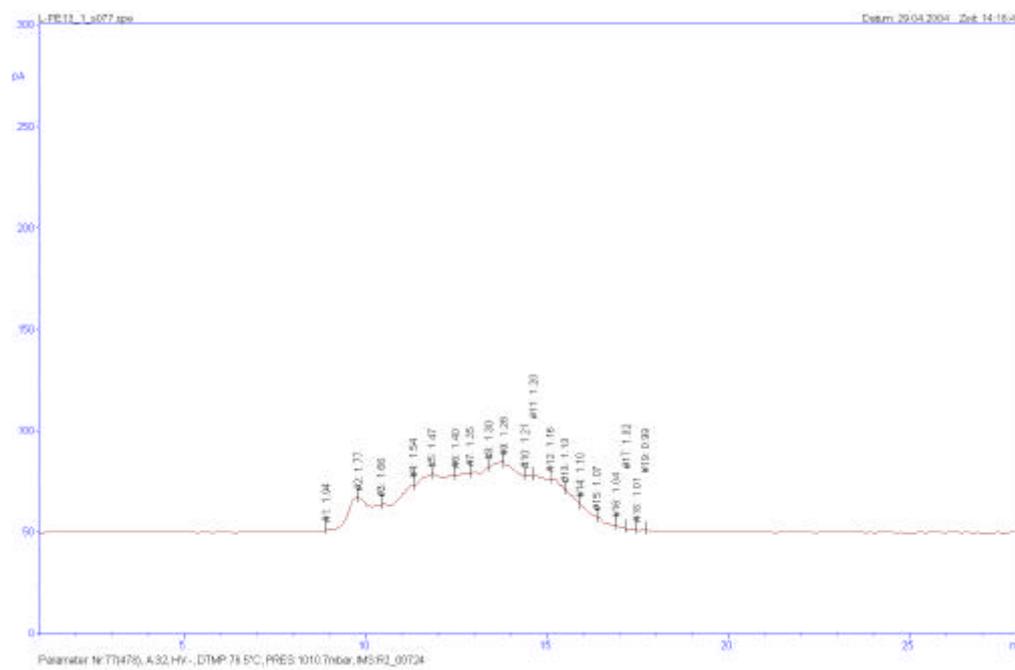


Abbildung B II.2: IM-Spektrum L-PE 13

Tabelle B II.1: Extrahierte Rohdaten zur Konzentrationsbestimmung

Maximale Werte:			
k_0	I	Peak	rel. Peak
1,550	20,440	14,130	0,082
1,470	32,770	23,130	0,130
1,300	34,320	25,710	0,141
1,120	30,590	24,880	0,147
0,990	8,030	6,990	0,041

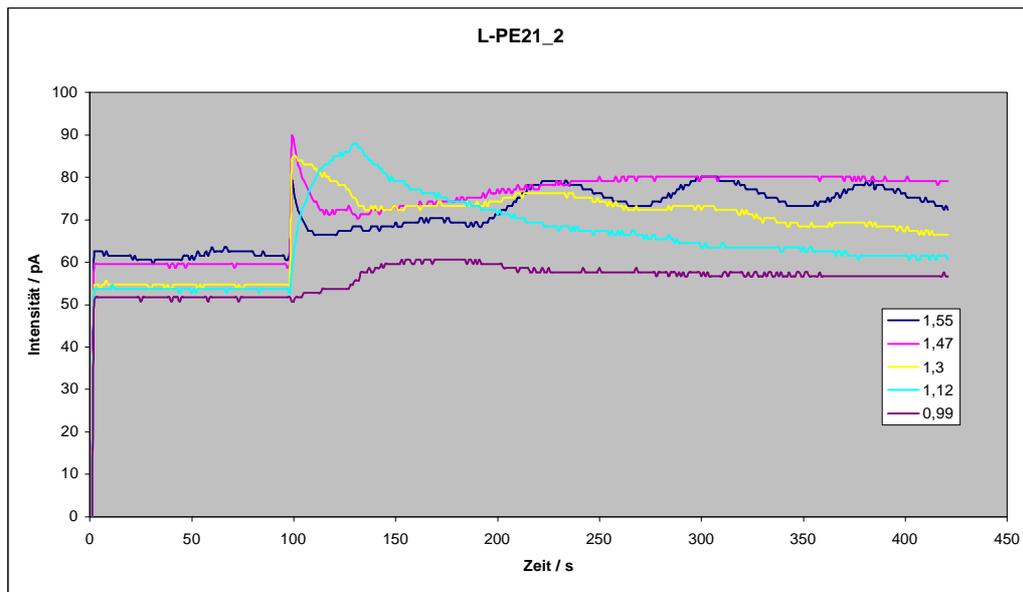


Abbildung B II.3: zeitlicher Signalverlauf L-PE 21

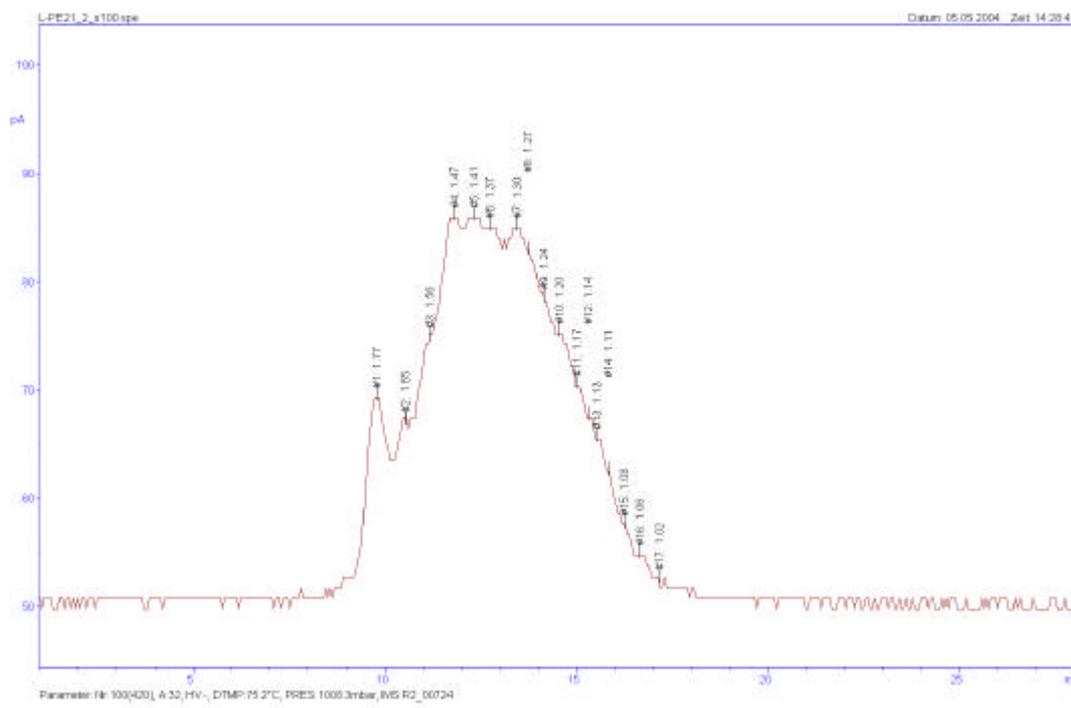


Abbildung B II.4: IM-Spektrum L-PE 21

Tabelle B II.2: Extrahierte Daten für Kalibration

Maximale Werte:			
k_0	I	Peak	rel. Peak
1,550	35,210	24,390	0,129
1,470	38,550	27,200	0,149
1,300	34,540	25,930	0,146
1,120	37,500	30,330	0,180
0,990	10,640	9,230	0,053

Anhang B III: Fluorid (Methodenbeschreibung und Ergebnisübersicht)

Methodenbeschreibung

- **Herstellung der Probelösungen (Extraktion für die Fluoridbestimmung)**

Jeweils ca. 1,2 g (auf der Analysenwaage gewogen) des zu untersuchenden Probematerials werden in 100 ml Weithalsflaschen aus Hartpolyethylen eingewogen (Dreifachbestimmung). Die lufttrockenen (lutro) Einwaagen werden auf absolut trockene (atro) Werte umgerechnet.

25 ml der zu verwendenden Extraktionslösung werden zupipettiert und die Flaschen dampfdicht verschlossen. Die für die verschiedenen Versuchsreihen verwendeten Extraktionslösungen und die Bedingungen der Extraktionen sind in Kapitel 4 dargestellt. Nach Abschluss der Behandlung werden die Flascheninhalte durch Faltenfilter in 50 ml Weithalsflaschen aus Hartpolyethylen filtriert, diese verschlossen und bis zur Bestimmung des Fluoridgehalts kühl aufbewahrt.

- **Herstellung der TISAB-IV-Lösung:**

500 ml VE-Wasser werden in einem 1000 ml Becherglas vorgelegt. Unter ständigem Rühren mit einem Magnetrührer werden 58,4 g NaCl, 57,5 ml Eisessig und 5,0 g CDTA (trans-1,2-Diamino-cyclohexan-N,N,N',N'-Tetraessigsäure Monohydrat) hinzugefügt. Anschließend wird mit 30 %iger Natronlauge der pH-Wert auf 5,0 bis 5,5 eingestellt. Hierbei löst sich das, bis zu diesem Zeitpunkt ungelöste CDTA vollständig auf und die Lösung wird klar. Anschließend wird die Lösung in einen 1000 ml Messkolben überführt und mit VE-Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

- **Fluoridbestimmung mit einer Ionenselektiven Elektrode**

10 ml der zu untersuchenden Lösung und 10 ml TISAB-IV-Lösung werden in ein 50 ml Becherglas pipettiert und mit einem Magnetrührer ständig gerührt. Mittels einer Ionenselektiven Elektrode (Fluorid-Elektrode) und einer Ag/AgCl-Bezugselektrode wird mit einem pH-Meter und einem Schreiber die Gleichgewichts-Zellspannung der Fluorid-Elektrode in der Probelösung-TISAB-Mischung bestimmt. Durch Vergleich mit einer zuvor ermittelten Kalibriergeraden (0,025; 0,050; 0,100; 0,250 und 0,500 mg Fluorid/Liter) wird der Fluoridgehalt der Probelösung errechnet.

Liegt ein Messergebnis außerhalb des kalibrierten Bereichs, wird die Probelösung mit der zur ihrer Herstellung verwendeten Extraktionslösung verdünnt und erneut vermessen.

Ergebnisübersicht

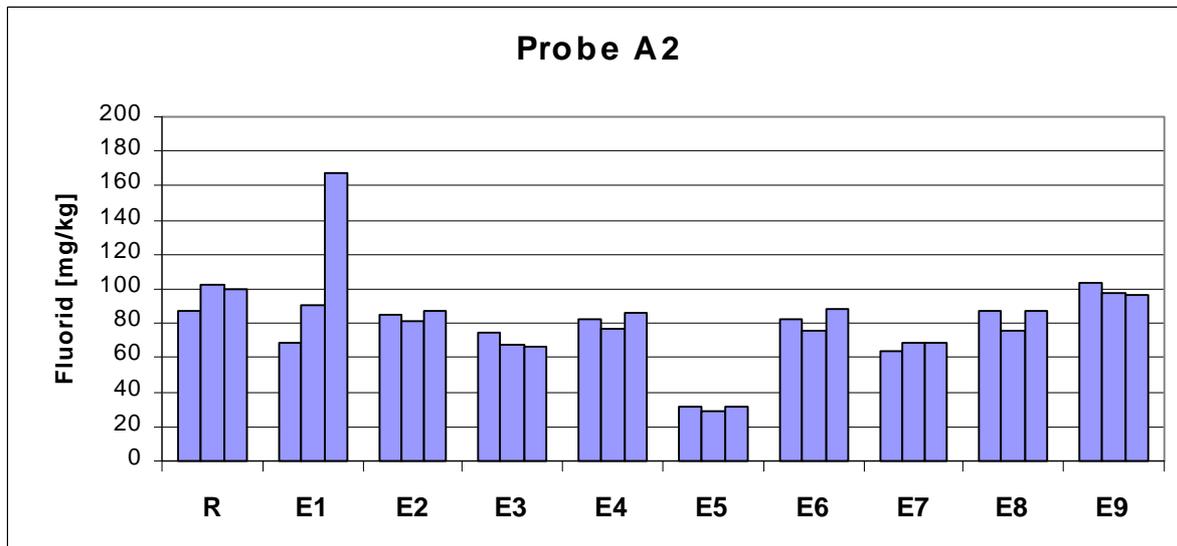


Abbildung B III.1: Ergebniswerte der Extraktionen E1-E9 im Vergleich zu Wickbold (R)

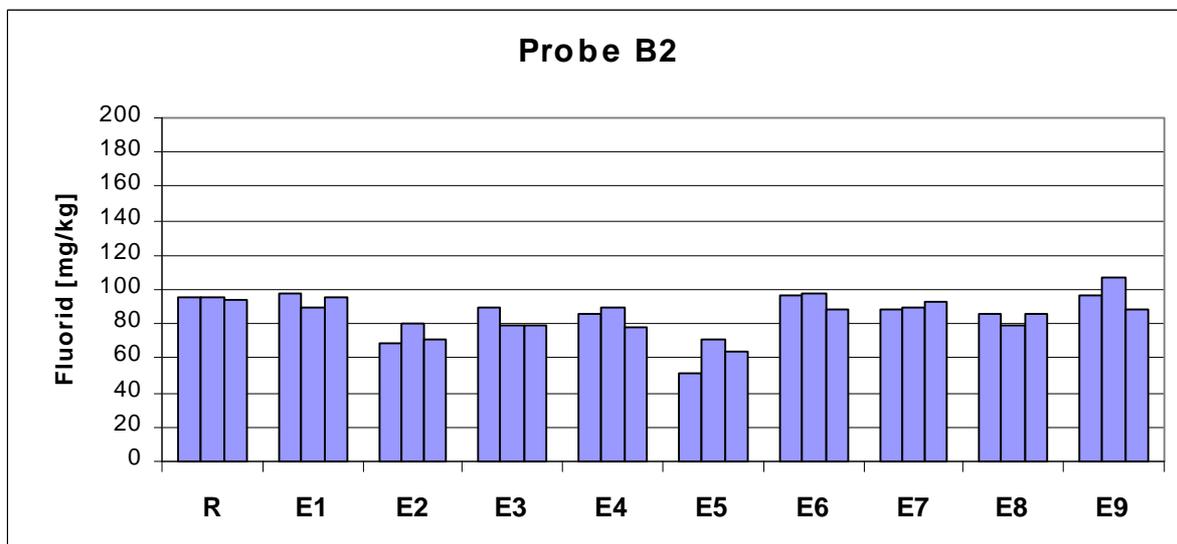


Abbildung B III.2: Ergebniswerte der Extraktionen E1-E9 im Vergleich zu Wickbold (R)

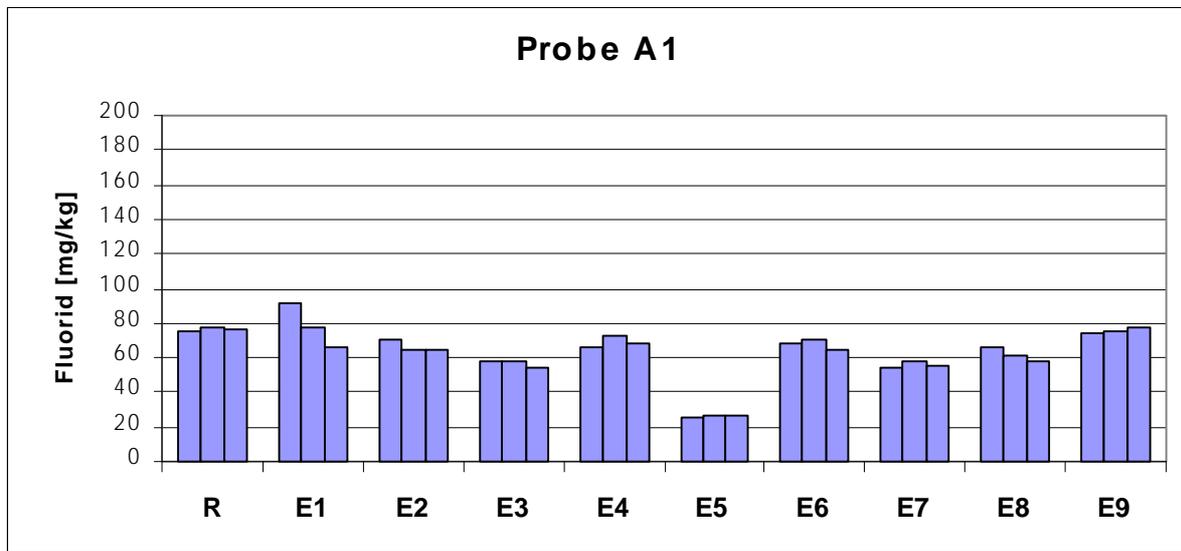


Abbildung B III.3: Ergebniswerte der Extraktionen E1-E9 im Vergleich zu Wickbold (R)

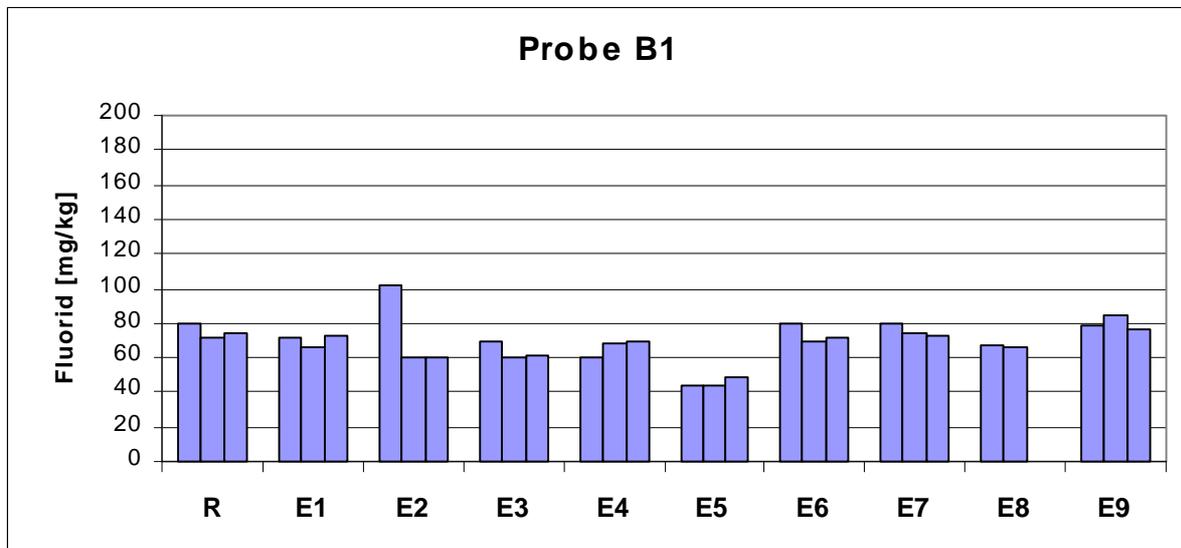


Abbildung B III.4: Ergebniswerte der Extraktionen E1-E9 im Vergleich zu Wickbold (R)

Tabelle B III.1: Ergebnisse der Einzelansätze der Extraktionsvarianten

Probenbezeichnung	R		E1		E2		E3		E4		E5		E6		E7		E8		E9		
	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	Einzelw. mg / kg	Mittelwert mg / kg	
A 1	/1	75	91		70		58		66		25		68		54		66		73		
	/2	77		78		64		58		72		27		70		58		62		75	
	/3	76	76	66	78	65	66	54	57	68	69	26	26	65	68	55	56	58	62	78	75
A 2	/1	87		68		85		74		82		32		82		64		87		103	
	/2	102		90		81		68		76		29		76		68		76		98	
	/3	100	96	168	109	87	84	66	69	86	81	31	31	88	82	69	67	88	84	96	99
A 3	/1	108		133		94		87		104		60		115		86		106		131	
	/2	122		114		90		71		97		53		109		92		99		130	
	/3	120	117	123	123	101	95	61	73	93	98	47	53	110	111	93	90	98	101	134	132
A 4	/1	144		(275)		141		99		121		54		136		112		134		139	
	/2	149		146		124		96		120		48		137		117		127		132	
	/3	139	144	140	143	122	129	96	97	127	123	48	50	135	136	111	113	128	130	136	136
B 1	/1	80		72		(102)		69		60		43		80		80		67		79	
	/2	71		66		61		61		68		44		70		74		65		84	
	/3	75	75	73	70	60	61	61	64	70	66	49	45	72	74	73	76	(---)	66	76	80
B 2	/1	95		98		69		90		86		51		96		88		86		97	
	/2	95		90		81		79		89		70		98		90		79		107	
	/3	94	95	95	94	71	74	79	83	78	84	65	62	94	96	93	90	87	84	89	98
B 3	/1	105		124		94		104		103		79		127		109		115		123	
	/2	116		134		87		119		113		74		132		111		106		122	
	/3	115	112	128	129	97	93	120	114	100	105	76	76	130	130	117	112	108	110	122	122
B 4	/1	149		151		112		119		153		85		154		137		135		138	
	/2	150		162		117		122		142		87		161		142		137		151	
	/3	150	150	151	155	121	117	118	120	138	144	87	86	158	158	147	142	137	136	148	146

File :G:\GC-Labor\Ms3\Andrea\NMSEM\L-PE31.D
Operator : [BSB1]bed
Acquired : 9 Mar 2005 15:42 using AcqMethod MS2
Instrument : MS3
Sample Name: 2µl Acetonextrakt Probe L-PE 31
Misc Info : 1,232 g/20 ml
Vial Number: 32

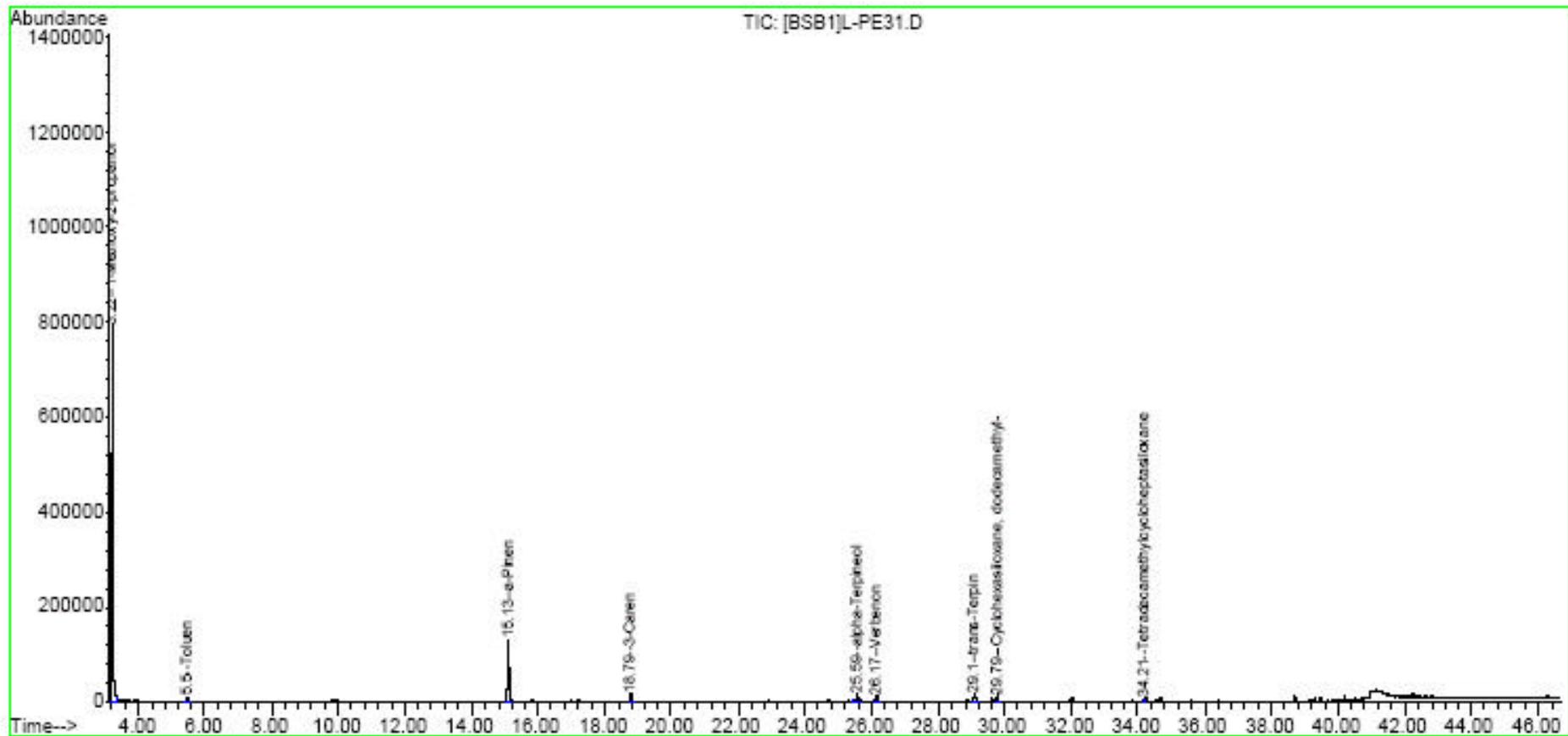


Abbildung B III.5: GC/MS-Chromatogramm des Acetonextrakts der Probe L-PE 31

File :G:\GC-Labor\Ms3\Andrea\NMSEM\L-PM2.D
Operator : [BSB1]bed
Acquired : 9 Mar 2005 16:42 using AcqMethod MS2
Instrument : MS3
Sample Name: 2µl Acetonextrakt Probe L-PM 2
Misc Info : 1,510 g/20 ml
Vial Number: 33

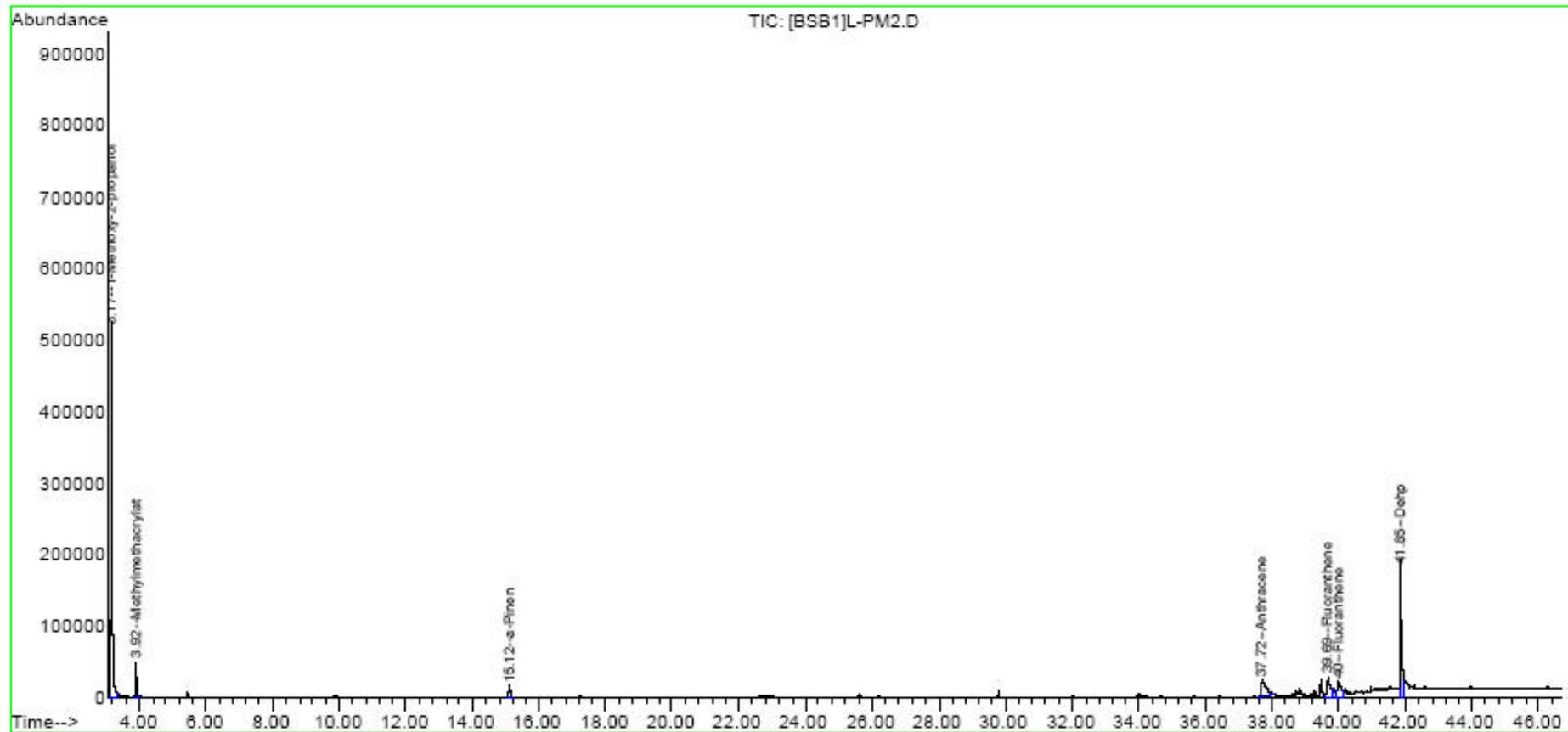


Abbildung B III.6: GC/MS-Chromatogramm des Acetonextrakts der Probe L-PM 2

Anhang C: Probenahmeprotokolle**Allgemeine Angaben****Anschriften**

1	Veranlasser/Auftraggeber IUTA, Frau Vogt	Betreiber/Betrieb NN
2	Landkreis/Ort/Strasse 47299 Duisburg Bliersheimer Strasse 60	Objekt/Lage

3. Grund der Probenahme:

Feldtest zum Vergleich verschiedener Probenahmestrategien / AiF-Projekt: Qualitätskontrolle bei der Altholzverwertung ...

4. Probenahmetag / Uhrzeit: Mittwoch 4. Februar 2004, ab 6:35 bis 14:405. Probenehmer: Hr. Wylamrzy und Fr. Vogt6. Anwesende Personen: Dr. Strecker, Frau Romazanova7. Herkunft des Altholzes:8. Altholzkategorien: II und III9. Vermutete Schadstoffe: Schwermetalle, Pentachlorphenol10. Untersuchungsstellen: WKI, Braunschweig
IUTA, Duisburg**Vor-Ort-Gegebenheiten**11. Allgemeine Beschreibung des Altholzes:

Hackschnitzel mit einer Länge bis zu 120 mm, Störstoffanteil << 5 %, hauptsächlich Kunststoffbeschichtungen, Verpackungsmaterial, Kabelreste, Lacke

12. Gesamtvolumen / Grundmenge / Form der Lagerung: ca. 360 m³13. Lagerungsdauer: Material wurde am gleichen Tag angeliefert, nur geringer Anteil an bereits auf dem Betriebshof vorhandenem Holz wurde verarbeitet14. Einflüsse auf das beprobte Altholz:Umgebungstemperatur ca. 15 °CLuftfeuchte ca. 75 % rel. LuftfeuchteWitterung bedeckt, trocken, vereinzelt nieselig

15. Probenahmegerät / -material: 10 l Behälter am Teleskopstiel
16. Probenahmeverfahren: **nach LAGA PN 98, Produktstrom**
17. Anzahl Einzelproben: 22 separat verpackt
Anzahl Mischproben: 6 (aus 24 Einzelproben)
Anzahl Sammelproben:
Sonderproben (bei Materialauffälligkeiten):
18. Anzahl der Einzelproben je Mischprobe: 4
19. Probenvorbereitungsschritte: Mischproben aus 4 Einzelproben je 5 l homogenisiert in Kiste, Aufkegeln und Vierteln, 10 l als Mischprobe; zusätzliche Einzelproben werden separat verpackt
20. Probentransport und -lagerung: ___ Abfüllen in 30 l PE-Müllbeutel mit Zugband, Beschriftung entsprechend Beiblatt, Zwischenlagerung im Bürogebäude, Transport am 5. Februar 2004 per PKW (Dr. Strecker) zum WKI
21. Vor-Ort-Untersuchungen: ___ Störstoffanteil, gefühlte Feuchte, Korngrößenverteilung (abgeschätzt)
22. Beobachtungen bei der Probenahme / Bemerkungen: Anlage wird hauptsächlich mit trockenem Holz und geringem Anteil stark verwittertem, feuchten GALA-Holz befahren
23. Lageskizze (Lage der Haufwerke etc. und Probenahmepunkte, Straßen, Gebäude usw.) und Fotodokumentation:

Abbildung C.1: Hackschnitzelabwurf 1





Abbildung C.2: Hackschnitzelabwurf 2



Abbildung C.3: Probenahme nach LAGA PN 98 aus frei fallendem Produktstrom



Abbildung C.4: Herstellung einer Mischprobe aus 4 Einzelproben nach LAGA PN 98



Abbildung C.5: Vierteln der Mischprobe nach LAGA PN 98



Abbildung C.6: Altholzlager – Input der Zerkleinerungsanlage

A. Allgemeine Angaben

Anschriften

1	Veranlasser/Auftraggeber IUTA, Frau Vogt	Betreiber/Betrieb NN
2	Landkreis/Ort/Strasse 47299 Duisburg Bliersheimer Strasse 60	Objekt/Lage

24. Grund der Probenahme: Feldtest zum Vergleich verschiedener Probenahmestrategien / AiF-Projekt: Qualitätskontrolle bei der Altholzverwertung ...
25. Probenahmetag / Uhrzeit: Donnerstag, 5. Februar 2004, ab 6:20 bis 12:25
26. Probenehmer: Hr. Dr. Strecker, Frau Romazanova
27. Anwesende Personen: Frau Vogt
28. Herkunft des Altholzes:
29. Altholzkategorien: II und III
30. Vermutete Schadstoffe: Schwermetalle, Pentachlorphenol
31. Untersuchungsstellen: WKI, Braunschweig
IUTA, Duisburg

Vor-Ort-Gegebenheiten

32. Allgemeine Beschreibung des Altholzes: Hackschnitzel mit einer Länge bis zu 120 mm, Störstoffanteil << 5 %, hauptsächlich Kunststoffbeschichtungen, Verpackungsmaterial, Kabelreste, Lacke
33. Gesamtvolumen / Grundmenge / Form der Lagerung: ca. 280 m³
34. Lagerungsdauer: Material wurde am gleichen Tag angeliefert, nur geringer Anteil an bereits auf dem Betriebshof vorhandenem Holz wurde verarbeitet
35. Einflüsse auf das beprobte Altholz:
- | | |
|----------------------------|--|
| <u>Umgebungstemperatur</u> | ca. 12 °C |
| <u>Luftfeuchte</u> | ca. 90 % rel. Luftfeuchte |
| <u>Witterung</u> | erst nieselig, später bedeckt, trocken |
36. Probenahmegerät / -material: 10 l Behälter am Teleskopstiel
37. Probenahmeverfahren: nach Altholzverordnung, Produktstrom
38. Anzahl Einzelproben:
Anzahl Mischproben: 7 Proben am 2. Tag

Anzahl Sammelproben:Sonderproben (bei Materialauffälligkeiten):

39. Anzahl der Einzelproben je Mischprobe: 16
40. Probenvorbereitungsschritte: Jeweils ca. 2l Probenvolumen einzeln in PE-Beutel aufbewahrt, Mischprobenherstellung aus 16 Proben am Ende der Probenahme (2. Tag) - Mischen, Kegeln, Vierteln bis zum Mischprobenvolumen von 2 l.
41. Probentransport und -lagerung: Abfüllen in 30 l PE-Müllbeutel mit Zugband, Beschriftung entsprechend Beiblatt, Transport am 5. Februar 2004 per PKW (Dr. Strecker) zum WKI
42. Vor-Ort-Untersuchungen: Störstoffanteil, gefühlte Feuchte, Korngrößenverteilung (abgeschätzt)
43. Beobachtungen bei der Probenahme / Bemerkungen: Anlage wird hauptsächlich mit unmittelbar angeliefertem Holz befahren
44. Lageskizze (Lage der Haufwerke etc. und Probenahmepunkte, Straßen, Gebäude, usw.) und Fotodokumentation:



Abbildung C.7: Situation beim Hackschnitzelabwurf am 2. Tag



Abbildung C.8: Entnahmeort von Altholz für die Produktion aus dem Lager



Abbildung C.9: Anlieferung Altholz



Abbildung C.10: Zwischenlager der beprobten Hackschnitzelcharge auf Haufwerk

B. Allgemeine Angaben**Anschriften**

1	Veranlasser/Auftraggeber IUTA, Frau Vogt	Betreiber/Betrieb NN
2	Landkreis/Ort/Strasse 47299 Duisburg Bliersheimer Strasse 60	Objekt/Lage

45. Grund der Probenahme:

Feldtest zum Vergleich verschiedener Probenahmestrategien / AiF-Projekt: Qualitätskontrolle bei der Altholzverwertung ...

46. Probenahmetag / Uhrzeit: Mittwoch 4. Februar 2004, ab 6:35 bis 14:40

47. Probenehmer: Hr. Wylamrzy und Fr. Vogt

48. Anwesende Personen: Dr. Strecker, Frau Romazanova

49. Herkunft des Altholzes:

50. Altholzkategorien: II und III

51. Vermutete Schadstoffe: Schwermetalle, Pentachlorphenol

52. Untersuchungsstellen: WKI, Braunschweig
IUTA, Duisburg

Vor-Ort-Gegebenheiten

53. Allgemeine Beschreibung des Altholzes:

Hackschnitzel mit einer Länge bis zu 120 mm, Störstoffanteil << 5 %, hauptsächlich Kunststoffbeschichtungen, Verpackungsmaterial, Kabelreste, Lacke

54. Gesamtvolumen / Grundmenge / Form der Lagerung: ca. 360 m³

55. Lagerungsdauer: Material wurde am gleichen Tag angeliefert, nur geringer Anteil an bereits auf dem Betriebshof vorhandenem Holz wurde verarbeitet

56. Einflüsse auf das beprobte Altholz:

Umgebungstemperatur ca. 15 °C

Luftfeuchte ca. 75 % rel. Luftfeuchte

Witterung bedeckt, trocken, vereinzelt nieselig

57. Probenahmegerät / -material: 10 l Behälter am Teleskopstiel

58. Probenahmeverfahren: nach LAGA PN 98, Produktstrom
59. Anzahl Einzelproben: 22 separat verpackt
Anzahl Mischproben: 6 (aus 24 Einzelproben)
Anzahl Sammelproben:
Sonderproben (bei Materialauffälligkeiten):
60. Anzahl der Einzelproben je Mischprobe: 4
61. Probenvorbereitungsschritte: Mischproben aus 4 Einzelproben je 5 l homogenisiert in Kiste, Aufkegeln und Vierteln, 10 l als Mischprobe; zusätzliche Einzelproben werden separat verpackt
62. Probentransport und -lagerung: Abfüllen in 30 l PE-Müllbeutel mit Zugband, Beschriftung entsprechend Beiblatt, Zwischenlagerung im Bürogebäude, Transport am 5. Februar 2004 per PKW (Dr. Strecker) zum WKI
63. Vor-Ort-Untersuchungen: Störstoffanteil, gefühlte Feuchte, Korngrößenverteilung (abgeschätzt)
64. Beobachtungen bei der Probenahme / Bemerkungen: Anlage wird hauptsächlich mit trockenem Holz und geringem Anteil stark verwittertem, feuchten GALA-Holz befahren
65. Lageskizze (Lage der Haufwerke etc. und Probenahmepunkte, Straßen, Gebäude usw.) und Fotodokumentation:

Abbildung C.11: Hackschnitzelabwurf 1





Abbildung C.12: Hackschnitzelabwurf 2

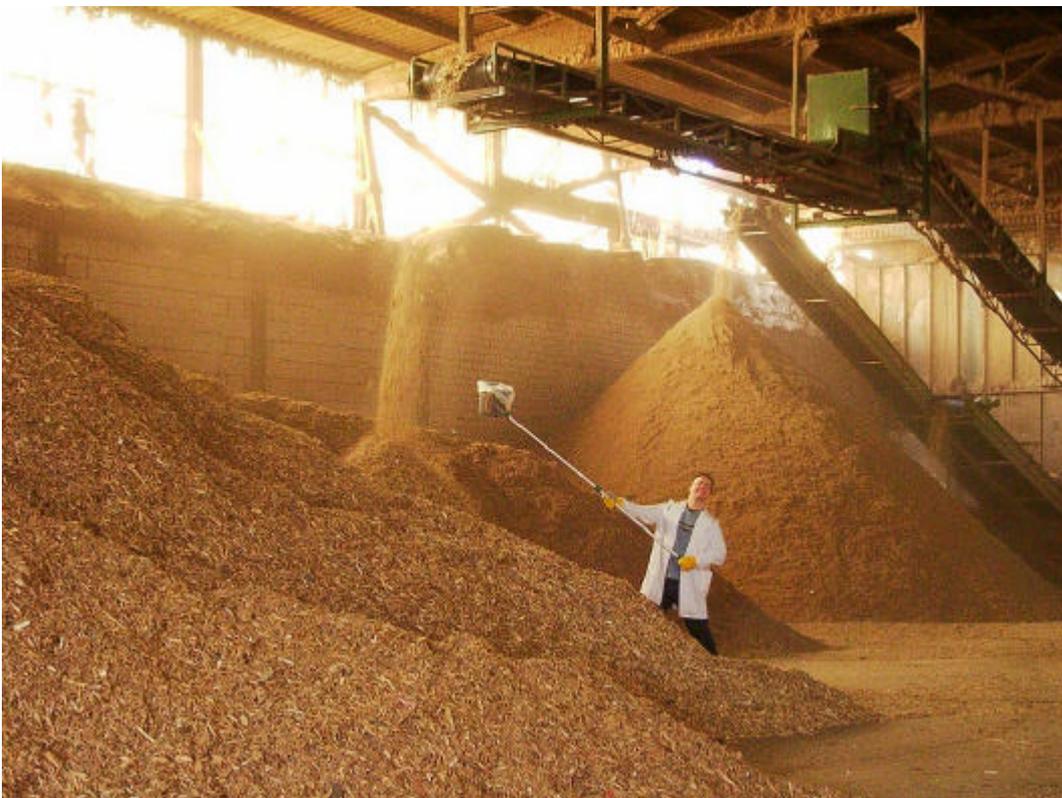


Abbildung C.13: Probenahme nach LAGA PN 98 aus frei fallendem Produktstrom



Abbildung C.14: Herstellung einer Mischprobe aus 4 Einzelproben nach LAGA PN 98



Abbildung C.15: Vierteln der Mischprobe nach LAGA PN 98



Abbildung C.16: Altholzlager – Input der Zerkleinerungsanlage

C. Allgemeine Angaben

Anschriften

1	Veranlasser/Auftraggeber IUTA, Frau Vogt	Betreiber/Betrieb NN
2	Landkreis/Ort/Strasse 47299 Duisburg Bliersheimer Strasse 60	Objekt/Lage

66. Grund der Probenahme: Feldtest zum Vergleich verschiedener Probenahmestrategien / AiF-Projekt: Qualitätskontrolle bei der Altholzverwertung ...
67. Probenahmetag / Uhrzeit: Donnerstag, 5. Februar 2004, ab 6:25 bis 12:50
68. Probenehmer: Hr. Dr. Strecker, Frau Romazanova
69. Anwesende Personen: Frau Vogt
70. Herkunft des Altholzes:
71. Altholzkategorien: II und III
72. Vermutete Schadstoffe: Schwermetalle, Pentachlorphenol
73. Untersuchungsstellen: WKI, Braunschweig
IUTA, Duisburg

Vor-Ort-Gegebenheiten

74. Allgemeine Beschreibung des Altholzes: Hackschnitzel mit einer Länge bis zu 120 mm, Störstoffanteil << 5 %, hauptsächlich Kunststoffbeschichtungen, Verpackungsmaterial, Kabelreste, Lacke
75. Gesamtvolumen / Grundmenge / Form der Lagerung: ca. 280 m³
76. Lagerungsdauer: Material wurde am gleichen Tag angeliefert, nur geringer Anteil an bereits auf dem Betriebshof vorhandenem Holz wurde verarbeitet
77. Einflüsse auf das beprobte Altholz:
- | | |
|----------------------------|--|
| <u>Umgebungstemperatur</u> | ca. 12 °C |
| <u>Luftfeuchte</u> | ca. 90 % rel. Luftfeuchte |
| <u>Witterung</u> | erst nieselig, später bedeckt, trocken |
78. Probenahmegerät / -material: 10 l Behälter am Teleskopstiel
79. Probenahmeverfahren: nach LAGA PN 98, Produktstrom
80. Anzahl Einzelproben: 10 separat verpackt
Anzahl Mischproben: 5 (aus 20 Einzelproben)

Anzahl Sammelproben:Sonderproben (bei Materialauffälligkeiten):

81. Anzahl der Einzelproben je Mischprobe: 4
82. Probenvorbereitungsschritte: Mischproben aus 4 Einzelproben je 5 l homogenisiert in Kiste, Aufkegeln und Vierteln, 10 l als Mischprobe; zusätzliche Einzelproben werden separat verpackt
83. Probentransport und -lagerung: Abfüllen in 30 l PE-Müllbeutel mit Zugband, Beschriftung entsprechend Beiblatt, Transport am 5. Februar 2004 per PKW (Dr. Strecker) zum WKI
84. Vor-Ort-Untersuchungen: Störstoffanteil, gefühlte Feuchte, Korngrößenverteilung (abgeschätzt)
85. Beobachtungen bei der Probenahme / Bemerkungen: Anlage wird hauptsächlich mit unmittelbar angeliefertem Holz befahren
86. Lageskizze (Lage der Haufwerke etc. und Probenahmepunkte, Strassen, Gebäude, usw.) und Fotodokumentation:



Abbildung C.17: Situation beim Hackschnitzelabwurf am 2. Tag



Abbildung C.18: Entnahmeort von Altholz für die Produktion aus dem Lager



Abbildung C.19: Zwischenlager der beprobten Hackschnitzelcharge auf Haufwerk

D. Allgemeine Angaben

Anschriften

1	Veranlasser/Auftraggeber IUTA, Frau Vogt	Betreiber/Betrieb NN
2	Landkreis/Ort/Strasse 47299 Duisburg Bliersheimer Strasse 60	Objekt/Lage

87. Grund der Probenahme: Feldtest zum Vergleich verschiedener Probenahmestrategien / AiF-Projekt: Qualitätskontrolle bei der Altholzverwertung ...
88. Probenahmetag / Uhrzeit: Donnerstag, 5. Februar 2004, ab 13:30
89. Probenehmer: Hr. Dr. Strecker, Herr Wylamrzy
90. Anwesende Personen: Frau Vogt, Frau Romazanova
91. Herkunft des Altholzes:
92. Altholzkategorien: II und III
93. Vermutete Schadstoffe: Schwermetalle, Pentachlorphenol
94. Untersuchungsstellen: WKI, Braunschweig
IUTA, Duisburg

Vor-Ort-Gegebenheiten

95. Allgemeine Beschreibung des Altholzes: Hackschnitzel mit einer Länge bis zu 120 mm, Störstoffanteil << 5 %, hauptsächlich Kunststoffbeschichtungen, Verpackungsmaterial, Kabelreste, Lacke
96. Gesamtvolumen / Grundmenge / Form der Lagerung: ca. 640 m³
97. Lagerungsdauer: Material entspricht dem des zuvor beprobten Produktstromes, es wurde separat in einem Haufwerk unter Dach für bis zu einem Tag zwischengelagert.
98. Einflüsse auf das beprobte Altholz :
- | | |
|----------------------------|--|
| <u>Umgebungstemperatur</u> | ca. 12 °C |
| <u>Luftfeuchte</u> | ca. 90 % rel. Luftfeuchte |
| <u>Witterung</u> | erst nieselig, später bedeckt, trocken |
99. Probenahmegerät / -material: 10 l Behälter
100. Probenahmeverfahren: nach LAGA PN 98, Haufwerk
101. Anzahl Einzelproben: -
Anzahl Mischproben: 11 (aus 44 Einzelproben)

Anzahl Sammelproben:

Sonderproben (bei Materialauffälligkeiten):

102. Anzahl der Einzelproben je Mischprobe: 4
103. Probenvorbereitungsschritte: Mischproben aus 4 Einzelproben je 5 l homogenisiert in Kiste, Aufkegeln und Vierteln, 10 l als Mischprobe
104. Probentransport und –lagerung: Abfüllen der Mischproben in 30 l PE-Müllbeutel mit Zugband, Beschriftung entsprechend Beiblatt, Transport am 5. Februar 2004 per PKW (Dr. Strecker) zum WKI
105. Vor-Ort-Untersuchungen: Störstoffanteil, gefühlte Feuchte, Korngrößenverteilung (abgeschätzt)
106. Beobachtungen bei der Probenahme / Bemerkungen: Gesamthaufwerk wird in neun Schritten mittels eines Schaufelradladers ausgebreitet. Jeder Teil wird beprobt, wobei die Probennummerierung und –zuordnung zu den 11 Mischproben fortlaufend (d.h. nicht für jeden Teil eine Mischprobe) erfolgt.
107. Lageskizze (Lage der Haufwerke etc. und Probenahmepunkte, Strassen, Gebäude, usw.) und Fotodokumentation:



Abbildung C.20: Zwischenlager der beprobten Hackschnitzelcharge auf Haufwerk



Abbildung C.21: sukzessives Ausbreiten des Hauwerks



Abbildung C.22: Markierung der Probenahmestellen



Abbildung C.23: Probennahme aus dem ausgebreiteten Teilhaufwerk mit dem Spaten in verschiedenen Tiefen

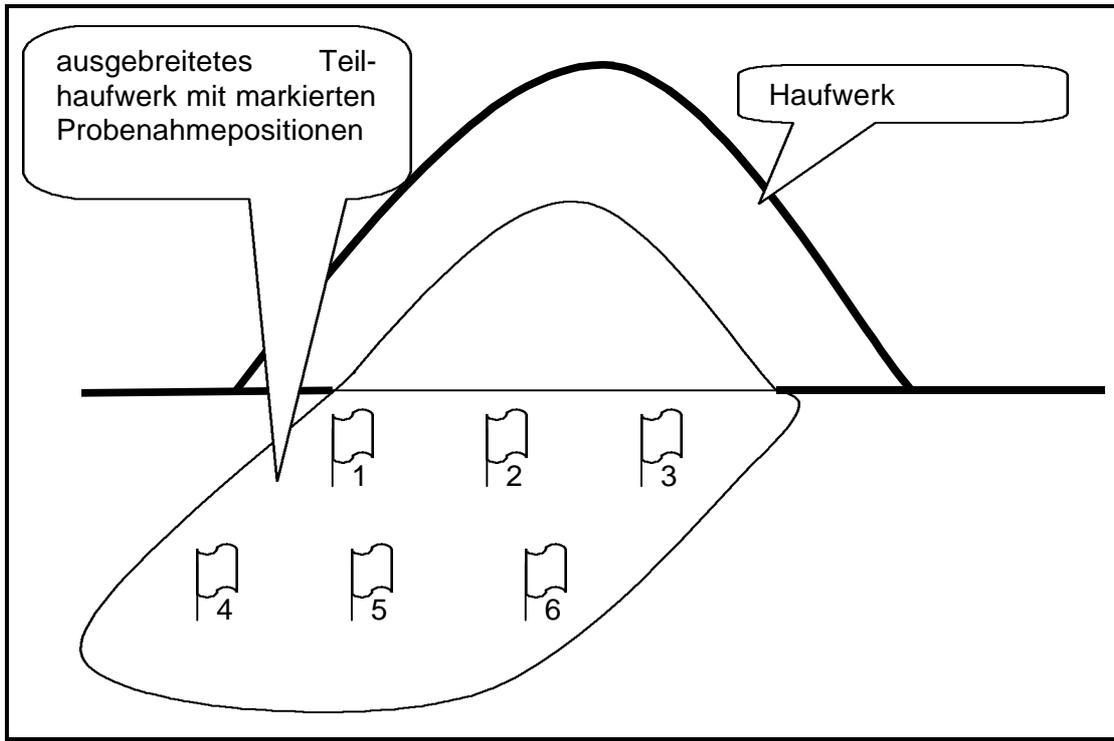


Abbildung C.24: Probenahmepositionen des Teilhaufwerke I

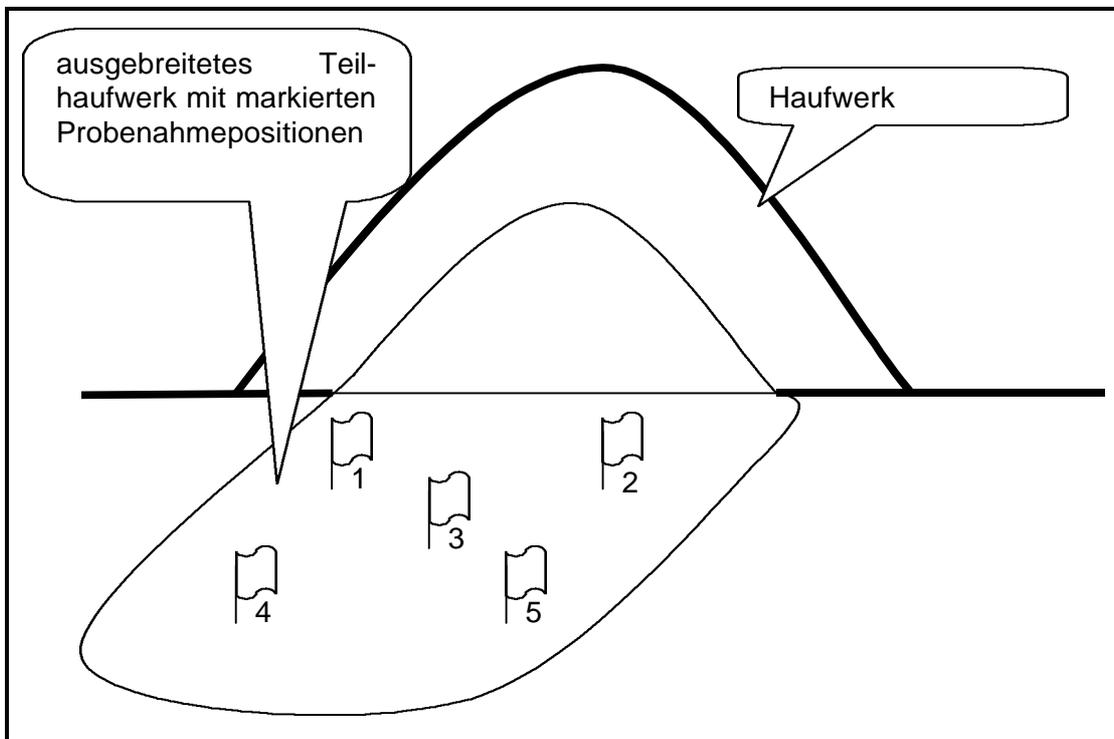


Abbildung C.25: Probenahmepositionen der Teilhaufwerke II bis V sowie VII

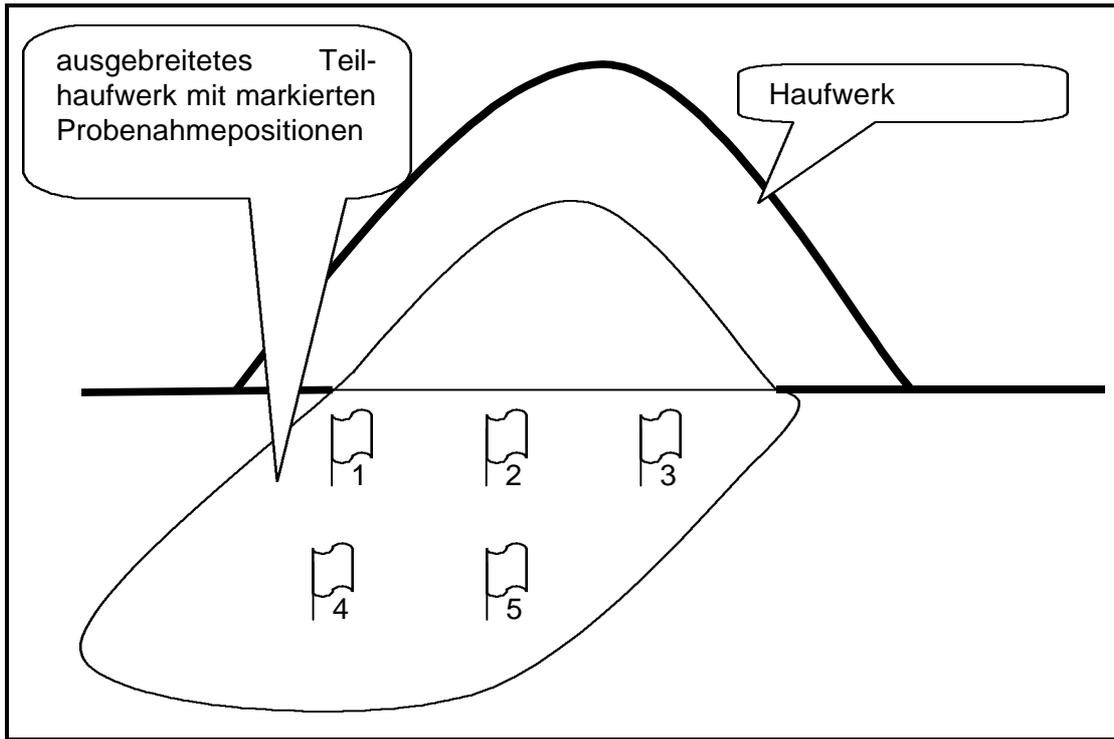


Abbildung C.26: Probenahmepositionen des Teilhaufwerkes VI

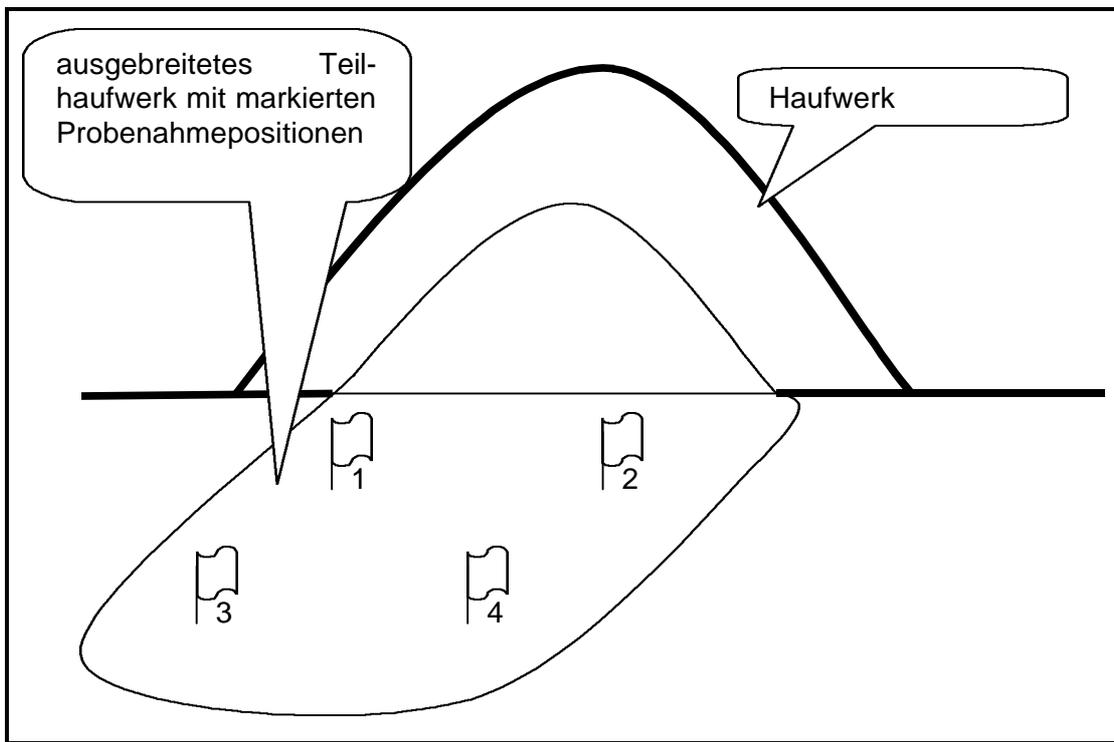


Abbildung C.27: Probenahmeposition der Teilhaufwerke VIII und IX