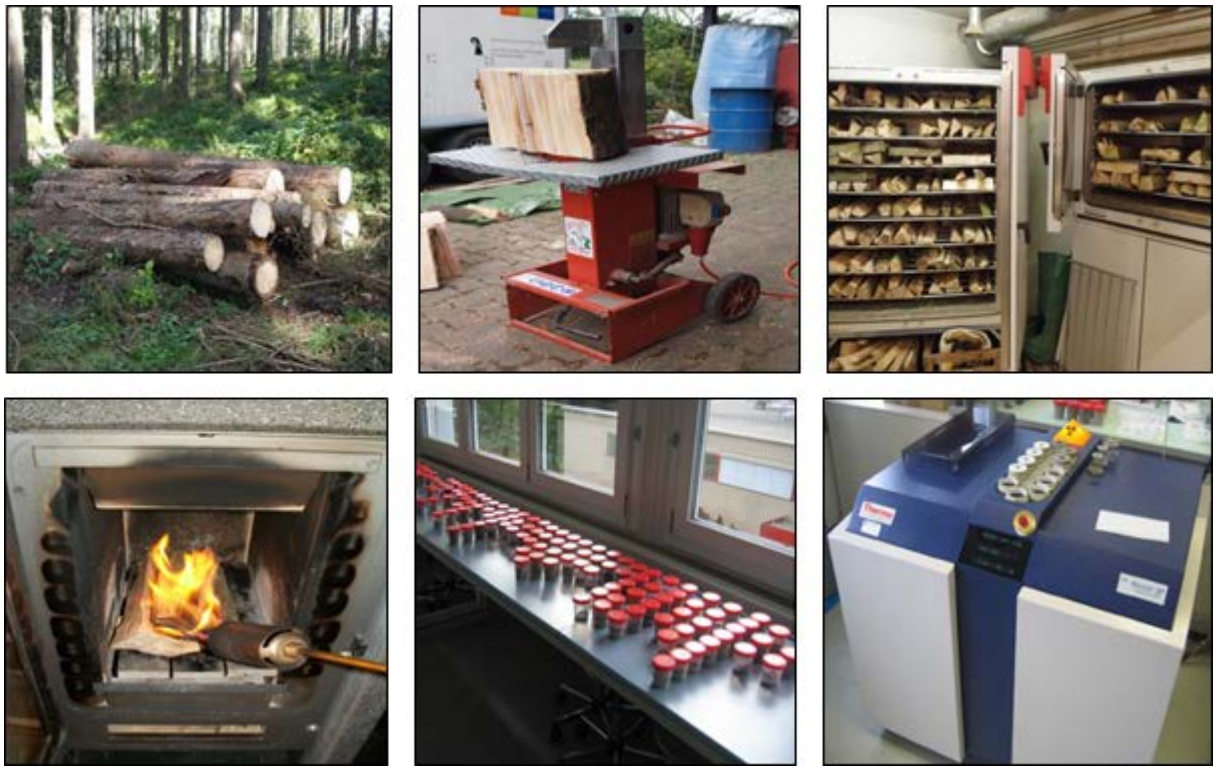
Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften
ZHAW Wädenswil Campus Reidbach Einsiedlerstrasse 31 CH-8820 Wädenswil

Projekt-Schlussbericht:

Elementgehalte in Holzaschen und Validierung der Holzaschenkontrolle

Peter Lienemann
Willi Vock



ZHAW

Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften

Institut für Chemie und Biologische Chemie

12. Dez. 2013

CH-8820 Wädenswil

Impressum

Forschungsstellen und Projektteam

Projektleitung
Willi Vock Ingenieurbüro Willi Vock
Peter Lienemann ZHAW ICBC

Mitglieder
Reto Zumstein ZHAW ICBC
Samuel Menzi ZHAW ICBC
Nikos Agorastos LdU
Stephan Heinzer LdU

Begleitkommission

Leitung
Marlies Gloor UWE Luzern

Mitglieder
Reto Wüest UWE Luzern
Urs Eggenberger AFU-SZ
Sabine Augustin BAFU Abteilung Wald, Sektion Waldleistungen
Claire-Lise Suter BAFU Abteilung Wald, Aktionsplan Holz
Simon Liechti BAFU Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien
Daniel Binggeli BFE Sektion Erneuerbare Energien

Auftraggeber
- Zentralschweizer Umweltdirektionen der Kantone UR, SZ, OW, NW, LU, ZG (ZUDK)
- Umwelt und Energie Kanton Luzern (UWE), Libellenrein 15, Postfach 3439, CH-6002 Luzern
- Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abteilung Wald, Aktionsplan Holz, CH-3003 Bern
- Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien, CH-3003 Bern
- Bundesamt für Energie (BFE), Sektion Erneuerbare Energien, CH-3003 Bern

Auftragnehmer:
- Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften ZHAW, Institut für Chemie und Biologische Chemie (ICBC), Einsiedlerstrasse 31, CH-8820 Wädenswil
- Ingenieurbüro Willi Vock, Ausserdorfstrasse 39, CH-8933 Maschwanden
- Laboratorium der Urkanton (LdU), Föhneneichstrasse 15, CH-6440 Brunnen

Fachliche Beratung bei Waldböden:
- Stefan Zimmermann und Werner Landolt, Eidg. Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft (WSL), Waldböden und Biogeochemie, Zürcherstrasse 111 CH-8903 Birmenstorf

Unterstützung bei der Holzprobennahme:
- Karl Henggeler, Korporation Oberägeri, Mitteldorstrasse 2, CH-6315 Oberägeri
- Apollon Berdelis, Korporation Unterägeri, Zugerbergstrasse 32, CH-6314 Unterägeri
- Dieter Flückiger, NSNW AG, Betrieb Oensingen, Werkhofstrasse 24, CH-4702 Oensingen
- Halil Yildiz, NSNW AG, Betrieb Schafisheim, Länzert 8, CH-5503 Schafisheim

Unterstützung bei der Holzprobeaufbereitung und Trocknung:
- Sopra AG, Christian Völlmin, Unterer Hofmattweg 15, 4466 Ormalingen
- Eidg. Forschungsanstalt für Wald Schnee und Landschaft (WSL), Waldböden und Biogeochemie, Zürcherstrasse 111 CH-8903 Birmenstorf

Inhalt

Seite

Zusammenfassung 5

1. Ausgangslage 7

2. Probenahme
2.1. Auswahl der Bäume und Beprobung 9
2.2. Entnahme-Standorte 10
2.3. Aufbereitung der Holzproben 10

3. Veraschung der Holzproben
3.1. Veraschung im Cheminéeofen 11
3.2. Veraschung im Muffelofen 12
3.3. Einfluss der Aufbereitungstechnik auf die Ascheproben 12

4. Resultate und Bewertung (WD-XRF)
4.1. Elementgehalte in Holzaschen von voralpinen Standorten 15
4.2. Elementgehalte in den Holzaschen von Autobahnstandorten 21
4.3. Fingerprint oder Summenprozentwert 28
4.4. Elementgehalte in Holzaschen von grösseren Holzfeuerungen 31

5. Parameteranalyse an Holzaschen von voralpinen Standorten 36

6. Feuerungskontrolle der Zentralschweizer Kantone (ED-XRF)
6.1. Holzfeuerungskontrolle 2011 45
6.2. Vergleich der Holzfeuerungskontrollen 2011, 2010 und 2008 53
6.3. Ascheproben mit beanstandetem Siebrest (100 Proben) 56

7. Hinweis von Brennstoffmissbrauch mit weiteren Indikatorelementen (WD-XRF) 60

8. Beschreibung und Eigenschaften der XRF-Analytik
8.1. Kalibrierung des Röntgenfluoreszenz-Verfahren (WD-XRF) 64
8.2. Nachweis- und Erfassungsgrenzen 66
8.3. Präzision der Röntgenfluoreszenzmessungen 66
8.4. Einfluss der Partikelgrösse und der Füllhöhe der Aschenprobe 69
8.5. Vergleich der mobilen ED-XRF mit der stationären WD-XRF (Laborgerät) 71

9. Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Analysenresultate
9.1. Ausbrandqualität 77
9.2. Glühverlust 77
9.3. Verflüchtigung 80
9.4. Matrixeinfluss 81
9.5. Aufkonzentrierung der Schadstoffe am Beispiel «Pelletaschen» 82
9.6. Nachglühen von Aschen der Autobahnstandorte und der Feuerungskontrolle 83
9.7. Vergleich der Veraschung in Cheminée- und Muffelofen 84
9.8. Thermogravimetrische Analysen 86
9.9. Massenzunahme der Aschen nach der Verbrennung 87

10. Vergleich mit Literaturwerten 89

11. Schlussfolgerungen und Ausblick 93

Literatur 96

Anhang

1. Probenahmeprotokoll: Holzproben, Oberägeri/ZG

2. Probenahmeprotokoll: Holzproben, Unterägeri/ZG

3. Karte und Bodenprofile: Oberägeri/ZG

4. Karte und Bodenprofile: Unterägeri/ZG

5. Probenahmeprotokoll: Ascheproben, Ober- und Unterägeri

6. Probenahmeprotokoll: Ascheproben, Autobahn

7. Fotos: Rückstellproben und Veraschung im Cheminéeofen

8. Fotos: Rückstellproben und Veraschung im Muffelofen

9. Fotos: Standorte Autobahnproben

10. Parameteranalyse an Aschen von naturbelassenem Holz

11. Aschen QS-Support Holzfeuerungen: automatische Holzfeuerungen (Stückholzkessel)

12. Auswertung Feuerungskontrollen 2011, 2010, 2008

13. Röntgenfluoreszenz-Spektren der aufgestockten Aschen-Referenzproben

Zusammenfassung

Im Rahmen der «Massnahmen-Planung zur Luftreinhaltung» werden von den Kantonen Konzepte für die Einführung von Kontrollen an Holzfeuerungen erarbeitet. Verschiedene Kantone beabsichtigen dabei den Brennstoffmissbrauch mit Untersuchungen an Holzaschen einzudämmen. Mit der Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie (XRF) kann die Analyse der Holzaschen mit einer effizienten Analysentechnik direkt am Feststoff erfolgen und gleichzeitig können die Analysenkosten für die Betreiber von Holzfeuerungen vergleichsweise niedrig gehalten werden.

Die Beurteilungswerte der zulässigen Elementgehalte für Holzaschen aus der Verbrennung von naturbelassenem Holz waren bis anhin bezüglich Holzart und der Umweltbelastung am Standort der Bäume noch wenig gesichert. Von 20 ausgewählten Bäumen wurden etwa 60 Holzproben der drei Holzarten Buche, Fichte und Weisstanne aus voralpinen Gebieten mit sauren Bodentypen (Ober- und Unterägeri, Kanton ZG) unter kontrollierten Bedingungen in einem Cheminéeofen verascht. Die Holzproben wurden in unmittelbarer Nähe von Bodenprofilen (WSL) und teilweise an frisch gefällten Bäumen gezogen. Zur Kalibrierung wurden Referenzaschen verwendet, die zusätzlich mit zehn Spurenelementen aufgestockt wurden.

Um die Auswirkung von belasteten Standorten auf die Elementgehalte in Holzaschen zu untersuchen, wurden zusätzlich knapp 40 Holzproben von autobahnnahen Standorten (Gunzgen, Oftringen, Gränichen, Dietikon) in den Kantonen AG, SO und ZH entnommen. Die verschiedenen Holzarten (Feld- und Spitzahorn, Esche, Birke, Linde, Buche, Hainbuche, Eiche, Fichte, Kiefer) wurden im gleichen Cheminéeofen wie die Proben der voralpinen Gebiete verascht.

Die Unterschiede in den Elementgehalten der verschiedenen Baumarten treten bei diversen Elementen deutlich hervor. Bei gewissen Elementen wurden auch Unterschiede in den Aschen von Bäumen der gleichen Baumart festgestellt. Im Weiteren sind Unterschiede im Elementgehalt zwischen Holzproben mit und ohne Rinde wie auch beim Entnahmeort am Baum (Stock, Krone) zu finden. Aufgrund der reproduzierbaren Veraschung von Holzproben desselben Baumstammes und der guten Präzision der Röntgenfluoreszenzanalytik könnten im Rahmen eines Folgeprojektes Fragestellungen zu standortbezogenen oder jahreszeitlichen Schwankungen der Elementgehalte beantwortet werden.

Die Untersuchung von Aschen aus naturbelassenem Holz der voralpinen und autobahnnahen Standorte hat die Eignung der heute verwendeten Beurteilungsmethode und insbesondere die im Jahr 2010 angepassten Beurteilungswerte der Zentralschweizer Umwelt Direktionen Konferenz (ZUDK 2010) bestätigt. Aufgrund der Resultate kann davon ausgegangen werden, dass Aschen von naturbelassenem Holz zu keinen ungerechtfertigten Beanstandungen führen werden. Es zeigt sich indessen, dass gewisse Holzarten bei vereinzelten Elementen eher den Grenzbereich der Beurteilungswerte erreichen als andere. So zeigen die Holzaschen von Fichten einen erhöhten Zinkgehalt, während in Aschen von Weisstannen ein erhöhter Chlorgehalt nachgewiesen wurde. Damit erweisen sich nicht alle Elemente mit einem Beurteilungswert als gleich starke Indikatoren für einen Brennstoffmissbrauch.

Mit der heutigen Beurteilungsmethode, d.h. mit einer Beanstandung bei zwei überschrittenen Beurteilungswerten und einer Summe der prozentualen Anteile vom Beurteilungswert der fünf beurteilten Elemente grösser als 500 %, können aber solche Schwächen gut kompensiert werden. Die im Rahmen der Holzaschenkontrolle vorgeschlagene Heraufsetzung des Beurteilungswertes von Zink von 800 mg/kg auf 1500 mg/kg hat sich aufgrund der gefundenen Resultate als richtig erwiesen. Die vorliegenden Resultate bestätigen zudem, dass für eine erhöhte Zuverlässigkeit der Beanstandung nicht auf ein einzelnes Element abgestützt werden sollte. Insbesondere, wenn die effektiv verbrannten Holzarten nicht bekannt sind, ist eine summarische Betrachtung des «Fingerprint» von mehreren Elementen zweckmässiger.

Bei der Feuerungskontrolle werden nur Proben mit der Röntgenfluoreszenz analysiert, die bei der visuellen Kontrolle keinen beanstandeten Siebrückstand aufweisen. Im Rahmen des vorliegenden

Projektes wurden zusätzlich auch 100 Ascheproben aus der Feuerungskontrolle 2011 in die Untersuchungen einbezogen, welche aufgrund der visuellen Kontrolle des Siebrückstandes (Karton, Kunststoffe, Metallteile) beanstandet wurden. Die Beanstandungsquote von solchen Proben aufgrund der Elementanalytik ist rund doppelt so hoch wie bei den nicht beanstandeten Holzaschen der Feuerungskontrolle. Weshalb diese Beanstandungsquote nicht wie erwartet höher ist, liegt daran, dass die beobachteten Siebreste nicht zwingend zu erhöhten Gehalten bei den beurteilten Elementen führen. Dies kann verbessert werden, wenn im kantonalen Vollzug eine Erweiterung der betrachteten Indikatorelemente herangezogen wird.

Anhand der Auswertung der Daten aus der Feuerungskontrolle der Zentralschweizerkantone für die Jahre 2011, 2010 und 2008 wurden die Beanstandungsquoten verglichen, welche sich mit verschiedenen Beurteilungsmethoden ergeben. Zudem wurden verschiedene Gruppen von kritischen Holzaschen beschrieben, welche heute zu keiner Beanstandung führen. Bei der Feuerungskontrolle 2011 wurden 700 Holzaschen mit einem überschrittenen Beurteilungswert und einem Summenprozentwert kleiner als 500 % erfasst. Diese vollzugskritischen Proben erhöhen die Streuung bzw. die Standardabweichungen der durchschnittlichen Elementgehalte der nicht beanstandeten Proben stark, da die Beurteilungswerte oft um mehr als den doppelten Betrag überschritten werden. Daher sollte diesen Holzaschen im Rahmen der Qualitätssicherung Priorität eingeräumt werden. Es wird vorgeschlagen, dass solche Feuerungsanlagen in weiteren Kontrollen wiederholt einbezogen werden oder eine Verwarnung ohne Sanktionen ausgesprochen wird. Bei einer Untergruppe von 149 Proben der 700 vollzugskritischen Holzaschen wurden Überschreitungen bei einem Element um mehr als den doppelten Beurteilungswert beobachtet. Diese Aschen mit nur einer Überschreitung des doppelten Beurteilungswertes und einem Summenprozentwert kleiner 500 % sollten in Zukunft ebenfalls beanstandet werden, da in der Regel ohnehin erst bei einer zweiten Beanstandung mit Sanktionen zu rechnen ist.

In Zusammenarbeit mit dem Projekt «QS-Support Holzfeuerungen» der beiden Bundesämter für Energie und für Umwelt wurden anlässlich von Emissionsmessungen an 24 automatisch beschickten Feuerungen für Waldhackholz, Pellets oder Restholz (Unterschub- und Rostfeuerungen sowie an einem Stückholzkessel) Ascheproben aus dem Aschecontainer von Rostaschen gezogen. Es wurden Doppelproben, d.h. je zwei Proben pro Anlage entnommen und keine Zyklon- oder Filter-Aschen. Bei vier der zwölf Rostfeuerungen wurden in den Aschen von naturbelassenem Holz signifikant höhere Chromgehalte gefunden. Vermutliche sind diese Befunde auf Korrosionsprobleme im Feuerraum (Rost) zurückzuführen.

Die Beurteilungswerte in den Aschenproben aus Waldhackholz und Stückholz wurden von allen automatisch beschickten Feuerungen mit Ausnahme von Chrom eingehalten. Dagegen weisen die 20 Aschen von Pelletfeuerungen teilweise deutlich erhöhte Gehalte an Kupfer, Chrom, Zink und Chlor auf. Diese können nicht mit der Aufkonzentrierung und einem kleineren Verdünnungsfaktor von Pelletaschen erklärt werden. Bei einer Restholzfeuerung sind zwar die Gehalte an Zink, Kupfer und Chlor in den sechs Aschen nur teilweise erhöht, hingegen erweist sich neben Chrom und Blei vor allem Titan als Indikatorelement für die Verbrennung von Restholz.

Zum Vergleich wurden neben den Aschen von naturbelassenem Holz und den Aschen aus den grösseren Feuerungsanlagen als Stichprobe noch sechs Aschen aus Rindenbrikett untersucht. Die Aschen dieses Brennstoffes enthielten deutlich erhöhte Konzentrationen an Chrom und Zink. Dieser Brennstoff kann in kleinen Holzfeuerungen ebenfalls zu Beanstandungen im Rahmen der Feuerungskontrolle führen. Deshalb sollte darauf geachtet werden, dass relevante Informationen, wie diejenige über den eingesetzten Brennstoff, durch die gewählte Logistik und Arbeitsteilung der Akteure der Feuerungskontrollen nach Möglichkeit nicht verloren gehen.

Die Resultate der Untersuchung zeigen, dass sich die preiswerten Holzaschenanalysen mit der Röntgenfluoreszenz im Rahmen der Feuerungskontrollen bestens eignen. Die diversen Einflussfaktoren und Randbedingungen (Brennmaterial) müssen jedoch im kantonalen Vollzug im Einzelfall berücksichtigt werden.

1. Ausgangslage

Neben der visuellen Kontrolle zur Eindämmung von Brennstoffmissbrauch bei kleinen Feuerungen bis zu 70 kW werden von den Kantonen der Innerschweiz jährlich etwa 3'500 Holzaschen auf ihre Elementzusammensetzung untersucht. Gemäss der Luftreinhalte-Verordnung (LRV) darf in Stückholzfeuerungen nur naturbelassenes Holz verbrannt werden. Die Beurteilung der Holzaschen basiert auf den fünf Elementen Blei, Chrom, Kupfer, Zink sowie Chlor und orientierte sich anfänglich an den vorgeschlagenen Beurteilungswerten eines Ascheschnelltests in einem EMPA-Bericht. Die Beurteilungswerte wurden 2008 und 2010 von der Zentralschweizer Umweltschutz Direktionen der Kantone UR, SZ, OW, NW, LU, ZG (ZUDK) aufgrund der Auswertungen der Holzaschenanalysen der Feuerungskontrollen angepasst und sind in Tab.1 aufgelistet.

Tab.1 Beurteilungswerte für Holzaschen von kleinen Feuerungsanlagen bezüglich Brennstoffmissbrauchs.

Beurteilung	Pb	Cr	Cu	Zn	Cl
		mg/kg Trockensubstanz			
Ascheschnelltest EMPA 2001	100	100	150	600	2000
Beurteilungswerte ZUDK 2008	100	150	400	800	2000
Beurteilungswerte ZUDK 2010	100	150	600	1500	2000
Inertstoffe TVA 2011	500	500	600	1000	---

Für die Kontrolle wird das Röntgenfluoreszenzverfahren eingesetzt, das bei minimaler Probenvorbereitung direkt an der Aschenprobe durchgeführt werden kann. Der grosse Vorteil dieses Prüfverfahrens liegt auch darin, dass eine grosse Anzahl von Holzaschen effizient und preiswert untersucht werden kann. Die Analyse kann sowohl mit einem stationären Laborspektrometer als auch im mobilen Einsatz erfolgen. Die Erfassungsgrenze der mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenz (ED-XRF) genügt für den Nachweis der interessierenden Elemente wie Blei, Zink und Kupfer. Die üblichen Elementgehalte von Chrom, Nickel oder Arsen sind in Aschen von naturbelassenem Holz jedoch gering und das mobile Spektrometer stösst mit der erforderlichen Nachweisempfindlichkeit an seine Grenzen. Die erhöhten Gehalte bei Brennstoffmissbrauch sind aber mit der neusten Generation der mobilen Röntgenfluoreszenz-Spektrometer problemlos nachweisbar.

Die chemische Zusammensetzung von Holzaschen ist in der Literatur zwar häufig zu finden, doch existiert bei den Angaben zu den Spurenelementen eine grosse Variationsbreite. Wenn aufgrund von festgelegten Beurteilungswerten durch die Kantone Geldstrafen verfügt werden, kann die natürliche Schwankungsbreite der Elementgehalte beim kantonalen Vollzug der LRV zu einem Akzeptanzproblem der Holzaschenkontrolle führen. Der Grund für die unterschiedlichen Spurenkonzentrationen ist wenig dokumentiert. Es sind verschiedene Ursachen denkbar. Einerseits ist der Einfluss der Holzart (Nadelholz, Laubholz), der Holzkompartimente (Splintholz, Kernholz, Rinden- und Astmaterial) oder des Holzstandortes (Wald, Landwirtschaftsbetrieb, Strassen- oder Industriestandort) nicht klar und andererseits muss die Qualität der Analysenverfahren mitberücksichtigt werden. Bei der Analyse von Holzaschen aus naturbelassenem Holz sind sowohl die Kontaminationsgefahren durch Holzaufarbeitung und Feuerungsanlagen als auch die grösseren Messunsicherheiten in der Spurenanalytik zu beachten. Insbesondere gilt es bei inhomogenen Aschen die Unsicherheit der Probenahme zu beachten.

Im laufenden Projekt «Validierung der Holzaschenkontrolle» wurde versucht, möglichst viele Informationen zur Herkunft und Aufarbeitung der Holzproben zu erhalten, um die Einflussfaktoren bezüglich der Elementgehalte in Aschen von naturbelassenem Holz besser zu kennen. Der Eignungsnachweis der Röntgenfluoreszenz für die Holzaschenanalyse wurde bereits im Vorgängerprojekt [1] beschrieben, d.h. im ersten Projekt wurden bestimmte Validierungsschritte für das Röntgenfluoreszenz-Verfahren, insbesondere für das mobile, energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Spektrometer ausgeführt und beurteilt, aber nicht die Validierung der Grundfragestellung «Nachweis von Brennstoffmissbrauch».

Das vorliegende Projekt untersuchte die Prüfaufgabe «Nachweis von Brennstoffmissbrauch», die im Zuge der Feuerungskontrolle von kleinen Holzfeuerungen durch die Kantone der Innerschweiz angewendet wird. Es geht um die Eignungsprüfung der Beurteilungswerte und der Beurteilungskriterien für Holzaschenanalysen. Dies muss im Zusammenspiel mit den Verfahrenskenngrössen der mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenz als Prüfverfahren erfolgen, d.h. es muss die Frage geklärt werden, ob sich die Eigenschaften des Prüfverfahrens für die Lösung der Prüfaufgabe, nämlich den Nachweis von Brennstoffmissbrauch, eignen.

2. Probenahme

2.1 Auswahl der Bäume und Beprobung

Anlässlich der Kickoff-Sitzung vom 10. September 2010 hat sich die Begleitgruppe auf die Prioritäten-Ordnung gemäss Tab.2 geeinigt. Oberste Priorität wurde der Untersuchung der natürlichen Gehalte an Referenzaschen von Holz aus ländlichen oder voralpinen Standorten eingeräumt. In zweiter Priorität sollten eher kontaminierte Baumstandorte in der Nähe von Siedlungsräumen und an verkehrsnahen Waldstandorten beprobt werden. Mit der vorliegenden Kampagne wurden die ersten beiden Prioritäten berücksichtigt. Die unten angegebene Anzahl der durchzuführenden Analysen war als Orientierungsgrösse gedacht.

Tab2 Prioritäten für die Holzprobenahme zum Zeitpunkt der Kickoff-Sitzung im September 2010

Priorität	**Aschen aus Baumproben**					**Aschen aus Hackschnitzel**			**Aschen aus Stückholz**
	Referenzaschen mit natürlichen Elementgehalten		Kontamination durch Baumstandort				Kontamination durch Aufrüstung	Kontamination durch Feuerung	Kontamination durch Brenn-stoffmissbrauch
	ländliche Standorte	voralpine Waldstandorte	siedlungs- und verkehrsnahe Waldstandorte	Obstgarten-holz	Landschafts-pflegeholz	Autobahn-böschungen	Waldhack-schnitzel aus voralpinen Standorten	Aschen von Rost-feuerungen	Aschen von beanstandeten Stückholz-feuerungen der Feuerungskontrolle
1. (LRV/Wald)	50 Analysen	50 Analysen							
2. (LRV/Wald)			50 Analysen	50 Analysen					
3. (LRV)									50 Analysen
4. (Wald)							50 Analysen		
5. (Wald)								50 Analysen	

In Zusammenarbeit mit den Korporationen Ober- und Unterägeri wurden voralpine Waldstandorte beprobt. Damit wurde eine bessere Datenbasis der natürlichen Elementgehalte von Referenzaschen angestrebt. Je 20 Proben stammen vom Standort Kanton Zug (ZG) Oberägeri (Oä), 20 Proben vom Standort Zug Unterägeri (Uä). Die Probenahme-Protokolle dieser Standorte befinden sich in Anhang 1 und 2. Die Auswahl der Baumarten umfasst Buche (6 Bäume), Fichte (5 Bäume) und Weisstanne (9 Bäume) und ist in Tab.3 aufgeführt.

Es wurden 40 Baumscheiben à 30 cm Länge von 17 Weisstannen, 12 Buchen und 11 Fichten ausgewählt. Insgesamt wurden rund 60 Holzproben, d.h. bei grösseren Baumscheiben je eine Holzprobe mit und ohne Rinde untersucht. Es wurden nur Proben erhoben, welche einem Bodenprofil zugeordnet werden konnten. Im Gebiet Oberägeri-Höhronen konnten von frisch gefällten Bäumen eine Probe aus dem Stockbereich und zwei Proben aus dem Kronenbereich (3 Proben pro Baum) gezogen werden. Im Gebiet Unterägeri-Wildspitz wurden soweit möglich in gleicher Art Proben von liegendem Holz gezogen.

In Zusammenarbeit mit den jeweils zuständigen Betrieben in Oensingen und Schafisheim der Firma Nationalstrassen Nordwestschweiz AG (NSNW) wurden zusätzlich von autobahnnahen Standorten (Gunzgen, Oftringen, Gränichen, Dietikon) durch die Dienststelle Umwelt+Energie des Kantons Luzern 20 Proben von frisch gefällten Bäumen gezogen, wobei 40 Baumscheiben zu je einer Holzprobe mit und ohne Rinde untersucht wurden. Die Auswahl der Holzproben umfasst neben Buche (6) und Fichte (4) diverse andere Holzarten (Ahorn, Birke, Eiche, Esche, Linde, Kiefer) und ist in Tab.4 aufgeführt. Das Probenahme-Protokoll dieser Standorte befindet sich in Anhang 6.

In Zusammenarbeit mit dem Projekt «QS-Support Holzfeuerungen» der beiden Bundesämter für Energie und für Umwelt wurden anlässlich von 24h-Emissionsmessungen an 24 automatisch beschickten Holzfeuerungen (Waldhackholz, Pellets, Restholz, Unterschub- und Rostfeuerungen) sowie an einem Stückholzkessel Ascheproben aus dem Aschecontainer für Rostaschen gezogen. Es wurden Doppelproben, d.h. je zwei Proben pro Anlage entnommen, jedoch keine Zyklon- oder Filter-Aschen. Zusätzlich wurden auch 100 Ascheproben aus der Feuerungskontrolle 2011

untersucht, welche aufgrund des Siebrückstandes (Karton, Kunststoffe, Metallteile) beanstandet wurden.

Tab.3 Liste der Holzproben von voralpinen Waldstandorten

Buche (BU)	**Fichte (FI)**	**Weisstanne (WT)**
BU1: ZG/Oä-7,8,9	FI1: ZG/Oä-19,20,21	WT1: ZG/Oä-1,2,3
BU2: ZG/Oä-16,17,18	FI2: ZG/Oä-22,23,24	WT2: ZG/Oä-4,5,6
BU3: ZG/Uä-26	FI3: ZG/Uä-27	WT3: ZG/Oä-10,11,12
BU4: ZG/Uä-28	FI4: ZG/Uä-34,35	WT4: ZG/Oä-13,14,15
BU5: ZG/Uä-29,30	FI5: ZG/Uä-39,40	WT5: ZG/Uä-25
BU6: ZG/Uä-36,37		WT6: ZG/Uä-31
		WT7: ZG/Uä-32
		WT8: ZG/Uä-33
		WT9: ZG/Uä-38
Total: 12 Holzproben von 6 Bäumen	**Total**: 11 Holzproben von 5 Bäumen	**Total**: 17 Holzproben von 9 Bäumen

Tab.4 Liste der Holzproben von autobahnnahen Waldstandorten

Buche (BU)	**Fichte (FI)**	**Diverse**
BU7: SO/Gu-5	FI: AG/Gr-13	Feldahorn: SO/Gu-1
BU8: AG/Of-6	FI: AG/Gr-14	Esche: SO/Gu-2
BU9: AG/Of-7	FI: AG/Gr-15	Birke: SO/Gu-3
BU10: AG/Of-8	FI: AG/Gr-16	Linde: SO/Gu-4
BU11: AG/Gr-11		Hainbuche: AG/Of-9
BU12: AG/Gr-12		Eiche: AG/Of-10
		Kiefer: AG/Di-17
		Spitzahorn: AG/Di-18
		Birke: AG/Di-19
		Rinden-Brikett: ZH/Ma-21
Total: 6 Holzproben von 6 Bäumen	**Total**: 4 Holzproben von 4 Bäumen	**Total**: 10 Holzproben von 10 Bäumen

2.2 Entnahme-Standorte

Die Entnahmestandorte der voralpinen Standorte Ober- und Unterägeri sind in Anhang 3 und 4 eingetragen. Die Fotos wurden anlässlich einer vorgängigen Begehung aufgenommen. Am Tag der Probenahme konnten wetter- und zeitlich bedingt keine Fotos gemacht werden. Die Entnahmestandorte der autobahnnahen Proben sind in Anhang 9 aufgezeigt

2.3. Aufbereitung der Holzproben

Die Baumscheiben wurden stirnseitig gehobelt und anschliessend die Jahrringe für die Altersbestimmung ausgezählt. Mit der Spaltmaschine wurden die Baumscheiben in ofengerechte Scheiter zerkleinert. Von jeder Probe wurde mindestens ein Scheit ungetrocknet in einem geeigneten Raum als Rückstellprobe sichergestellt. Zusätzlich wurde von den Proben der voralpinen Standorte ein dünnes Scheit mit einer Masse von 100 - 200 g für die Veraschung in einem Muffelofen zur Seite gestellt. Die Holzproben wurden im Trocknungsofen der Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft (WSL) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet Die Fotos zur Probenaufbereitung sind in Anhang 7 enthalten

3. Veraschung der Holzproben

3.1 Veraschung im Cheminéeofen

Alle Holzproben wurden im gleichen Cheminéeofen verascht. Grössere Baumscheiben konnten in eine Charge mit Rinde und eine Charge ohne Rinde unterteilt werden und vor dem Abbrand wurde das Gewicht der trockenen Scheiter bestimmt. Nach dem Abbrand jeder Charge wurde der Ofen mit einem Staubsauger gereinigt. Für die Verbrennung von Proben mit kleinem Gewicht wurde zusätzlich ein Spezialrost aus Specksteinplatten auf den Feuerboden aus Schamott aufgesetzt. Dadurch konnte der Ausbrand verbessert und der unverbrannte Anteil an Holzkohle reduziert werden. Die Zündung erfolgte mit Propangas und einem geeigneten Brenner. Von jeder Charge wurden die Aschen in luftdicht verschliessbare Probebehälter abgefüllt. Zuerst wurde der Anteil Aschen mit gutem Ausbrand entnommen und anschliessend derjenige Aschenanteil mit schlechterem Ausbrand, d.h. einem erhöhten Anteil an nicht verbrannten Holzkohlestücken, abgefüllt. Von jedem Probebehälter wurden das Nettogewicht und das Aschevolumen und daraus das spezifische Aschegewicht bestimmt. Zudem wurde von jeder Holzprobe mit und ohne Rinde der prozentuale Ascheanteil ermittelt.

In Abb.1 ist sichtbar, dass auch Ascheproben mit einem guten Ausbrand noch unverbrannte Holzkohlestücke enthielten. Um eine gute Homogenität der Messproben zu gewährleisten, wurden jeweils vier Polylöffel Aschenmaterial in einen Porzellanmörser überführt und mittels Pistill zermahlen. Das entstandene feine Pulver wies aufgrund der vermahlenen Holzkohlepartikel eine dunklere Farbe auf.

Abb.1 Die gemörserten Ascheproben gewährleisten im Vergleich zu gesiebten Proben mit einer Maschenweite von 1.4 mm) eine bessere Probenhomogenität mit einer einheitlicheren Partikelgrösse.

Insgesamt wurden von den Standorten Ober- und Unterägeri 154 Ascheproben und von den autobahnnahen Standorten 130 Ascheproben gesammelt. Diese wurden aufgrund des Ausbrandes in gut oder schlecht klassifiziert. Das Probenahme-Protokoll der Ascheproben aus der Veraschung von Holz aus voralpinen Standorten im Cheminéeofen ist in Anhang 5 enthalten. Das entsprechende Protokoll für die Veraschung von Holz aus autobahnnahen Standorten ist in Anhang 6 dargestellt, während die Fotos zur Veraschung in Anhang 7 enthalten sind.

Für die Elementbestimmung stand ein wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (WD-XRF) zur Verfügung. Als Kalibrierproben wurden mit entsprechenden Elementen aufgestockte und mit der Plasma-Emissionsspektrometrie analysierte Holzstandardaschen eingesetzt, die vom

Labor der Urkantone hergestellt wurden. Von dem feinen Aschenpulver wurde 1.00 g in einen Kunststoffbecher abgefüllt, welcher am Boden mit einer 6 µm dicken Folie bespannt ist. Der Becher mit einem Durchmesser von 25 mm wurde mit einem Deckel verschlossen und im Spektrometer gemessen. Die 154 Holzaschenproben der Standorte Ober- und Unterägeri wurden mit Ausnahme von Magnesium zweimal analysiert. Magnesium wurde erst beim zweiten Durchgang ins Messprogramm aufgenommen. Für die zweite Messung wurde erneut Probematerial gemörsert und abgefüllt, d.h. es wurde nicht die gleiche Probenfraktion verwendet.

3.2 Veraschung im Muffelofen

Für die 40 Holzproben mit und ohne Rinde der voralpinen Standorte Ober- und Unterägeri wurde zusätzlich eine Veraschung im Muffelofen vorgenommen. Die dünnen Scheiter (100-200 g) wurden dazu zersägt und in einen Porzellantiegel gegeben. Im Laboratorium der Urkantone wurden dann die Proben im Muffelofen mit Temperaturstufen von 200 °C, 250 °C, 350 °C und 400 bis 500 °C verascht (Fotos in Anhang 8). Die Veraschung im Muffelofen erfolgte unter geringer Sauerstoffzufuhr und bei vergleichsweise tiefen Temperaturen. Dies führt zwar zu einem vollständigen Ausbrand, doch enthalten die Aschen einen relativ hohen Carbonatanteil und der Transferkoeffizient von flüchtigen Elementen in die Asche ist aufgrund der tieferen Temperaturen im Vergleich zu den Cheminéeofen-Aschen grösser und führt zu höheren Schwermetallgehalten in der Asche. Aus diesem Grunde ist die Aschenmatrix der zwei verschiedenen Veraschungsarten nicht ohne Vorbehalte vergleichbar.

3.3 Einfluss der Aufbereitungstechnik auf die Aschenproben

Die Röntgenfluoreszenz ist ein oberflächenspezifisches Analysenverfahren, weshalb bei Pulverproben wie den Holzaschen eine kleine Partikelgrösse im Mikrometerbereich gefordert ist. Deshalb wurden grobkörnige Holzaschen in einem Mörser weiter pulverisiert, nachdem Grobteile wie Steine, Nägel und grosse, unvollständig verbrannte Holzkohlestücke entfernt waren. Die Pulverisierung ist jedoch zeitaufwändig, weshalb bei Holzaschen, sofern genügend Probenmaterial vorhanden ist, zur Probenvorbereitung ein Stahlsieb mit Maschenweite 1.4 mm verwendet werden kann. Der Siebrückstand lag bei den untersuchten Holzaschen der Feuerungskontrolle eines Vorgängerprojektes [1] bei einem Massenanteil von durchschnittlich 10 %. Ein schlechter Ausbrand bei Stückholzfeuerungen kann dagegen zu einem Siebrückstand von nahezu 50 % führen. Sowohl die Rohdichte der Aschen als auch die Partikelgrössen haben einen Einfluss auf die Elementempfindlichkeit. Bei einer Einwaage von 1.00 g ist die Füllhöhe abhängig von der Rohdichte der Aschen. Die gemörserten Proben ergeben vergleichbare Schichtdicken von etwa 6 mm.

Da nicht verbrannter, organischer Kohlenstoff eine Verdünnung der Schadstoffgehalte verursacht, wird mit der Analyse von gesiebten Proben der Einfluss der Ausbrandqualität teilweise berücksichtigt bzw. eliminiert. Allerdings kann auch der Feinanteil der gesiebten Holzaschen bei einer schlechten Ausbrandqualität einen hohen prozentualen Anteil an unvollständig verbrannten Kohlenstoffpartikeln aufweisen. Dies führt ebenso zu einer Verdünnung der Probe und benachteiligt Holzaschen mit einem guten Ausbrand bei der Beurteilung der Schwermetallgehalte. Die Situation ist jedoch komplizierter, denn bei einem guten Ausbrand ist bei Lagerung an der Luft bei geglühten Proben eine verstärkte Massenzunahme durch Feuchtigkeits- und Kohlendioxid Aufnahme zu beobachten. In Kapitel 8 und 9 wird daher vertieft auf die Einflussfaktoren der Röntgenfluoreszenzanalytik eingegangen.

In Tab.5 sind die Glühverluste von gemörserten und gesiebten Holzaschen bei 500 °C und 975 °C aufgeführt. Die Resultate zeigen, dass die unterschiedliche Probenaufarbeitung nur einen geringen Einfluss auf den Glühverlust der Holzaschen aus der Feuerungskontrolle besitzt. Der Glühverlust bei 500 °C entsteht durch das Verbrennen von organischem Material sowie durch die Zersetzung von Hydroxiden, während der Glühverlust bei 975 °C durch die Zersetzung der Carbonate erfolgt. Eine Glühverlustbestimmung bei 500 °C kann Aufschluss über die Ausbrandqualität der Holzasche liefern.

Tab.5 Vergleich der Glühverluste bei 500°C und 975°C der gemörserten Holzaschen und der Siebfraktion < 1.4 mm von kontrollierten Holzfeuerungen [1].

Probe	**Holzasche gemörsert**	**Siebfraktion <1.4 mm**	**Holzasche gemörsert**	**Siebfraktion <1.4 mm**
	Glühverlust bei **500°C**		Glühverlust bei **975°C**	
AR 866	8.0 %	7.8 %	24.0 %	23.5 %
AR 867	0.90 %	1.2 %	19.8 %	20.2 %
AR 868	7.5 %	7.5 %	26.4 %	26.6 %
AR 869	1.4 %	1.1 %	17.6 %	17.5 %
AR 870	17.3 %	13.1 %	27.8 %	27.5 %
AR 871	2.6 %	1.5 %	28.8 %	28.9 %
AR 872	3.8 %	3.6 %	29.7 %	29.2 %
AR 873	0.25 %	0.73 %	16.3 %	16.8 %
AR 875	1.4 %	1.0 %	24.3 %	24.9 %
AR 876	3.0 %	3.0 %	25.6 %	26.3 %
AR 877	2.2 %	2.6 %	24.3 %	24.6 %
AR 880	2.6 %	2.9 %	17.3 %	16.8 %
AR 882	1.1 %	1.4 %	8.0 %	9.2 %
AR 883	4.7 %	5.3 %	24.8 %	24.9 %
AR 884	8.5 %	10.1 %	12.9 %	12.8 %
AR 886	16.3 %	17.3 %	23.6 %	23.3 %
AR 887	1.4 %	1.9 %	9.8 %	10.0 %
AR 890	1.2 %	1.5 %	15.3 %	15.1 %
Mittelwert	**4.7** %	**4.7** %	**20.6** %	**21.0** %
Streuung	± 4.9 %	± 4.6 %	± 6.8 %	± 6.2 %

Wenn Holzaschen eine sichtbare Feuchtigkeit aufweisen, müssen sie vor der Analyse zwischen 70 °C und 105 °C getrocknet werden. Die Feuchtigkeit in Form von anhaftendem Wasser beträgt auch bei trocken gelagerten Holzaschen etwa 1.0 % ± 0.5 %, da sie aus der Luftfeuchtigkeit Wasser aufnehmen können. Bei offen gelagerten, nachträglich geglühten Ascheproben kann die Massenzunahme aber deutlich höher sein, da die Elementoxide unter Feuchtigkeits- und Kohlenstoffdioxidaufnahme wieder in die Hydroxide oder Carbonate umgewandelt werden.

Im Hinblick auf eine korrekte Beurteilung der quantitativen Resultate sind sowohl die Verdünnung der Ascheproben durch unterschiedliche, nicht vollständig verbrannte Holzkohleanteile zu berücksichtigen als auch die verstärkte Massenzunahme bei guter Ausbrandqualität während der Lagerung durch die Bildung von Hydroxiden und Carbonaten. Die Massenverluste von Holzaschen aus der Feuerungskontrolle beim Glühprozess bei 500°C und 975°C sind teilweise markant verschieden. Sie betragen im Mittel zwischen 5 % und 10 % bei 500 °C und zusätzlichen 20 % bis 30 % bei 975 °C.

Im verwendeten Cheminéeofen ist der Anteil an unvollständig verbranntem Material eher grösser als bei üblichen Holzaschen aus der Feuerungskontrolle. Dennoch ist der Glühverlust einzelner Holzaschen aus der Feuerungskontrolle bei 500°C relativ hoch. Da bei diesen Holzaschen der Anteil an grobkörnigen Kohlenstoffpartikeln gering ist, setzt sich der Glühverlust prioritär aus der Zersetzung der Hydroxide zusammen, welche auch durch den Siebprozess nicht entfernt werden. Dies erklärt, wieso die Glühverlustresultate für beide Aufarbeitungstechniken über alle analysierten Proben in etwa im gleichen Bereich liegen. Das Sieben der Proben stellt sich als eine geeignete und kostengünstige Aufarbeitung heraus und bietet in der Handhabung einen eindeutigen Vorteil gegenüber dem Mörsern der Proben. Prinzipiell kann aber auch der gut ausgebrannte Feinanteil einer Holzasche direkt in den Messbecher geschüttet und analysiert werden.

Die Ausbrandqualität der Holzaschen wurde nicht gemäss dem Veraschungsprotokoll der Holzproben definiert, sondern aufgrund der Streuintensität der Anregungsstrahlung an der analysierten Teilprobe bei der Röntgenfluoreszenzanalyse.

Fazit

Wenn Holzaschen längere Zeit offen an der Luft standen, müssen sie vor der Analyse zwischen 70 °C und 105 °C getrocknet werden. Es ist wichtig, dass die Aschenproben unmittelbar nach der Entnahme luftdicht gelagert werden. Der Vorbereitungsprozess soll möglichst schnell durchgeführt und die Proben unmittelbar nach dem Abfüllen gemessen werden. An Stelle der zeitaufwändigen Pulverisierung der Aschenproben kann zur Probenvorbereitung ein Stahlsieb mit Maschenweite 1.4 mm verwendet werden oder der gut ausgebrannte Feinanteil einer Holzasche direkt in den Messbecher geschüttet werden. In Kapitel 9 wird aufgezeigt, dass die Ausbrandqualität keinen ausgeprägten Einfluss auf die mit der Röntgenfluoreszenz ermittelten Analysenresultate aufweist.

4. Resultate und Bewertungen (WD-XRF)

4.1 Elementgehalte in Holzaschen von voralpinen Standorten

In Abb.2 sind die Elementgehalte von 109 Holzaschenproben der Standorte Ober- und Unterägeri dargestellt. Für die Darstellung wurden nur Aschen mit gutem Ausbrand verwendet. Die Ausbrandqualität der Holzaschen wurde aufgrund der Streuintensität der Anregungsstrahlung an der analysierten Teilprobe bei der Röntgenfluoreszenzanalyse definiert. Deshalb erscheinen auch Proben in den Diagrammen, die im Veraschungsprotokoll mit «schlechtem Ausbrand» beschrieben sind. Aufgrund der gleichzeitig erhöhten Konzentrationen von Silicium, Aluminium, Eisen, Chrom und Titan kann bei den Proben WT9 eine Silikat-Verunreinigung nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grunde werden diese Proben bei den Resultatinterpretationen nicht miteinbezogen.

Die Resultate wurden sortiert nach Baumart mit der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz ermittelt. Die Probenbeschriftung erfolgte gemäss den im Probenahme-Protokoll aufgeführten Holzproben, wobei die Resultate von Holzproben mit und ohne Rindenanteil aufgeführt sind. Es sind die Massenanteile von 17 Elementen (Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Cr, Ti, K, Ca, Cl, S, P, Si, Al, Mg) aufgeführt, wobei nur für neun Elemente Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Ti, Cl und Al vergleichbare, aufgestockte Standardaschen aus dem Cheminéeofen zur Verfügung standen. Aus den Diagrammen in Abb.2 ist ersichtlich, dass die Grenzwerte für Kupfer (600 mg/kg), Blei (100 mg/kg) und Chrom (150 mg/kg) von keiner Holzasche des voralpinen Standorts überschritten werden. Hingegen wurden die Zinkgehalte bei Fichten (28 Proben) und die Chlorgehalte für Weisstannen (8 Proben) teilweise deutlich überschritten. Die Unterschiede beim Zinkgehalt der Baumarten Buche (BU), Fichte (FI) und Weisstanne (WT) treten deutlich hervor. Insbesondere die extrem hohen Zinkgehalte in den Fichtenproben wie auch die hohen Chlorgehalte in den Weisstannenproben sind auffällig. Die natürlichen Elementgehalte der verschiedenen Baumarten weisen bei Zink und Chlor eine grosse Variationsbreite aufweisen. Dies führt bei der Festsetzung von Beurteilungswerten zu einer Herausforderung und ergibt eine schwierige Situation bei der Konformitätsbeurteilung von Holzaschen. bei den 34 Aschen der Fichten am voralpinen Standort Ägeri liegt der Mittelwert der Zinkgehalte etwa 50 % über dem Beurteilungswert, während der Mittelwert der Chlorgehalte in den 47 Aschen der Weisstannen etwa 25 % unterhalb des Beurteilungswertes liegt.

Aufgrund der mehrfachen Veraschung von Holzproben desselben Baumstammes ist erkennbar, dass sich auch einzelne Bäume teilweise klar voneinander abheben. Zudem sind Unterschiede im Zink- bzw. Chlorgehalt zwischen Holzproben mit und ohne Rinde zu finden, die bei anderen Elementen wie Phosphor noch deutlicher in Erscheinung treten. Dadurch wird indirekt die gute Präzision der Röntgenfluoreszenz als Analyseverfahren und die reproduzierbare Veraschung der Holzproben im Cheminéeofen dokumentiert. Die Elementgehalte in den Aschen der verschiedenen Holzarten zeigen, dass eine Beanstandung bei der Holzaschenkontrolle nicht nur auf ein einzelnes Element wie Zink oder Chlor abgestützt werden darf.

Fazit

Die Beurteilungsgrenzwerte (ZDUK 2010) für Blei Kupfer, und Chrom werden bei allen Aschen von naturbelassenem Holz der voralpinen Standorte nicht überschritten. Es gibt einzelne Proben, die etwas erhöhte Bleigehalte aufweisen, den Grenzwert jedoch nicht überschreiten. Bei Chrom liegen sämtliche Werte unterhalb der Erfassungsgrenze (20 mg/kg) der Analysenmethode (WD-XRF). Ein grösseres Problem zeigt der Beurteilungswert für Zink, der praktisch von allen Aschen der Fichtenproben überschritten wird. Auch der Grenzwert für Chlor kann bei einigen Holzaschen der Weisstannenproben nicht eingehalten werden. Bei den Elementen Zink und Chlor ist weiter ersichtlich, dass Holzproben mit und ohne Rinde einen Einfluss auf die Elementgehalte haben. Die Heraufsetzung des Beurteilungswertes von Zink von 800 mg/kg (ZUDK 2008) auf 1500 mg/kg (ZUDK 2010) scheint sich, aufgrund der Resultate, als richtig zu erweisen. Die Elemente Zink und Chlor erweisen sich als die schwächsten Indikatoren und sollten nur im Rahmen einer Gesamtbeurteilung (Summenprozentwert) in die Beurteilung einbezogen werden. An den Standorten Ober- und Unterägeri treten bei Aschen von Buchen beim Element Nickel erhöhte Gehalte auf. Weil dieser Brennstoff häufig in Stückholzfeuerungen verwendet wird, wird dieses Element weiterhin nicht in die Beurteilung miteinbezogen.

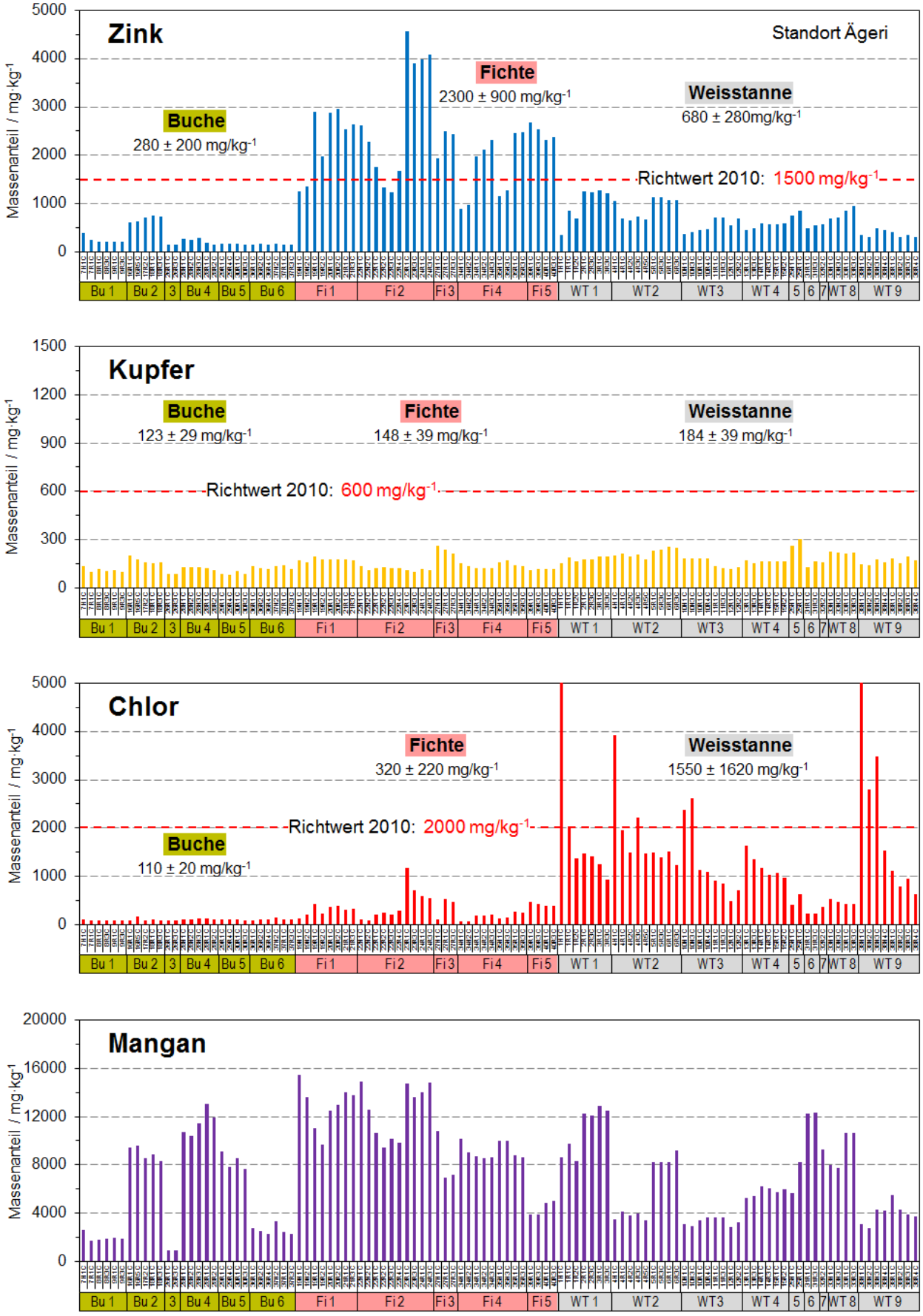


Abb.2a Elementgehalte in Aschen von naturbelassenen Holzproben der voralpinen Standorte Ober- und Unterägeri, die in einem Cheminéeofen verbrannt wurden.

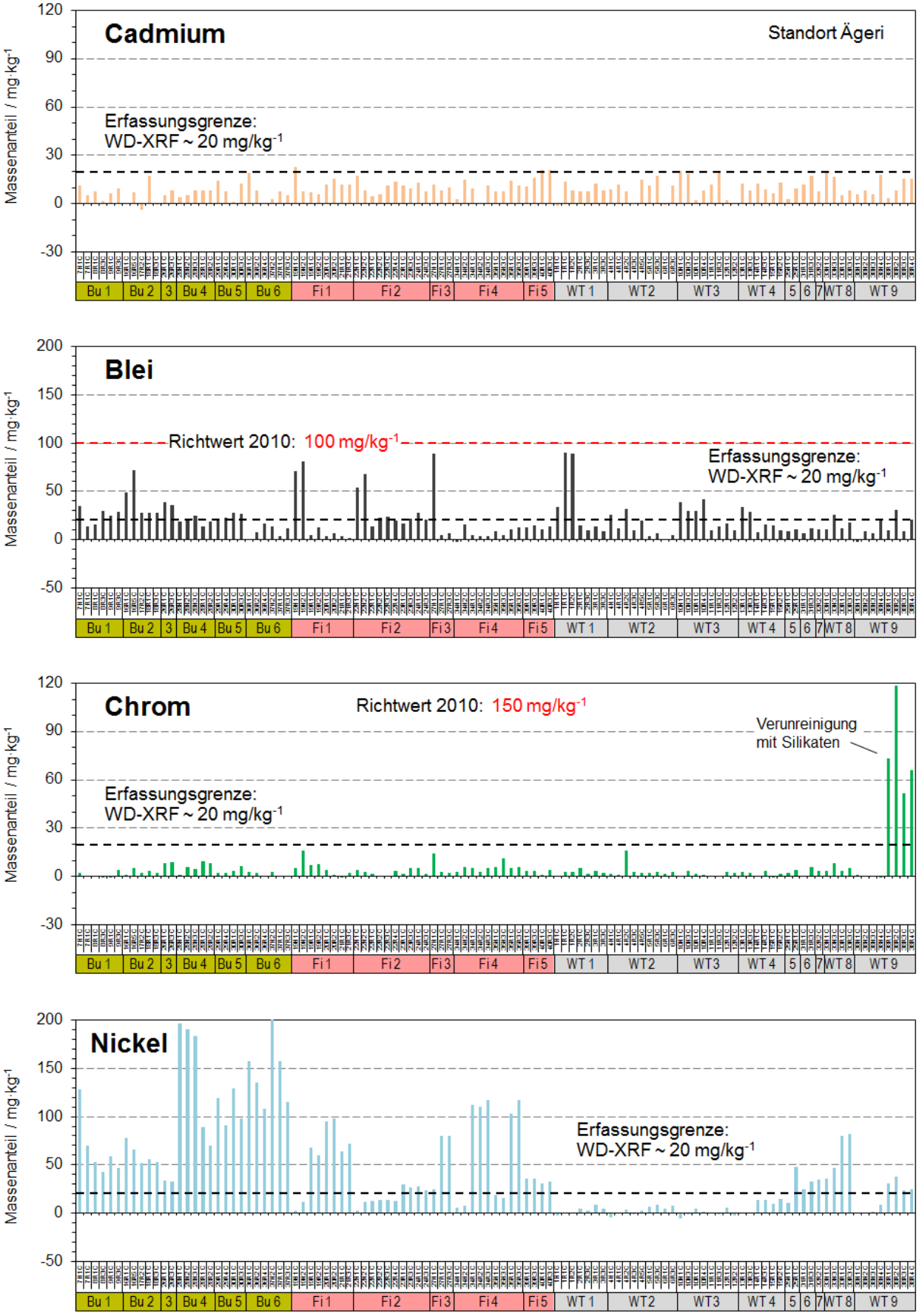


Abb.2b Elementgehalte in Aschen von naturbelassenen Holzproben der voralpinen Standorte Ober- und Unterägeri, die in einem Cheminéeofen verbrannt wurden.

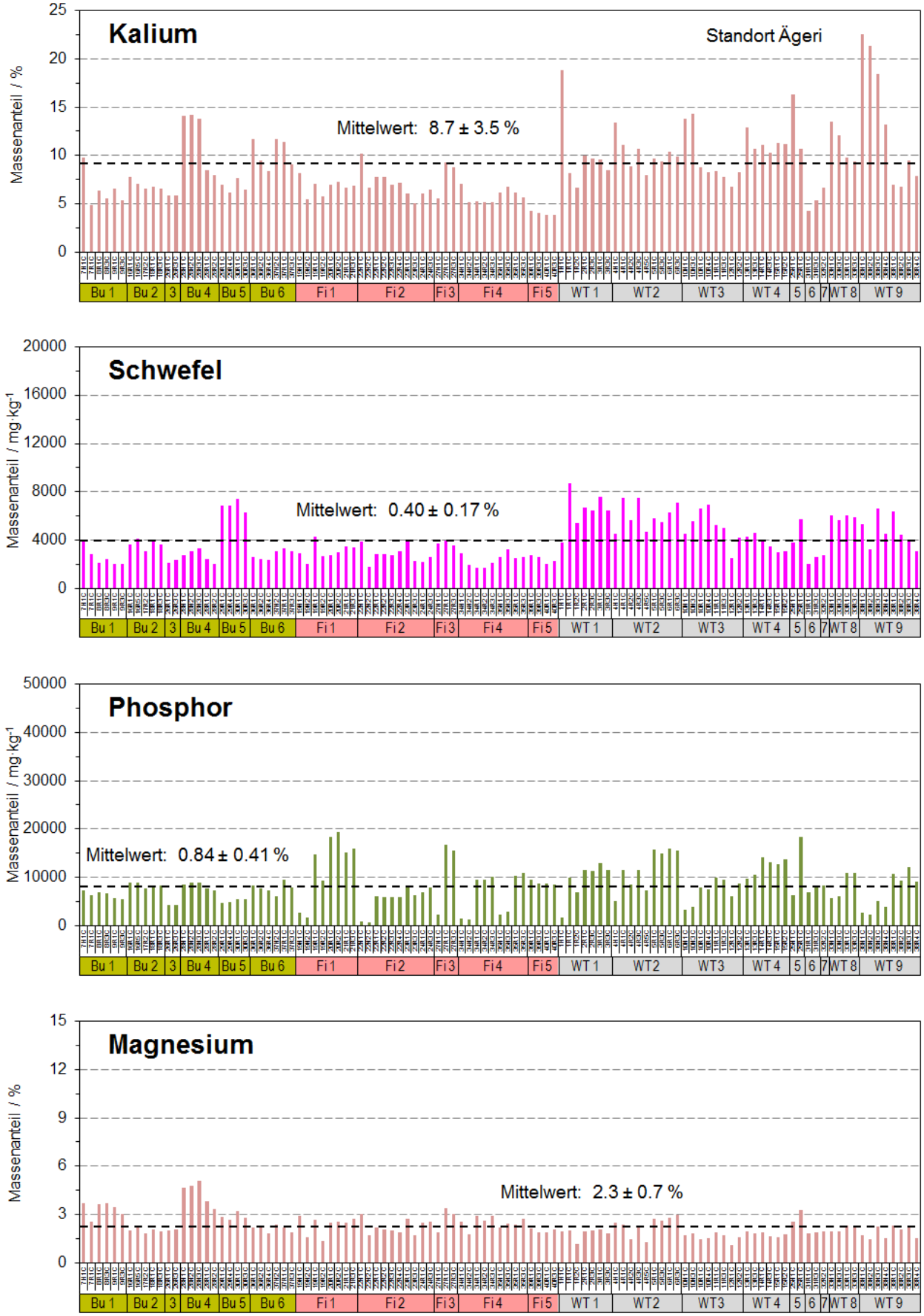


Abb.2c Elementgehalte in Aschen von naturbelassenen Holzproben der voralpinen Standorte Ober- und Unterägeri, die in einem Cheminéeofen verbrannt wurden.

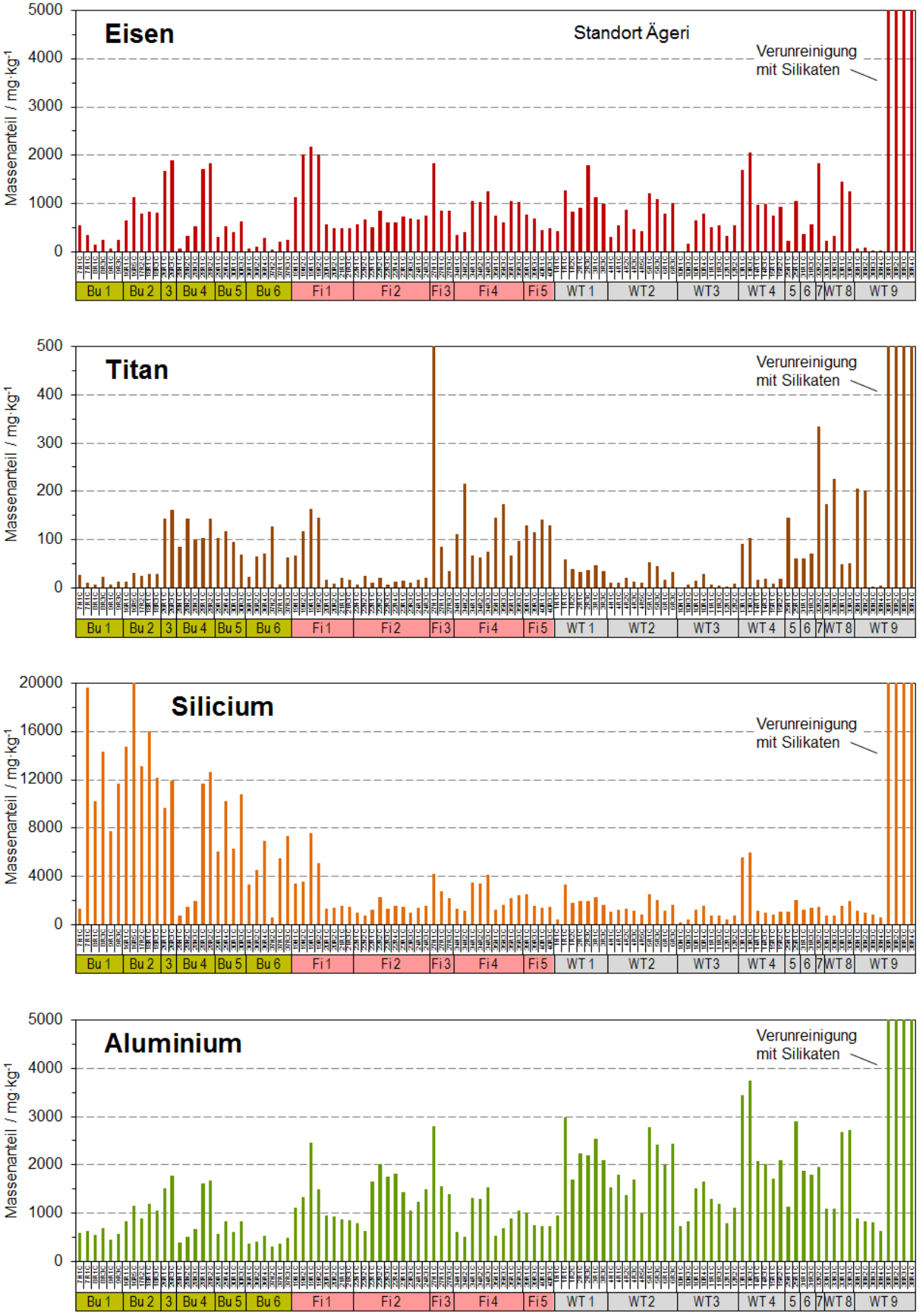


Abb.2d Elementgehalte in Aschen von naturbelassenen Holzproben der voralpinen Standorte Ober- und Unterägeri, die in einem Cheminéeofen verbrannt wurden.

In Tab.6 sind die Resultate der Elementgehalte der voralpinen Standorte Ober- und Unterägeri zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen einerseits Unterschiede in den Massenanteilen bezüglich der Baumart wie bei Zink und Chlor, während andererseits bei Mangan gewisse baumspezifische Unterschiede unabhängig von der Baumart zu erkennen sind.

Tab.6 Elementgehalte in Holzaschen der voralpinen Standorte Ober- und Unterägeri, die mit der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz ermittelt wurden.

Element		Buche	Fichte	Weisstanne	Total
	N	**28**	**34**	**43**	**105**
		mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}
Al	**Mittelwert**	**790**	**1'210**	**1'780**	**1'330**
	Std.Abw.	420	540	780	740
	Median	620	1'090	1'710	1'130
	Max-Wert	1'780	2'810	3'750	3'750
	Min-Wert	320	520	630	320
Ba	**Mittelwert**	**2'550**	**3'110**	**930**	**2'070**
	Std.Abw.	1'370	910	380	1'330
	Median	1'880	3'250	830	1'620
	Max	5'480	4'420	1'600	5'480
	Min	710	1'510	380	380
Ca	**Mittelwert**	**17.3**	**28.2**	**14.5**	**18.4**
%	Std.Abw.	6.9	11.9	8.1	8.8
	Median	17.9	28.2	15.1	18.3
	Max-Wert	32.7	36.9	36.2	36.9
	Min-Wert	4.1	7.2	-0.7	-0.7
Cd	**Mittelwert**	**7**	**11**	**10**	**9**
	Std.Abw.	5	5	6	6
	Median	7	11	9	9
	Max	19	23	21	23
	Min	-4	1	-2	-4
Cl	**Mittelwert**	**110**	**320**	**1'620**	**800**
	Std.Abw.	20	220	1'680	1'280
	Median	100	270	1'250	380
	Max-Wert	180	1'170	10'240	10'240
	Min-Wert	80	60	224	60
Cr	**Mittelwert**	**3**	**4**	**3**	**3**
	Std.Abw.	3	4	3	3
	Median	3	4	3	3
	Max	10	16	16	16
	Min	-1	-1	-1	-1
Cu	**Mittelwert**	**120**	**150**	**190**	**160**
	Std.Abw.	30	40	40	50
	Median	120	133	180	150
	Max-Wert	200	260	310	310
	Min-Wert	80	100	120	80
Fe	**Mittelwert**	**600**	**870**	**760**	**750**
	Std.Abw.	560	480	520	520
	Median	380	720	760	660
	Max-Wert	1'900	2'170	2'060	2'170
	Min-Wert	60	360	-32	-32
K	**Mittelwert**	**8.3**	**6.4**	**10.9**	**8.8**
%	Std.Abw.	2.7	1.5	3.9	3.6
	Median	7.3	6.4	9.9	8.0
	Max-Wert	14.2	10.2	22.5	22.5
	Min-Wert	4.8	3.8	4.2	3.8

Element		Buche	Fichte	Weisstanne	Total
	N	**28**	**34**	**47**	**109**
		mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}
Mg	**Mittelwert**	**2.9**	**2.4**	**2.0**	**2.3**
%	Std.Abw.	0.9	0.5	0.5	0.7
	Median	2.6	2.5	1.9	2.2
	Max-Wert	5.1	3.4	3.3	5.1
	Min-Wert	1.8	1.4	1.1	1.1
Mn	**Mittelwert**	**5'880**	**10'370**	**6'720**	**7'680**
	Std.Abw.	4'060	3'230	3'270	3'940
	Median	5'480	10'070	5'990	8'280
	Max	13'040	15'480	12'880	15'480
	Min	890	3'890	2'800	890
Ni	**Mittelwert**	**100**	**46**	**12**	**47**
	Std.Abw.	53	38	20	51
	Median	90	30	5	30
	Max-Wert	210	118	82	210
	Min-Wert	33	3	-6	-6
P	**Mittelwert**	**7'080**	**8'260**	**9'280**	**8'360**
	Std.Abw.	1'560	5'320	4'080	4'140
	Median	7'300	8'400	9'520	8'120
	Max	9'490	19'390	18'400	19'390
	Min	4'250	610	1'680	610
Pb	**Mittelwert**	**24**	**20**	**19**	**21**
	Std.Abw.	14	24	19	19
	Median	24	13	12	15
	Max-Wert	72	90	91	91
	Min-Wert	1	-2	-2	-2
S	**Mittelwert**	**3'440**	**2'800**	**5'190**	**3'950**
	Std.Abw.	1'547	680	1'580	1'710
	Median	3'060	2'770	5'449	3'440
	Max	7'400	4'280	8'723	8'720
	Min	2'060	1'690	2'020	1'690
Si	**Mittelwert**	**9'180**	**2'250**	**1'500**	**3'790**
	Std.Abw.	5'810	1'430	1'140	4'550
	Median	9'960	1'570	1'200	1'600
	Max-Wert	24'080	7'600	5'950	24'080
	Min-Wert	610	760	230	230
Ti	**Mittelwert**	**66**	**93**	**55**	**70**
	Std.Abw.	50	138	73	96
	Median	65	67	34	37
	Max	160	800	340	800
	Min	6	7	-2	-2
Zn	**Mittelwert**	**280**	**2'300**	**720**	**1'120**
	Std.Abw.	200	900	280	1'010
	Median	190	2'350	690	710
	Max-Wert	760	4'560	1'280	4'560
	Min-Wert	140	890	320	140

Legende: *N* =Anzahl Proben

4.2 Elementgehalte in den Holzaschen von Autobahnstandorten

Bei den Autobahnstandorten handelt es sich im Sinne der Bodenkunde vorwiegend um nicht natürliche Böden, sondern um junge gestörte Böden. Deshalb wurde auf eine Interpretation der unterschiedlichen Elementgehalte in den Holzaschen der voralpinen Standorte Ägeri und der autobahnnahen Standorten verzichtet. Einerseits wird ein gleichbleibender, durchschnittlicher Kupfergehalt von ~200 mg/kg sowie der relativ hohe Gehalt an Zink in Fichten bei beiden Standorten bestätigt. Andererseits liefern andere Elemente wie Barium oder Mangan keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Standort oder die Baumart. Auch die Schwermetalle Cadmium, Blei, Chrom und Nickel weisen in Aschen von Holz der Autobahnböschungen nicht klar ersichtlich, erhöhte Werte auf. Inwiefern bei den Nährstoffelementen Kalium, Phosphor, Schwefel, Magnesium, Mangan oder Zink der Zeitpunkt der Probenahme relevant ist, war für die Validierung der Holzaschenkontrollen nicht massgebend. In Abb.3 ist ein Vergleich der beiden Standorte (Ägeri und Autobahn) für das Element Barium exemplarisch dargestellt.

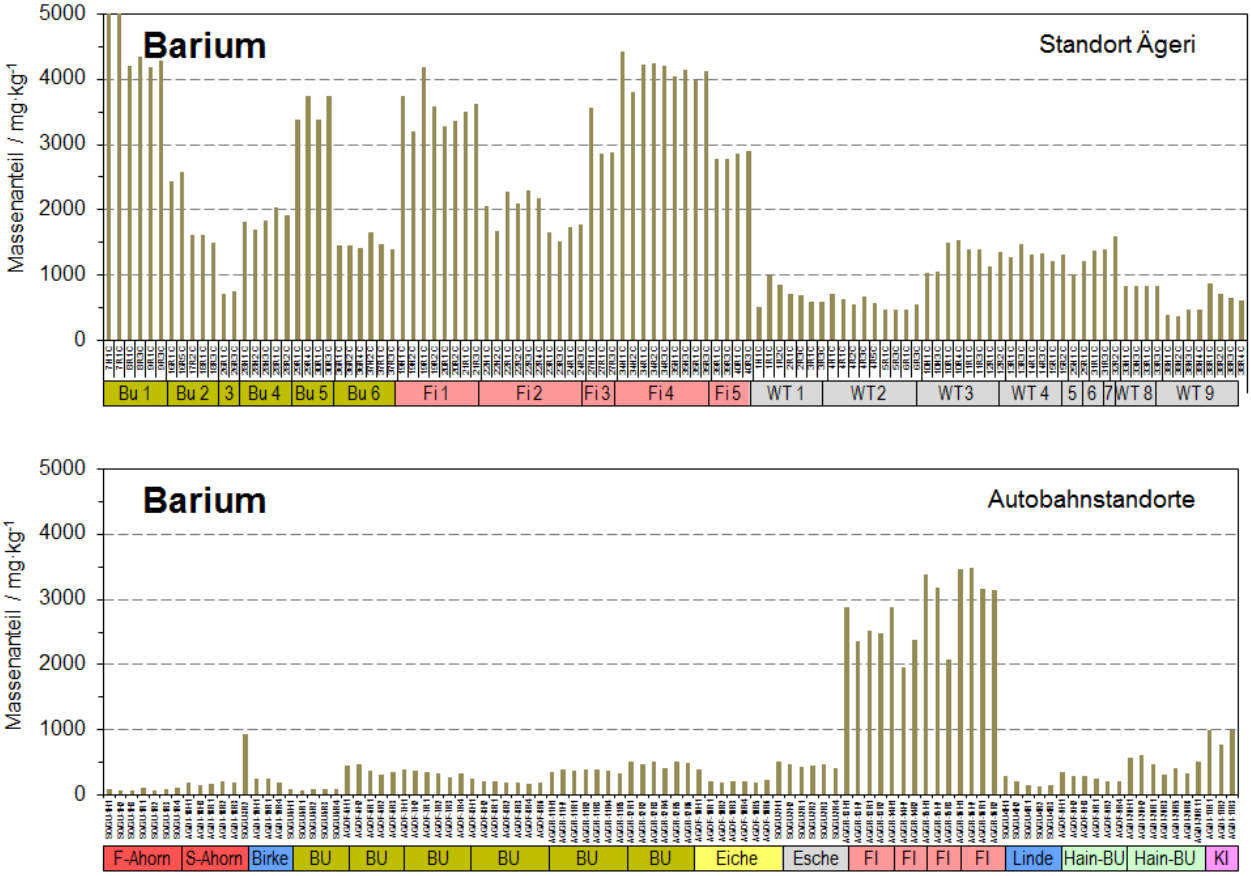


Abb.3 Der Vergleich von Bariumwerten in Aschen von naturbelassenen Holzproben zwischen den voralpinen Standorten Ägeri und von Autobahnböschungen (Gunzgen, Oftringen, Gränichen Dietikon) gibt keine eindeutigen Rückschlüsse zwischen Standort oder Baumart.

In Abb.4 sind die Elementgehalte von 100 Holzaschenproben mit gutem Ausbrand der Autobahnstandorte Gunzgen, Oftringen, Gränichen und Dietikon dargestellt. Die Resultate wurden sortiert nach Baumart mit der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz ermittelt. Der Beurteilungswert für Chrom wird bei Aschen von autobahnnahen Standorten von keiner Probe überschritten und der Bleiwert wird einzig in der Asche einer Hainbuchenprobe ohne Rinde überschritten. Die Proben ohne Rinde der zweiten Hainbuche zeigen zwar auch einen erhöhten Bleigehalt, der Grenzwert wird jedoch knapp eingehalten.

Beim Element Kupfer wurde in der Holzasche einer Eichenprobe ohne Rinde ein erhöhter Gehalt gemessen. Diese Überschreitung ist jedoch vorsichtig zu interpretieren, da es sich auch um eine Kontamination handeln könnte. Die Zinkgehalte in den Holzaschen der Fichten, insbesondere die Proben mit Rinde, sind wie bei Proben der voralpinen Standorte Ägeri erhöht. Der Beurteilungswert

wird in einigen Aschen von Fichten (3 Proben mit Rinde) und Birken (2 Proben mit und ohne Rinde) überschritten. Die Chlorwerte sind generell höher als bei den voralpinen Standorten Ägeri. Zu einer klaren Überschreitung des Beurteilungswertes von Chlor kommt es bei den Holzaschen der Fichtenproben wie auch bei der Lindenprobe. Der Chlorgrenzwert wird bei einigen Aschen von Buchen (2 Proben ohne Rinde), Fichten (4 Proben mit Rinde) und Linde (1 Probe mit Rinde) überschritten. Da es sich um Baumstämme handelt, die unmittelbar neben der Autobahn lagen, kann eine Belastung mit Streusalz nicht ausgeschlossen werden.

Fazit

Die Hypothese, dass Proben von verkehrsnahen Standorten generell erhöhte Schwermetallkonzentrationen aufweisen, wird nicht bestätigt. Der Summenprozentwert der fünf Elemente mit Beurteilungswert wird von allen Aschenproben eingehalten. Die Beurteilungswerte für Chrom (150 mg/kg), Kupfer (600 mg/kg) und Blei (100 mg/kg) der ZUDK 2010 werden in den Holzaschen von naturbelassenem Holz der Autobahnböschungen nicht überschritten.

Analog zu den voralpinen Standorten Ägeri sind auch bei den autobahnnahen Proben die Zinkgehalte in den Holzaschen der Fichten erhöht und bei den Proben mit Rindenanteil sogar überschritten. Auch die Holzaschen der Birken weisen einen deutlich erhöhten Zinkgehalt mit Überschreitung des Beurteilungswertes auf. In den Holzaschen von zwei Hainbuchen sind die Bleigehalte in den Holzproben ohne Rinde auffallen hoch und liegen im Bereich knapp unter und über dem Beurteilungswert.

Die Chlorwerte sind tendenziell höher als bei den Proben der voralpinen Standorte Ägeri. Zu einer grösseren Überschreitung des Beurteilungswertes kommt es in den Holzaschen der Fichtenproben sowie bei der einzigen Lindenprobe. Zwei Buchenproben überschreiten den Grenzwert knapp. Da es sich um Holz handelt, das unmittelbar neben der Autobahn gewachsen ist, kann eine Belastung mit Streusalz nicht ausgeschlossen werden. Auch bei den autobahnnahen Proben erweisen sich Elemente Zink und Chlor als die schwächsten Indikatoren.

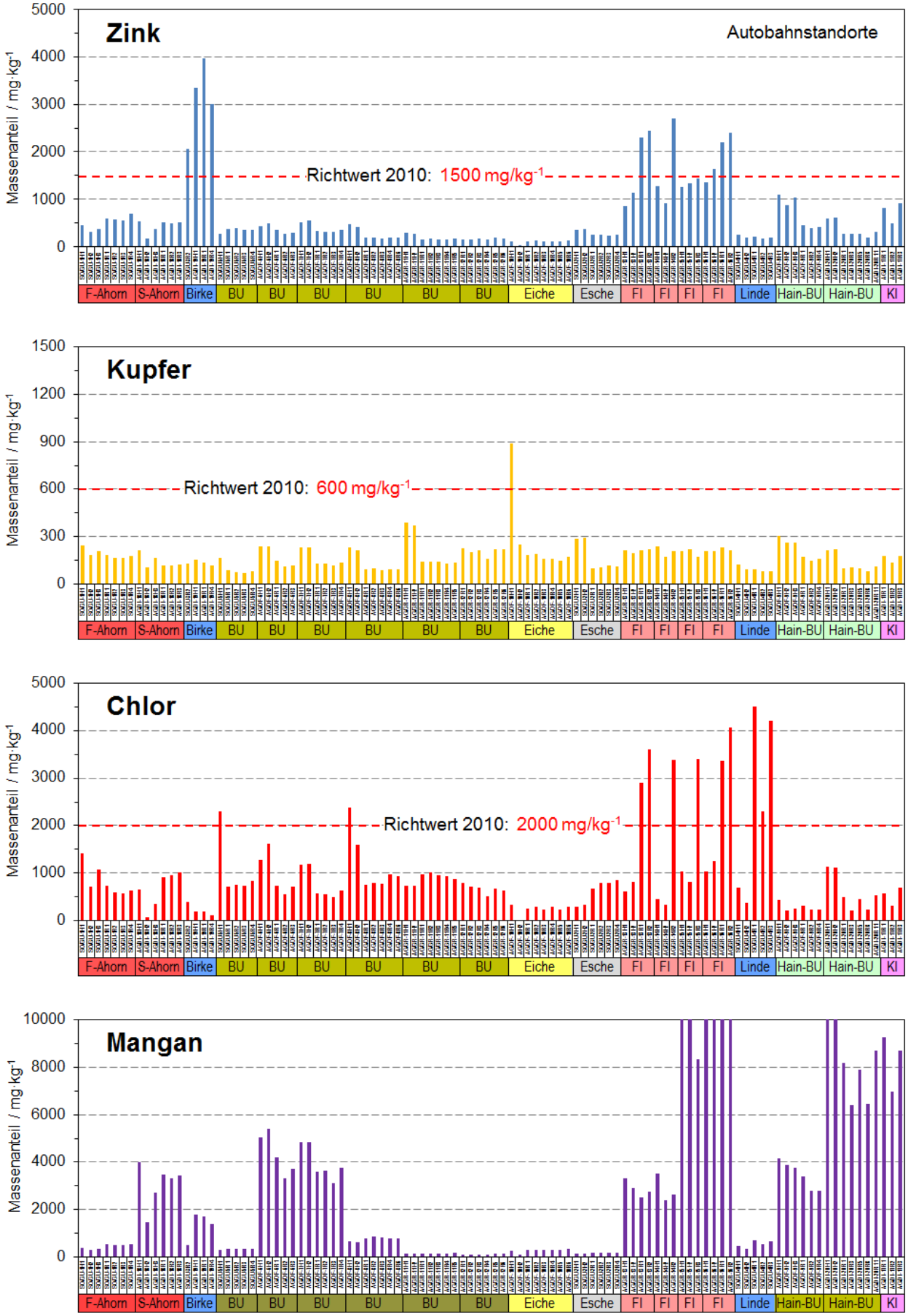


Abb.4a Elementgehalte in Aschen von naturbelassenen Holzproben, die entlang von Autobahnstandorten (Gunzgen, Oftringen, Gränichen Dietikon) erhoben und in einem Cheminéeofen verbrannt wurden.

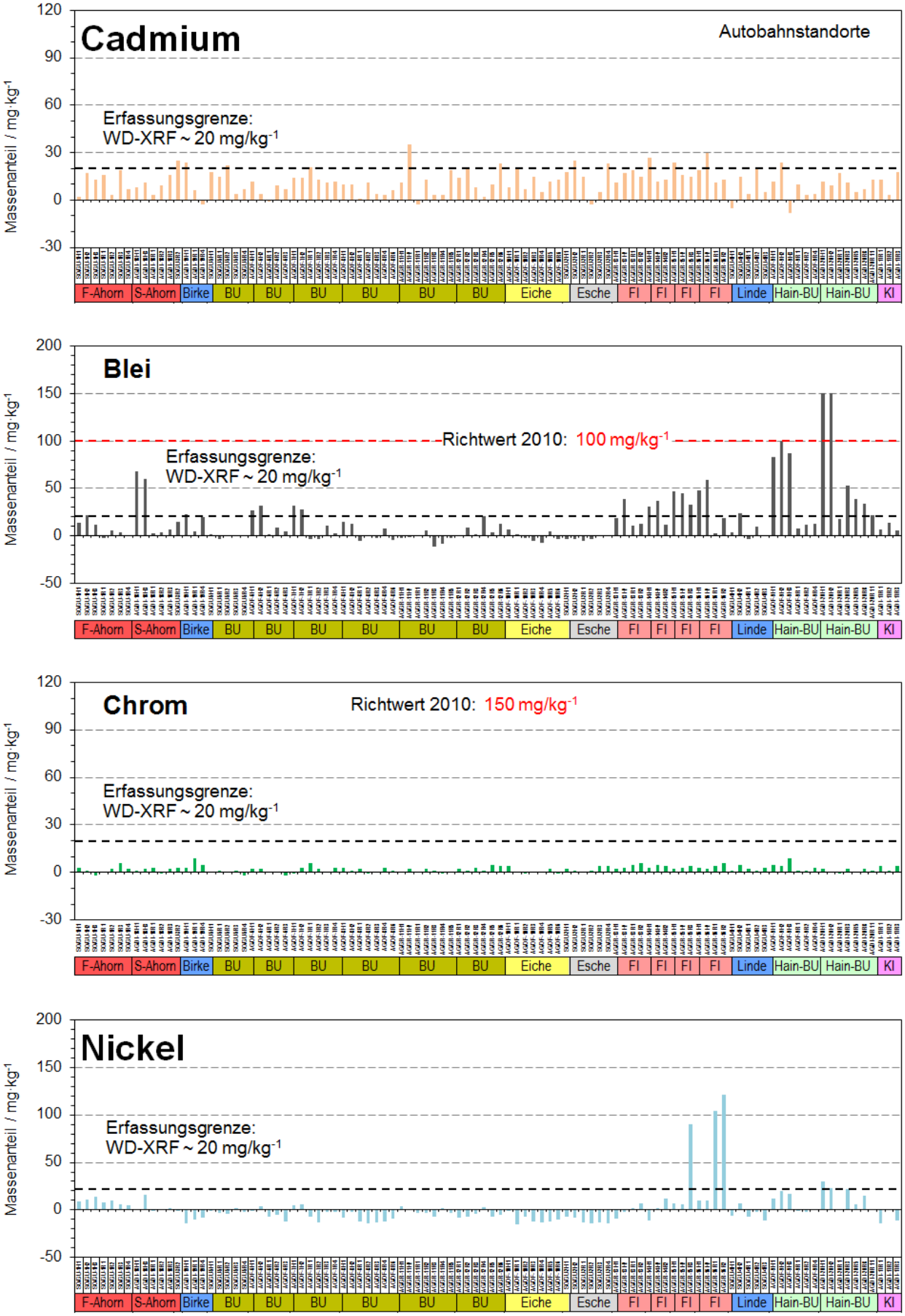


Abb.4b Elementgehalte in Aschen von naturbelassenen Holzproben, die entlang von Autobahnstandorten (Gunzgen, Oftringen, Gränichen Dietikon) erhoben und in einem Cheminéeofen verbrannt wurden.

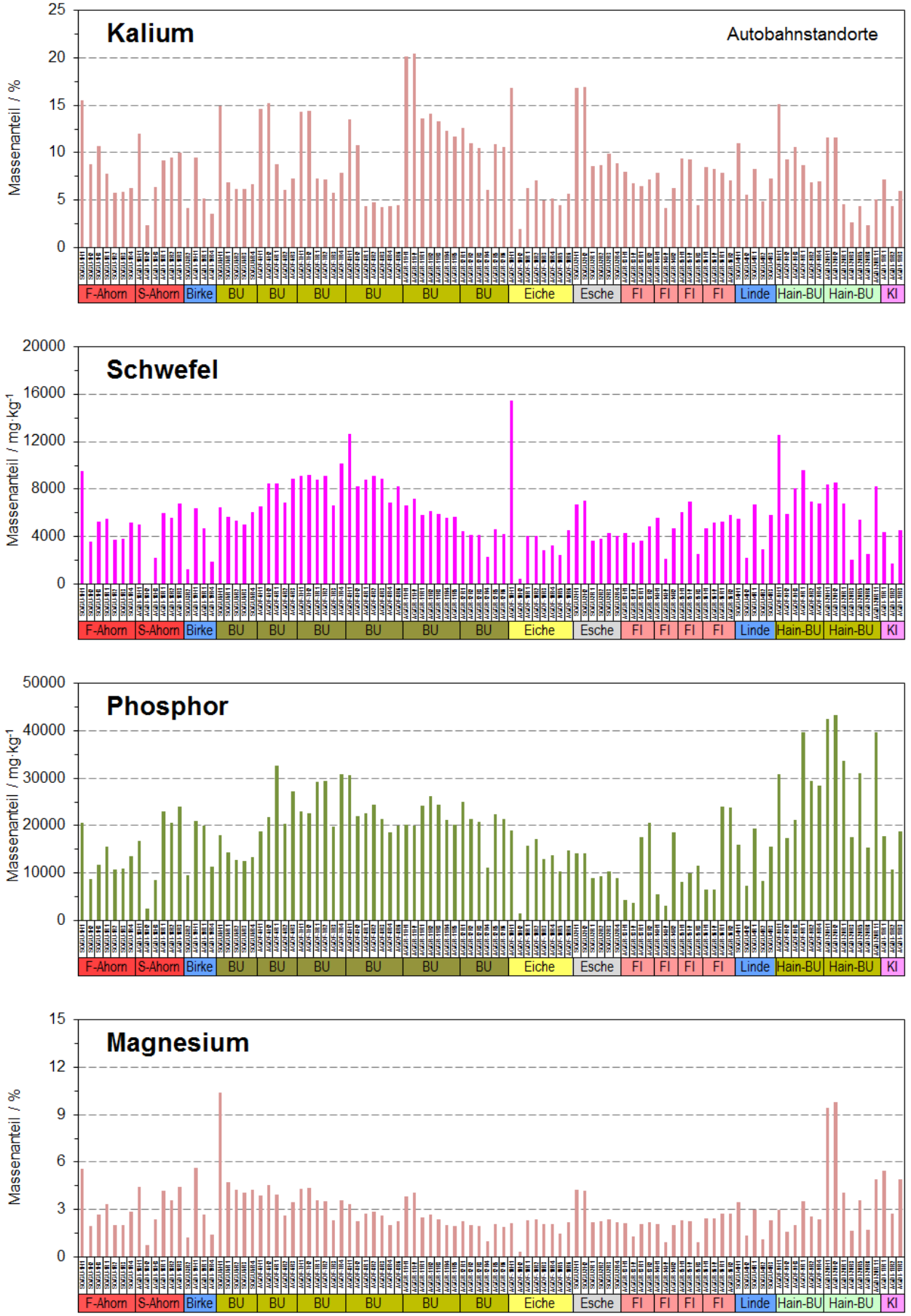


Abb.4c Elementgehalte in Aschen von naturbelassenen Holzproben, die entlang von Autobahnstandorten (Gunzgen, Oftringen, Gränichen Dietikon) erhoben und in einem Cheminéeofen verbrannt wurden.

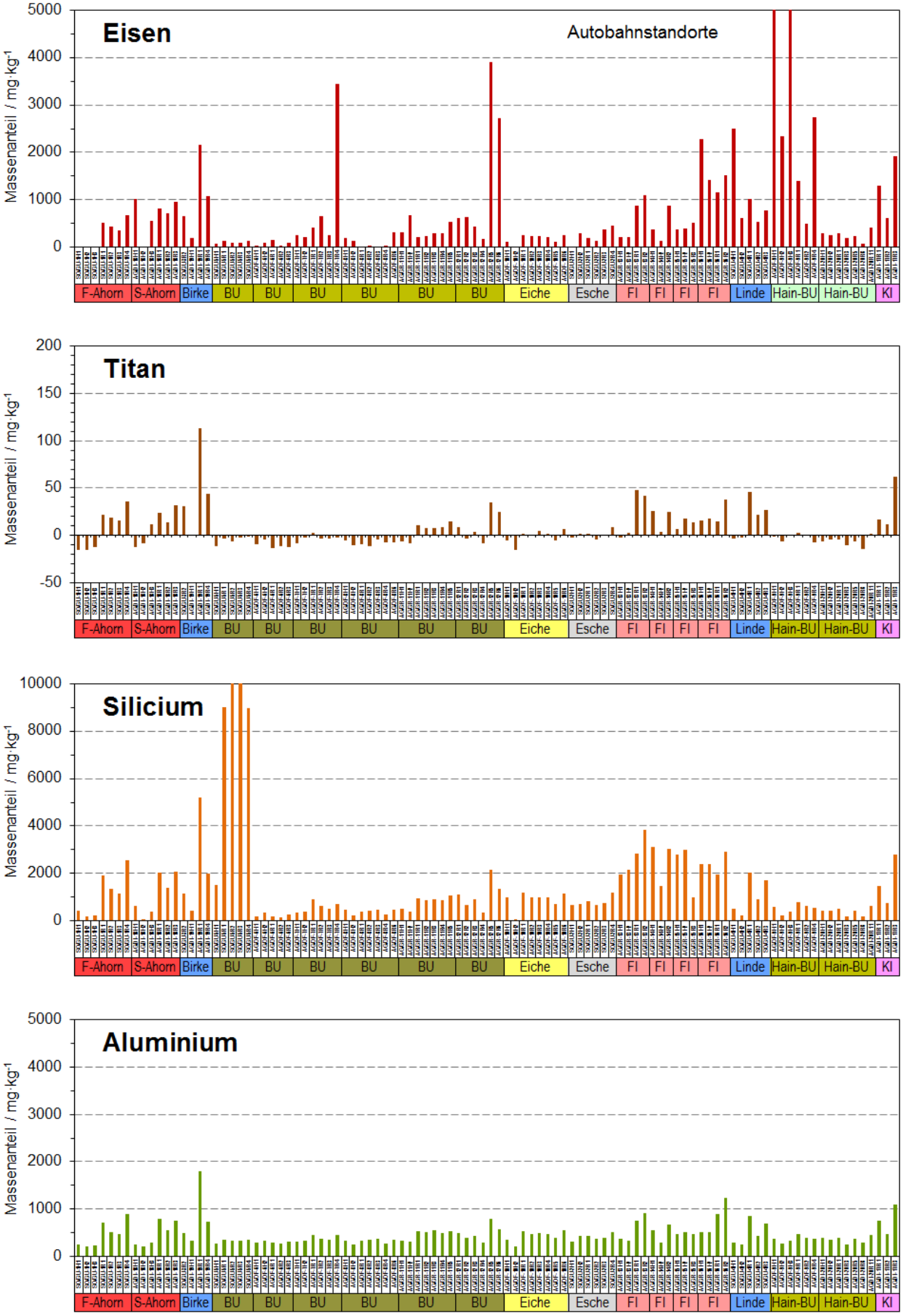


Abb.4d Elementgehalte in Aschen von naturbelassenen Holzproben, die entlang von Autobahnstandorten (Gunzgen, Oftringen, Gränichen Dietikon) erhoben und in einem Cheminéeofen verbrannt wurden.

In Tab.7 sind die Resultate der Elementgehalte der Autobahnstandorte Gunzgen, Oftringen, Gränichen Dietikon für die Baumarten Buche und Fichte zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen an diesen Standorten bezüglich der Baumart Unterschiede in den Massenanteilen von Zink und Chlor.

Tab.7 Elementgehalte in Holzaschen der Autobahnstandorte Gunzgen, Oftringen, Gränichen Dietikon, die mit der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz ermittelt wurden.

Element		Buche	Fichte	Total
	N	**16**	**6**	**42**
		mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}
Al	**Mittelwert**	**370**	**600**	**480**
	Std.Abw.	80	190	270
	Median	350	530	380
	Max	540	900	1'800
	Min	270	380	250
Ba	**Mittelwert**	**310**	**3'050**	**740**
	Std.Abw.	130	350	980
	Median	360	3'030	380
	Max	510	3'460	3'460
	Min	80	2'530	80
Ca	**Mittelwert**	**20.5**	**25.4**	**21.0**
%	Std.Abw.	14.8	3.2	12.0
	Median	15.3	25.2	23.8
	Max	43.4	30.5	43.4
	Min	1.5	21.7	1.5
Cd	**Mittelwert**	**12**	**19**	**13**
	Std.Abw.	9	7	9
	Median	13	19	13
	Max	35	27	35
	Min	-3	11	-5
Cl	**Mittelwert**	**1'020**	**1'570**	**980**
	Std.Abw.	550	1'240	880
	Median	790	1'040	730
	Max	2'380	3'370	4'500
	Min	550	460	190
Cr	**Mittelwert**	**1**	**3**	**2**
	Std.Abw.	2	1	2
	Median	2	3	2
	Max	6	5	9
	Min	-1	2	-1
Cu	**Mittelwert**	**180**	**220**	**200**
	Std.Abw.	90	10	130
	Median	150	210	180
	Max	390	240	890
	Min	90	210	90
Fe	**Mittelwert**	**250**	**880**	**820**
	Std.Abw.	230	780	1'880
	Median	210	630	300
	Max	670	2'290	12'030
	Min	5	210	-60
K	**Mittelwert**	**11.4**	**8.0**	**3.8**
%	Std.Abw.	5.2	1.0	4.4
	Median	13.1	8.0	8.8
	Max	20.5	9.4	20.5
	Min	4.2	6.5	4.1

Element		Buche	Fichte	Total
	N =	**16**	**6**	**42**
		mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}
Mg	**Mittelwert**	**3.8**	**2.3**	**3.6**
%	Std.Abw.	1.9	0.3	1.8
	Median	3.6	2.2	3.3
	Max	10.4	2.7	10.4
	Min	2.3	2.1	1.2
Mn	**Mittelwert**	**1'610**	**9'010**	**3'150**
	Std.Abw.	1'890	6'660	4'310
	Median	740	7'800	850
	Max	5'030	16'530	16'530
	Min	120	2'510	120
Ni	**Mittelwert**	**-5**	**17**	**-1**
	Std.Abw.	6	43	19
	Median	-5	5	-3
	Max	5	104	104
	Min	-14	-11	-15
P	**Mittelwert**	**23'720**	**11'060**	**20'320**
	Std.Abw.	5'000	7'940	8'660
	Median	23'600	7'380	20'030
	Max	32'550	24'080	42'410
	Min	14'380	4'370	4'370
Pb	**Mittelwert**	**4**	**27**	**15**
	Std.Abw.	11	19	29
	Median	0	25	4
	Max	32	48	150
	Min	-5	3	-5
S	**Mittelwert**	**7'750**	**4'930**	**6'830**
	Std.Abw.	1'990	870	2'700
	Median	7'840	5'020	6'430
	Max	12'640	6'030	15'470
	Min	4'460	3'670	1'260
Si	**Mittelwert**	**1'150**	**2'500**	**1'350**
	Std.Abw.	2'130	490	1'570
	Median	490	2'610	820
	Max	9'000	3'110	9'000
	Min	200	1'940	200
Ti	**Mittelwert**	**-4**	**18**	**6**
	Std.Abw.	8	17	22
	Median	-6	16	-2
	Max	11	48	113
	Min	-13	-2	-15
Zn	**Mittelwert**	**290**	**1'540**	**730**
	Std.Abw.	120	580	860
	Median	280	1'320	370
	Max	520	2'300	3'970
	Min	160	850	120

Legende: N =Anzahl Proben

4.3 Fingerprint oder Summenprozentwert

Neben der Elementanalytik mit der Röntgenfluoreszenz ermöglicht der visuelle Befund der Probe, d.h. der Siebrückstand eine erste generelle Beurteilung. Das Vorkommen von nicht verbrannten Farb- und Metallpartikel sowie Resten an Verpackungsmaterial lassen, wie die gefundenen zu hohen Elementgehalte gewisser Elemente bei der chemischen Analyse, ebenfalls auf Brennstoffmissbrauch schliessen. Die Beurteilung von Holzaschen anhand der chemischen Analyse mit der Röntgenfluoreszenz erfolgt dann in einem zweiten Schritt über die Summe der einzelnen Prozentanteile vom festgesetzten, zulässigen Elementgehalten. In der vorliegenden Untersuchung wird dafür der Begriff „Fingerprint“ verwendet. Wenn die Summe der jeweiligen Prozentanteile für die fünf Elemente Zink, Kupfer, Chrom, Blei und Chlor mehr als 500 % beträgt und gleichzeitig zwei oder mehrere Elemente über dem Beurteilungswert liegen, ist die Probe zu beanstanden. Für die praxistaugliche Beurteilung der Holzaschen ob Brennstoffmissbrauch vorliegt oder nicht, wird also ein Verfahren angewendet, das mit Einbezug weiterer Elemente schrittweise ausbaubar ist.

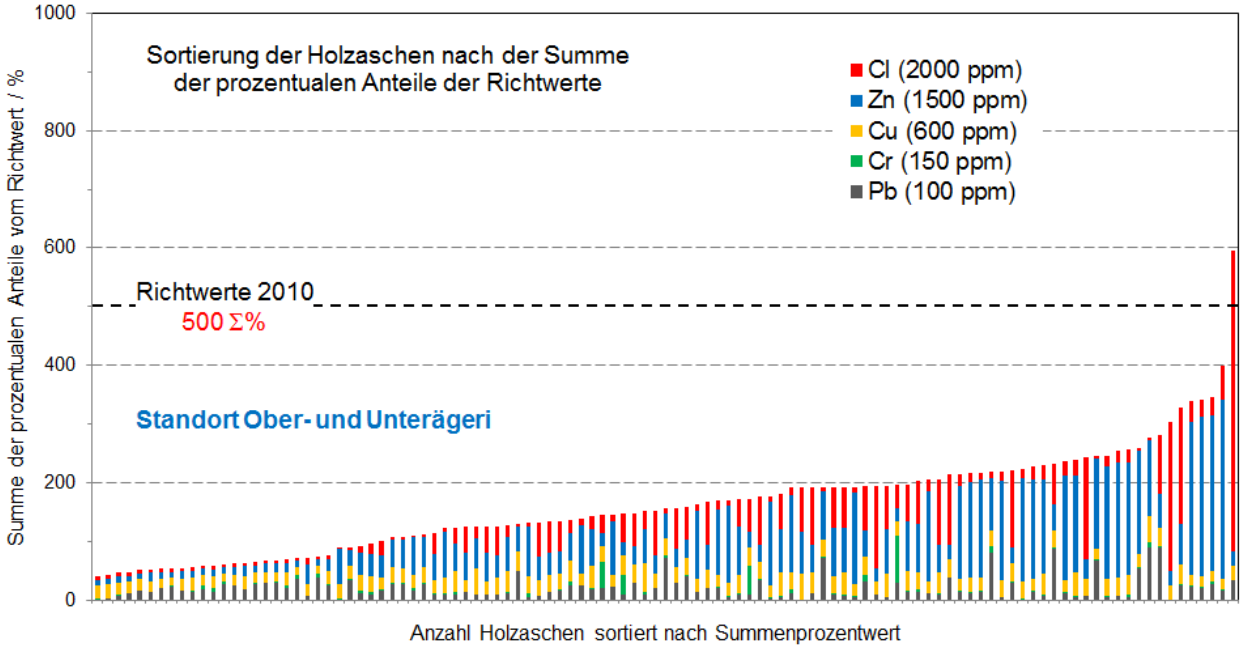
Im heutigen Vollzug kommt ein mobiles Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (ED-XRF) zum Einsatz. Dieses besitzt eine etwas kleinere Empfindlichkeit als das wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (WD-XRF), das als Laborspektrometer im vorliegenden Projekt zur Anwendung kam. Alle Elemente, die mit dem wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (WD-XRF) bestimmt worden sind, können jedoch auch mit dem mobilen energiedispersiven XRF-Gerät erfasst werden. Beurteilungswerte unter 100 ppm sind jedoch für beide Geräte nicht empfehlenswert, da die Erfassungsgrenzen bei etwa. 20 - 40 mg/kg liegen.

In Abb.5 ist zu sehen, dass der Beurteilungswert von 500 % bei allen Proben von naturbelassenem Holz der voralpinen Standorte Ober- und Unterägeri sowie der verschiedenen Autobahnstandorte nicht überschritten werden. Die tiefen Beurteilungswerte der Elemente Chrom (150 mg/kg) und Blei (100 mg/kg) können zusammen mit den Messunsicherheiten der Röntgenfluoreszenzanalyse eine gewisse Verzerrung bei der prozentualen Berechnung ergeben. Da die Messunsicherheit der Chrom- und Bleibestimmung mit dem mobilen Röntgenfluoreszenz-Spektrometer im Bereich von ±50 mg/kg liegt und somit dem Grenzwert dieser Elemente relativ nahekommt, wird eine relativ grosse Unsicherheit in die Berechnung des Summenprozentwertes übertragen.

Die vorliegenden Resultate zeigen klar, dass die Empfindlichkeit eines mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (ED-XRF) vollumfänglich ausreicht. Trotzdem der Element-empfindlichkeit des mobilen Röntgenfluoreszenz-Spektrometers muss die Auswahl der Elemente sowie deren Beurteilungswerte mitberücksichtigt werden. Aus diesem Grunde wird vom Labor der Urkantone für Elementgehalte, die unterhalb der Erfassungsgrenze liegen, der Wert Null eingesetzt. Wenn ein Element mit der Röntgenfluoreszenz nicht nachgewiesen werden kann, könnte für die Berechnung des Summenprozentwertes allenfalls auch die Erfassungsgrenze als Messresultat eingesetzt werden.

Als Elemente zur Beurteilung eines Brennstoffmissbrauchs eignen sich primär jene, die in natürlichen Aschen nicht oder nur in geringen Mengen vorkommen. Ausserdem sollte ein erhöhter Gehalt ausschliesslich auf Missbrauch zurückzuführen sein. So kann ein erhöhter Chrom- und Eisengehalt auch aufgrund der Kontamination durch die Korrosion des Feuerungsrostes entstehen. Zink hingegen ist natürlicherweise in Holzaschen enthalten. Der gewählte Beurteilungswert von 1500 mg/kg erscheint ausreichend, obwohl Fichten einen höheren Gehalt als der Beurteilungswert von 1500 mg/kg aufweisen. Fichtenholz wird aber eher selten als Brennstoff eingesetzt. Als weitere Indikatorelemente würden sich Aluminium, Silicium, Titan, Eisen oder Cadmium eignen. Alle Elemente sind in Aschen von natürlichem Holz nicht oder in vergleichsweise kleinen Massen-anteilen enthalten und können mit der Röntgenfluoreszenz mit guter Präzision nachgewiesen werden. Die Elemente Aluminium, Silicium, Eisen und Titan sind zwar auch in Aschen von naturbelassenem Holz nachweisbar, doch zeigen die visuell beanstandeten Aschen der Feuerungskontrolle im Vergleich deutlich höhere Werte. Titandioxid wird z.B. als Weisspigment bzw. Füllstoff in vielen Farbmischungen und Beschichtungen verbreitet eingesetzt und zeigt die

Verbrennung von Rest- oder Altholz gut an. Zudem weisen Aschen von Altholz, welche mit Baustoffen verunreinigt sind, deutlich höhere Elementgehalte der drei anderen Elemente Aluminium, Silicium und Eisen auf. Allerdings können falsch positive Beanstandungen auch durch verschmutztes Holz auftreten, entweder aufgrund der Holzaufbereitung (Al, Si) oder durch Korrosionsprodukte der Feuerungsanlage (Fe, Cr). Da bei der Beurteilung einer Asche auf Brennstoffmissbrauch immer mehrere Kriterien angeschaut werden, wäre die Aufnahme dieser Elemente in die Beurteilung hilfreich. Cadmium ist in Aschen von naturbelassenem Holz mit der Röntgenfluoreszenz nicht nachweisbar. Cadmiumverbindungen wurden früher in Korrosionsschutz-anstrichen oder als Stabilisatoren bei der Herstellung von Kunststoffen eingesetzt. Bei Holzfeuerungen mit einer hohen Ofentemperatur ist jedoch der Transferkoeffizient in die Aschen aufgrund der leichten Verflüchtigung von Cadmium wie bei Blei gering.



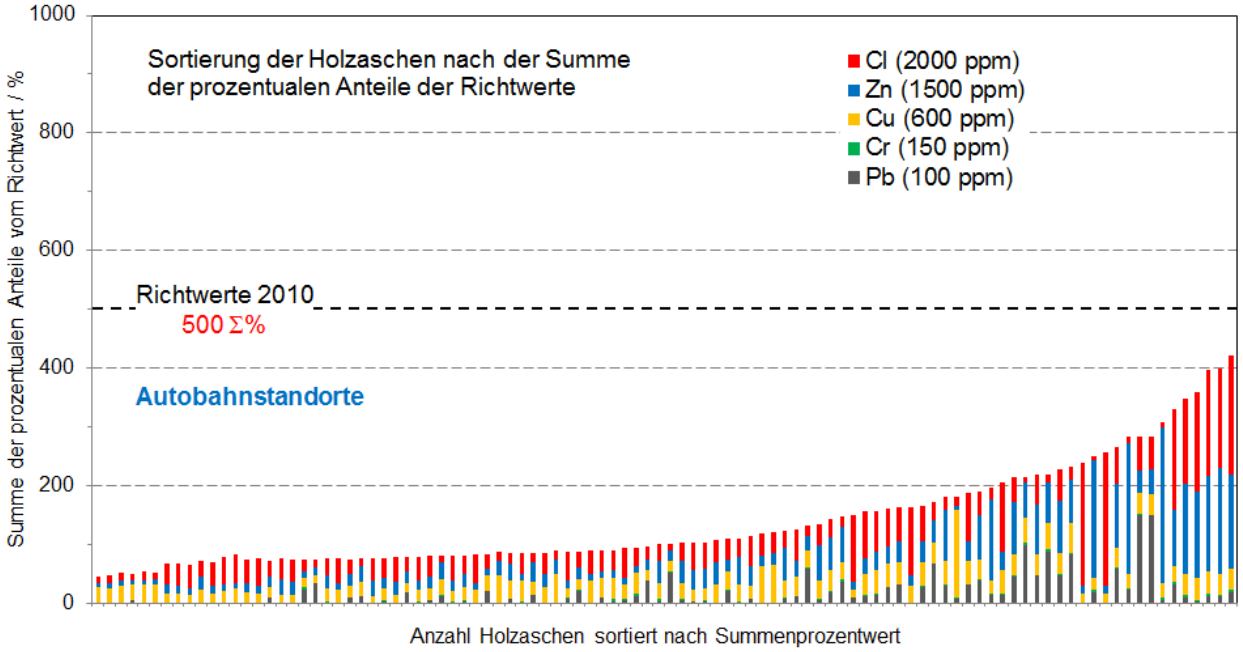


Abb.5 Sortierung der Holzaschen nach der Summe der prozentualen Anteile der Beurteilungswerte von fünf Elementen. Mit Ausnahme einer Holzasche, die im Cheminée verascht worden sind, liegen alle unterhalb der Beanstandungskriterien. Eine einzige Probe liegt aufgrund ihres hohen Chlorgehaltes über dem Beurteilungswert.

Fazit

Die Aschen der voralpinen Standorte Ober- und Unterägeri sowie der verschiedenen Autobahnstandorte wurden nach den Beurteilungswerten (ZUDK 2010) beurteilt und nach der Summe der prozentualen Anteile der Grenzwerte sortiert. Es ist zu sehen, dass der Beurteilungswert von 500 % mit einer Ausnahme von allen Aschen eingehalten wird.

Für die praxistaugliche Beurteilung der Holzaschen ob Brennstoffmissbrauch vorliegt oder nicht, wird ein Verfahren angewendet, das mit Einbezug weiterer Elemente schrittweise ausbaubar ist. Im heutigen Vollzug werden Aschen als nicht konform beurteilt, wenn die Summe der Prozentanteile vom Beurteilungswert für die fünf Elemente Zink, Kupfer, Chrom, Blei und Chlor grösser als 500 % ist (Fingerprint) und gleichzeitig zwei oder mehrere Elemente über dem festgelegten Beurteilungswert liegen.

Die Beurteilung nach dem Summenprozentwert wird vor allem bei Blei und Chrom durch Werte unterhalb der Erfassungsgrenze stark beeinflusst. Für Elementgehalte, die unterhalb der Erfassungsgrenze liegen, wird vom Labor der Urkantone (LdU) aus diesem Grunde der Wert Null eingesetzt. Die Erfassungsgrenze ist die kleinste Menge eines Elements, die mit hinreichender Sicherheit nachgewiesen werden kann und entspricht zweimal der Nachweisgrenze.

Als Elemente zur Beurteilung eines Brennstoffmissbrauchs eignen sich primär jene, die in natürlichen Aschen nicht oder nur in geringen Mengen vorkommen. Dies erhöht natürlich die Anforderung an die Empfindlichkeit der Analysenmethode. Die vorliegenden Daten zeigen, dass die Empfindlichkeit eines mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometers (ED-XRF) für die Beurteilung ausreicht, ob verbotener Brennstoff verbrannt wurde oder nicht. Obwohl der Zinkgrenzwert von 1500 mg/kg in Holzaschen von einigen Fichtenproben überschritten wird, wird der Beurteilungswert nicht erhöht, da Fichtenholz eher selten als Brennstoff eingesetzt wird.

Als weitere Indikatorelemente würden sich Aluminium, Silicium, Titan und Eisen eignen. Allerdings könnten falsch positive Beanstandungen auch durch eine Kontamination durch den Feuerraum (Al, Si) oder durch Korrosionsprodukte der Feuerungsanlage (Fe, Cr) auftreten. Auch Holzpellet oder Rindenbrikett als Brennstoff können bei diesen Elementen höhere Werte aufweisen. Da bei der Beurteilung einer Asche auf Brennstoffmissbrauch immer mehrere Kriterien angeschaut werden, wäre die Aufnahme dieser Elemente in die Beurteilung trotzdem hilfreich.

Cadmium ist in Aschen von naturbelassenem Holz mit der Röntgenfluoreszenz nicht nachweisbar und somit als Indikatorelement eher ungeeignet.

4.4. Elementgehalt in Holzaschen von grösseren Holzfeuerungen

In Zusammenhang mit dem Projekt «QS-Support Holzfeuerungen» wurden 50 Holzaschen von 24 modernen, automatischen Holzfeuerungen sowie einem Stückholzkessel analysiert. Als Brennstoff wurde Waldhackschnitzel, Restholz oder Holzpellets eingesetzt. Bei jeder Anlage wurde eine Doppelprobe gezogen. Bei den Aschen handelt es sich ausschliesslich um Rostaschen und keine Zyklon- oder andere Filteraschen. Die Analysen erfolgten wie für die natürlichen Elementgehalte der Cheminéeaschen mit dem wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer.

Die Resultate der Aschenanalysen in Abb.6 zeigen bei der Verbrennung von Restholz eindeutig erhöhte Elementgehalte. Die Verbrennung von Restholz wird also auch bei automatisch beschickten Feuerungen durch erhöhte Elementgehalte klar angezeigt und zwar so deutlich, dass die Kontamination auch bei einer Verdünnung durch die gleichzeitige Verbrennung von naturbelassenem Holz sichtbar bleibt. Aus früheren Verbrennungsversuchen [1] ist bekannt, dass einzelne Stücke von mitverbranntem Siedlungsabfall (Zeitungen, Karton) nicht zu drastisch erhöhten Schwermetallgehalten führen und deshalb ein Brennstoffmissbrauch nicht angezeigt wird. Die Tatsache, dass belastete Aschen aufgrund von feinen Fremdpartikeln inhomogen sind, wird durch die grösseren Differenzen der jeweiligen Doppelbestimmungen bestätigt. Die Inhomogenität der Proben verursacht einen höheren Beitrag zur Unsicherheit des Analysenresultates als die Röntgenfluoreszenzmessung. Diese Unsicherheit, kann nur durch mehrmalige Analyse nach Durchmischung der Probe aufgefangen werden.

Die Aschenproben von automatischen Holzfeuerungen weisen, falls kein Restholz verbrannt wird, in der Regel keine stark erhöhten Schwermetallgehalte auf und sind vergleichbar mit Aschen von naturbelassenem Holz aus Stückholzfeuerungen. Es ist ersichtlich, dass durch die Kontamination einzelner Feuerungsanlagen, wahrscheinlich aufgrund von korrodierten Stahlwerkstoffen, der Chromgehalt massiv erhöht ist. Zudem entspricht der Brennstoff Holzpellet nicht der Qualität von naturbelassenem Holz und kann demzufolge zu Problemen führen.

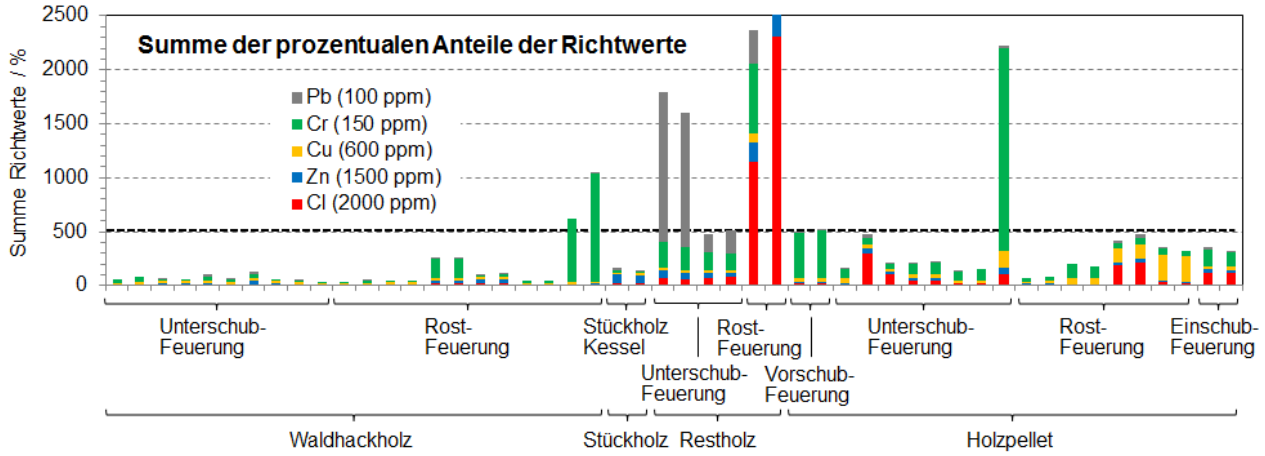


Abb.6 Die Resultate der Aschenanalysen von diversen automatischen Feuerungsanlagen mit Waldhackschnitzel, Restholz und Holzpellets als Brennstoff zeigen teilweise erhöhte Elementgehalte, die die Konformitätsbedingungen der Kantone der Zentralschweiz nicht erfüllen.

Die Ausbrandqualität von automatischen Feuerungsanlagen ist im Vergleich zu einem handbeschickten Cheminéeofen besser, was zu einer stärkeren Aufkonzentrierung der Elemente führt. Der unvollständige Ausbrand führt bei Aschen von handbeschickten Stückholzfeuerungen zu einem grösseren Aschenrückstand und der Verdünnungsfaktor ist 10 - 20-mal grösser. Der Unterschied fällt jedoch beim Vergleich der Aschenanalysen nicht ins Gewicht, da bei Cheminéeofen-Aschen einerseits nur der Feinanteil mit einem besseren Ausbrand analysiert wird und andererseits auch Aschen von automatischen Feuerungen einen merklichen Glühverlust besitzen. Sowohl die Feuchtigkeitsaufnahme als auch die Bildung von Carbonaten führen zu einer Massenzunahme und einer Angleichung der Matrix der beiden Aschentypen.

Zudem führen die höheren Temperaturen in den automatischen Feuerungen bei leichtflüchtigen Elementen zu einem kleineren Transferkoeffizienten in die Asche. Der Schadstoffgehalt wird deshalb kleiner und kompensiert teilweise die grössere Aufkonzentrierung der Elemente durch die vollständige Verbrennung des Holzes.

Die Entsorgung oder Rückführung in den Wald der Aschen von Waldholzschnitzel aus grösseren Holzfeuerungen scheint in Bezug auf den Schwermetallgehalt eher durch Korrosionsprobleme gewisser Feuerungsanlagen problematisch zu sein. Zumindest sind in Abb.7 die erhöhten Chromgehalte einiger Feuerungsanlagen weniger auf den verwendeten Brennstoff als auf die Kontamination der Aschenproben mit Korrosionsprodukten zurückzuführen, was durch einen erhöhten Eisen- und Nickelgehalt teilweise bestätigt wird.

Ein grösseres Problem zeigen die Pelletfeuerungen. In den Holzaschen werden die Grenzwerte von Kupfer, Chrom und Chlor teilweise deutlich überschritten. Die Chromwerte sind bei sämtlichen Pellet-Aschen leicht erhöht. Der Beurteilungswert von Chrom wird bei den Aschen von einer Einschubfeuerung und einer Rostfeuerung leicht überschritten. Die Asche von der einzigen Vorschubfeuerung überschreitet den Grenzwert um den Faktor 3. Bei diesen Aschen ist jedoch zu erwähnen, dass eine Kontamination durch den Feuerraum nicht ausgeschlossen werden kann. Die erhöhten Kupfergehalte in den Aschen von zwei mit Holzpellets betriebenen Rostfeuerungen sind ohne weitere Informationen bezüglich der verwendeten Holzart und Herstellung der Holzpellets nicht erklärbar.

Fazit

Die Aschenproben aus Waldhackholz und Stückholz von allen automatischen Feuerungstypen halten mit Ausnahme von Chrom bei einigen Rostfeuerungen die Beurteilungswerte (ZUDK 2010) ein. Bei Aschen von Holzpellet werden die Elementgehalte von Kupfer, Chrom und Chlor teilweise überschritten und bei Restholz weisen zusätzlich auch die Elemente Blei und Zink zu hohe Werte auf.

Die Verbrennung von Restholz wird auch bei automatisch beschickten Feuerungen durch erhöhte Elementgehalte klar angezeigt und zwar so deutlich, dass die Kontamination auch bei einer Verdünnung durch die gleichzeitige Verbrennung von naturbelassenem Holz sichtbar bleibt.

Die Tatsache, dass belastete Aschen aufgrund von feinen Fremdpartikeln inhomogen sind, wird durch die grösseren Differenzen der jeweiligen Doppelbestimmungen bestätigt. Die Inhomogenität der Proben verursacht einen höheren Beitrag zur Unsicherheit des Analysenresultates als die Röntgenfluoreszenzmessung. Diese Unsicherheit, kann nur durch mehrmalige Analyse nach Durchmischung der Probe abgefedert werden.

Bei zwei Feuerungsanlagen, die mit Waldhackholzbetrieben werden, sind die Chromgehalte in den Holzaschen recht hoch. Dies ist mit grosser Wahrscheinlichkeit auf eine Kontamination von korrodierten Stahlwerkstoffen aus dem Feuerraum (Roste) zurückzuführen.

Ein grösseres Problem zeigen die Pelletfeuerungen. In den Holzaschen werden die Grenzwerte von Kupfer, Chrom und Chlor teilweise deutlich überschritten. Wie die vorliegenden Resultate zeigen, scheint die fehlende Qualität der Holzpellet ein Problem zu sein. Im Vollzug der Kantone der Zentralschweiz werden die Holzaschen von Pelletfeuerungen nicht kontrolliert. Eine Erweiterung der Holzaschenkontrolle auf Pelletfeuerungen ist aufgrund der vorliegenden Resultate berechtigt. Der Druck bei den Herstellern, die Holzpellet in besserer Qualität zu produzieren, würde dadurch klar verstärkt.

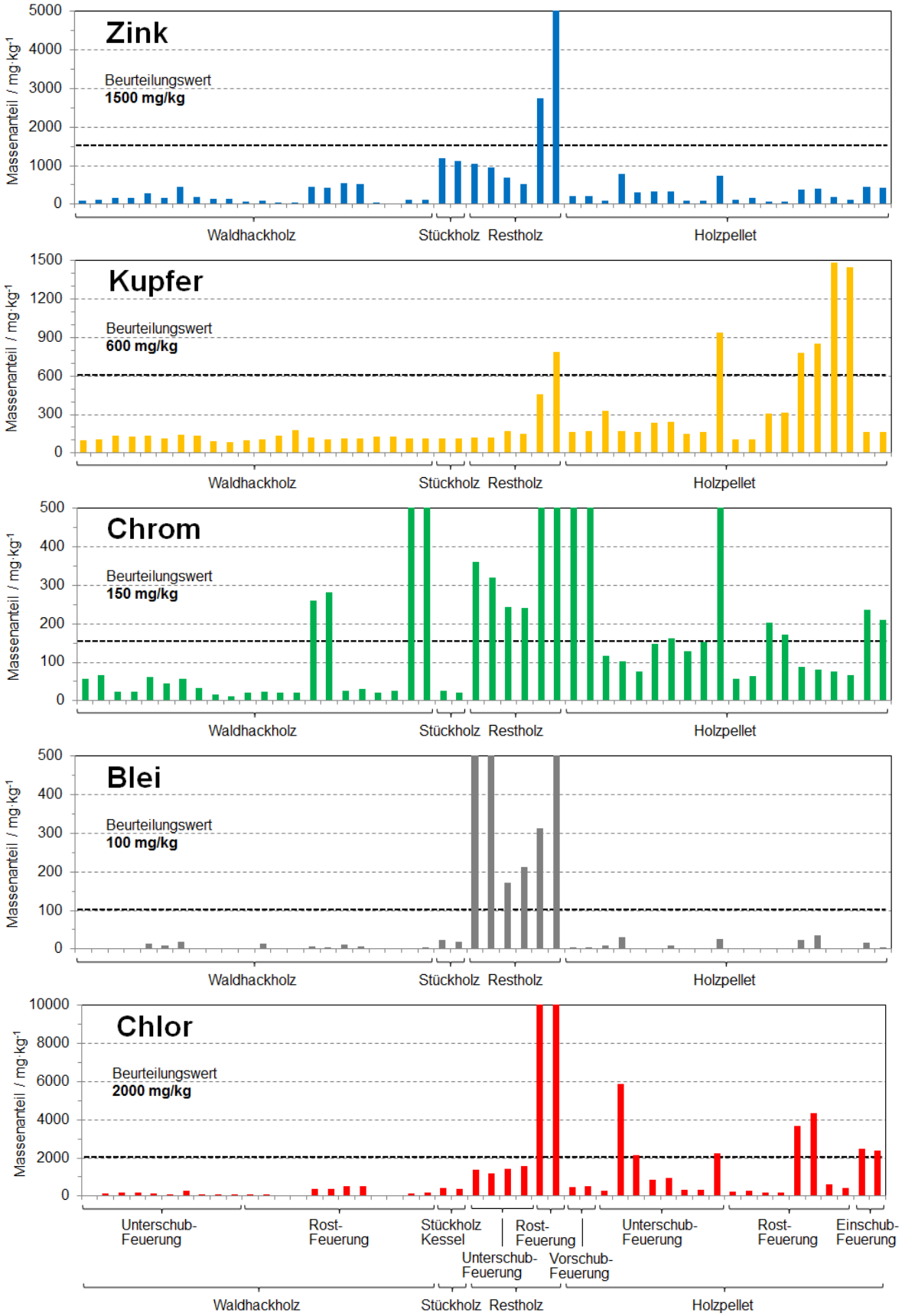


Abb.7 Die Verbrennung von Restholz wird durch die Überschreitung des Beurteilungswertes von Blei klar ersichtlich, während die erhöhten Chromgehalte eventuell auch Korrosionsprobleme der Feuerungsanlagen anzeigen.

Aus den Diagrammen für die Elemente (Zn, Cu, Cr, Pb, Cl) mit Beurteilungswerten-ZUDK 2010 und Tab.8 kann für die Elementgehalte in Holzaschen von grösseren Holzfeuerungen folgendes abgeleitet werden:

Blei:

- Der Beurteilungswert-ZUDK 2010 (100 mg/kg) wird bei allen Aschen aus Waldhackschnitzel (Rost- und Unterschubfeuerung), aus Pellet (Rost-, Unterschub-, Vorschub- und Einschub-Feuerung) und Stückholz (Kessel) eingehalten.
- Alle Aschen aus Restholz (Unterschub-, Rostfeuerung) überschreiten den Beurteilungswert um Faktor 1.7 bis 14

Chrom:

- Der Beurteilungswert-ZUDK 2010 (150 mg/kg) wird bei allen Aschen aus Waldhackschnitzel (Unterschubfeuerung) und Stückholz (Kessel) eingehalten.
- Bei 8 von 12 Aschen aus Waldhackschnitzel (Rostfeuerung) ist der Beurteilungswert eingehalten. Bei 4 von diesen Aschen ist der Beurteilungswert um Faktor 1.7 bis 10 überschritten.
- Bei 5 von 8 Aschen aus Pellet (Unterschubfeuerung) ist der Beurteilungswert eingehalten. 2 Aschen sind knapp über dem Beurteilungswert und eine Asche überschreitet diesen um Faktor 19.
- Bei 6 von 8 Aschen aus Pellet (Rostfeuerung) ist der Beurteilungswert eingehalten. 2 Aschen sind leicht über dem Beurteilungswert.
- Alle 6 Aschen aus Restholz (Unterschub-, Rostfeuerung) überschreiten den Beurteilungswert um Faktor 1.6 bis 12.

Kupfer:

- Der Beurteilungswert-ZUDK 2010 (600 mg/kg) wird bei allen Aschen aus Waldhackschnitzel (Rost- und Unterschubfeuerung) und Stückholz (Kessel) eingehalten.
- Bei 7 von 8 Aschen aus Pellet (Unterschubfeuerung) ist der Beurteilungswert eingehalten. Eine Asche liegt über dem Beurteilungswert.
- Bei 4 von 8 Aschen aus Pellet (Rostfeuerung) ist der Beurteilungswert eingehalten. 4 Aschen liegen über dem Beurteilungswert mit Faktor 1.3 bis 2.5.
- Bei allen 4 Aschen aus Restholz (Unterschubfeuerung) ist der Beurteilungswert eingehalten.
- Von 2 Aschen aus Restholz (Rostfeuerung) ist der Beurteilungswert einmal knapp eingehalten und einmal überschritten.

Zink:

- Der Beurteilungswert-ZUDK 2010 (1‘500 mg/kg) wird bei allen Aschen aus Waldhackschnitzel (Rost- und Unterschubfeuerung), aus Pellet (Rost-, Unterschub-, Vorschub- und Einschub-Feuerung) und Stückholz (Kessel) eingehalten.
- Alle 4 Aschen aus Restholz (Unterschubfeuerung) halten den Beurteilungswert ein.
- Beide Aschen aus Restholz (Rostfeuerung) überschreiten den Beurteilungswert mit Faktor 1.8 bis 5.7.

Chlor:

- Der Beurteilungswert-ZUDK 2010 (2‘000 mg/kg) wird bei allen Aschen aus Waldhackschnitzel (Rost- und Unterschubfeuerung) und Stückholz (Kessel) eingehalten.
- Von 20 Aschen aus Pelletfeuerungen halten 13 den Beurteilungswert ein. 4 Aschen sind knapp über dem Beurteilungswert und 2 Aschen überschreiten den Beurteilungswert um Faktor 1.8 bis 3.0
- Von 6 Aschen aus Restholz halten 4 den Beurteilungswert ein, 2 davon überschreiten den Beurteilungswert um Faktor 11.5 bis 23.0.

Tab.8 Elementgehalte in Holzaschen von automatischen Holzfeuerungen mit Waldhackholz als Brennstoff.

Element		Unterschub-feuerung	Rost-feuerung	Total
	N	**5**	**6**	**11**
		mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}
Al	**Mittelwert**	**5'460**	**5'290**	**5'370**
	Std.Abw.	2'580	3'860	3'270
	Median	5'580	3'780	3'880
	Max	9'410	12'640	12'640
	Min	2'640	1'650	1'650
Ba	**Mittelwert**	**740**	**860**	**800**
	Std.Abw.	290	320	300
	Median	780	790	780
	Max	1'260	1'480	1'480
	Min	400	490	400
Ca	**Mittelwert**	**34.0**	**29.8**	**31.7**
%	Std.Abw.	6.1	7.5	7.1
	Median	34.2	33.7	33.9
	Max	42.5	36.8	42.5
	Min	24.0	17.9	17.9
Cd	**Mittelwert**	**11**	**6**	**8**
	Std.Abw.	7	7	7
	Median	13	4	8
	Max	20	18	20
	Min	-2	-4	-4
Cl	**Mittelwert**	**130**	**210**	**170**
	Std.Abw.	70	190	150
	Median	110	110	110
	Max	270	530	530
	Min	60	40	40
Cr	**Mittelwert**	**40**	**260**	**160**
	Std.Abw.	20	470	360
	Median	40	30	30
	Max	70	1'510	1'510
	Min	10	20	10
Cu	**Mittelwert**	**120**	**120**	**120**
	Std.Abw.	20	20	20
	Median	120	120	120
	Max	140	180	180
	Min	90	100	90
Fe	**Mittelwert**	**7'980**	**8'180**	**8'090**
	Std.Abw.	3'520	4'120	3'770
	Median	8'500	6'840	7'100
	Max	12'580	16'360	16'360
	Min	3'580	3'560	3'560
K	**Mittelwert**	**4.5**	**6.2**	**5.4**
%	Std.Abw.	1.6	2.1	2.1
	Median	4.1	5.6	5.3
	Max	6.6	10.6	10.6
	Min	2.4	4.1	2.4

Element		Unterschub-feuerung	Rost-feuerung	Total
	N	**5**	**6**	**11**
		mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}	mg/kg^{-1}
Mg	**Mittelwert**	**n.a.**	**n.a.**	**n.a.**
%	Std.Abw.	n.a.	n.a.	n.a.
	Median	n.a.	n.a.	n.a.
	Max	n.a.	n.a.	n.a.
	Min	n.a.	n.a.	n.a.
Mn	**Mittelwert**	**2'970**	**5'040**	**4'100**
	Std.Abw.	2'010	2'320	2'380
	Median	1'680	4'080	4'000
	Max	6'220	9'140	9'140
	Min	1'230	2'810	1'230
Ni	**Mittelwert**	**36**	**74**	**57**
	Std.Abw.	19	70	56
	Median	27	53	43
	Max	64	283	283
	Min	15	30	15
P	**Mittelwert**	**9'960**	**9'560**	**9'740**
	Std.Abw.	2'160	2'530	2'320
	Median	10'780	8'510	9'160
	Max	12'150	14'840	14'840
	Min	6'780	7'650	6'780
Pb	**Mittelwert**	**2**	**1**	**2**
	Std.Abw.	8	8	8
	Median	-1	2	0
	Max	18	15	18
	Min	-7	-12	-12
S	**Mittelwert**	**2'420**	**3'490**	**3'000**
	Std.Abw.	2'010	3'130	2'670
	Median	1'930	2'110	1'930
	Max	6'670	8'090	8'090
	Min	150	520	150
Si	**Mittelwert**	**19'180**	**29'650**	**24'890**
	Std.Abw.	9'380	33'910	25'850
	Median	19'790	15'780	16'200
	Max	32'970	101'540	101'540
	Min	8'930	5'680	5'680
Ti	**Mittelwert**	**510**	**310**	**400**
	Std.Abw.	430	230	340
	Median	410	230	360
	Max	1'660	760	1'660
	Min	130	80	80
Zn	**Mittelwert**	**190**	**210**	**200**
	Std.Abw.	100	210	170
	Median	150	100	150
	Max	440	540	540
	Min	80	30	30

Legende: *N* =Anzahl Proben n.a. = nicht analysiert

5. Parameteranalysen an Holzaschen von voralpinen Standorten

Folgende Parameter wurden untersucht:

- Baumart: **Buche**; Fichte; Weisstanne
- Rindenanteil: Holzscheiter mit und **ohne** Rinde
- Ausbrand: **schlecht**, gut
- Entnahmeort der Holzprobe: **Kronen**-, Stockbereich
- Holzalter: **kleiner 50 Jahre** und grösser 50 Jahre (a)
- Spezifisches Aschevolumen (1 / Dichte): **>10 cm^3/g** oder <10 cm^3/g
- Aschegehalt (Prozent von verbrannter Holzmasse): **>1 %** oder <1 %
- Material des Feuerraumbodens: **Speckstein**, Schamott

Hinweis: Es wurde darauf verzichtet die Parameteranalyse für die einzelnen Baumarten separat durchzuführen, weil dazu die Anzahl Proben pro Baumart zu klein sind.

Für die **fettgedruckten** Parameter werden auf Grund der bisherigen Erfahrungen und Einschätzungen tiefere Elementgehalte bezüglich Schwermetalle erwartet. Zur Vereinfachung wurden diese Erwartungen auch für die Nicht-Schwermetalle übernommen. Die Parameter-einflüsse werden anhand der Maximalgehalte beurteilt. Diese sind für die Tendenzen bei Einzelproben im Vollzug eher massgebend, obwohl die Gefahr besteht, dass auch Extremwerte oder Ausreisser beurteilt werden. Die Unterschiede der Mittelwerte sind generell eher gering, so dass sich diese weniger für eine Parameter-Analyse eigenen. Die Maximal-Gehalte werden in folgenden qualitativen Stufengraden bezüglich der Erwartung beschrieben:

- Erwartung wird deutlich bestätigt (++)
- Erwartung wird bestätigt (+)
- Parameter hat keinen Einfluss (0)
- Gegenteil der Erwartung wird bestätigt (-)
- Gegenteil der Erwartung wird deutlich bestätigt (--)

Die Beurteilung in **Fettdruck (+)** bedeutet, dass der Trend auch bei den Mittelwerten beobachtet werden kann. Die Beurteilungen ohne Fettdruck (+) werden durch die Mittelwerte nicht bestätigt oder widerlegt.

Für alle untersuchten Elemente (Al, Ba, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Si, Ti und Zn) sind im Anhang 10 die Grafiken mit den gemessenen Elementgehalten (Max, Min, Mittel, Standardabweichung und Anzahl Proben) aufgeführt. In der nachfolgenden Tab.9 werden die Parametereinflüsse auf die Maximal-Gehalte mit den oben beschriebenen qualitativen Stufengraden bezüglich der Erwartung beschrieben.

Tab.9 Parameter-Analyse bei Aschen aus Cheminéeofen, Für die **fettgedruckten** Parameter in der Kopfzeile werden auf Grund der bisherigen Erfahrungen und Einschätzungen die tieferen Elementgehalte bezüglich Schwermetalle erwartet. Beurteilung in **Fettdruck (+)** bedeutet, dass der Trend auch bei den Mittelwerten beobachtet werden kann. Beurteilungen ohne Fettdruck (+) werden durch die Mittelwerte nicht bestätigt oder widerlegt.

Element	Baumart - **Buche**, - Fichte - Weisstanne	Rindenanteil - **ohne Rinde** - mit Rinde	Ausbrand - **schlecht** - gut	Entnahmeort Holzprobe: - **Krone** - Stock	Holzalter - **<50a** - ≥50a	Spez. Asche-volumen - **≥10 cm³/g** - <10 cm³/g	Aschegehalt - **≥1 %** - <1 %	Feuerraum-boden - **Speckstein** - Schamott
Al	**(++)**	**(++)**	**(-)**	**(++)**	**(++)**	**(++)**	**(--)**	**(++)**
Ba	**(--)**	**(0)**	**(+)**	(+)	**(+)**	**(+)**	(-)	(+)
Ca	(0)	**(+)**	**(+)**	**(-)**	**(0)**	**(0)**	**(0)**	**(0)**
Cd	**(+)**	**(0)**	**(+)**	**(0)**	**(-)**	**(-)**	**(0)**	**(0)**
Cl	**(++)**	**(--)**	(++)	**(++)**	**(++)**	(++)	**(++)**	**(++)**
Cr	**(++)**	**(++)**	**(--)**	**(++)**	**(++)**	**(++)**	**(--)**	**(++)**
Cu	**(+)**	(+)	**(+)**	(-)	(+)	(+)	**(+)**	**(+)**
Fe	**(+)**	**(++)**	**(-)**	**(++)**	**(++)**	**(++)**	**(--)**	**(++)**
K	**(-)**	**(--)**	**(0)**	**(++)**	**(++)**	**(0)**	**(++)**	**(++)**
Mg	**(-)**	**(-)**	**(+)**	**(-)**	**(+)**	**(0)**	**(+)**	(+)
Mn	**(0)**	**(0)**	(+)	(+)	**(-)**	**(-)**	**(+)**	(+)
Ni	**(--)**	(-)	**(0)**	**(0)**	**(++)**	**(0)**	**(0)**	**(0)**
P	**(++)**	**(++)**	**(++)**	**(-)**	(0)	**(0)**	(+)	(+)
Pb	(+)	(0)	(0)	**(++)**	**(0)**	**(0)**	**(+)**	**(0)**
S	**(--)**	**(+)**	**(++)**	**(+)**	(+)	(+)	(+)	**(+)**
Si	**(-)**	**(++)**	**(-)**	**(++)**	**(++)**	**(++)**	**(--)**	**(++)**
Ti	**(++)**	(++)	**(--)**	**(++)**	**(++)**	**(++)**	**(--)**	**(++)**
Zn	**(++)**	**(++)**	**(++)**	**(--)**	(++)	**(--)**	(--)	(-)

Die Elemente, für welche die ZUDK Beurteilungswerte festgelegt hatte (Beurteilungswerte-ZUDK 2010), werden nachfolgend anhand von Abbildungen detailliert beschrieben.

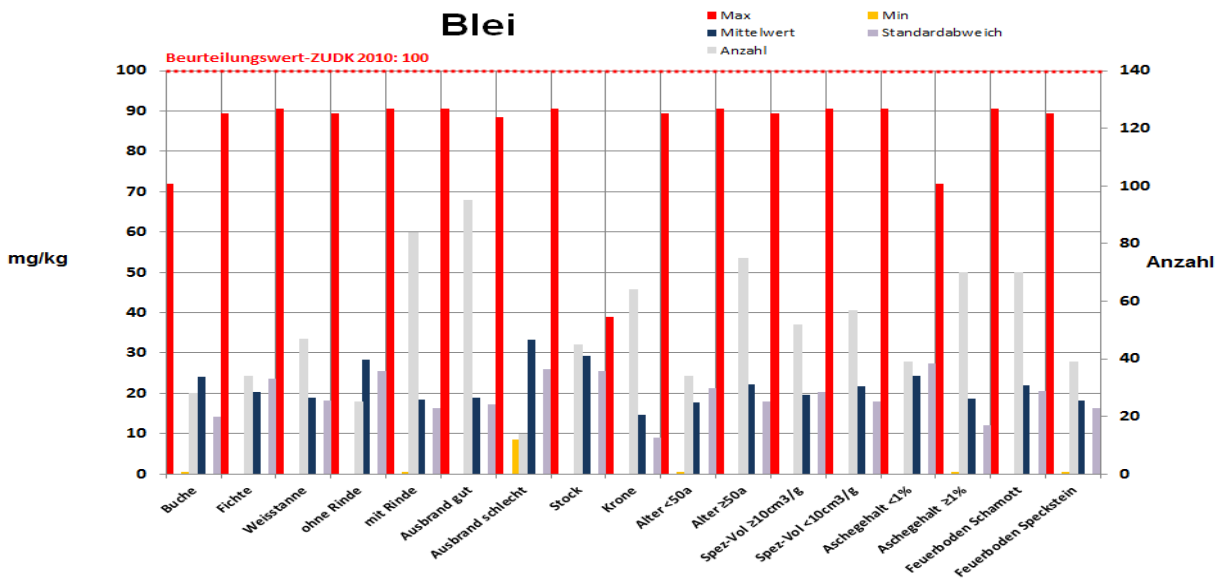


Abb.8 Parameter-Analyse für Blei.

Blei (Beurteilungswert-ZUDK 2010: 100 mg/kg)

- Baumart (+): Die Max-Gehalte von Fichte und Weisstanne sind ähnlich (90, 91). Diejenigen von Buche sind tiefer (72). Die Mittelwerte unterscheiden sich weniger ausgeprägt, und nicht in gleicher Tendenz (24, 20, 19).
- Rindenanteil (0): Interessanterweise sind die Max-Gehalte in Holz ohne Rinde etwa gleich hoch wie mit Rinde (91, 90). Die Mittelwerte sind ohne Rinde sogar etwas höher als mit Rinde (28, 18).
- Ausbrand (0): Die Max-Gehalte sind mit gutem Ausbrand etwa gleich hoch wie mit schlechtem Ausbrand (91, 89). Die Mittelwerte sind bei gutem Ausbrand deutlich tiefer als bei schlechtem Ausbrand (19, 39). Leichtflüchtige Elemente wie Blei entweichen bei gutem Ausbrand eher.
- Entnahme-Ort der Holzprobe **(++)**: Im Stockbereich sind die max-Gehalt deutlich höher als im Kronenbereich (91, 39). Ähnlich tendieren auch die Mittelwerte (29, 15).
- Holzalter **(0)**: Hat keinen bedeutenden Einfluss.
- Spezifisches Aschevolumen **(0)**: Hat keinen bedeutenden Einfluss.
- Aschegehalt **(+)**: Bei tiefen Aschegehalten sind die Max-Gehalte höher als bei hohen Aschegehalten (91, 72). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz aber in geringem Ausmass (24, 19).
- Material des Feuerraumbodens **(0)**:Hat keinen bedeutenden Einfluss.

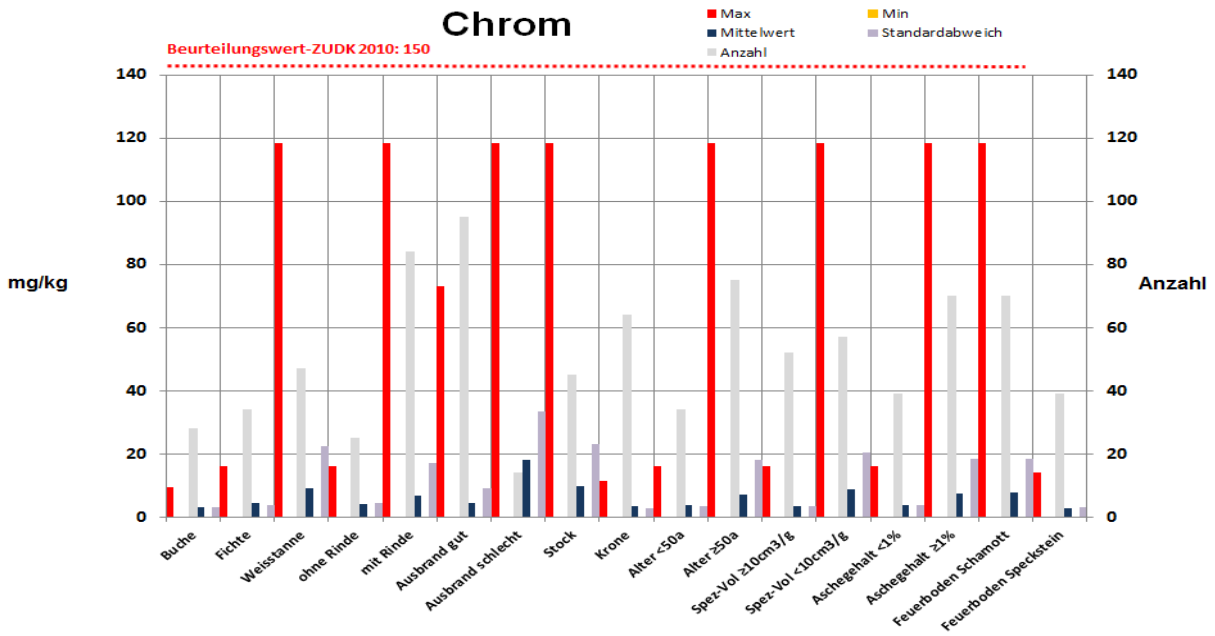


Abb.9 Parameter-Analyse für Chrom.

Chrom (Beurteilungswert-ZUDK 2010: 150 mg/kg)

- Baumart **(++)**: Die Max-Gehalte von Buche und Fichte sind ähnlich (10, 16). Diejenigen von Weisstanne stark erhöht (119). Die Mittelwerte unterscheiden sich weniger ausgeprägt jedoch in gleicher Tendenz, (3, 4, 9).
- Rindenanteil **(++)**: Die Max-Gehalte in Holz mit Rinde sind viel höher als ohne Rinde (119, 16). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz, sind aber tief (4, 7).
- Ausbrand **(--)**: Die Max-Gehalte sind mit gutem Ausbrand tiefer als mit schlechtem Ausbrand (73, 119). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz, sind aber tief (4, 18).
- Entnahme-Ort der Holzprobe **(++)**: Im Stockbereich sind die max-Gehalt deutlich höher als im Kronenbereich (119, 12). Die Mittelwerten unterscheiden sich in gleicher Tendenz, sind aber tief (10, 3).
- Holzalter **(++)**: Holz unter 50a hat bedeutend geringere Max-Gehalte als Holz über 50a (16, 119). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz, sind aber tief (4, 7).
- Spezifisches Aschevolumen **(++)**: Asche mit grossem spezifischen Aschevolumen hat deutlich geringere Max-Gehalte als solche mit kleinem (16, 119). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz, sind aber tief (3, 9).
- Aschegehalt **(--)**: Bei tiefen Aschegehalten sind die Max-Gehalte deutlich tiefer als bei hohen Aschegehalten (16, 119). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz, sind aber tief (4, 7).
- Material des Feuerraumbodens **(++)**: Die Max-Gehalte in Schamott sind deutlich höher als in Speckstein (119, 14). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz, sind aber tief (8, 3).

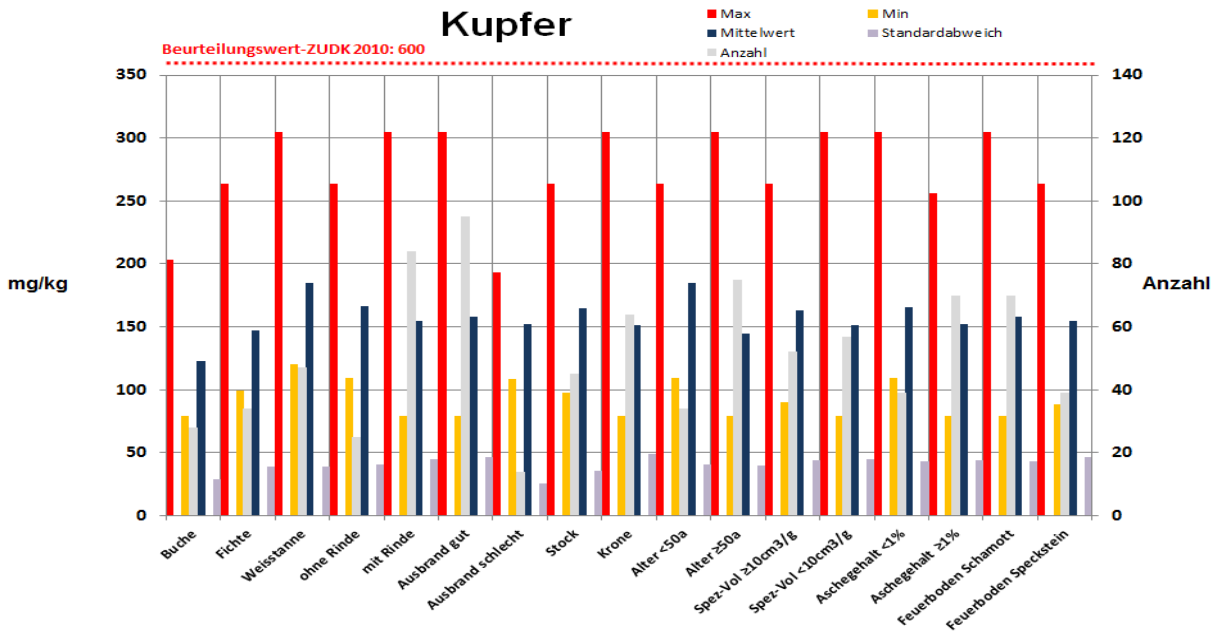


Abb.10 Parameter-Analyse für Kupfer.

Kupfer (Beurteilungswert-ZUDK 2010: 600 mg/kg)

- Baumart **(+)**: Die Max-Gehalte steigen in der Reihenfolge Buche, Fichte, Weisstanne (204, 264, 305). Auch die Mittelwerte steigen in gleicher Tendenz (123, 148, 184).
- Rindenanteil (+): Die Max-Gehalte in Holz ohne Rinde sind tiefer als mit Rinde (264, 305). Die Mittelwerte unterscheiden sich wenig und in gegenteiliger Tendenz (166, 154).
- Ausbrand **(+)**: Die Max-Gehalte sind mit gutem Ausbrand höher als mit schlechtem Ausbrand (305, 193). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz, aber sehr wenig (158, 152).
- Entnahme-Ort der Holzprobe (-): Im Stockbereich sind die Maximalgehalte tiefer als im Kronenbereich (264, 305). Die Mittelwerte unterscheiden sich wenig und in gegenteiliger Tendenz (165, 152). Kupfer ist ein essentielles Spurenelement. Deshalb wird es in der Pflanze weiter transportiert, im Gegensatz zu Blei, welches zwar passiv aufgenommen wird, jedoch bereits in der Wurzel durch Bindung in Vakuolen oder ähnliche Mechanismen detoxifiziert wird.
- Holzalter (+): Holz unter 50a hat etwas geringere Max-Gehalte als Holz über 50a (264, 305). Die Mittelwerte unterscheiden sich wenig und in gegenteiliger Tendenz (185, 144).
- Spezifisches Aschevolumen (+): Asche mit grossem spezifischen Aschevolumen hat geringere Gehalte als solche mit kleinem (264, 305). Die Mittelwerte unterscheiden sich wenig und in gegenteiliger Tendenz (163, 151).
- Aschegehalt **(+)**: Bei tiefen Aschegehalten sind die Max-Gehalte etwas höher als bei hohen Aschegehalten (305, 257). Die Mittelwerte unterscheiden sich weniger und in gleicher Tendenz (166, 152).
- Material des Feuerraumbodens **(+)**: Die Max-Gehalte in Schamott sind höher als in Speckstein (305, 264). Die Mittelwerte unterscheiden sich wenig und in gleicher Tendenz (158, 155).

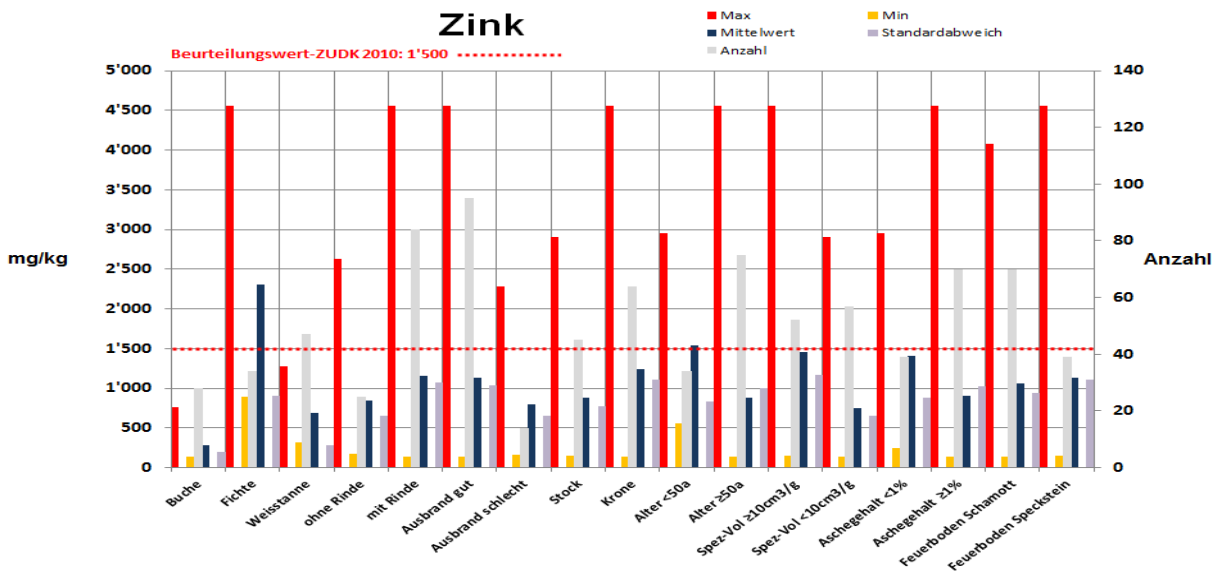


Abb.11 Parameter-Analyse für Zink.

Zink (Beurteilungswert-ZUDK 2010: 1‘500 mg/kg)

- Baumart **(++)**: Die Max-Gehalte von Fichte (4‘561) sind gegenüber Buche und Weisstanne (758, 1‘275) deutlich erhöht. Auch die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz (2‘304, 284, 684).
- Rindenanteil **(++)**: Die Max-Gehalte in Holz ohne Rinde sind deutlich tiefer als mit Rinde (2‘627, 4‘561,). Die Mittelwerte unterscheiden sich etwas weniger und in gleicher Tendenz (841, 1‘160).
- Ausbrand **(++)**: Die Max-Gehalte sind mit gutem Ausbrand deutlich höher als mit schlechtem Ausbrand (4‘561, 2‘280). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz (1‘130, 794).
- Entnahme-Ort der Holzprobe **(--)**: Im Stockbereich sind die Maximalgehalte deutlich tiefer als im Kronenbereich (2‘901, 4‘561). Zink ist ebenfalls ein essentielles Nährelement und wird wie Kupfer in der Pflanze weiter transportiert. Die Mittelwerte unterscheiden sich ebenfalls in gleicher Tendenz (876, 1‘235).
- Holzalter (++): Holz unter 50a hat deutlich geringere Max-Gehalte als Holz über 50a (2‘955, 4‘561). Die Mittelwerte unterscheiden ebenfalls deutlich, aber in gegenteiliger Tendenz (1‘541, 881).
- Spezifisches Aschevolumen **(--)**: Asche mit grossem spezifischen Aschevolumen hat deutlich höhere Gehalte als solche mit kleinem (4‘561, 2‘901). Die Mittelwerten unterscheiden sich ebenfalls in gleicher Tendenz (1‘460, 747).
- Aschegehalt (--): Bei tiefen Aschegehalten sind die Max-Gehalte deutlich tiefer als bei hohen Aschegehalten (2‘955, 4‘561). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gegenteiliger Tendenz (1‘406, 909).
- Material des Feuerraumbodens (-): Die Max-Gehalte in Schamott sind leicht tiefer als in Speckstein (4‘084, 4‘561). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gegenteiliger Tendenz (1‘064, 1‘128).

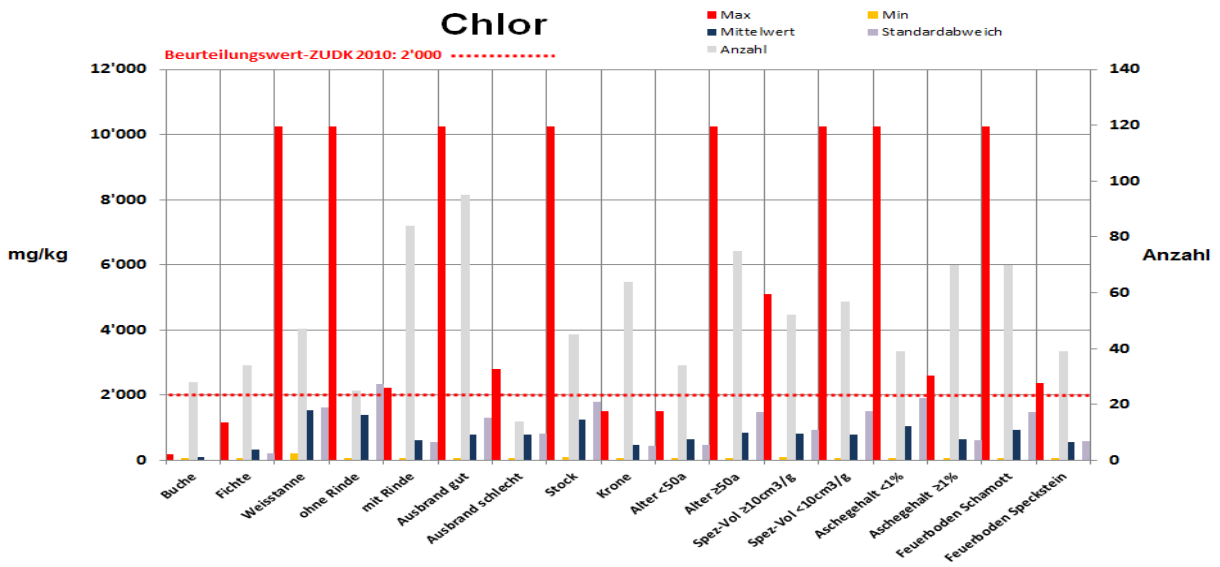


Abb.12 Parameter-Analyse für Chlor.

Chlor (Beurteilungswert-ZUDK 2010: 2‘000 mg/kg)

- Baumart **(++)**: Die Max-Gehalte von Weisstanne (10‘242) sind gegenüber Buche und Fichte (179, 1‘171) deutlich erhöht. Auch die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz (1‘553, 106, 323).
- Rindenanteil **(--)**: Die Max-Gehalte in Holz ohne Rinde sind deutlich höher als mit Rinde (10‘242, 2‘221,). Die Mittelwerte unterscheiden sich etwas weniger und in gleicher Tendenz (1‘407, 616).
- Ausbrand (++): Die Max-Gehalte sind mit gutem Ausbrand deutlich höher als mit schlechtem Ausbrand (10‘242, 2‘810). Die Mittelwerte unterscheiden sich kaum (799, 787).
- Entnahme-Ort der Holzprobe **(++)**: Im Stockbereich sind die max-Gehalte deutlich höher als im Kronenbereich (10‘242, 1‘520). Die Mittelwerten unterscheiden sich ebenfalls in gleicher Tendenz (1‘240, 487).
- Holzalter **(++**): Holz unter 50a hat deutlich geringere Max-Gehalte als Holz über 50a (1‘520, 10‘242). Die Mittelwerte unterscheiden sich wenig und in gleicher Tendenz (657, 862).
- Spezifisches Aschevolumen (++): Asche mit grossem spezifischen Aschevolumen hat deutlich tiefere Max-Gehalte als solche mit kleinem (5‘098, 10‘242). Die Mittelwerte unterscheiden sich wenig (810, 787).
- Aschegehalt **(++)**: Bei tiefen Aschegehalten sind die Max-Gehalte deutlich höher als bei hohen Aschegehalten (10‘242, 2‘617). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz (1‘041, 662).
- Material des Feuerraumbodens **(++)**: Die Max-Gehalte in Schamott sind deutlich höher als in Speckstein (10‘424, 2‘376). Die Mittelwerte unterscheiden sich in gleicher Tendenz (930, 560).

Zusammenfassung der Tendenzen für alle untersuchten Elemente

- Baumart:
  - Elemente mit Beurteilungswerte-ZUDK 2010 (Pb, Cr, Cu, Zn, Cl): Bei allen Elementen sind Aschen aus Buchen tiefer belastet als Fichten und Weisstannen.
  - Übrige Elemente (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, S, Si, Ti): Mit Ausnahme von Barium, Calcium, Kalium, Magnesium, Nickel, Schwefel und Silizium weisen Aschen aus Buchen tiefere Gehalte auf als Fichten und Weisstannen.
- Rindenanteil:
  - Elemente mit Beurteilungswerte-ZUDK 2010 (Pb, Cr, Cu, Zn, Cl): Mit Ausnahme von Chlor und Blei, sind Aschen aus Holz ohne Rinden tiefer belastet als mit Rinden.
  - Übrige Elemente (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mn, Ni, P, S, Si, Ti): Mit Ausnahme von Barium, Cadmium, Kalium, Magnesium, Mangan und Nickel sind die Gehalte in Aschen aus Holz ohne Rinden tiefer als mit Rinden.
- Ausbrand:
  - Elemente mit Beurteilungswerte-ZUDK 2010 (Pb, Cr, Cu, Zn, Cl): Mit Ausnahme von Chrom und Blei, sind Aschen mit schlechtem Ausbrand tiefer belastet als solche mit gutem Ausbrand.
  - Übrige Elemente (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mn, Ni, P, S, Si, Ti): Mit Ausnahme von Aluminium, Eisen, Kalium, Nickel, Silizium und Titan sind die Gehalte in Aschen mit schlechtem Ausbrand tiefer als in solchen mit gutem Ausbrand.
- Entnahme-Ort der Holzprobe:
  - Elemente mit Beurteilungswerte-ZUDK 2010 (Pb, Cr, Cu, Zn, Cl): Mit Ausnahme von Kupfer und Zink, sind Aschen aus Kronenholz tiefer belastet als solche von Stockholz.
  - Übrige Elemente (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mn, Ni, P, S, Si, Ti): Mit Ausnahme von Calcium, Magnesium, Nickel und Phosphor haben Aschen aus Kronenholz tiefere Gehalte als solches von Stockholz. a Cu und Zn essentielle Nährelemente sind und in der Pflanze von der Wurzel in die Assimilationsorgane transportiert werden.
- Holzalter:
  - Elemente mit Beurteilungswerte-ZUDK 2010 (Pb, Cr, Cu, Zn, Cl): Mit Ausnahme von Blei sind Aschen aus Holz <50 a tiefer belastet als Aschen aus Holz >50 a.
  - Übrige Elemente (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mn, Ni, P, S, Si, Ti): Mit Ausnahme von Calcium, Cadmium, Mangan und Phosphor haben Aschen aus Holz <50 a tiefere Gehalte als solches von Holz >50 a.
- Spezifisches Aschevolumen:
  - Elemente mit Beurteilungswerte-ZUDK 2010 (Pb, Cr, Cu, Zn, Cl): Mit Ausnahme von Blei und Zink sind Aschen mit einem Spezifischen Volumen >10 cm^3/g tiefer belastet als Aschen mit einem Spezifischen Volumen <10 cm^3/g.
  - Übrige Elemente (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mn, Ni, P, S, Si, Ti): Mit Ausnahme von Calcium, Cadmium, Kalium, Magnesium, Mangan, Nickel und Phosphor weisen Aschen mit einem Spezifischen Volumen >10 cm^3/g tiefere Gehalte auf als Aschen mit einem Spezifischen Volumen <10 cm^3/g.
- Aschegehalt:
  - Elemente mit Beurteilungswerte-ZUDK 2010 (Pb, Cr, Cu, Zn, Cl): Mit Ausnahme von Chrom und Zink sind Aschen aus Holz mit einem Aschegehalt >1 % tiefer belastet als Aschen aus Holz mit einem Aschegehalt <1 %.
  - Übrige Elemente (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mn, Ni, P, S, Si, Ti): Mit Ausnahme der Elemente Aluminium, Barium, Calcium, Cadmium, Eisen, Nickel, Silizium und Titan, sind Aschen aus Holz mit einem Aschegehalt >1 % tiefer belastet als Aschen aus Holz mit einem Aschegehalt <1 %.
- Material des Feuerraumbodens:
  - Elemente mit Beurteilungswerte-ZUDK 2010 (Pb, Cr, Cu, Zn, Cl): Mit Ausnahme von Blei und Zink sind Aschen aus Feuerraumboden aus Speckstein tiefer belastet als Aschen aus Feuerraumboden mit Schamottstein.
  - Übrige Elemente (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mn, Ni, P, S, Si, Ti): Mit Ausnahme von Calcium, Cadmium und Nickel haben Aschen aus Feuerraumböden mit Speckstein tiefere Gehalte als Aschen aus Feuerraumböden mit Schamottstein.

Fazit:

Bei den Elementen mit Beurteilungswerten-ZUDK 2010 werden die Erwartungen bezüglich Baumart, von allen Proben erfüllt. Bei Buchenholz kann somit generell von tieferen Gehalten als bei Fichte und Weisstanne ausgegangen werden. Bezüglich Rindenanteil, sind die Erwartungen nur bei Cr, Cu, und Zn erfüllt, d.h. nur diese Elemente werden in Rinden mit höheren Gehalten nachgewiesen. Der schlechte Ausbrand führt nur bei den Elementen Cl, Cu, Zn zu niedrigen Gehalten und erfüllt damit die Erwartung. Insbesondere eher leichtflüchtige Elemente wie Blei weichen ab. Beim Chrom dürfte die bereits früher nachgewiesene Anreicherung durch Abrieb bzw. Abzunderung im Feuerraum einen bedeutenden Einfluss haben. Mit Ausnahme von Cu und Zn finden sich, wie erwartet, tiefere Gehalte im Kronenholz als im Stammholz. Beim Holzalter unter 50 Jahren sind die Gehalt nur bei Blei nicht wie erwartet tiefer als bei älterem Holz. In Aschen mit hohen spezifischen Volumen (leichte Aschen) werden eher tiefere Gehalte erwartet. Dies trifft mit Ausnahme von Blei und Zink für alle übrigen Elemente zu. Bei hohen Aschegehalten sind die Elementgehalte an Cl, Cu, und Pb wie erwartet tiefer und der Feuerraumboden aus Schamottstein führt bei Cl, Cr und Cu eher zu höheren Gehalten.

6. Feuerungskontrolle der Zentralschweizer Kantone (ED-XRF)

6.1 Holzfeuerungskontrolle 2011

Bei der Feuerungskontrolle 2011 der Kantone der Zentralschweiz wurden über 10'000 Holzaschen durch eine visuelle Beurteilung kontrolliert, wobei rund ein Drittel (3554 Aschen) der nicht beanstandeten Holzaschen zusätzlich mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz auf Schwermetalle und Chlor überprüft wurde. Von diesen mit der Röntgenfluoreszenz zusätzlich kontrollierten Holzaschen erfüllten rund 15 % (550 Aschen) die analytische Konformitätsbedingung nicht. Die Summenprozentkurve in Abb.13 zeigt einen Überblick zur Belastung der 3'554 Holzaschen mit Schwermetallen und Chlor, die im Rahmen der Feuerungskontrolle 2011 untersucht wurden.

Die Beurteilungswerte von Zink (1500 mg/kg), Kupfer (600 mg/kg), Blei (100 mg/kg), Chrom (150 mg/kg) und Chlor (2000 mg/kg) dienten als Basis für die Beurteilung der Schwermetallbelastung der Holzaschen. Von den fünf Elementen wird der prozentuale Anteil zum Beurteilungswert berechnet und zu einem Summenparameter addiert. Diese Summierung der prozentualen Anteile vom Beurteilungswert zeigt einen «Fingerprint» der Holzasche bezüglich Schwermetallen und Chlor.

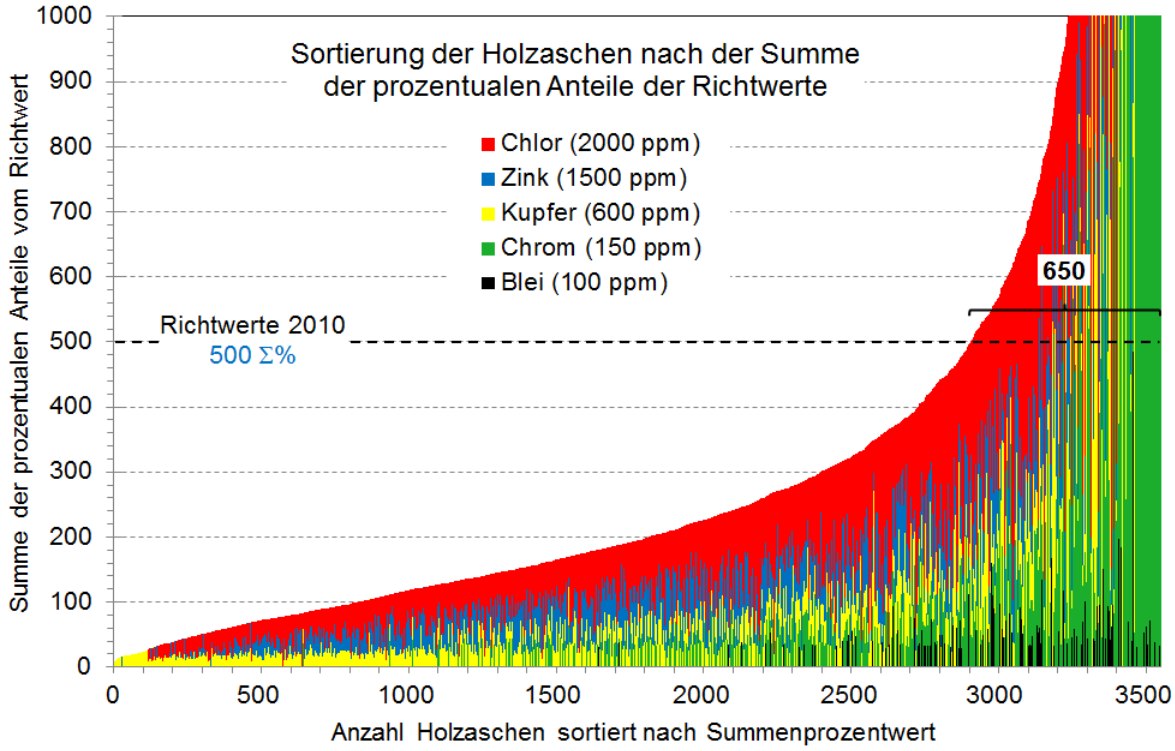


Abb.13 Summe der Prozentanteile vom Beurteilungswert aller beurteilten Elemente (Zink, Kupfer, Chrom, Blei, Chlor) von etwa 3'500 mit der Röntgenfluoreszenz untersuchten Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 der Zentralschweizer Kantone.

Um die Konformitätsbedingung bezüglich der Schwermetall- und Chlorgehalte für Ascheproben von naturbelassenem Holz zu erfüllen, muss bei einer Holzasche der Summenwert kleiner 500 % sein und es darf maximal ein Beurteilungswert überschritten sein. Trotz der natürlichen Schwankungsbreite der beurteilten Elemente in verschiedenen Holzarten liefert die summarische Betrachtung einen deutlichen Hinweis in Bezug auf die Konformität einer Holzasche. Die Beurteilung nach der Summenprozentkurve und die Überschreitung dieses Wertes werden von den vorgegebenen Beurteilungswerten mehr oder weniger stark beeinflusst. Die tiefen Beurteilungswerte von einzelnen Elementen wie Chrom und Blei können zusammen mit den Messunsicherheiten der Röntgenfluoreszenzanalyse eine gewisse Verzerrung bei der prozentualen Berechnung ergeben. Die Werte der einzelnen Elemente sollten zwar den Wert von 100 % nicht überschreiten.

Im Zusammenspiel mit der Nachweisstärke des Analysenverfahrens sowie der Probeninhomogenität und dem Verdünnungsfaktor, muss bei der Beurteilung von Holzaschen mit überschrittenen, zulässigen Elementgehalten jedoch eine gewisse Unsicherheit miteinbezogen werden.

Tab.10 enthält die statistischen Grössen für beanstandete sowie nicht beanstandete Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011. Das Verhältnis der Mittelwerte von beanstandeten zu nicht beanstandeten Proben ist bei Blei (15) und Chrom (36) am grössten, bei Kupfer (7) deutlich schwächer und bei Zink (4) und Chlor (4) am kleinsten. Diese Zahlen zeigen, dass Blei und Chrom sehr gute Indikatoren für die Verbrennung von unerlaubtem Brennstoff sind. Bei Kupfer wurde aufgrund der Kontamination der Obstbäume durch Spritzmittel der Grenzwert von 400 mg/kg auf 600 mg/kg erhöht, was zu einer Abschwächung des Indikators Kupfer führt. Die Kontamination mit Chrom durch die Korrosion von Feuerungsrosten oder durch den Abrieb bei der Probenaufbereitung (Hacker) spielt bei beanstandeten Proben von Stückholzfeuerungen keine Rolle.

Tab.10 Statistische Zusammenstellung der Analysen mit dem mobilen Röntgenfluoreszenz-Spektrometer für Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 der Zentralschweizer Kantone, gegliedert nach nicht beanstandeten und beanstandeten Proben.

Holzaschenanalysen mit dem mobilen XRF-Spektrometer	**Element**	**Blei**	**Chrom**	**Kupfer**	**Zink**	**Chlor**
	Beurteilungswert ZUDK 2010	**100** mg/kg	**150** mg/kg	**600** mg/kg	**1'500** mg/kg	**2'000** mg/kg
nicht beanstandete Holzaschen *N* = 3004	**Mittelwert**	**30**	**60**	**270**	**640**	**1'020**
	Std.Abw.	**130**	**150**	**480**	**610**	**1'380**
	Mittel + 1 x Std.Abw.	160	210	750	1'250	2'400
	Mittel + 2 x Std.Abw.	**290**	**360**	**1'230**	**1'850**	**3'780**
	Maximalwert	k.A	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	Minimalwert	<50	<50	<50	<50	<100
beanstandete Holzaschen *N* = 550	**Mittelwert**	**450**	**2'140**	**1'900**	**2'240**	**4'110**
	Std.Abw.	**1'180**	**5'680**	**4'070**	**2'570**	**4'780**
	Mittel + 1 x Std.Abw.	1'630	7'810	5'970	4'810	8'890
	Mittel + 2 x Std.Abw.	**2'800**	**13'490**	**10'030**	**7'370**	**13'680**
	Maximalwert	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	Minimalwert	<50	<50	<50	<50	<100
Verhältnis der Mittelwerte von beanstandeten zu nicht beanstandeten Proben		15	36	7	4	4

Legende: *N* =Anzahl Proben k.A. = keine Angabe

Abb.14 zeigt Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 der Zentralschweizer Kantone geordnet nach nicht beanstandeten und beanstandeten Holzaschen sowie innerhalb der Gruppe nach zunehmendem Summenprozentwert. Für die **nicht** beanstandeten Holzaschen, d.h. bis Probe Nr. 3004, sind für Zink und etwas weniger ausgeprägt für Chlor deutlich tiefere Prozentgehalte bei jedoch insgesamt hohen Summenprozentwerten zu verzeichnen. Dies bedeutet, dass für nicht beanstandete Proben und grossen Summenprozentwerten nahe 500 % keine hohen Zink- und Chlorgehalte mehr auftreten. Damit wird verdeutlicht, dass Zink und Chlor mit den aufgrund ihres hohen Gehaltes in naturbelassenem Holz hoch angesetzten Beurteilungswerten eher schwache Indikatoren für einen Brennstoffmissbrauch sind.

Bei den 3004 **nicht** beanstandeten Holzaschen gibt es auch sehr grosse Werte von Kupfer, Chrom und Blei bei grossen Summenprozentwerten. Da bei diesen Proben nur ein Grenzwert überschritten wird, werden diese heute nicht beanstandet. Es kann vermutet werden, dass bei diesen nicht beanstandeten Aschen verbotener Brennstoff mitverbrannt wurde. Bei den beanstandeten Holzaschen ab Probe Nr. 3004 weisen alle Elemente zuerst geringere Prozentgehalte auf und nehmen dann sukzessive zu. Dies hängt mit der Sortierung nach aufsteigender Prozentsumme der beanstandeten Proben zusammen.

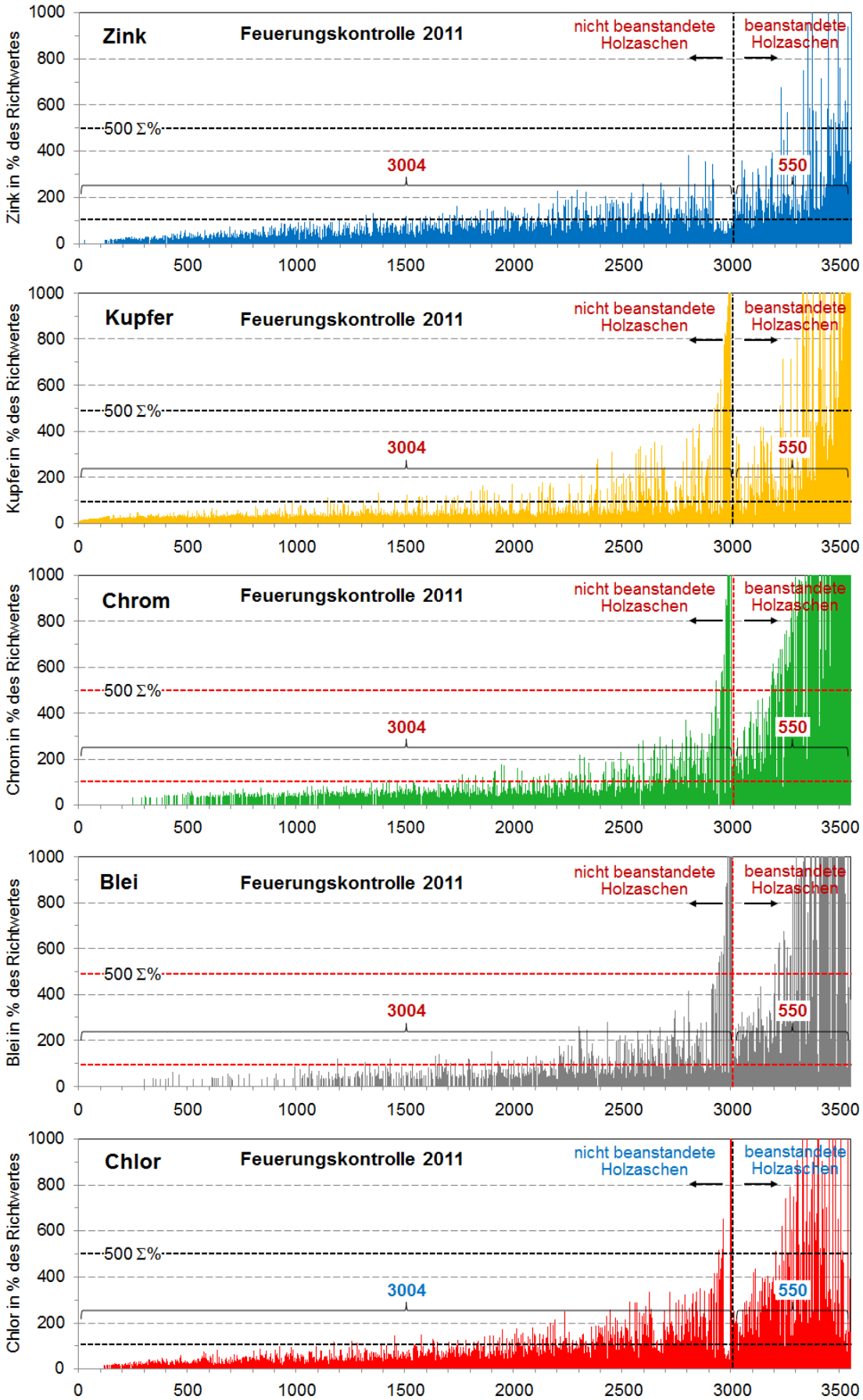


Abb.14 Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 geordnet nach nicht beanstandeten und beanstandeten Holzaschen sowie innerhalb der Gruppe nach zunehmendem Summenprozentwert. Die nicht beanstandeten Holzaschen zeigen für Zink und Chlor bei grossen Summenprozentwerten bei den Proben Nr. knapp unter 3004 deutlich tiefere Gehalte als für die anderen drei Elemente.

Eine wesentliche Unsicherheit bezüglich der Beurteilung von einzuhaltenden, zulässigen Elementgehalten besteht in der unterschiedlichen Verdünnung der Holzaschen, die einerseits durch unvollständig verbranntes Brennmaterial und andererseits durch die Veränderung aufgrund von Feuchtigkeits- und Kohlendioxidaufnahme während der Probenlagerung hervorgerufen werden. Bei belasteten Holzaschen liefert die Inhomogenität der Probe mit diesen Fremdpartikeln einen höheren Beitrag zur Unsicherheit des Analysenresultates als die eigentliche Röntgen-fluoreszenzmessung.

Die Forderung nach strikter Einhaltung der Beurteilungswerte für jedes einzelne Element ist aufgrund der unsicheren Lage bei den Elementgehalten von naturbelassenem Holz sowie der begrenzten Nachweisstärke der mobilen XRF-Spektrometer für gewisse Elemente nicht zweckdienlich. Eine summarische Betrachtung des «Fingerprint» von mehreren Elementen ist für die Beurteilung sinnvoller. Bei einem Brennstoffmissbrauch mit einem Summenwert von über 500 % werden normalerweise mehrere Beurteilungswerte gleichzeitig überschritten, wie anhand von Abb.15 zu sehen ist.

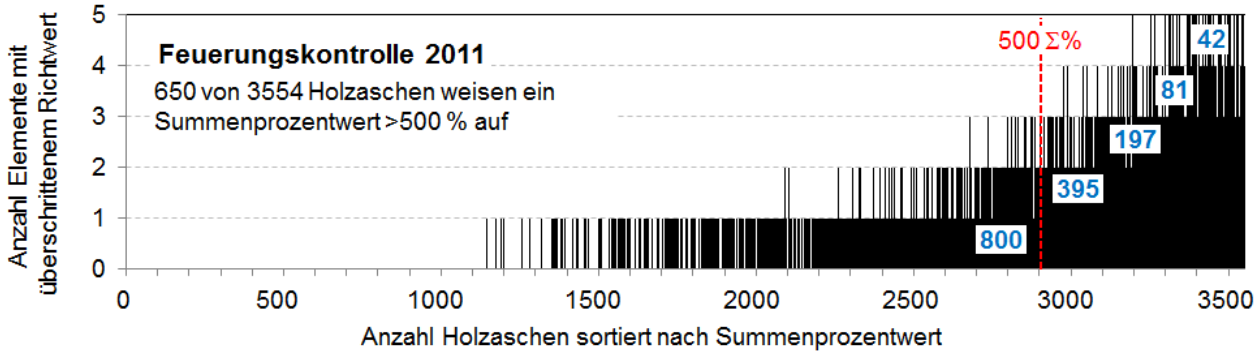


Abb.15 Bei Brennstoffmissbrauch mit einem Summenwert über 500 % werden mehrere Beurteilungswerte gleichzeitig überschritten, was anhand der Sortierung der Holzaschen nach zunehmendem Summenprozentwert ersichtlich ist.

Von den 3554 mit der Röntgenfluoreszenz kontrollierten Ascheproben der Feuerungskontrolle 2011 sind in Abb.16 diejenigen 800 Holzaschen aufgeführt, die nur eine Überschreitung eines Beurteilungswertes aufweisen, einerseits getrennt nach Elementen und andererseits sortiert nach aufsteigendem Summenprozentwert. Die meisten der 800 Holzaschen mit einer Grenzwert-überschreitung weisen einen mittleren Summenprozentwert von 250% auf, d.h. die zulässigen Grenzwerte der Elemente werden nur zur Hälfte erreicht. Dies dokumentiert die Festlegung der Beurteilungswerte auf der Grundlage des doppelten Wertes des natürlichen Elementgehaltes in Holzaschen als richtig. Dadurch werden die natürliche Schwankungsbreiten der Elemente und die Messunsicherheit des Messverfahrens inklusive Probenahme in einem grossen Ausmass mitberücksichtigt. Einzig bei Kupfer weist der durchschnittliche natürliche Grundgehalt der Aschen einen Wert von einem Drittel des Beurteilungswertes auf. Die Anhebung von 400 mg/kg auf 600 mg/kg erfolgte im Jahre 2010 aufgrund der regelmässig erhöhten Kupfergehalte in Aschen von Obstbäumen und des anschliessenden Mehraufwandes bei der Ursachenklärung. Ob dieser Grenzwert wieder auf das vorherige Niveau von 400 mg/kg gesenkt werden kann, wird in einem bereits gestarteten Zusatzprojekt geklärt.

Von den 800 Holzaschen mit nur einer Überschreitung eines Beurteilungswertes weisen 100 Holzaschen einen Summenwert von über 500 % auf, die sich mit Ausnahme von Zink etwa gleichmässig auf die anderen vier Elemente (Zink 2, Kupfer 25, Chrom 31, Blei 24, Chlor 18) aufteilen. Zudem fällt auf, dass der Elementgehalt von Kupfer, Chrom, Blei und Chlor für Aschen rechts der Summenprozentgrenze von 500 % zunehmen, während dies bei Zink nicht zutrifft. Bei Zink sind für Aschen mit einem Summenprozentwert grösser als 500 % keine steigenden Zinkgehalte erkennbar. Dies zeigt, dass der hohe Beurteilungswert von Zink nicht mehrfach überschritten wird und es sich bei Zink um das schwächste Indikatorelement für Brennstoff-missbrauch handelt.

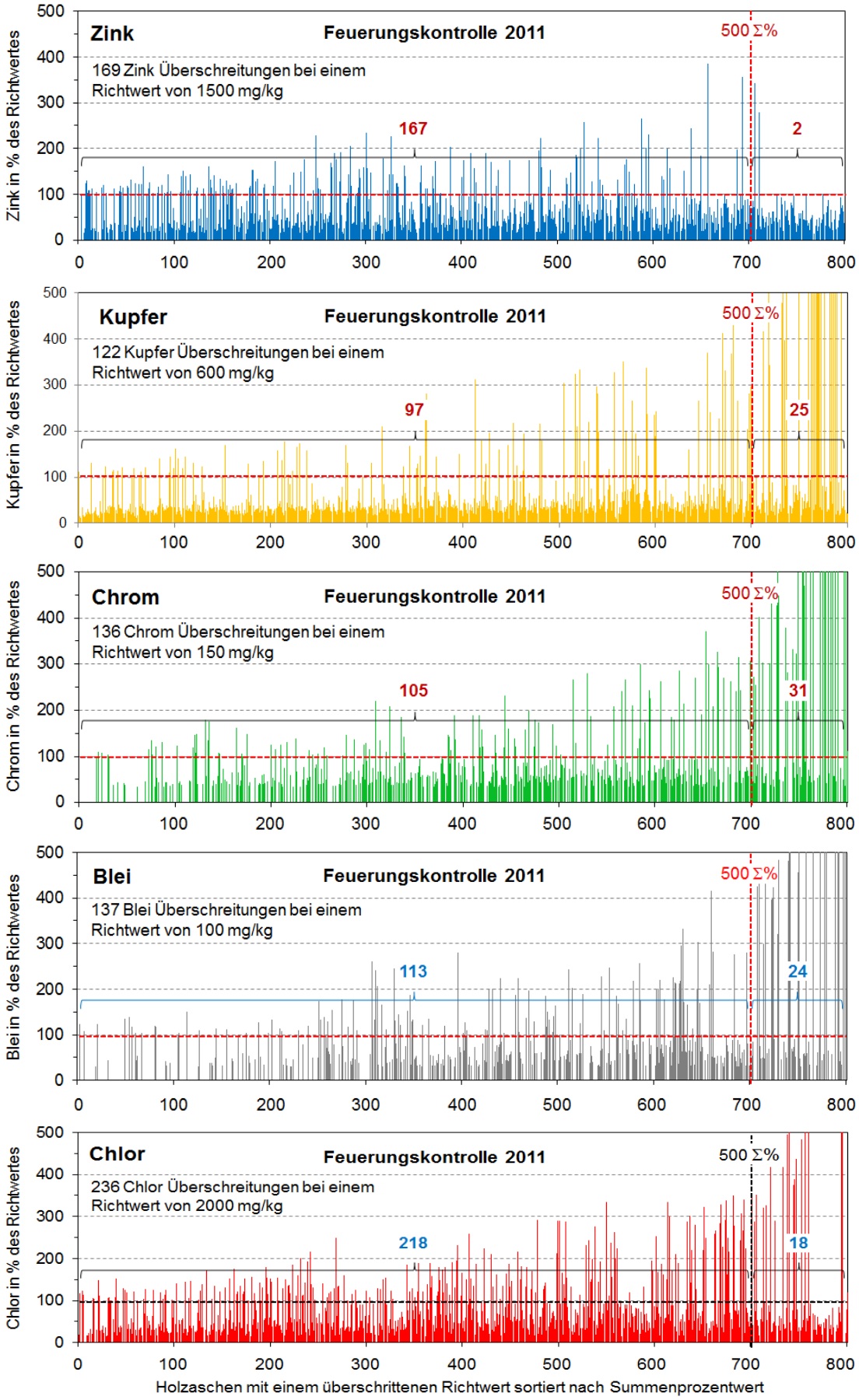


Abb.16 Bei 800 Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 wurde der Beurteilungswert bei einem Element überschritten. Dabei lag die Summe der prozentualen Anteile vom Beurteilungswert bei 100 Ascheproben über 500 %.

Weiter zeigt Abb.16, dass bei allen Aschen teilweise sehr hohe Werte von Kupfer, Chrom, Blei und Chlor zu finden sind. Bei den 700 Aschen mit einem Summenprozentwert kleiner 500% ist der Elementgehalt oft grösser als der doppelte Beurteilungswert. Bei den 100 Aschen mit einem Summenprozentwert grösser 500% werden die Grenzwerte teilweise massiv überschritten. Eine Beanstandung erfolgt im heutigen Vollzug nicht, obwohl stark angenommen werden muss, dass bei etlichen dieser Aschen unerlaubter Brennstoff verbrannt wurde. Es stellt sich generell die Frage, wie Holzaschen beurteilt werden sollen, wenn ein einzelner Beurteilungswert um mehr als das Doppelte überschritten wird. Bei der Feuerungskontrolle 2011 betraf dies 149 Holzaschen der 700 Aschen mit einem Summenprozent kleiner 500% bzw. 4 % der insgesamt 3554 kontrollierten Aschen. Davon entfielen 15 auf Zink, 32 auf Kupfer, 32 auf Chrom, 27 auf Blei und 48 auf Chlor. Die summarische Beurteilung einer Holzasche auf ihre Konformität bezüglich der Beurteilungswerte durch die Vollzugsbehörden ist nur bei geringfügiger Überschreitung eines einzelnen Beurteilungswertes angebracht. Bei einer Überschreitung der Beurteilungswerte um mehr als den doppelten Betrag ist aufgrund der bekannten Elementgehalte in Aschen von naturbelassenem Holz davon auszugehen, dass nicht konformes Brennmaterial eingesetzt wurde.

Allerdings können zu hohe Chromgehalte auch auf eine Kontamination der Holzasche durch Korrosionsprobleme der Feuerungsanlage beruhen. Deshalb ist in diesem Fall die Beurteilung einer Holzasche als nicht konform bei nur einem überschrittenen Beurteilungswert ungerecht. Im Weiteren konnten hohe Kupfergehalte in Holzaschen auf die Holzverbrennung von Obstbäumen zurückgeführt werden und in Einzelfällen werden bei gewissen Aschenproben die Beurteilungswerte für Zink und Chlor auch bei der Verbrennung von naturbelassenen Holzarten klar überschritten. Deshalb ist die Beurteilung einer Holzasche als nicht konform bei nur einem überschrittenen Beurteilungswert nicht immer zweckdienlich. Selbst Aschen von Rindenbriketts können aufgrund der Überschreitung des Zink- und Chromgehaltes zu nachvollziehbaren Diskussionen führen. In Abb.17 sind die Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 der Zentralschweizer Kantone nach zunehmendem Summenprozentwert und nach der Anzahl an überschrittenen Beurteilungswerten gegliedert.

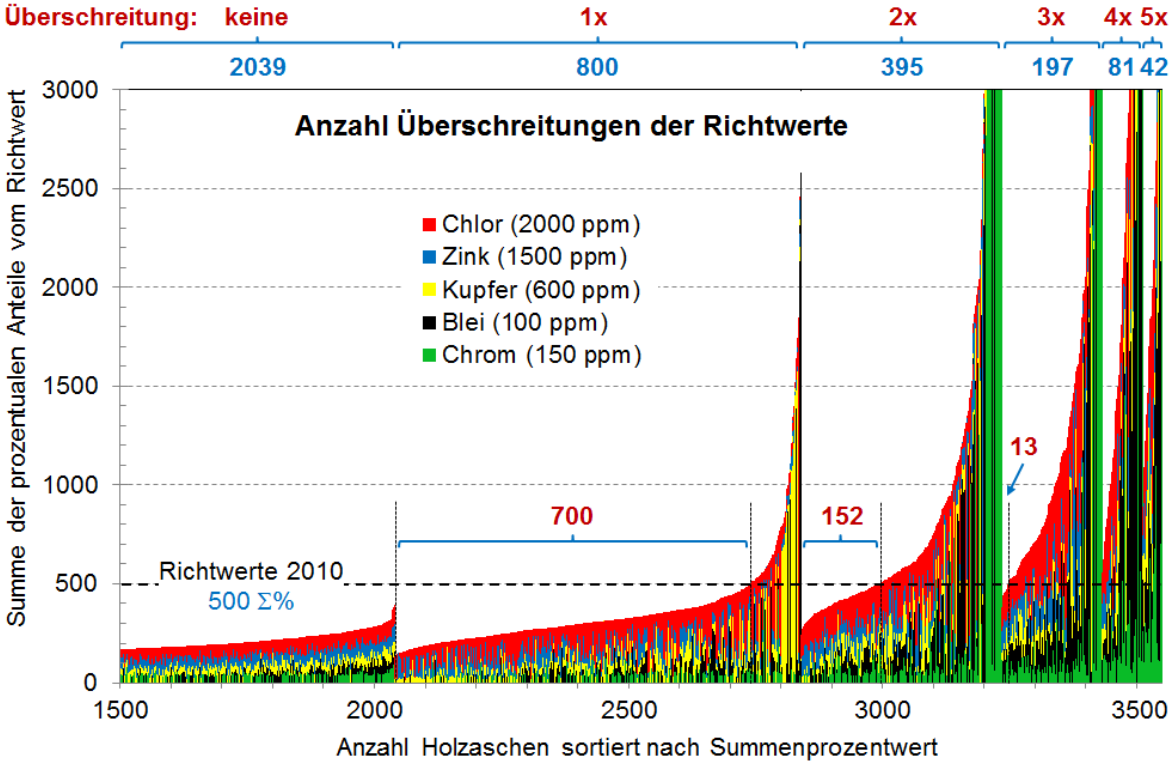


Abb.17 Aschen der Feuerungskontrolle 2011 der Zentralschweizer Kantone gegliedert nach der Anzahl an überschrittenen Beurteilungswerten und nach zunehmendem Summenprozentwert. Die 700 Aschen mit einer Beurteilungswertüberschreitung aber einer Summe der Prozentanteile vom Beurteilungswert der Elemente unter 500 % sind bezüglich Brennstoffmissbrauch schwierig zu beurteilen.

Die 700 Aschen mit nur einer einzelnen Beurteilungswertüberschreitung, aber einer Summe der Prozentanteile der Beurteilungswerte unter 500 % sind bezüglich Brennstoffmissbrauch differenziert zu beurteilen. Der durchschnittliche Summenprozentwert liegt bei etwa 250 %. Davon überschreiten 149 Aschen den Beurteilungswert eines einzelnen Elementes um den doppelten Betrag und sind bezüglich Konformität als kritisch zu beurteilen. Unter den Proben mit einer Überschreitung besitzen 100 Proben einen Summenprozentwert über 500 % und sind bezüglich Konformität ebenfalls als fragwürdig zu beurteilen.

In Tab.11 sind die 3554 Analysenwerte der Feuerungskontrolle 2011, die mit dem mobilen Röntgenfluoreszenz-Spektrometer ermittelt wurden, getrennt nach der Anzahl Überschreitungen der Beurteilungswerte zusammengefasst.

Tab11 Statistische Zusammenfassung der Analysenwerte für Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 der Zentralschweizer Kantone gegliedert nach der Anzahl an überschrittenen Beurteilungswerten.

Anzahl Überschreitungen der Beurteilungswerte	**Element**	**Blei**	**Chrom**	**Kupfer**	**Zink**	**Chlor**
	Beurteilungswert	**100** mg/kg	**150** mg/kg	**600** mg/kg	**1'500** mg/kg	**2'000** mg/kg
keine *N* = 2039	**Mittelwert**	**10**	**30**	**180**	**460**	**640**
	Std.Abw.	**20**	**40**	**80**	**380**	**490**
	Mittel + 1 x Std.Abw.	30	70	260	840	1'130
	Mittel + 2 x Std.Abw.	**50**	**110**	**340**	**1'220**	**1'620**
	Maximalwert	100	150	590	1'500	2'000
	Minimalwert	<50	<50	<50	<50	<100
1x *N* = 800	**Mittelwert**	**70**	**110**	**470**	**950**	**1'750**
	Std.Abw.	**240**	**260**	**880**	**780**	**2'260**
	Mittel + 1 x Std.Abw.	310	370	1'350	1'730	4'010
	Mittel + 2 x Std.Abw.	**550**	**630**	**2'230**	**2'510**	**6'270**
	Maximalwert	5'050	3'530	9'240	5'770	32'770
	Minimalwert	<50	<50	<50	<50	<100
2x *N* = 395	**Mittelwert**	**200**	**1'140**	**1'020**	**1'510**	**2'490**
	Std.Abw.	**570**	**3'760**	**2'560**	**2'030**	**3'030**
	Mittel + 1 x Std.Abw.	770	4'900	3'580	3'540	5'520
	Mittel + 2 x Std.Abw.	**1'340**	**8'660**	**6'140**	**5'570**	**8'550**
	Maximalwert	5'890	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	Minimalwert	<50	<50	<50	<50	<100
3x *N* = 197	**Mittelwert**	**300**	**1'790**	**1'530**	**2'230**	**4'240**
	Std.Abw.	**670**	**5'450**	**3'560**	**2'030**	**4'110**
	Mittel + 1 x Std.Abw.	970	7'240	5'090	4'260	8'350
	Mittel + 2 x Std.Abw.	**1'640**	**12'690**	**8'650**	**6'290**	**12'460**
	Maximalwert	7'630	k.A.	28'610	15'950	28'930
	Minimalwert	<50	<50	<50	<50	<100
4x *N* = 81	**Mittelwert**	**1'230**	**2'460**	**2'830**	**3'520**	**6'340**
	Std.Abw.	**2'450**	**6'460**	**6'030**	**3'260**	**6'360**
	Mittel + 1 x Std.Abw.	3'680	8'920	8'860	6'780	12'700
	Mittel + 2 x Std.Abw.	**6'130**	**15'380**	**14'890**	**10'040**	**19'060**
	Maximalwert	13'880	k.A	k.A	16'850	k.A
	Minimalwert	<50	<50	115	645	935
5x *N* = 42	**Mittelwert**	**500**	**4'560**	**4'050**	**3'270**	**6'830**
	Std.Abw.	**610**	**8'490**	**4'700**	**2'020**	**5'970**
	Mittel + 1 x Std.Abw.	1'110	13'050	8'750	5'290	12'800
	Mittel + 2 x Std.Abw.	**1'720**	**21'540**	**13'450**	**7'310**	**18'770**
	Maximalwert	3'420	k.A.	17'080	8'590	30'960
	Minimalwert	100	150	600	1'510	2'020

Hinweis: Tiefe Beurteilungswerte von einzelnen Elementen wie Chrom und Blei können zusammen mit den Messunsicherheiten der Röntgenfluoreszenzanalyse eine gewisse Verzerrung bei der Berechnung des Summenwerts ergeben. Aus diesem Grunde wird vom Labor der Urkantone (LdU) für Elementgehalte, die unterhalb der Erfassungsgrenze liegen, der Wert Null eingesetzt.

Fazit

Die verwendeten Beurteilungswerte der relevanten Elemente basieren auf der Grundlage des doppelten Wertes des natürlichen Elementgehaltes in Holzaschen. Die Richtigkeit dieser Wahl wird aufgrund der vorliegenden Daten bestätigt. Heute kommen gemäss ZUDK 2010 folgende Beurteilungswerte zur Anwendung: Zink (1500 mg/kg), Kupfer (600 mg/kg), Blei (100 mg/kg), Chrom (150 mg/kg) und Chlor (2000 mg/kg). Weiter wird von den fünf Elementen der prozentuale Anteil zum Beurteilungswert berechnet und zu einem Summenparameter addiert. Diese Summierung der prozentualen Anteile von mehreren Beurteilungswerten wurde im vorliegenden Projekt als «Fingerprint» der Holzasche bezüglich Schwermetalle und Chlor bezeichnet. Um heute die Konformitätsbedingung bezüglich der Schwermetall- und Chlorgehalte für Ascheproben von naturbelassenem Holz zu erfüllen, muss bei einer Holzasche der Prozentsummenwert aller Elemente kleiner 500 % sein und es darf maximal ein Grenzwert eines Elements überschritten sein.

Die Forderung nach strikter Einhaltung der Grenzwerte für jedes einzelne Element ist aus verschiedenen Gründen nicht zweckdienlich. Wie die Resultate der Feuerungskontrolle 2011 zeigen, ist die Beurteilung anhand einer summarische Betrachtung eines «Fingerprint» von mehreren Elementen generell sinnvoller. Ein hoher Chromgehalt ist möglicherweise auf eine Kontamination durch Korrosions- und Abriebpartikel aus dem Feuerraum zurückzuführen, hohe Kupferwerte stammen allenfalls von Obstbäumen und in Einzelfällen können die Grenzwerte für Zink und Chlor auch bei der Verbrennung von bestimmten, naturbelassenen Holzarten überschritten werden.

Die kritischen Aschen, die heute nicht beanstandet werden, sind deshalb im Rahmen der Qualitätsüberwachung einer zusätzlichen Beurteilung zu unterziehen. Dabei kann in Zusammenarbeit mit den Vollzugsorganen der Feuerungskontrolle, die kritischen Grenzbereiche der Beurteilung weiter verfeinert werden, indem jedes Jahr eine begrenzte Anzahl von kritischen Holzaschen näher untersucht werden. Für den kantonalen Vollzug gibt es eine Reihe von kritischen Proben mit unterschiedlichen Prioritäten:

1. Priorität:	3 x Überschreitung und Summe <500 %	13 Proben
2. Priorität:	2 x Überschreitung und Summe <500 %	152 Proben
3. Priorität:	1 x Überschreitung und Summe >500 %	100 Proben
4. Priorität:	1 x Überschreitung ohne Zn und Cl und Summe <500 %	315 Proben

Bei Berücksichtigung aller Prioritäten sind von den total 3‘554 Holzaschen, die mit der Röntgen-fluoreszenz untersucht wurden, neben den 550 (16 %) beanstandeten Proben zusätzlich noch weitere 580 Aschen (17 %) als kritisch zu beurteilen.

Es zeigt sich ausserdem, dass bei 149 Aschen mit einem Summenprozentwert kleiner 500 % und einer Grenzwertüberschreitung, der Beurteilungswert um mehr als das Doppelte überschritten wird und bei 100 Aschen mit einem Summenprozentwert grösser 500% eine Überschreitung, der Beurteilungswerte teilweise um mehr als das Fünffache vorliegt. Eine Beanstandung erfolgt im heutigen Vollzug nicht, da bei diesen Aschen nur ein Grenzwert überschritten wird, obwohl stark angenommen werden muss, dass bei etlichen dieser Aschen unerlaubter Brennstoff verbrannt wurde.

6.2 Vergleich der Holzfeuerungskontrollen 2011, 2010 und 2008

Im Anhang 12 sind die Flussdiagramme zu den Auswertungen der Feuerungskontrollen mit den Aschedaten 2008, 2010 und 2011 enthalten. Die Daten für das Jahr 2009 wurden nicht ausgewertet, weil Mitte Jahr auf das mobile XRF-Gerät der neusten Generation umgestellt wurde. Zusätzlich werden auch die Grafiken der einzelnen Elemente sowie der Summe der prozentualen Anteile der Beurteilungswerte 2010 aufgeführt.

In Tab.12 werden die statistischen Grössen der Aschenproben mit Summenprozent unter 500 % für die drei Jahre aufgelistet. Aus der statistischen Zusammenfassung geht hervor, dass die Summe aus Mittelwert und 1 x Standardabweichung bei allen Elementen und für alle Jahre unter dem Beurteilungswert liegt. Die Summe aus Mittelwert und 2 x Standardabweichung liegt bei allen Elementen mehr oder weniger über dem Beurteilungswert. Der Vergleich der Jahre 2011, 2010 und 2008 zeigt, dass die statistischen Grössen relativ stabil sind und in vergleichbaren Grössenordnungen auftreten. Auch die Kurve für die Summe der prozentualen Anteile der Beurteilungswerte sowie die Grafiken für die einzelnen Elemente zeigen einen ähnlichen Verlauf.

Tab.12 Auswertung der Aschedaten der Feuerungskontrollen von Aschenproben mit einem Summenprozentwert kleiner 500 % unabhängig von der Anzahl Überschreitungen.

2011 *N* =2'904	**Blei**	**Chrom**	**Kupfer**	**Zink**	**Chlor**
Beurteilungswerte ZUDK 2010	100 mg/kg	150 mg/kg	600 mg/kg	1‘500 mg/kg	2‘000 mg/kg
Mittelwert	22	49	234	631	959
Standardabweichung Std.Abw.	±43	±66	±220	±605	±975
Mittel + 1x Std.Abw.	65	115	454	1‘236	1‘935
Mittel + 2x Std.Abw.	108	181	674	1‘841	2‘910
Maximalwert	415	556	2‘584	5‘770	7‘000
Minimalwert	<50	<50	<50	<50	<100

2010 *N* =3‘106	**Blei**	**Chrom**	**Kupfer**	**Zink**	**Chlor**
Beurteilungswerte ZUDK 2010	100 mg/kg	150 mg/kg	600 mg/kg	1‘500 mg/kg	2‘000 mg/kg
Mittelwert	32	33	169	524	706
Standardabweichung Std.Abw.	±59	±63	±251	±596	±830
Mittel + 1x Std.Abw.	91	96	420	1‘120	1‘536
Mittel + 2x Std.Abw.	150	159	670	1‘716	2‘367
Maximalwert	434	582	2‘664	5‘805	7‘970
Minimalwert	<50	<50	<50	<50	<100

2008 *N* =1‘231	**Blei**	**Chrom**	**Kupfer**	**Zink**	**Chlor**
Beurteilungswerte ZUDK 2010	100 mg/kg	150 mg/kg	600 mg/kg	1‘500 mg/kg	2‘000 mg/kg
Mittelwert	15	21	237	513	800
Standardabweichung Std.Abw.	±44	±67	±297	±603	±924
Mittel + 1x Std.Abw.	58	89	534	1‘116	1‘725
Mittel + 2x Std.Abw.	102	156	831	1‘719	2‘649
Maximalwert	460	600	2‘900	3‘950	6‘790
Minimalwert	<50	<50	<50	<50	<100

Grundsätzlich bestätigt sich für alle ausgewerteten Jahre, dass die Standardabweichungen der Elementgehalte in den Holzaschen mit einer Prozentsumme unter 500 % von ähnlicher Grössenordnung oder grösser sind als der Mittelwert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nicht bei allen Holzaschen mit einer Prozentsumme kleiner 500 % einzig naturbelassenes Holz verbrannt wurde. Der Vergleich mit Tab.15 zeigt, dass mit Ausnahme von Zink die Standardabweichungen für die nicht beanstandeten Holzaschen mit einem Summenprozentwert unter 500 % und einer zulässigen Überschreitung deutlich grösser sind als für Proben einzig mit der Bedingung Σ<500 % in Tab.12. Dies hängt damit zusammen, dass Holzaschen, bei denen nur ein Elementgehalt überschritten ist, aber ein Summenprozentwert >500 % aufweisen, in Tab.12 nicht berücksichtigt sind. Die Proben mit einer starken Überschreitung erhöhen somit die Streuung bzw. die Standardabweichung der nicht beanstandeten Proben stark. Für die zukünftige Qualitätssicherung der Feuerungskontrolle sollten diesen Proben generell eine höhere Priorität eingeräumt werden.

Die Summenprozentkurven für Holzaschen mit einem Summenprozentwert grösser 500 % zeigen einen exponentiellen Anstieg der Elementgehalte ab Probe Nr. 2‘904 für die Feuerungskontrolle 2011 und ab Probe Nr. 3‘106 für die Feuerungskontrolle 2010. Diesen Trend bestätigen für beide Jahre auch die Kurven der einzelnen Elementgehalte, welche im Anhang 12 zu finden sind. Am wenigsten klar sind die Fakten bei Zink, d.h. es gibt weniger Holzaschen mit einem deutlich höheren Zinkgehalt ab Summenprozentwert grösser 500 % als bei den anderen Elementen. Dies ist auf den notwendig hoch angesetzten Grenzwert von 1500 mg/kg zurückzuführen, wodurch wiederum gezeigt wird, dass Zink das schwächste Indikatorelement für den Nachweis von Brennstoffmissbrauch ist. Diesen Befund bestätigen auch frühere Resultate [2]. Hingegen hat sich die Eignung von Chlor aufgrund der Resultate der Feuerungskontrolle 2010 und 2011 als gutes Indikatorelement bestätigt, d.h. es wurden Holzaschen mit deutlich höheren Chlorgehalten ab einem Summenprozentwert grösser 500% gefunden. Weiter ist ersichtlich, dass Proben mit einer Prozentsumme grösser als 500 % sehr hohe Maximal-Gehalte der einzelnen Elemente aufweisen. Diese liegen teilweise um eine Grössenordnung über den Beurteilungswerten. Da belastete Proben teilweise sehr inhomogen sind, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Inhomogenität bei diesen Resultaten eine gewisse Rolle spielt.

Tab.13 Auswertung der Feuerungskontrolle 2011, 2010, 2008 und zusätzlich von 100 beanstandeten Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011. Anzahl beanstandeter Proben und Beanstandungsquoten für verschiedene Beurteilungskriterien mit den Beurteilungswerten ZUDK 2010.

Feuerungs-kontrolle Jahr	Anzahl Proben ED-XRF	Summenwert > 500 % Über-schreitung ≥ 2 x	Über-schreitung ≥ 2 x	Summenwert > 500 % Über-schreitung ≥ 1 x	Über-schreitung ≥ 1 x	Summenwert > 500 %	Über-schreitung ≥ 2 x um doppelten Richtwert
2011	3‘554[1)]	550 (15 %)	715 (20 %)	650 (18 %)	1‘515 (43 %)	650 (18 %)	696 (20 %)
2010	3‘601[1)]	395 (11 %)	551 (15 %)	495 (14 %)	1‘327 (37 %)	495 (14 %)	480 (13 %)
2008	1‘494[1)]	222 (15 %)	270 (18 %)	263 (18 %)	599 (40 %)	263 (18 %)	314 (21 %)
2011	100[2)]	27 (27 %)	37 (37 %)	30 (30 %)	62 (62 %)	30 (30 %)	42 (42 %)

[1)] Alle analysierten Holzaschen von Internetplattform der Feuerungskontrolle
[2)] Nur 100 Proben, welche aufgrund des Siebrestes (Karton, Kunststoffe, Alu) beanstandet wurden

In Tab.13 werden für die Resultate der Feuerungskontrollen 2011, 2010 und 2008 mit verschiedenen Beurteilungskriterien miteinander verglichen. Besonders hervorgehoben werden die heute beanstandeten Anzahl Proben mit einem Summenprozentwert >500 % und mindestens 2 Überschreitungen der Beurteilungswerte. Mit den angepassten Beurteilungswerten von 2010 ergeben sich für die Jahre 2011, 2010 und 2008 die Beanstandungsquoten von 15 %, 11 % und 15 %. Wenn alle Proben mit zwei überschrittenen Beurteilungswerten ohne die Bedingung für den Summenprozentwert betrachtet werden, ergeben sich deutlich höhere Beanstandungsquoten von 20 %, 15 % und 18 %. Mit der Bedingung eines Summenprozentwertes >500 % und einem überschrittenen Beurteilungswert ergeben sich Beanstandungsquoten von 18 %, 14 % und 18 %.

Das gleiche Resultat ergibt sich auch wenn nur die Bedingung Summenprozent grösser 500% gilt. Die höchste Beanstandungsquote von 43 %, 37 % und 40 %.ergibt sich, wenn nur ein überschrittener Richtwert toleriert wird. Ein plausibler Ansatz wäre die Beanstandung von Proben mit zwei überschrittenen Beurteilungswerten um den doppelten Beurteilungswert ohne Betrachtung der Summenprozentwerte. Damit würden im Vergleich zur heutigen Situation die Beanstandungsquoten um 2 % (2010) bis 6 % (2008) auf 20 %, 13 % und 21 % steigen. Allerdings werden damit die natürlichen Schwankungen von Zink und Chlor in Aschen von naturbelassenen Holzarten eventuell zu wenig berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeit ist jedoch gering, dass beide Elemente gemeinsam in dieser Grössenordnung in einer Asche natürlich zu finden sind. Bei dieser Beurteilungsmethode müsste der Inhomogenität von belasteten Proben eine grössere Aufmerksamkeit beigemessen werden Zudem wird die Messunsicherheit nahe der Erfassungsgrenze des mobilen Röntgenfluoreszenz-Spektrometers für die Elemente Chrom und Blei nicht aufgefangen. Die Glaubwürdigkeit der Holzaschenkontrollen sollte aber auf jeden Fall die höchste Priorität erhalten, denn ungerechtfertigte Beanstandungen und Sanktionen dürfen nicht vorkommen.

Für die Überprüfung der Beurteilungsmethode werden in Tab.14 kritische Proben im Grenzbereich von Brennstoffmissbrauch betrachtet, welche gemäss heutigen Beurteilungskriterien nicht beanstandet werden. Gemäss Abb.17 kommen dafür grundsätzlich drei Gruppen von Proben in Frage. Einerseits sind es Aschenproben mit Überschreitung eines Beurteilungswertes und einem Summenprozentwert grösser 500 % sowie solche mit einer Überschreitung um mehr als den doppelten Wert des zulässigen maximalen Elementgehaltes und einem Summenprozentwert kleiner 500 %. Bei den Proben mit zwei überschrittenen Beurteilungswerten und einem Summenprozentwert kleiner 500 % müssen zudem Proben als kritisch betrachtet werden, welche die Beurteilungswerte um das Doppelte überschreiten. Gemäss Tab.14 beträgt die so ermittelte Anzahl kritischer Proben im Jahr 2011 total 272 Proben und somit 8% der mit XRF untersuchten Proben. Für die Jahre 2010 und 2008 sind die Anteile gleich hoch.

Tab.14 Anzahl kritischer Proben und Anteil der mit der mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenz untersuchten Proben (in Klammer), welche heute nicht beanstandet werden

Feuerungs-kontrolle Jahr	Anzahl Proben ED-XRF	Summenprozent > 500 % Überschreitung 1 x	Summenprozent < 500 % Überschreitung 1 x um doppelten Beurteilungswert	Summenprozent < 500 % Überschreitung ≥ 2 x um doppelten Beurteilungswert	Total kritische Holzaschen nicht beanstandet
2011	3‘554	100 (3 %)	149 (4 %)	23 (1 %)	272 (8 %)
2010	3‘601	100 (3 %)	161 (4 %)	44 (1 %)	305 (8 %)
2008	1‘494	41 (3 %)	67 (4 %)	11 (1 %)	119 (8 %)

Fazit

Bei der zur Zeit verwendeten Beurteilungsmethode handelt es sich zweifelsfrei um einen eher konservativen Ansatz, mit dem Ziel ab Einführung der Aschekontrollen Erfahrungen zu sammeln und zu vermeiden, dass die Vollzugsorgane in aufwändige juristische Prozessverfahren mit ungewissem Ausgang verwickelt werden könnten. Der Vergleich der zurückliegenden Jahre zeigt, dass die Beurteilungsmethode stabile Beanstandungsquoten von 11 % bis 15 % liefert und bis heute zu keinen langwierigen Rechtsstreitigkeiten geführt hat.

Die bis heute gemachten Erfahrungen, dass teilweise kritische Proben nicht beanstandet werden, wurden anhand verschiedener statistischen Untersuchungen bestätigt. Vor allem die Aschen mit einem Summenprozentwert grösser 500 % und einer Überschreitung der Beurteilungswerte um das Doppelte sind mit grosser Wahrscheinlichkeit durch das Verbrennen von unerlaubtem Brennstoff belastet. In Anbetracht, dass die Glaubwürdigkeit der Holzaschenkontrollen auf jeden Fall die höchste Priorität besitzt und ungerechtfertigte Beanstandungen und Sanktionen nicht vorkommen dürfen, sollten die kritischen Aschen genauer überprüft werden.

Da für den Vollzug eine individuelle Prüfung der oben aufgeführten kritischen Aschen nicht praxistauglich ist, bleibt das Festlegen von genug aussagekräftigen Beanstandungskriterien eine Herausforderung. Denn bei nur einer Überschreitung eines Grenzwertes kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine Überschreitung des Chromgrenzwertes nicht auf eine Kontamination durch Korrosionsprobleme der Feuerungsanlage zurückzuführen ist, hohe Kupferwerte von Obstbäumen herrühren und in Einzelfällen bei gewissen Aschenproben die Grenzwerte für Zink oder Chlor auch bei der Verbrennung von naturbelassenen Holzarten überschritten werden.

6.3 Ascheproben mit beanstandetem Siebrest

Im Rahmen der Qualitätssicherung werden jedes Jahr 100 Proben mit beanstandetem Siebrest mit dem mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (ED-XRF) analysiert. Normalerweise werden solche Proben ohne Analyse beanstandet. Es soll aufgezeigt werden, wie sich diese Proben in der Elementanalytik von denjenigen unterscheiden, bei denen kein Siebrückstand gefunden wurde und deshalb nicht beanstandet wurden. In Abb.18 werden die 100 Holzaschen nach dem Summenprozentwert geordnet. Der Anteil von Holzaschen mit einem Summenprozentwert grösser 500 % beträgt bei den Holzaschen mit beanstandetem Siebrückstand etwa 30 %. Für alle analysierten Proben der Feuerungskontrollen 2008 - 2011 liegt der Anteil der Proben mit einem Summenprozentwert grösser 500 % zwischen 14 - 18 %. Die Quote bei Proben mit beanstandetem Siebrest ist somit beinahe doppelt so hoch.

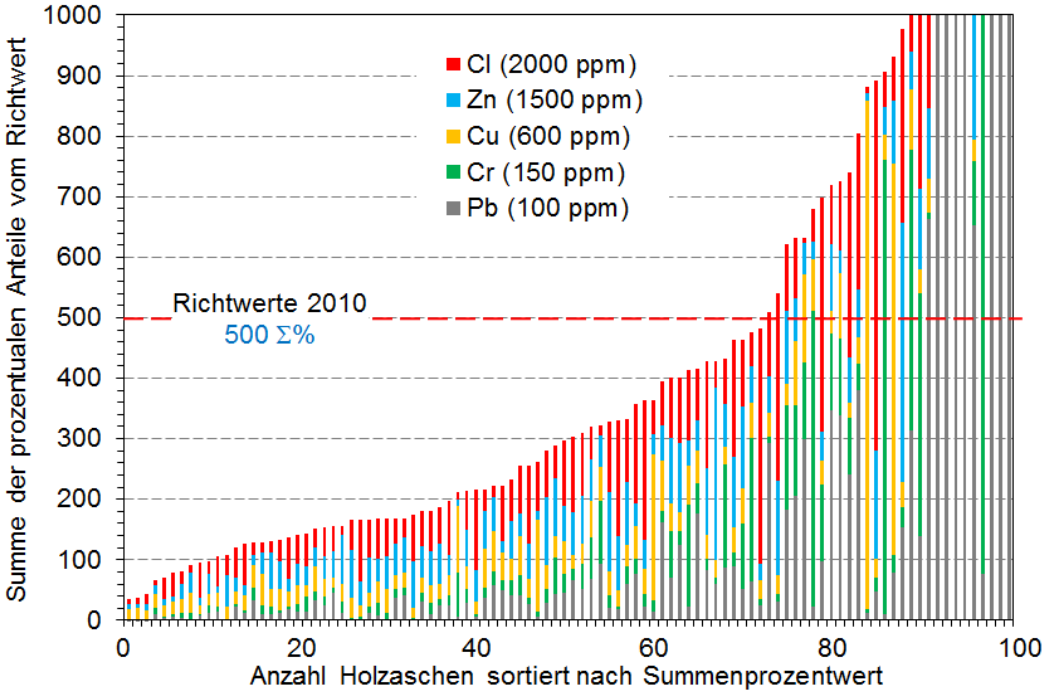


Abb.18 Von den 100 Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 mit beanstandetem Siebrest, die mit der WD-XRF untersucht wurden, weisen 28 Proben einen Summenprozentwert grösser als 500 % auf.

Die statistische Zusammenfassung in Tab.15 zeigt, dass Holzaschen mit beanstandetem Siebrest (Metalle, Alu) deutlich stärker belastet sind als Proben der Holzfeuerungskontrollen, die nicht beanstandet wurden. Bei der visuellen Kontrolle erfolgt eine grobe Unterteilung der Holzaschen in solche mit metallischen Rückständen, die wie Nägel und Schrauben von einem Magneten erfasst werden, und solche Rückstände, die von Verpackungsmaterialien stammen. Bei einem guten Ausbrand sind die Rückstände der Verpackungsmaterialien wie Karton und Kunststoff meistens nicht mehr zu sehen, so dass stellvertretend für Verpackungsmaterialen Aluminiumflitter als Indiz für unerlaubten Brennstoff herangezogen werden. Mit der chemischen Analyse und der heutigen Beurteilungsmethode führen solche Proben aber nicht zwingend zu einer Beanstandung.

Tab.15 Statistische Zusammenfassung der Resultate für Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 mit visuell beanstandetem Siebrückstand, die mit dem mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (ED-XRF) untersucht wurden, sortiert nach Siebrest und dem Vergleich mit nicht beanstandeten und beanstandeten Aschen der Feuerungskontrolle 2011.

		Blei	**Chrom**	**Kupfer**	**Zink**	**Chlor**
	Beurteilungswerte ZUDK 2010	100 mg/kg	150 mg/kg	600 mg/kg	1'500 mg/kg	2'000 mg/kg
Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 *N* = 3554						
nicht beanstandete Holzaschen	**Mittelwert**	**29**	**60**	**270**	**636**	**1'017**
	Std.Abw.	**127**	**147**	**482**	**608**	**1'380**
	Mittel + 1 x Std.Abw.	156	206	752	1'244	2'396
	Mittel + 2 x Std.Abw.	**283**	**353**	**1'234**	**1'852**	**3'776**
	Maximalwert	13'884	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	Minimalwert	<50	<50	<50	<50	<100
beanstandete Holzaschen	**Mittelwert**	**447**	**2'138**	**1'899**	**2'244**	**4'108**
	Std.Abw.	**1'179**	**5'675**	**4'067**	**2'565**	**4'784**
	Mittel + 1 x Std.Abw.	1'625	7'813	5'965	4'809	8'891
	Mittel + 2 x Std.Abw.	**2'804**	**13'487**	**10'032**	**7'374**	**13'675**
	Maximalwert	13'884	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	Minimalwert	<50	<50	<50	<50	<100
Holzaschen mit visuell beanstandetem Siebrest der Feuerungskontrolle 2011 *N* = 100						
Metallteile *N* = 49	**Mittelwert**	**415**	**432**	**540**	**2'129**	**2'079**
	Std.Abw.	**1'898**	**1'267**	**927**	**5'136**	**1'892**
	Mittel + 1 x Std.Abw.	2'313	1'699	1'467	7'266	3'971
	Mittel + 2 x Std.Abw.	**4'212**	**2'966**	**2'394**	**12'402**	**5'863**
	Maximalwert	13'157	7'360	4'962	32'767	10'565
	Minimalwert	<50	<50	<50	<50	<100
Aluminiumreste von Verpackungen *N* = 51	**Mittelwert**	**391**	**721**	**711**	**1'703**	**2'822**
	Std.Abw.	**1'921**	**4'578**	**2'495**	**2'637**	**3'045**
	Mittel + 1 x Std.Abw.	2'313	5'299	3'206	4'340	5'867
	Mittel + 2 x Std.Abw.	**4'234**	**9'878**	**5'701**	**6'977**	**8'912**
	Maximalwert	13'635	k.A.	16'433	15'455	16'290
	Minimalwert	<50	<50	69	<50	415

Bei Holzaschen mit beanstandetem, Metallteilen im Siebrest sind die Mittelwerte von Blei und Zink in der Höhe der beanstandeten Proben der Feuerungskontrolle 2011, während die Mittelwerte von Chrom, Kupfer und Chlor darunter liegen. Bei Holzaschen mit dem Siebrest von Verpackungsmaterialien (Aluminiumreste) liegen sämtliche Mittelwerte der fünf Elemente tiefer als bei den beanstandeten Holzaschen der Feuerungskontrolle. Innerhalb der visuell beanstandeten Holzaschen sind im Vergleich die Mittelwerte von Blei und Zink in den Aschen mit metallischem Siebrest höher und die Mittelwerte von Chrom, Kupfer und Chlor tiefer als bei den Aschen mit Anteilen von Verpackungsmaterialien im Siebrest.

In Abb.19 ist ersichtlich, dass Holzaschen mit Metallteilen im Siebrest (Proben-Nr. 1-49) tendenziell höher belastet sind, als Proben mit Aluminiumresten von Verpackungen (Proben-Nr. 50-100). Für eine bessere Übereinstimmung von Proben mit beanstandetem Siebrest und den Resultaten der chemischen Analysen mit der Röntgenfluoreszenz, müssten mehr als die fünf Elemente Zink, Kupfer, Blei, Chrom und Chlor in die Beurteilung miteinbezogen werden. In Verpackungs

materialien wie Karton und Kunststoff sind anorganischen Elemente nur in untergeordneten Anteilen enthalten, so dass Fremdstoffe im Brennmaterial höchstens über die anorganischen Füllstoffe mit der Elementanalytik erfasst werden können. Das Element Titan steht dabei im Vordergrund, obwohl es toxikologisch als unbedenklich gilt.

Fazit

Im Rahmen der Qualitätssicherung werden durch das Labor der Urkantone jedes Jahr 100 Proben mit beanstandetem Siebrest zusätzlich mit dem mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (ED-XRF) analysiert.

Die chemische Analyse mit der Röntgenfluoreszenz zeigt, dass bei Holzaschen mit beanstandetem Siebrückstand der Anteil mit einem Summenprozentwert grösser 500 % etwa 30 % ausmacht. Für alle nicht beanstandeten analysierten Proben der Feuerungskontrollen 2008 - 2011 liegt der Anteil der Proben mit einem Summenprozentwert grösser 500 % zwischen 14 - 18 %. Der Anteil bei Proben mit beanstandetem Siebrest ist somit beinahe doppelt so hoch.

Weiter ist ersichtlich, dass Holzaschen mit beanstandetem Siebrest (Metallteile, Aluminiumreste, Kunststoffe) generell stärker belastet sind als Proben der Holzfeuerungskontrollen, die nicht beanstandet wurden. Mit der chemischen Analyse und der heutigen Beurteilungskriterien führen solche Proben aber nicht zwingend zu einer Beanstandung, da Reste von Verpackungsmaterialien wie Alu, Karton und Kunststoff zwar visuell erkannt werden, aber bei der chemischen Analyse mit der Röntgenfluoreszenz keine erhöhten Massenanteile bei den fünf Beurteilungselementen anzeigen. Bei der Beurteilung von Holzaschen auf Brennstoffmissbrauch ergänzen sich die zwei Methoden der Kontrollen. Der Ansatz ist jedoch verschieden, so dass die visuelle Kontrolle und die chemische Analyse der fünf Beurteilungselemente nur zu einer Übereinstimmung von etwa 30 % führen.

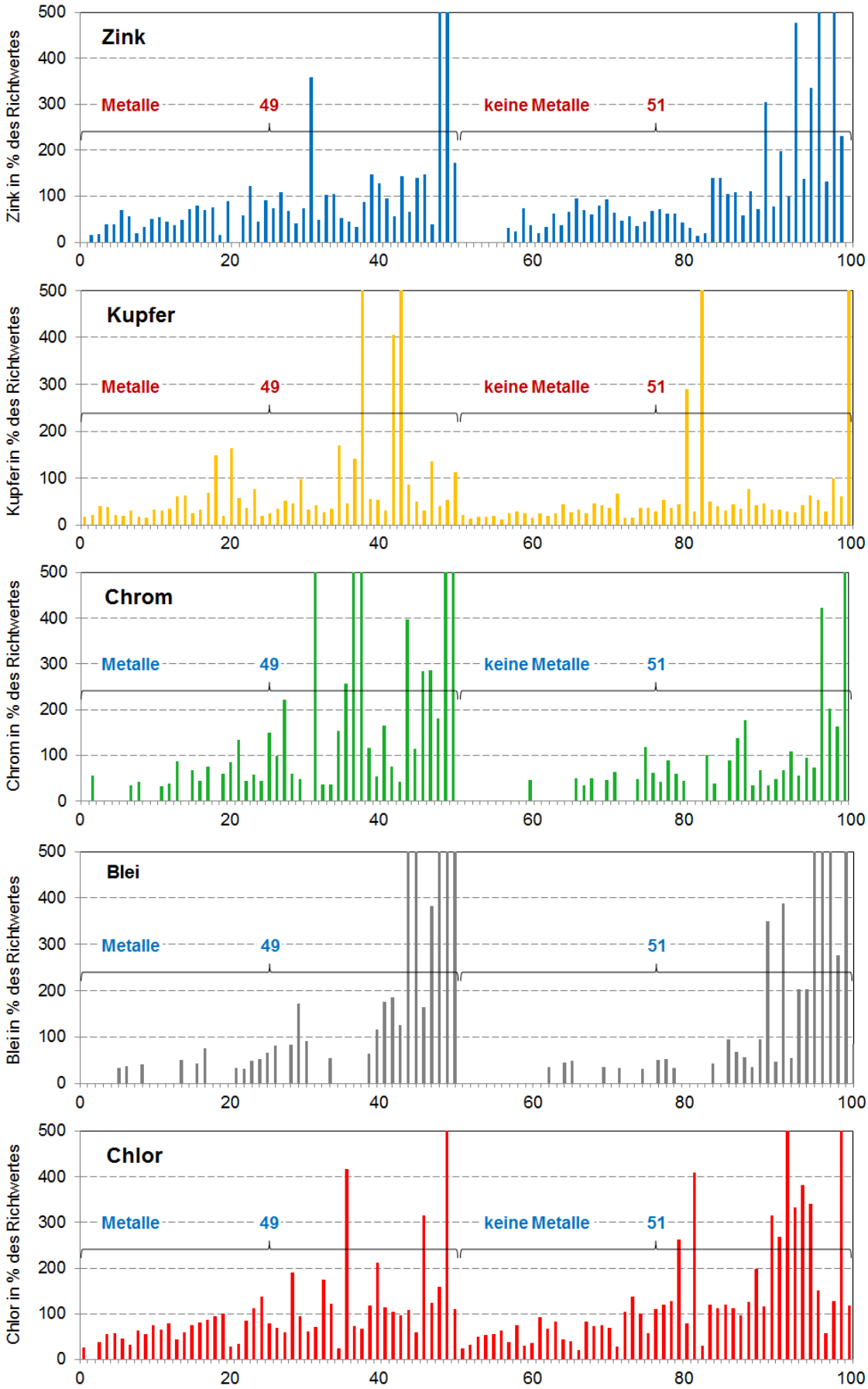


Abb.19 Aschen der Feuerungskontrolle 2011 mit beanstandetem Siebrest (Metalle oder Karton und Alu), die mit dem energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (ED-XRF) untersucht wurden.

7. Hinweis auf Brennstoffmissbrauch mit weiteren Indikatorelementen

Holzaschen, die bei den Beurteilungselementen keine Auffälligkeiten zeigen, weisen normalerweise auch bei den Elementen Aluminium, Titan und Eisen geringe Konzentrationen auf. Hingegen kann bei einer Restholzasche der automatisch beschickten Feuerungsanlagen, bei der die Beurteilungselemente zwar erhöhte Werte zeigen, der Summenprozentwert von grösser 500 % nach den heutigen Beurteilungskriterien aber nicht erreicht wird, durch das Heranziehen der Elemente Titan, Aluminium, Silicium und Eisen, die Verbrennung von unerlaubten Brennstoffen eindeutig nachgewiesen werden.

Wenn als Brennstoff Restholz oder vermutlich auch Altholz verwendet wird, heben sich die Elementgehalte von Titan im Vergleich zu Aschen aus naturbelassenem Holz besonders deutlich hervor. In Abb.20 ist die Erhöhung des Titangehaltes bei Restholzverbrennung in den Aschen von automatischen Feuerungsanlagen klar erkennbar. Im Vergleich zu den Holzaschen von naturbelassenem Holz der Autobahnböschungen sowie der voralpinen Standorte Ägeri sind die Werte von Aluminium, Titan und Eisen in den Aschen, die bei der Verbrennung von Waldholzschnitzel und Holzpellet in automatischen Feuerungsanlagen anfallen, generell etwas höher, eventuell aufgrund des grösseren Rindenanteils. Die Massengehalte der Beurteilungselemente sind bei den automatischen Feuerungsanlagen jedoch nicht generell höher, wenn auch Kupfer in gewissen Aschen von Holzpellet und Chrom aufgrund von Korrosionsprodukten erhöhte Werte zeigen können.

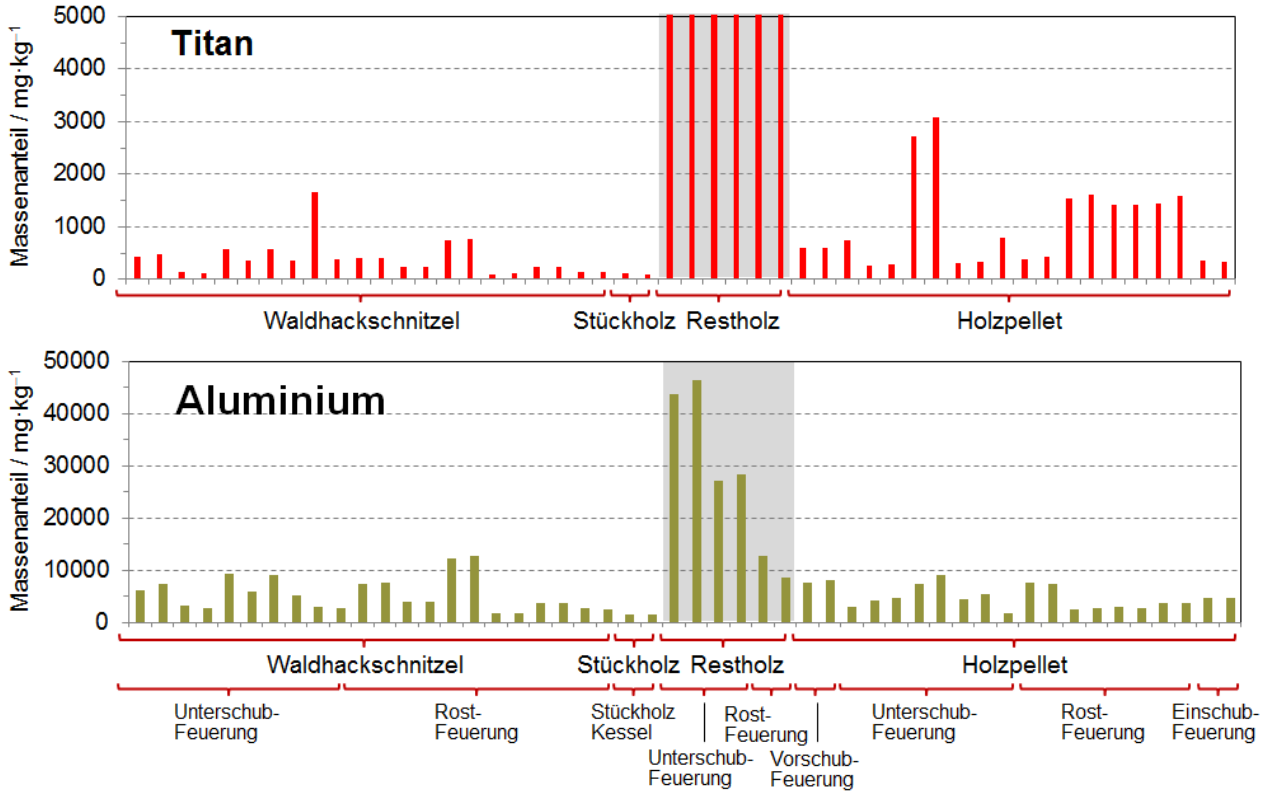


Abb.20 Die Verbrennung von Restholz wird bei automatischen Feuerungen durch erhöhte Gehalte diverser Indikatorelemente wie Titan angezeigt (WD-XRF-Resultate).

Aschen der Feuerungskontrolle 2011 mit beanstandetem Siebrest zeigen bei den herangezogenen Elementen der Konformitätsbeurteilung nicht zwingend erhöhte Werte. Andere Elemente wie Titan, Aluminium oder Silicium sind in solchen Fällen aussagekräftiger. In Abb.21 werden die Massenanteile von Aluminium, Eisen und Titan in den etwa 100 Holzaschen aus naturbelassenem Holz der voralpinen Standorte Ägeri mit den Werten der aufgrund des Siebrücktandes, beanstandeten Aschen verglichen (WD-XRF-Resultate). Die Resultate bestätigen die Erkenntnisse von mitverbranntem Fremdmaterial aus der visuellen Kontrolle des Siebrestes.

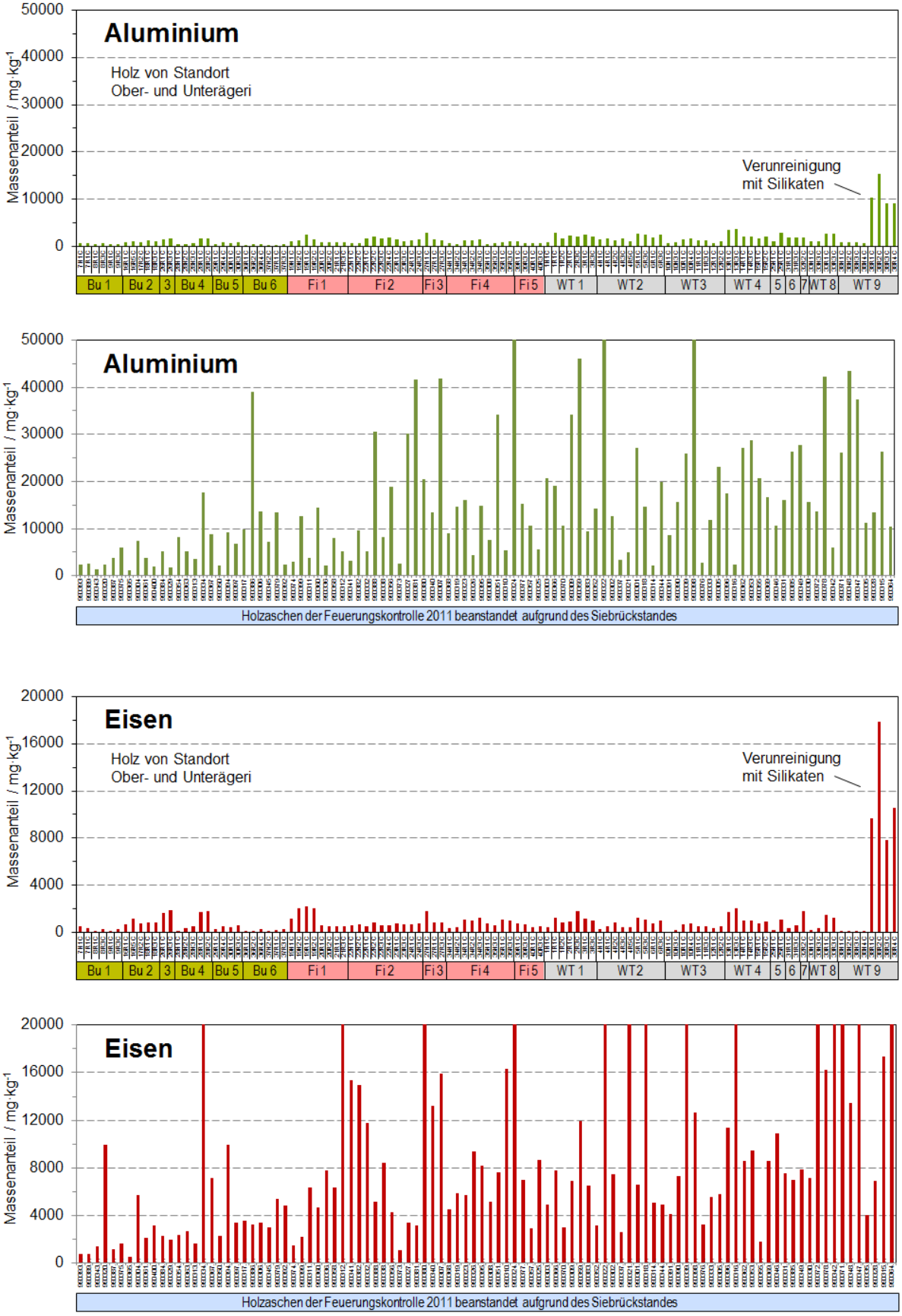


Abb.21a Der Vergleich von Holzaschen aus der Verbrennung von naturbelassenem Holz mit den beanstandeten Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 verdeutlicht, dass der Hinweis auf Brennstoffmissbrauch mit weiteren Elementen wie Aluminium, Eisen und Titan möglich ist.

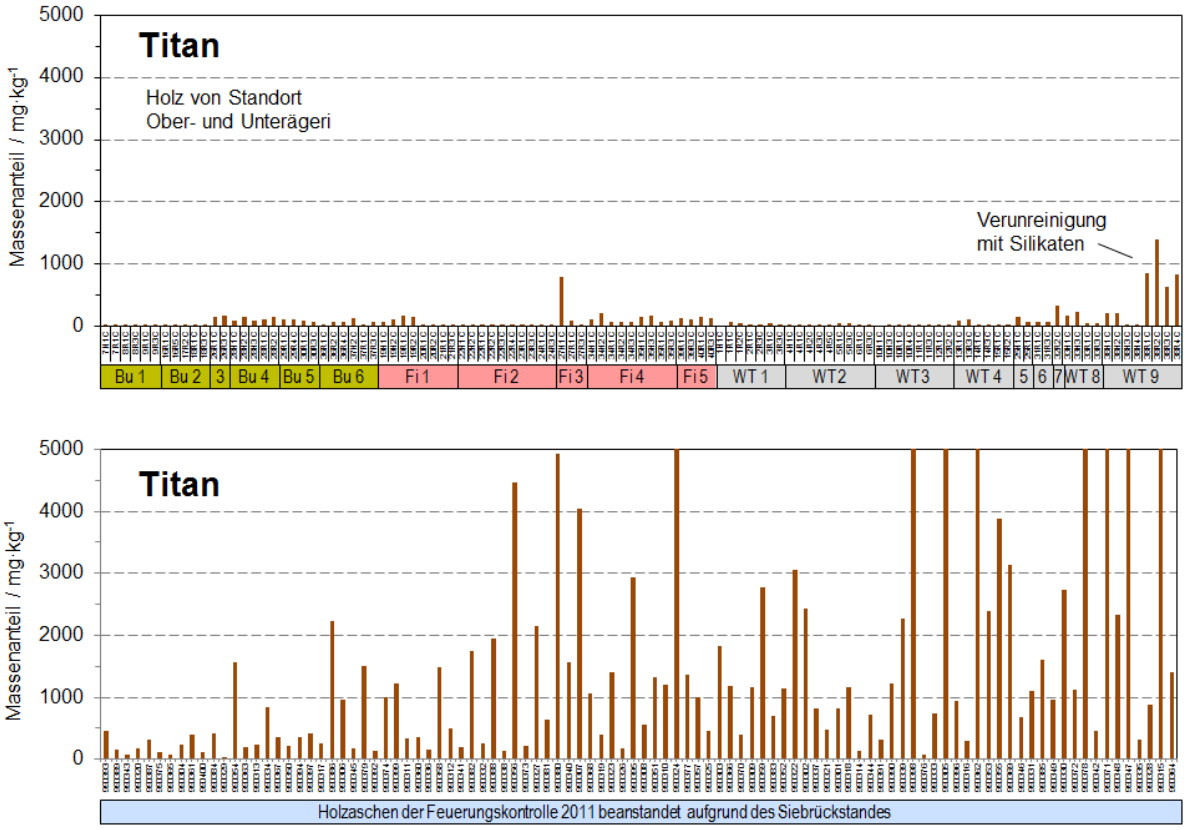


Abb.21b Vergleich von Holzaschen aus der Verbrennung von naturbelassenem Holz mit den beanstandeten Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011. Die Kontamination mit silikatischem Material ergab bei einer Asche des Versuchsofens erhöhte Gehalte an Silicium, Aluminium, Eisen und Titan.

Der Vergleich zeigt, dass ein Hinweis auf Brennstoffmissbrauch auch über Indikatorelemente wie Aluminium, Eisen und Titan mit der Röntgenfluoreszenzanalyse erhalten werden kann. Die Beanstandung der Aschen aufgrund des Siebrestes wird durch das Gesamtbild der Element-gehalte in den Aschen klar bestätigt. Einzelne Aschen dürften aufgrund von Nägeln jedoch beanstandet werden, die aufgrund des «Fingerprint» der Elementanteile nicht auffallen. Die Verbrennung von naturbelassenem Altholz ohne Verunreinigungen mit Baumaterial ist anhand von einzelnen Nägeln nicht erkennbar. Sobald jedoch Bauholz, beschichtetes Restholz oder bemaltes Altholz verbrannt werden, ist eine Identifikation mit der Röntgenfluoreszenzmessung gewährleistet. Die WD-XRF Resultate der Aschen mit beanstandetem Siebrest wurden anhand der Summe der prozentualen Anteile vom Beurteilungswert bereits in Abb.18 dargestellt.

In der Asche des Versuchsofens konnte in einem Fall auch eine silikatische Verunreinigung nachgewiesen werden. Die Kontamination der Asche mit silikatischem Material z.B. der Ofenauskleidung führt auch zu erhöhten Gehalten bei Silicium, Aluminium, Eisen und Titan. Im Zuge der Qualitätssicherung werden Verunreinigungen, die durch die Feuerungsanlage verursacht werden oder wie bei Obstbäumen vom Standort des Brennholzes stammen, durch den heutigen Vollzug eindeutig identifiziert. Wenn ein Betreiber mit der Beanstandung seiner Asche nicht einverstanden ist, wird eine kurzfristig angemeldete Stichprobe durchgeführt. Dabei wird wiederum eine Aschenprobe gezogen und gleichzeitig eine Brennstoffprobe mitgenommen.

Fazit

Aufgrund der heutigen Beurteilungskriterien werden belastete Holzaschen, die aufgrund ihres Siebrestes beanstandet wurden, bei der chemischen Untersuchung zum Grossteil nicht beanstandet. Ein Brennstoffmissbrauch könnte durch die Ausweitung der Elementpalette mit Titan, Eisen und Aluminium und im Zusammenspiel mit der visuellen Kontrolle auch mit der Röntgenfluoreszenz sicher nachgewiesen werden.

Wenn als Brennstoff Restholz oder vermutlich auch Altholz verwendet wird, heben sich die Elementgehalte von Titan im Vergleich zu Aschen aus naturbelassenem Holz besonders deutlich hervor. Aber auch die Elemente Aluminium und Eisen zeigen die Verbrennung von unerlaubtem Brennstoff gut an. Dies zeigt ein Vergleich der Elementgehalte von Aluminium, Titan und Eisen zwischen den Holzaschen von naturbelassenem Holz der voralpinen Standorte Ägeri und der aufgrund der visuellen Kontrolle des Siebrückstandes beanstandeten Aschen.

Einzelne Nägel, Karton- oder Kunststoffteile werden den Schadstoffgehalt in der Asche zwar nicht so stark erhöhen, dass sie bei der chemischen Analyse auffallen. Dafür können homogen verteilte Fremdstoffe, die im Siebrest der Aschen nicht bemerkt werden, mit der Röntgenfluoreszenzanalytik gut erkannt werden.

Für die Beurteilung der Resultate, die mit der Röntgenfluoreszenzanalytik erhoben wurden, sollte der «Fingerprint» auf weitere Elemente ausgeweitet werden. Die Elemente Zink und Chlor eignen sich aufgrund ihres höheren Massenanteils in bestimmten Holzarten und der damit verbundenen grösseren natürlichen Variabilität nicht besonders gut für die Festlegung eines verbindlichen Beurteilungswertes. In Kombination mit anderen Elementen sind sie jedoch aussagekräftig und gute Indikatoren bei einem Brennstoffmissbrauch. Ein Zusammenspiel der bis heute untersuchten Elemente (Blei, Chrom, Kupfer, Zink und Chlor) mit den Elementen Titan, Eisen und Aluminium würden die Aschekontrolle effizienter und eine Beurteilung der Aschen zuverlässiger machen.

8. Beschreibung und Eigenschaften der XRF-Analytik

8.1 Kalibrierung des Röntgenfluoreszenz-Verfahren (WD-XRF)

Für die Elementbestimmung wurde als Methode ein wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (WD-XRF) verwendet. Als Kalibrierproben wurden mit entsprechenden Elementen aufgestockte und mit der Plasma-Emissionsspektrometrie analysierte Holzstandardaschen eingesetzt. Für weitere Elemente, bei denen keine additivierte Holzaschestandardproben zur Verfügung standen, wurden zusätzlich, zertifizierte Zementproben herangezogen. Zudem wurden für die weiteren Elemente die Elementgehalte verwendet, die mit einem sogenannten «standardlosen» Auswerteprogramm auf dem gleichen Röntgenfluoreszenz-Spektrometer ermittelt wurden. In Abb.22 ist die Auswertung der Kalibrierkurve von Zink dargestellt. Die Nachweisgrenze von Zink in den Pulverproben liegt für die WD-XRF-Analyse mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% der t-Verteilung unter 30 µg/g.

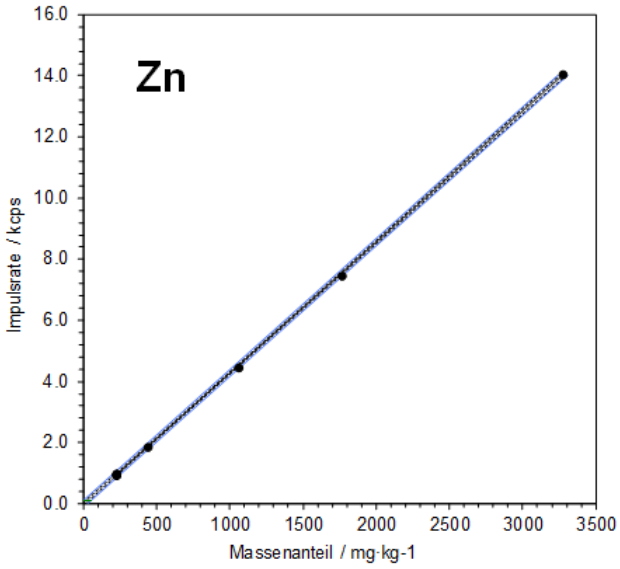
Lineare Regression $y = a + b \cdot x$

Projekt:	Asche
Analyt:	Zn
x-Achse:	Massenanteil / mg·kg^{-1}
y-Achse:	Impulsrate / kcps
Kalibrierpunkte:	9
Anzahl Probemessungen:	1

Kalibrierprobe Bezeichnung	x-Werte mg / kg	y-Werte kcps
Asche Std 0	224.60	0.980
Asche Std 1	1061.70	4.459
Asche Std 2	3273.40	14.065
Asche Std 3	1763.90	7.481
Asche Std 4	436.50	1.871
Asche Std 5	224.60	0.947
Asche Std 6	224.60	0.959
Asche Std 7	224.60	0.987
Asche Std 8	224.60	0.963
DIL 3205		
DIL 3206		
BCS 353		
BCS 354		
BCS 372/1		
15		
16		
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		

Regressionsparameter:	
Abschnitt a	Streuung s_a
-1.07E-02	1.97E-02
Steigung b	Streuung s_b
4.28E-03	1.50E-05
Streuung um die Gerade	
s_y =	4.48E-02
Nachweisgrenze	
$c_{NO,95\%}$ =	27.13
Erfassungsgrenze	
$c_{EO,95\%}$ =	54.08
Bestimmungsgrenze	
$c_{BO,95\%}$ =	135.63
relative Unsicherheit	10%
Nachweisgrenze	
$c_N = 3 \cdot s_y / b$	31.40
$c_N = 3 \cdot s_a / b$	13.78

t-Wert Berechnung	
Freiheitsgrad	7
$t_{95\%}$, $N = \infty$	1.96
c9 =	79
c7 =	5816
c5 =	268602
c3 =	8695230
c1 =	229293855
$t_{95\%}$, N-2	2.365



Probe Bezeichnung	y-Werte kcps	Anzahl Messungen	Resultat mg / kg	Unsicherheit $t_{95\%}$
DIL 3205	0.100	1	25.785	±26.955
DIL 3206	0.093	1	24.254	±26.959
BCS 353	0.646	1	153.308	±26.699
BCS 354	0.053	1	14.783	±26.979
BCS 372/1	0.49	1	117.199	±26.767
	0.00	1	2.497	±27.007

Abb.22 Kalibrierung von Zink mit dem Vertrauensbereich der Kalibriergerade und dem Toleranzbereich einer Einzelmessung. Im Datenblatt kann für die lineare Kalibrierung mit aufgestockten Holzaschenproben die Unsicherheit der einzelnen Aschenproben mit einer 95% Wahrscheinlichkeit der t-Verteilung herausgelesen werden. Daneben sind verschieden berechnete Nachweisgrenzen aufgeführt.

Die fünf Elemente Zink, Kupfer, Chrom, Blei und Chlor werden momentan zur Beurteilung von Holzaschen verwendet. Die Messung der Elementgehalte erfolgte mit der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz (WD-XRF). Mit der WD-XRF ist es möglich weitere Elemente, die Hinweise auf einen Brennstoffmissbrauch liefern könnten, im gleichen Arbeitsschritt zu messen. Die maximale Messzeit ist gerätetechnisch auf 15 Minuten festgelegt, da die Beständigkeit der Polypropylen Folie der Probenbecher beschränkt ist. Insgesamt wurden 18 Elemente für die Röntgenfluoreszenzmessung ausgewählt.

Es wurde die Nettointensität der einzelnen Elementlinien bestimmt. Dazu wurde einerseits auf der Fluoreszenzlinie sowie auf den Untergrundpositionen links und rechts neben der Elementlinie gemessen. Die für die Beurteilung wichtigen Elemente wurden mit einer Messzeit von je 16 Sekunden pro Linie gemessen, jene der Nebenelemente mit 8 Sekunden. Die weiteren Parameter der Methode sind in Tab.16 aufgelistet. Ausserdem sind die Art der verwendeten Kalibrierproben sowie die Herkunft bzw. die Qualität der Elementgehalte der Kalibrierstandards aufgeführt.

Tab.16 Messparameter des wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometers SC = Scintillations-Counter, FPC = Flow-Proportional-Counter, LiF = Lithiumfluorid, PET = Pentaerythrit.

Element	Linie	Wellenlänge	Kristall	Detektor	Messzeit	Leistung		Kalibrierprobe	Kalibrierwert
		nm			s	kV	mA		
Al	$K\alpha_{1,2}$	8.3401	PET	FPC	8	30	80	Asche	ICP
Ba	$L\alpha_1$	2.7759	LiF200	FPC	8	60	40	Asche	UQ
Ca	$K\alpha_{1,2}$	3.3595	LiF200	FPC	16	60	40	Asche	UQ
Cd	$K\alpha_{1,2}$	0.5365	LiF200	SC	16	60	40	Asche	ICP
Cl	$K\alpha_{1,2}$	4.7288	PET	FPC	16	30	80	Asche	Titrimetrie
Cr	$K\alpha_{1,2}$	2.291	LiF200	FPC	16	60	40	Asche	ICP
Cu	$K\alpha_{1,2}$	1.5418	LiF200	FPC	16	60	40	Asche	ICP
Fe	$K\alpha_{1,2}$	1.9374	LiF200	FPC	16	60	40	Asche, Zement	UQ, Zertifikat
K	$K\ K\alpha_{1,2}$	3.7424	PET	FPC	8	30	80	Asche, Zement	UQ, Zertifikat
Mg	$K\alpha_{1,2}$	9.8900	AX06	FPC	8	30	80	Asche, Zement	UQ, Zertifikat
Mn	$K\ K\alpha_{1,2}$	2.1031	LiF200	FPC	16	60	40	Asche, Zement	UQ, Zertifikat
Ni	$K\ K\alpha_{1,2}$	1.6592	LiF200	FPC	16	60	40	Asche	ICP
P	$K\alpha$	6.158	PET	FPC	8	30	80	Asche, Zement	UQ, Zertifikat
Pb	$L\alpha_1$	1.175	LiF200	FPC	16	60	40	Asche	ICP
Rh	Compton		LiF200	SC	8	60	40		
S	$K\alpha$	5.3731	PET	FPC	8	30	80	Asche, Zement	UQ, Zertifikat
Si	$K\alpha$	7.1262	PET	FPC	8	30	80	Asche	UQ
Ti	$K\alpha_{1,2}$	2.7497	LiF200	FPC	16	60	40	Asche	ICP
Zn	$K\alpha_{1,2}$	1.4364	LiF200	FPC	8	60	40	Asche	ICP

Die Asche-Kalibrierstandards wurden vom Laboratorium der Urkantone durch Aufstockung der jeweiligen Elemente hergestellt. Die Elementgehalte wurden anschliessend mittels Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) und bei Chlor titrimetrisch bestimmt. Einige Elemente wie Barium, Calcium, Eisen, Kalium, Mangan, Phosphor, Schwefel und Silizium wurden in den Asche-Standards nicht aufgestockt und nicht «nasschemisch» bestimmt. Um von diesen Proben die Elementgehalte zu bestimmen wurden sie mit der WD-XRF gemessen und mit einem «standardlosen» Auswertungsprogramm (UniQuant, UQ) bestimmt. Dieses Programm berechnet die matrixabhängige Empfindlichkeit der Elemente und bestimmt Massenanteile mit Hilfe eines physikalischen Modells. Die Qualität der Analyse entspricht nicht derjenigen der «nasschemischen» ICP-OES-Messung, sie ist aber für die geforderte Richtigkeit der Hauptelemente ausreichend.

Da die Elementgehalte bei nicht aufgestockten Elementen sehr nahe beieinander liegen, können die Aschenstandardproben nicht alleine für die Kalibrierung verwendet werden. Zur Ausdehnung des kalibrierten Bereichs wurden drei zertifizierte Zement-Proben verwendet. Zement hat eine ähnliche Matrixzusammensetzung wie Asche und kann deshalb zur Kalibrierung miteinbezogen werden. Die Messtechnik der XRF unterliegt über lange Zeit einer Drift. Der Hauptanteil liegt hierbei bei den Detektoren. Um den Intensitätsverlust über lange Zeit zu kompensieren und die Methode inklusive Kalibrierung auch nach Monaten noch nutzen zu können, wird eine Drift-Kontrollprobe mitgemessen, welche die zeitliche Änderung der Intensitäten miteinbezieht. Ausserdem wird vor und nach jeder Messserie eine Ascheprobe als Kontrollprobe gemessen, um die einwandfreie Funktion des Spektrometers zu überprüfen.

8.2 Nachweis- und Erfassungsgrenzen

In Abb.23 ist für sechs Elemente die Kalibrierung mit den entsprechenden Regressionsdaten dargestellt. Bei diesen Elementen standen aufgestockte Aschenproben als Kalibrierproben zur Verfügung. Die mit den Regressionsparametern berechneten Erfassungsgrenzen mit 95 % Wahrscheinlichkeit der t-Verteilung ergaben Werte im Bereich unter 40 mg/kg. Im Weiteren sind zwei Nachweisgrenzen aufgeführt, die mit gebräuchlichen anderen Berechnungsformeln erhalten wurden. Die Erfassungs- und Nachweisgrenzen dieser Elemente liegen deutlich unterhalb der entsprechenden Beurteilungswerte für Holzaschen.

Die Elemente Cadmium, Blei, Nickel und Chrom sind in Aschen von naturbelassenem Holz in Massenanteilen unterhalb der Erfassungsgrenze vertreten. Die erhöhten Werte dieser Elemente bei Brennstoffmissbrauch können jedoch erfasst werden. Die Nachweisempfindlichkeit nimmt für Elemente mit niedriger Ordnungszahl ab. Wenn Kalibrierproben wie bei Chlor oder Aluminium zur Verfügung stehen, können jedoch auch die leichten Elemente richtig bestimmt werden. Bei der Analyse von Elementen, für die keine matrixangepassten Kalibrierproben zur Verfügung stehen, werden die relativen Unterschiede in den Elementgehalten korrekt wiedergegeben, doch können systematische Abweichungen nicht ausgeschlossen werden.

Fazit

Die Nachweis- und Erfassungsgrenzen genügen den Ansprüchen für eine qualitativ einwandfreie Beurteilung der Aschenproben. Die Unsicherheit bezüglich der Homogenität von Holzaschen ergibt vergleichsweise einen deutlich grösseren Beitrag. Gegenüber den geringen Einwaagen von «nasschemischen» Analysenverfahren erweist sich die grössere, analysierte Teilmenge als Vorteil, insbesondere für Elemente mit höherer Ordnungszahl.

8.3. Präzision der Röntgenfluoreszenzmessungen

Die Auswirkung der Probenaufarbeitung auf die mit der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz ermittelten Elementgehalte wurde anhand von Holzaschen untersucht, die im Muffelofen bei 500 °C durch das Labor der Urkantone verascht wurden. Dabei handelte es sich um je zwei Bäume der drei Holzarten Buche, Fichte und Weisstanne des Standortes Oberägeri. Bei den sechs Baumstämmen wurden je drei Proben sowohl aus dem Stockbereich als auch im Kronenbereich in Höhen 10 m - 20 m genommen. Die Veraschung im Muffelofen produziert einen einheitlichen Ausbrand, weshalb eine gute Vergleichbarkeit der einzelnen Holzproben ermöglicht wird, denn durch den vollständigen Ausbrand wird die Unsicherheit bezüglich dem Verdünnungsfaktor durch unvollständig verbrannte Kohlenstoffpartikel eliminiert. Die hervorragende Präzision der Röntgenfluoreszenzmessungen ist in Abb.24 durch die Elementgehalte der Nährstoffelemente Kalium, Phosphor Schwefel und Mangan dargestellt. Neben einer Doppelmessung von neu abgefüllten Proben im Abstand von mehreren Wochen wird die Präzision der Röntgenfluoreszenzanalytik gut dokumentiert. Zudem wird noch eine weitere Messung der gemörserten Aschenprobe gezeigt. Bei Einwaagen von je 0.15 g Asche reduziert die weitere Pulverisierung die Schüttdichte der Aschenprobe derart, dass die Füllhöhe im Messbecher von ~5 mm auf ~2 mm erniedrigt wird. Die Fluoreszenzintensität und die ermittelten Massenanteile zeigen nur für die leichten Elemente Schwefel und Phosphor einen minimalen Einfluss der Partikelgrösse zu niedrigeren Analysenwerten. Die Präzision der Messungen ist so gut, dass einzelne Unterschiede der Baumstämme bezüglich der Nährstoffelemente klar hervortreten. Beim Element Phosphor sind vor allem bei der Fichte klare Unterschiede zwischen Holzproben aus der Rindenregion und solchen aus dem Kernholz ersichtlich. Die Unterschiede der Holzaschen mit Rinde (R) und ohne Rinde (H) sind jedoch bei den drei Baumarten nicht gleich ausgeprägt und bei Kalium eher beim Buchenholz zu finden.

Fazit

Die Präzision der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz (WD-XRF) ist im Vergleich mit anderen chemischen Analysenverfahren hervorragend und genügt vollständig den Ansprüchen für den Nachweis von Brennstoffmissbrauch. Bei abweichenden Röntgenfluoreszenzresultaten ist die Ursache eher auf die ungenügende Homogenität von grobkörnigen Pulverproben zurückzuführen.

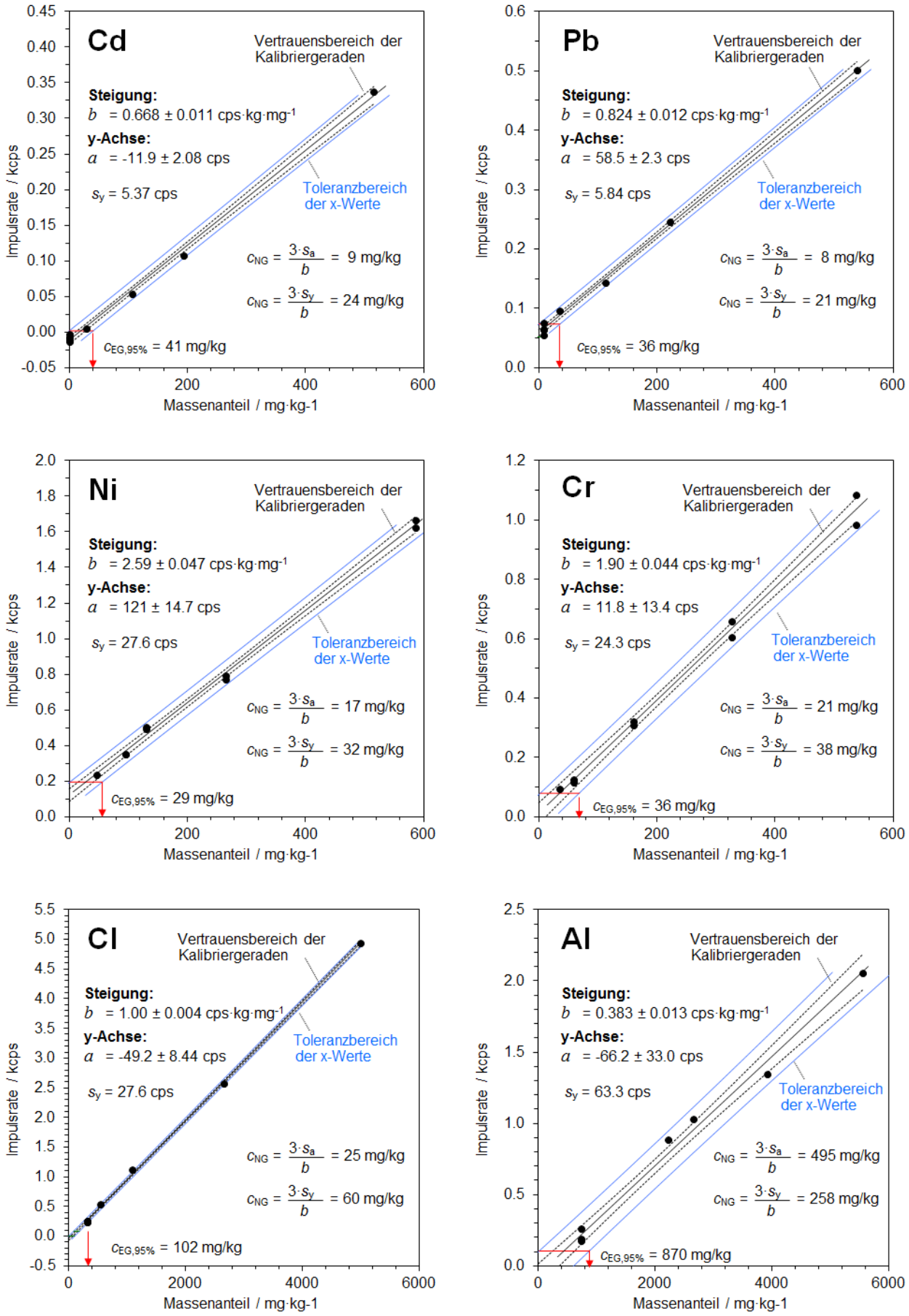


Abb.23 Kalibrierung von sechs Elementen mit eingezeichneten Erfassungsgrenzen c_{EG} aus den Regressionsdaten mit 95% Wahrscheinlichkeit der t-Verteilung.

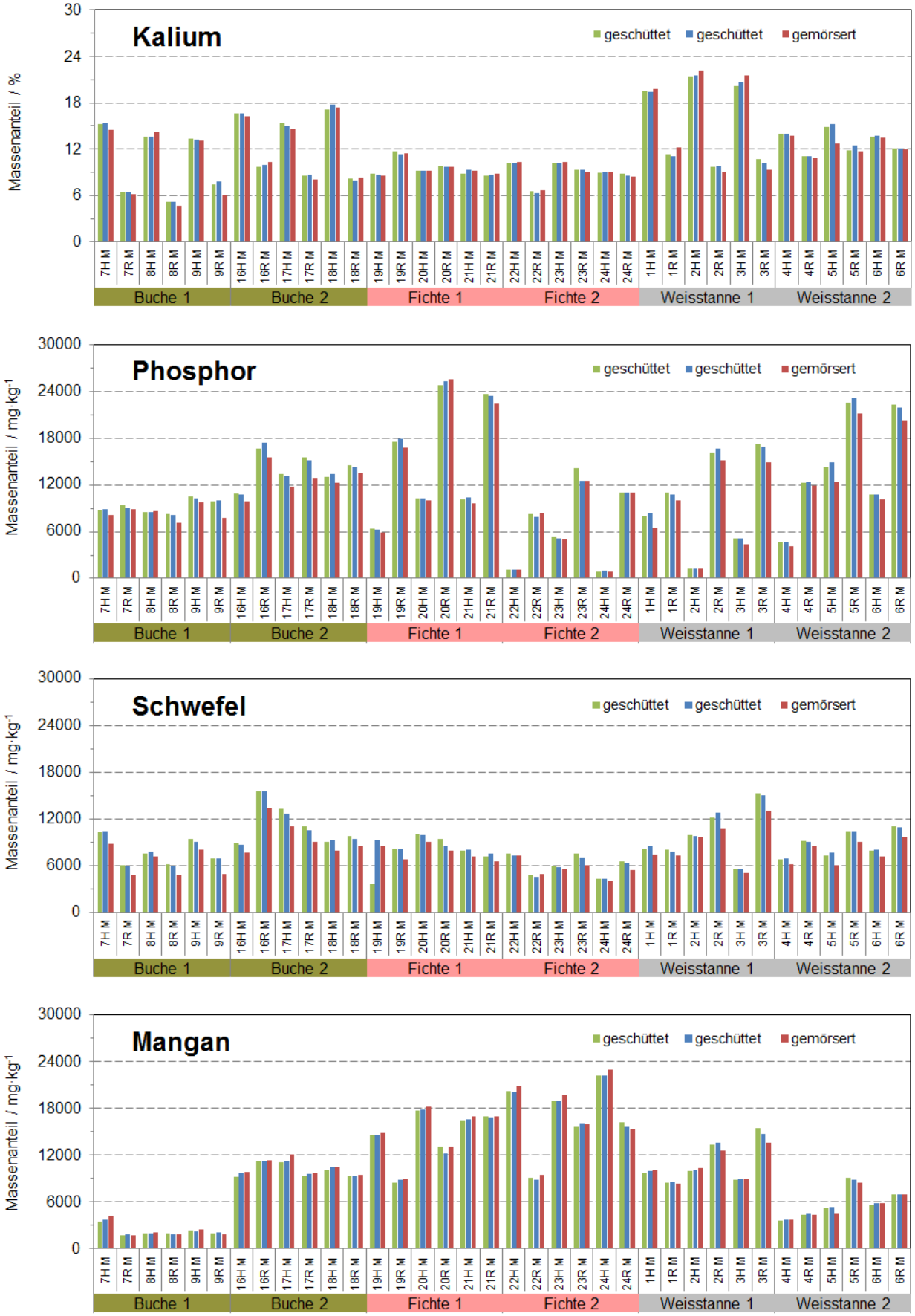


Abb.24 Die Präzision der Röntgenfluoreszenzanalytik ist hervorragend. Die Unterschiede im Phosphorgehalt zwischen im Muffelofen bei 500 °C veraschten Holzproben mit Rinde (R) und ohne Rinde (H) treten sowohl bei den Fichten als auch bei den Weisstannen deutlich hervor.

8.4 Einfluss der Partikelgrösse und der Füllhöhe der Aschenprobe

Bei der Beurteilung von Analysenergebnissen ist auch die Schichtdicke der Messprobe ein Faktor, der berücksichtigt werden muss. Die Energie der Fluoreszenzstrahlung eines Elementes bestimmt, bis aus welcher Probentiefe die analytische Information gewonnen wird. Elemente mit niedriger Ordnungszahl wie Aluminium und Silizium weisen eine energiearme Fluoreszenzstrahlung auf, die aus einer vergleichsweisen dünnen Schicht der Probenmatrix stammt und sogar grobkörnige Aschenpartikel nicht zu durchstrahlen vermag. Die Schichtdicke, aus welcher 50 % der Linienintensität von Aluminium generiert wird, beträgt nur 0.01 mm. Hingegen ist in Abb.25 dargestellt, dass die entsprechende Cadmium Kα-Linie, die von den gemessenen Elementen am energiereichsten ist, eine Informationstiefe von mehr als 6 mm besitzt. Leichte Elemente werden also vor allem an der Oberfläche der Probe angeregt und analysiert, während die Intensitäten von Elementen mit höheren Ordnungszahlen auch aus grösseren Schichtdicken stammen.

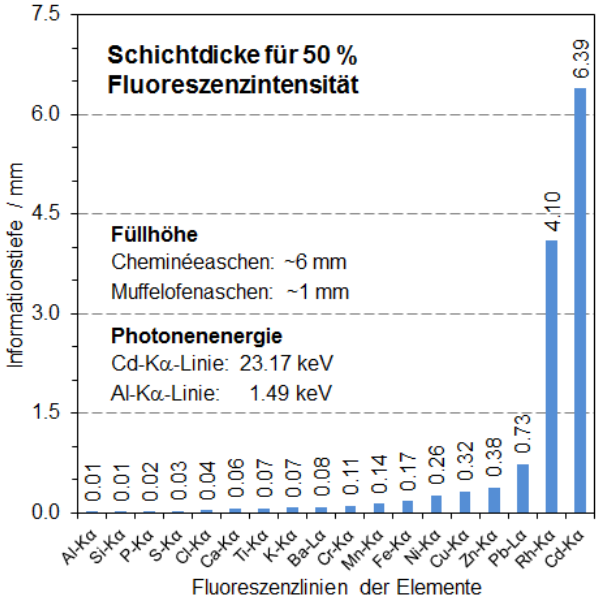


Abb.25 Informationstiefen für 50 % der Fluoreszenzintensität der Kα-Linien von verschiedenen Elementen in einer Holzaschenmatrix.

Da die detektierten Intensitäten der Fluoreszenzstrahlung mit den Schichtdicken exponentiell zunehmen, werden für die Angabe der Informationstiefe in der Holzaschenmatrix die Werte für 50 % der Fluoreszenzintensität angegeben. Aus der Darstellung ist ersichtlich, wieso Probeninhomogenität und Partikelgrössen einen elementspezifischen Einfluss auf das Analysenresultat besitzen. Um den Einfluss der Homogenität der Probe in Zusammenhang mit den Schichtdicken zu überprüfen wurde eine Asche aus der Stückholzfeuerung (38R1 C) mit verschiedenen Schichtdicken gemessen. Dazu wurde die zuvor homogenisierte Holzasche mit verschiedenen Probemengen gemessen. Die unterschiedlichen ungefähren Schichtdicken von 12 mm, 6 mm, 3 mm 1.5 mm und 1.0 mm wurden durch die Einwaage der entsprechenden Menge von 2.0 g, 1.0 g, 0.5 g, 0.25 g und 0.1 g der gemörserten Asche erreicht. Der Einfluss der Probendicke kann anhand der Streustrahlung der Röntgenröhre aufgezeigt werden.

Die energiereiche Rhodium Kα-Linie der Röntgenröhre durchstrahlt die Holzasche, wird am Messbecher aus Polypropylen gestreut und anschliessend zusätzlich zur Streustrahlung an der Probe detektiert. Bei grösserer Schichtdicke wird mehr Anregungsstrahlung der Röntgenröhre bereits in der Probe absorbiert. Die schwerere Holzaschenmatrix vermag die Strahlung der Röntgenröhre nicht gleich effizient zu streuen, was zu kleineren Intensitäten der Rhodium Kα-Linie mit zunehmender Schichtdicke führt. Dies ist in Abb.26 dokumentiert. Im Unterschied dazu werden bei den Kα-Linien von Cadmium und Barium bei kleinen Schichtdicken zu tiefe Linienintensitäten der Fluoreszenzstrahlung der Probe gemessen. Aufgrund der kleinen Probenmengen aus den Muffelofenveraschungen wurden nur 0.15 g eingewogen, was einer Schichtdicke von etwa 1 mm entspricht. Für die Aschenanalysen sollten jedoch als minimale Füllhöhe 3 mm erreicht werden.

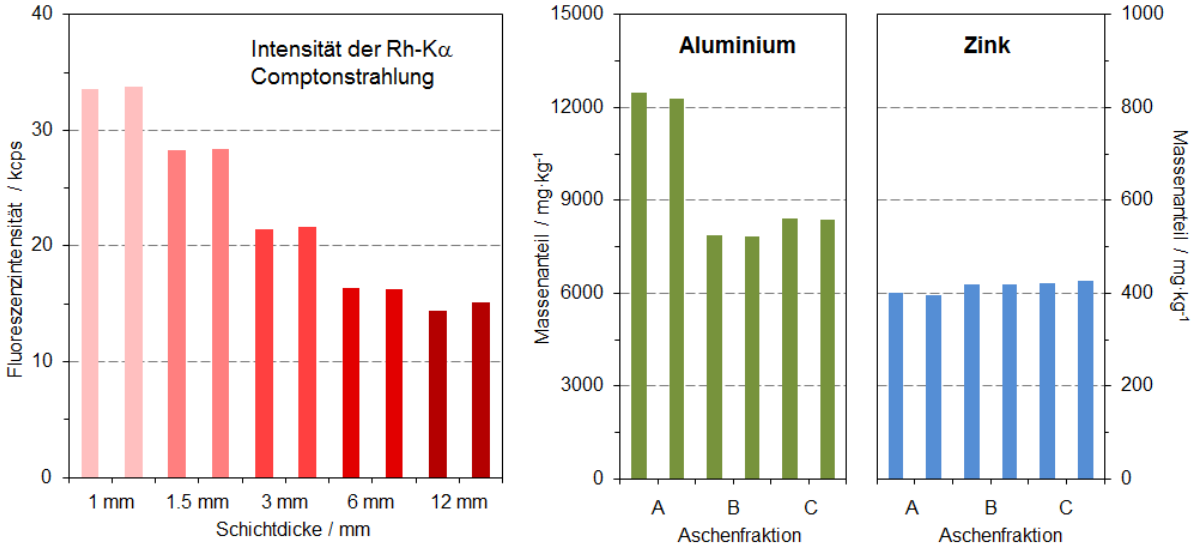


Abb.26 Der Einfluss der Schichtdicke auf die Streustrahlung der Rhodiumlinie beruht auf der Durchstrahlung der Probenmatrix bei energiereichen Photonen, während die Inhomogenität einer Holzasche bei der Analyse von Aluminium aufgrund der beschränkten Informationstiefe sichtbar wird.

Bei Zink und Aluminium ist der Einfluss der Schichtdicke aufgrund der energieärmeren Fluoreszenzstrahlung nicht mehr vorhanden. Dafür macht sich der Einfluss der Homogenität und der Körnigkeit der Proben stärker bemerkbar. Bei verschiedenen Fraktionen der gleichen gemörserten Holzasche sind in Abb.26 die Gehalte bei Aluminium markant verschieden, während bei Zink nur geringe relative Unterschiede registriert werden. Die Verunreinigungen sind auf Verunreinigungen der Asche mit dem Abrieb von den Schamottsteinen der Ofenauskleidung zu erklären, da die Elemente Silicium, Titan und Eisen in dieser Asche auch erhöht waren. Da sich die Informationstiefe bei Aluminium im Bereich von wenigen Mikrometern beschränkt, werden sich die Inhomogenität und der Einfluss der Partikelgrösse stärker akzentuieren. Eine Inhomogenität wie sie durch Metall- und Farbpartikel oder Adsorption von Elementen an Partikeloberflächen entsteht, sind die Hauptursache der Variation bei Mehrfachmessungen.

Bei direkten Feststoffanalysen sind die Resultate abhängig von der Matrixzusammensetzung, d.h. die Elementempfindlichkeit der Röntgenfluoreszenzanalyse ist von der Matrix abhängig. Beim Vergleich von Analysenresultaten muss neben dem durch einen unterschiedlichen Ausbrand verursachten Verdünnungsfaktor auch die matrixabhängige Empfindlichkeit berücksichtigt werden.

Wenn keine entsprechenden Kalibrierproben zur Verfügung stehen, treten systematische Abweichungen auf, die schwierig abzuschätzen sind, da sie sowohl elementspezifisch als auch matrixabhängig sind. Für die Holzaschen, die mit dem Muffelofen erhalten wurden, standen keine entsprechenden Kalibrierproben zur Verfügung. Die verwendeten, aufgestockten Holzaschen sind für die Aschen der Feuerungskontrolle jedoch gut geeignet. Die Absolutgehalte der Elemente in den Muffelofenproben sind nur begrenzt mit denjenigen der Cheminéeofen-Aschen zu vergleichen. Neben der Veraschung der Holzproben im Cheminée wurden die Holzproben bei 500 °C auch in einem Muffelofen verascht. Der Ausbrand ist dabei vollständig und damit viel gleichmässiger als bei der Verbrennung im Cheminéeofen. In Abb.27 ist der Einfluss des Ausbrandes von 51 Holzaschen auf das Streuverhalten der Anregungsstrahlung an den Pulverproben dargestellt. Die Intensität der inelastisch gestreuten Rhodium-Röntgenlinie liefert einen Hinweis auf die Matrixzusammensetzung. Der Mittelwert und die einfache Standardabweichung der gestreuten so genannten Compton-Strahlung betragen für die Muffelofenproben 32.6 ± 0.9 kcps, während für die veraschten Proben im Cheminéeofen ein Wert von 21.9 ± 5.6 kcps erhalten wurde. Die verwendeten acht Kalibrierproben lieferten ein Compton-Signal der Rhodium-Kα-Linie von 15.5 ± 0.8 kcps. Da die Muffelofenproben aufgrund der geringen Probemenge nur mit 1 mm und die Cheminéeaschen mit 6 mm Schichtdicke gemessen wurden, können die Intensitäten der Rhodium Kα-Linie nicht direkt verglichen werden.

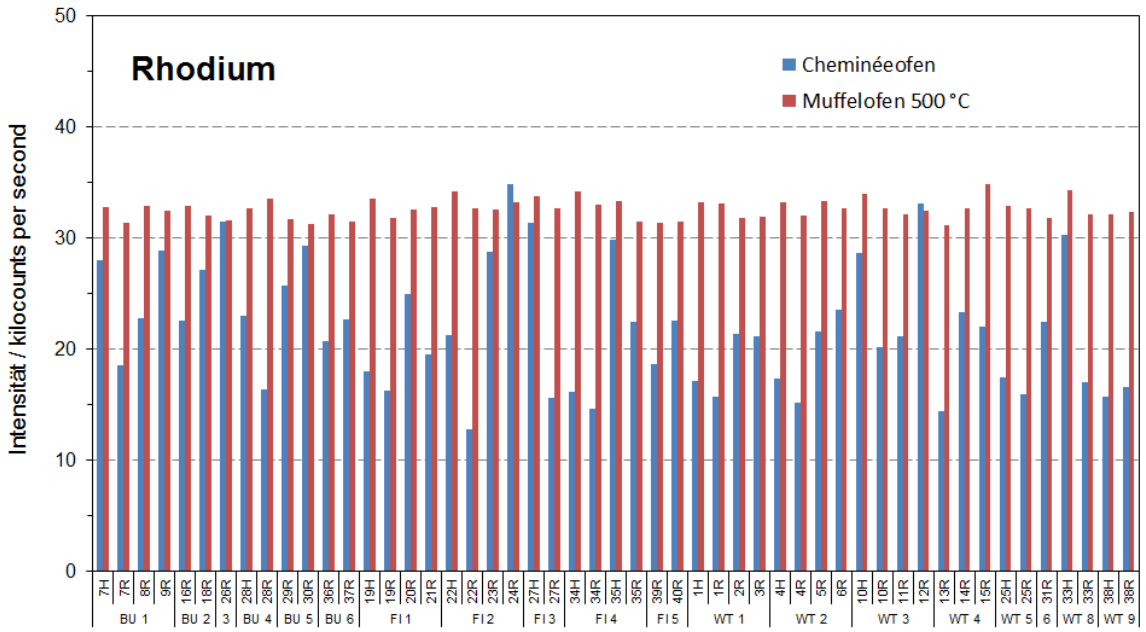


Abb.27 Die Streustrahlung der Rhodium-Fluoreszenzlinie ist nicht nur von der Matrixzusammensetzung sondern auch von der Schichtdicke abhängig. Trotzdem wiederspiegeln die Intensitäten den variablen Ausbrand der Cheminéeofen-Aschen im Vergleich zur Verbrennung im Muffelofen.

Fazit

Aufgrund der kleinen Aschemengen, welche bei der Veraschung im Muffelofen anfallen und der damit verbundenen Problematik der Durchstrahlung können solche Proben nicht korrekt mit der Röntgenfluoreszenzanalytik analysiert werden. Für eine korrekte Analyse der Elemente mit einer kurzwelligen Fluoreszenzstrahlung wie Cadmium oder Blei muss die Füllhöhe der Messbecher über 5 mm liegen.

8.5 Vergleich der mobilen ED-XRF mit der stationären WD-XRF

Aschen aus naturbelassenem Holz der voralpinen Standorte Ägeri:

Der Vergleich von Analysenwerten, die mit dem stationären, wellenlängendispersiven Laborspektrometer (WD-XRF) und dem mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (ED-XRF) aufgenommen wurden, zeigt bei den aufgeführten Elementen in Abb.28 eine gute Korrelation zwischen den Aschen von naturbelassenem Holz der vor voralpinen Standorte Ägeri aus einer Stückholzfeuerung. Beide Messverfahren konnten für diese Elemente, auf Kalibrieraschen zurückgreifen, die mit den entsprechenden Elementen aufgestockt und «nasschemisch» analysiert wurden. Die Vergleichsmessungen wurden kurz hintereinander mit der gleichen Aschenprobe im gleichen Messbecher durchgeführt. Einzig die Analysenflächen der beiden Spektrometer sind unterschiedlich. Die Qualität der Übereinstimmung reicht aus, um die Proben gemäss den Konformitätsbedingungen in belastete bzw. unbelastete Holzaschen einzuordnen.

Fazit

Die gemäss heutiger Beurteilungsmethode analysierten Elemente können sowohl mit ED-XRF als auch mit WD-XRF genügend genau untersucht werden. Die Unterschiede der Analysenwerte sind einerseits auf das unterschiedliche chemische Informationsvolumen und andererseits auf den verschiedenen Einbezug der Aschenmatrix in die Kalibrierung zurückzuführen. Falls weitere Elemente einbezogen werden, sollten auch entsprechende Aschenstandards zur Verfügung gestellt werden. Die heutige Qualitätsprüfung durch das Laboratorium der Urkantone berücksichtigt die messtechnischen Vorgaben der Röntgenfluoreszenz und gewährleistet eine hohe Qualität der Messresultate.

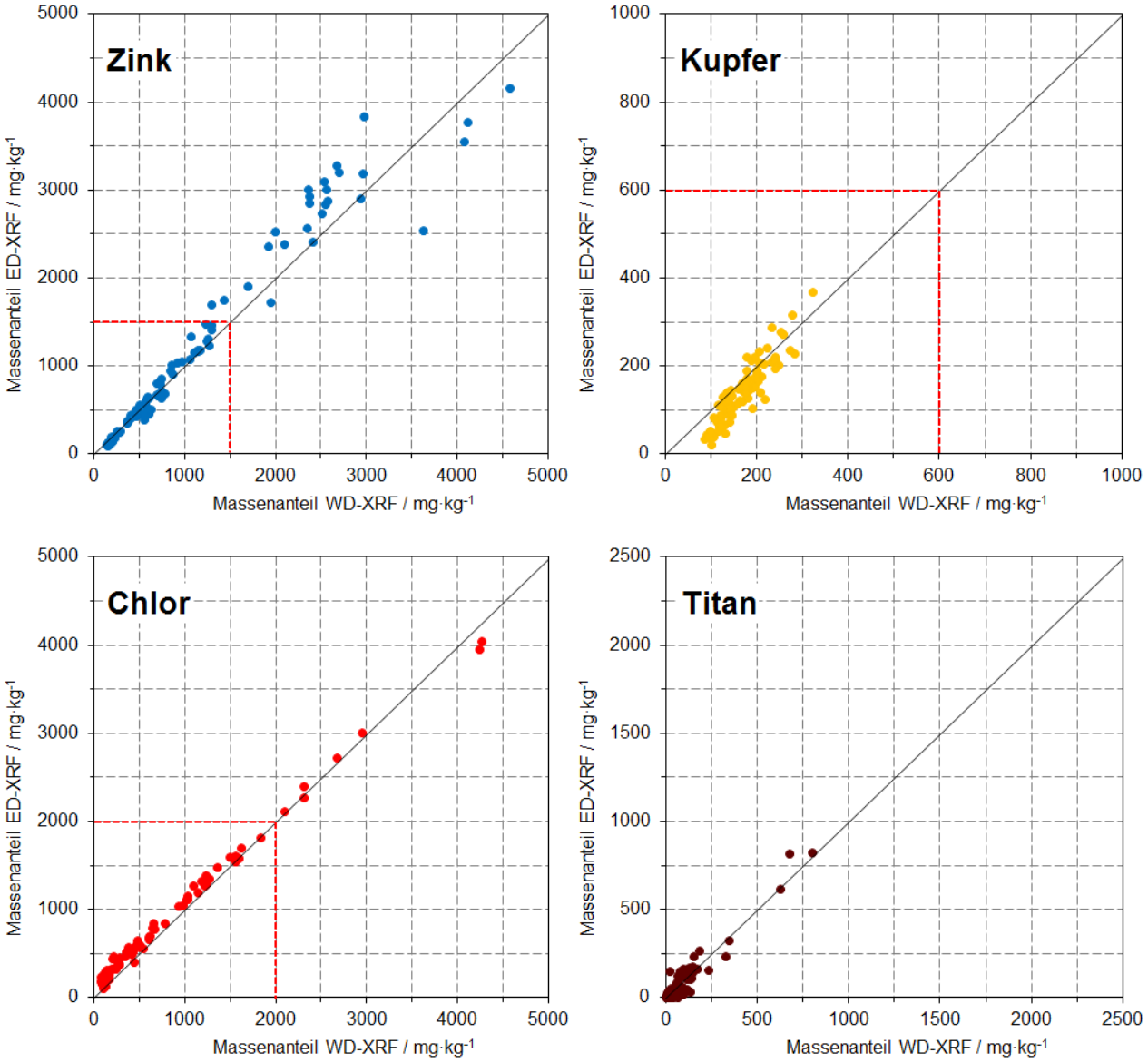


Abb.28 Vergleich der Analysenwerte des mobilen XRF-Gerätes mit dem Laborspektrometer. Die Übereinstimmung der Massenanteile von Elementen, für welche aufgestockte Holzaschen als Kalibrierproben zur Verfügung standen, ist für die Konformitätsbeurteilung ausreichend gut.

Im Unterschied zur energiedispersiven Röntgenfluoreszenz besitzt die wellenlängendispersive Variante eine bessere Linientrennung was eine separate Messung der Untergrundstrahlung ermöglicht und zu einer verbesserten Bestimmung der Röntgenfluoreszenzintensität führt. Dies kann neben der etwas schlechteren Nachweisempfindlichkeit der mobilen Spektrometer die Ursache für gewisse Abweichungen bei tiefen Massenanteilen sein.

Die Elemente Chrom und Blei, welche auch zur Konformitätsbeurteilung verwendet werden, besitzen in den Aschen von naturbelassenem Holz einen zu geringen Massenanteil, als dass die Vergleichswerte dieser Elemente für eine abschliessende Beurteilung aussagekräftig sind. Eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden ist in diesen Gehaltsbereichen durch die eher hohen Erfassungsgrenzen der mobilen Röntgenfluoreszenzmethode im Bereich von etwa 50 mg/kg eingeschränkt. Bei belasteten Holzaschen mit hohen Elementgehalten ist eine ähnlich gute Korrelation zu erwarten wie bei Zink, Kupfer und Chlor. Allerdings sind bei höheren Chromanteilen oft Korrosionsprodukte der Feuerungsanlage zu vermuten, wobei die Inhomogenität dieses Elementes in den Aschen eine schlechtere Korrelation vortäuscht.

Bei den Elementen Eisen und Mangan wurde, wie in Abb.29 zu erkennen ist, eine zufriedenstellende Korrelation mit der mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenzmessung gefunden, ohne dass spezielle aufgestockte Aschenproben als Kalibrierproben zur Verfügung standen. Aufgrund der Photonenenergie der Fluoreszenzstrahlung ändert sich bei diesen zwei Elementen die Elementempfindlichkeit nicht ausgeprägt mit der variierenden Zusammensetzung der Matrixzusammensetzung. Die Berücksichtigung einer Matrixzusammensetzung, die derjenigen der Standardaschen ähnlich ist, reicht für die Anpassung der Empfindlichkeit.

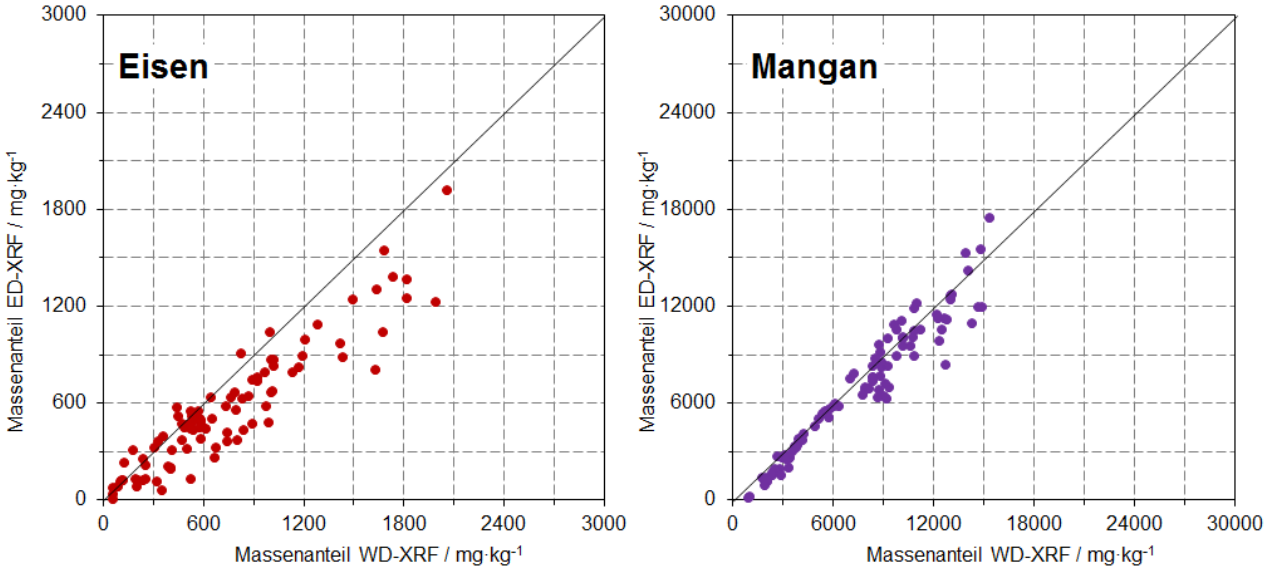


Abb.29 Eisen und Mangan zeigen auch ohne spezielle Asche-Kalibrierproben eine zufriedenstellende Korrelation zwischen der wellenlängendispersiven und der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie bei Aschen von naturbelassenem Holz.

Bei den leichten Elementen zeigt die Korrelation zwischen den Analysendaten, die mit dem stationären, wellenlängendispersiven Laborspektrometer (WD) und dem mobilen, energiedispersiven (ED) Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (XRF) aufgenommen wurden, eine schlechte Übereinstimmung. In Abb.30 ist zu sehen, wie eine positive, systematische Abweichung der mit dem mobilen Röntgenfluoreszenz-Spektrometer ermittelten Kaliumwerte, in Abhängigkeit der Ordnungszahl zu einer negativen systematischen Abweichung der Analysenwerte bei Magnesium wechselt. Nur für Aluminium ist eine zufriedenstellende Übereinstimmung zu finden. Da mit Ausnahme von Aluminium für die anderen fünf Elemente mit geringer Ordnungszahl keine aufgestockten Aschen als Kalibrierproben zur Verfügung standen, ist dieses Ergebnis nicht erstaunlich. Bei der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie standen für die Kalibrierung der übrigen Elemente wie Silicium oder Phosphor separate Beurteilungswerte der Standardaschen zur Verfügung, die mit einem standardlosen Auswerteprogramm ermittelt wurden. Die ermittelten Massenanteile der WD-XRF sind deshalb besser abgesichert.

In Anbetracht der geringen Elementempfindlichkeit von leichten Elementen werden die Anforderungen bezüglich der Präzision der Messung erfüllt. Durch die zusätzliche Spülung des mobilen Spektrometers mit Helium konnte sogar für Magnesium eine lineare Beziehung zu den Werten des Laborspektrometers gefunden werden. In Anhang 13 ist ein Vergleich der Spektren einer Holzasche von einem stationären, wellenlängendispersiven und einem mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer zu finden. Im dargestellten Energiebereich ist die Trennleistung des wellenlängendispersiven Spektrometers deutlich besser, doch hat sich die Trennleistung der energiedispersiven Detektoren in den letzten Jahren sukzessive verbessert. Im Weiteren sind die Röntgenfluoreszenz-Spektren der Asche-Standardproben aufgeführt, die mit zusätzlichen Elementen aufgestockt und mit dem mobilen, energiedispersiven Spektrometer gemessen wurden.

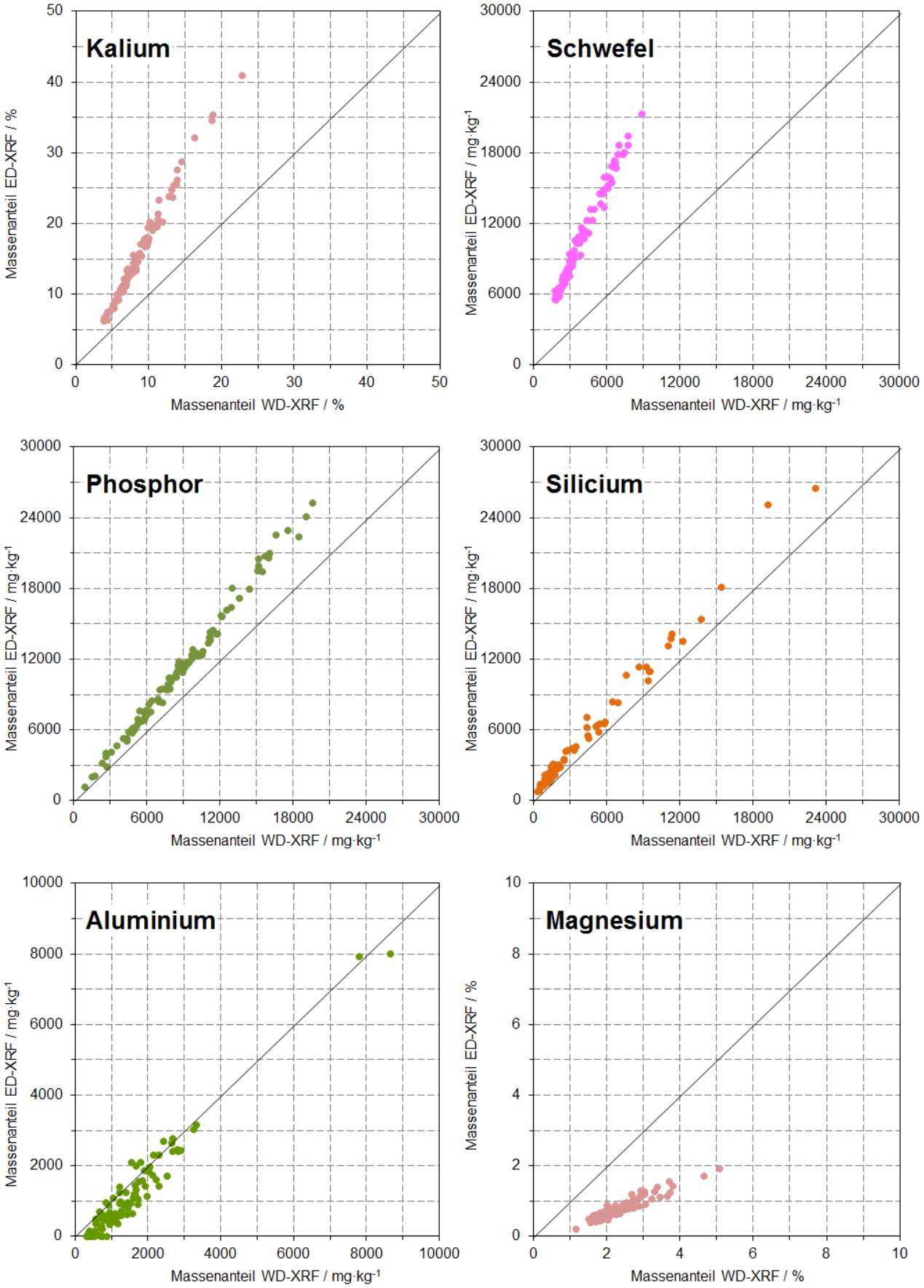


Abb.30 Die Korrelation zwischen den Analysenwerten des stationären, wellenlängendispersiven und dem mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometers zeigt bei den leichten Elementen ohne geeignete Kalibrierproben eine grosse systematische Abweichung bei den Aschen aus naturbelassenem Holz.

Die schlechte Übereinstimmung der beiden Röntgenfluoreszenzverfahren beim Element Barium in Abb.31 ist auf die Durchstrahlung der Probe zurückzuführen. Die Fluoreszenzstrahlung der Barium Kα-Linie ist so energiereich, dass die Schichtdicke der Holzaschen in den Probebechern nicht ausreicht, um die so genannte unendliche Schichtdicke zu erreichen, d.h. die gemessene Fluoreszenzintensität der Barium Kα-Linie ist abhängig von der Füllhöhe der Messbecher. Für die Messungen wurden zwar immer 1 g Asche eingewogen, doch die Schüttdichten der verschiedenen Holzaschen sind zu unterschiedlich. Dies führt zu uneinheitlichen Füllhöhen und somit zu einer Fluoreszenzintensität, die beim mobilen Spektrometer nicht mit dem effektiven Massenanteil korreliert. Aufgrund der guten Linienauflösung kann beim wellenlängendispersiven Röntgen-fluoreszenz-Spektrometer auf die energieärmere Fluoreszenzstrahlung der Barium Lα-Linie ausgewichen werden.

Beim Element Blei sind die Gehalte in unbelasteten Holzaschen zu tief, um eine abschliessende Beurteilung bezüglich der Korrelation von Daten zwischen der WD-XRF und ED-XRF zu machen. Die Erfassungsgrenze des Laborspektrometers liegt bei diesem Element bei etwa 20 mg/kg während beim mobilen Röntgenfluoreszenz-Spektrometer die Erfassungsgrenze rund 50 mg/kg beträgt. Bei belasteten Holzaschen ist die Übereinstimmung genügend gut, wobei die Inhomogenität von belasteten Holzaschen eine noch bessere Korrelation mit verschiedenen Vergleichsverfahren häufig verhindert.

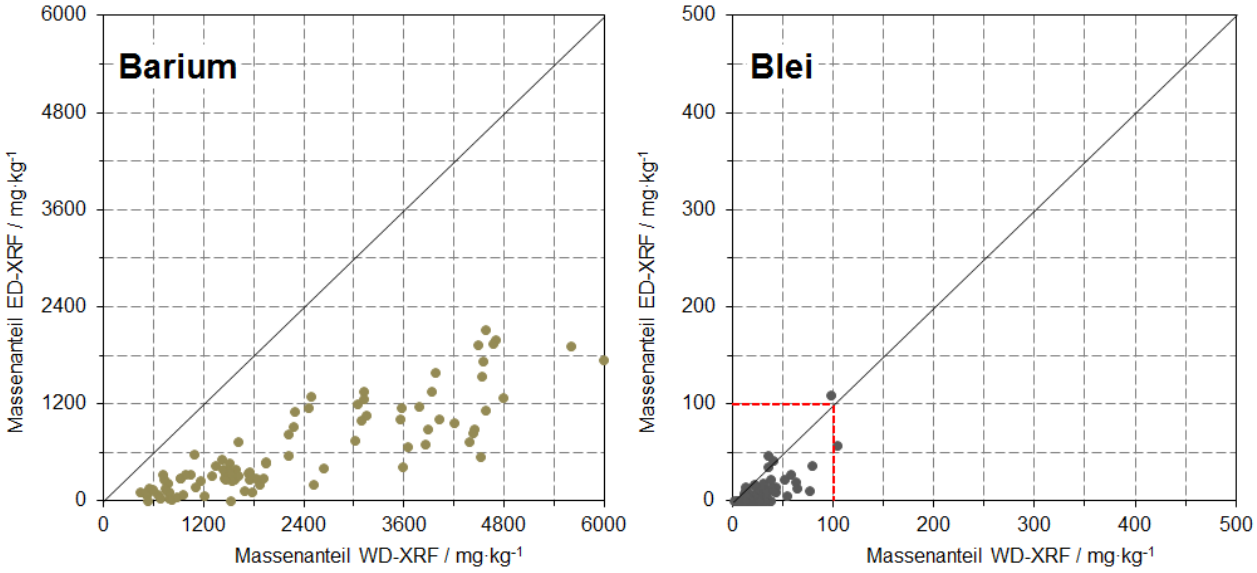


Abb.31 Bei Barium ist der Einfluss der Durchstrahlung der Probe durch die energiereiche Kα-Linie für die schlechte Korrelation verantwortlich. Für Blei ist die Erfassungsgrenze des mobilen Röntgen-fluoreszenz-Spektrometers im Bereich der Bleigehalte von unbelasteten Holzaschen.

Vergleich an beanstandeten Aschen der Feuerungskontrolle

Ein analoger Vergleich zwischen energie- und wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenztechnik ist in Abb.32 anhand der Werte von beanstandeten Holzaschen aus der Feuerungskontrolle 2011 zu sehen. Diese wurden im Rahmen des Vollzugs vom Labor der Urkantone mit dem mobilen Spektrometer als Routineanalysen durchgeführt, obwohl sie aufgrund von Fremdbestandteilen im Siebrest schon beanstandet wurden. Die Analysen auf dem Laborspektrometer haben mehr als sechs Monate später mit einer neuen Messabfüllung stattgefunden. Die Homogenität von belasteten Proben ist beschränkt und die schlechte Korrelation der Resultate bei einzelnen Aschen nicht erstaunlich.

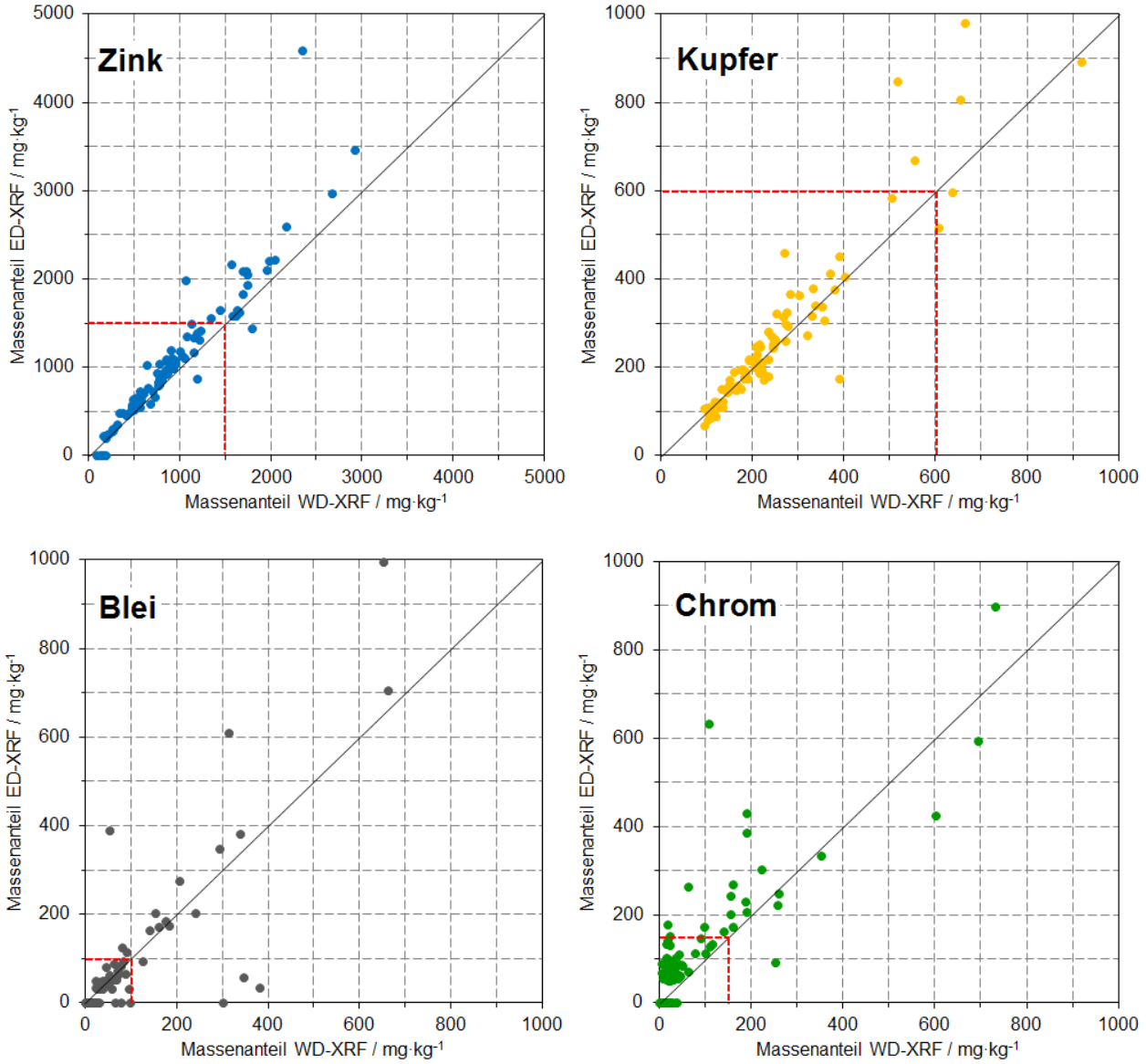


Abb.32 Die Korrelation zwischen den Messwerten der Routineanalyse im Labor der Urkantone mit dem mobilen XRF-Gerät und denjenigen der nachträglichen Messung mit dem Laborspektrometer ist bei belasteten, inhomogenen Holzaschen eingeschränkt.

Die mit zusätzlichen Fremdelementen belasteten Holzaschen besitzen nicht die gleiche Homogenität wie Aschen von naturbelassenem Holz. Dies ist bei höheren Elementgehalten anhand der eher schlechten Korrelation bei Zink und Kupfer zu sehen. Aufgrund der Probeninhomogenität scheint auch die Korrelation der Elemente Blei und Chrom schlechter auszufallen. Die schlechte Korrelation ist auf die Inhomogenität der Aschen zurückzuführen, obwohl die Messung für Blei und Chrom in der Nähe der Erfassungsgrenze erfolgte.

Fazit

Die Homogenität von belasteten Holzaschen ist beschränkt und die schlechte Korrelation der Resultate bei einzelnen Aschen nicht erstaunlich. Die Diskrepanz zwischen der Routineanalytik des Labors der Urkantone mit der ED-XRF und den nachträglich erhobenen Daten mit der WD-XRF an der ZHAW in Wädenswil ist bei belasteten Aschen zu erwarten und muss bei Wiederholmessungen von beanstandeten Holzaschen in die Beurteilung miteinbezogen werden.

9. Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Analysenresultate

9.1 Ausbrandqualität

Der Ausbrand von Holzaschen ist abhängig von den Feuerungsanlagen. In einer Pelletfeuerung beträgt der Aschenanteil, je nach Qualität der Verbrennung, zwischen 0.1 % und 0.5 % der Masse des eingesetzten Brennstoffes. In einer Stückholzfeuerung ist die Qualität des Ausbrandes schlechter und sehr unterschiedlich. Die Massenanteile der Aschen, die in der verwendeten Stückholzfeuerung für dieses Projekt anfielen, lagen im Bereich zwischen 0.5 % und 2.5 %. Der Verdünnungsfaktor kann also im Vergleich zu Pelletaschen bis zu einem Faktor 20 variieren. Dies wird automatisch berücksichtigt, wenn «nasschemische» Bestimmungen durchgeführt werden. Nach einem Säureaufschluss werden die Massenanteile der Elemente in einer Lösung bestimmt und auf die Einwaage der Holzasche zurückgerechnet. Die Röntgenfluoreszenzmessung direkt an der Holzasche reagiert aufgrund der leichten Aschenmatrix nicht stark auf den Verdünnungsfaktor.

9.2 Glühverluste

Die Qualität des Ausbrandes ist in Abb.33 anhand der verschiedenen Glühverluste von Holzaschen bei 500 °C und 975 °C zu erkennen. Die Holzaschen, welche bei der Feuerungskontrolle 2011 erhoben wurden, weisen wie die Aschen von Pelletfeuerungen bei 500 °C einen geringeren Glühverlust auf als die, aufgrund des Anspruches an eine kontaminationsfreie Verbrennung, verwendete Stückholzfeuerung. Ein guter Ausbrand ergibt höhere Massenanteile der Elemente in der zurückbleibenden Asche. Allerdings wird bei der Analyse von Holzaschen aus Stückholzfeuerungen nur der Feinanteil der Asche analysiert, so dass sich ein schlechter Ausbrand nicht in gleichem Ausmass im Glühverlust und in den Elementgehalten widerspiegelt.

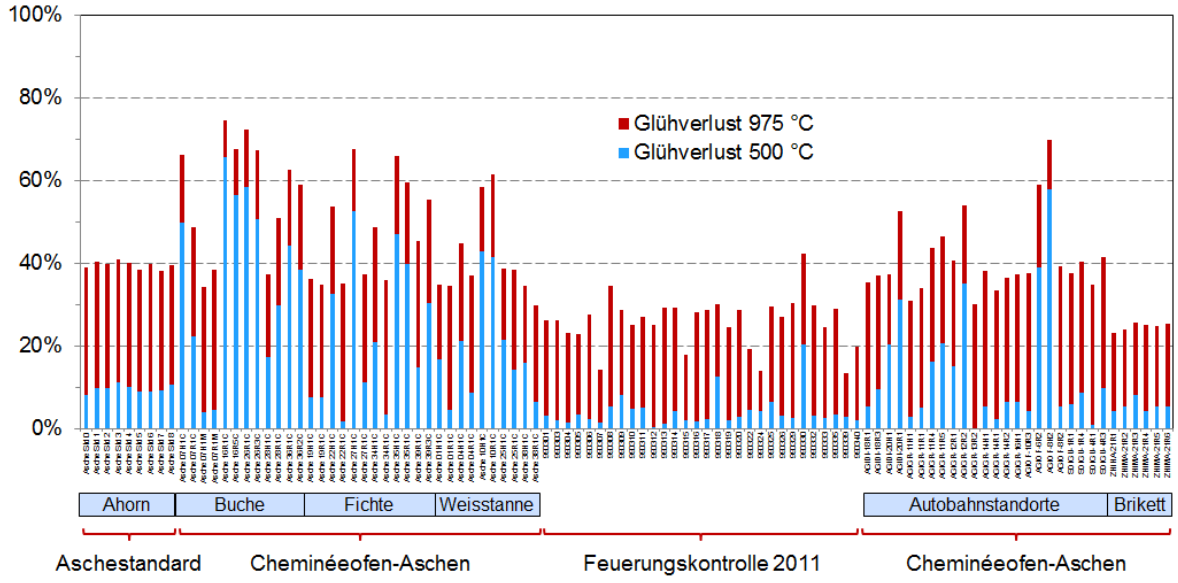


Abb.33 Glühverluste verschiedener Holzaschen bei 500 °C und 975 °C. Die Auswahl zeigt den Glühverlust bei Aschen von verschiedenen Holzarten einer Stückholzfeuerung im Vergleich mit den verwendeten Aschestandardproben und Ascheproben, die bei der Feuerungskontrolle 2011 erhoben wurden.

Als Kalibrierproben wurden für die Röntgenfluoreszenzanalysen mit entsprechenden Elementen aufgestockte und mit der Plasma-Emissionsspektrometrie analysierte Holzstandardaschen eingesetzt, wobei als Brennstoff für die aufbereiteten Standardaschen Ahornholz verwendet wurde. Der Glühverlust der verwendeten Standardaschen betrug bei 500 °C etwa 10 % und bei 975 °C insgesamt rund 40 %. Die mit der Röntgenfluoreszenz ermittelten Analysenresultate basieren letztlich auf der Matrix dieser Standardaschen. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die Holzasche direkt als Feststoff analysiert und es werden keine Einwaagen benötigt, d.h. das Resultat gilt für die entsprechende Probe, bezogen auf die Matrix der Standardaschen. Allfällige Korrekturen aufgrund eines unterschiedlichen Verdünnungsfaktors bzw. einer unterschiedlichen

Matrixzusammensetzung müssen über die Auswertungsalgorithmen und die Intensitäten der Röntgenfluoreszenzstrahlung erfolgen. Die variierende Matrix ist bei Holzaschen hauptsächlich auf unterschiedliche Anteile an leichten Elementen wie Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff zurückzuführen. Diese Elemente beeinflussen die Empfindlichkeit der interessierenden Schwermetalle nicht sonderlich stark. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist deshalb relativ unempfindlich gegenüber variierenden Gehalten an Feuchtigkeit oder nicht vollständig verbrannten Kohlepartikeln sowie wechselnden Anteilen der Elemente als Hydroxid- oder Carbonatverbindungen.

Die Empfindlichkeit der Analysen hängt einerseits von den Absorptionseigenschaften der Holzaschenmatrix und andererseits von der Photonenenergie der Fluoreszenzstrahlung der interessierenden Elemente ab. Damit verbunden ist die Informationstiefe, d.h. diejenige Schichtdicke, aus der die chemische Information (Elementgehalte) gewonnen wird. Bei einem besseren Ausbrand der Holzaschen wird die Fluoreszenzstrahlung der Elemente stärker absorbiert und die analysierte Informationstiefe wird kleiner. Dies führt zu einer geringeren Intensität der Fluoreszenzstrahlung. Im Zusammenspiel mit den verwendeten Standardaschen der Kalibrierung wird der Aufkonzentrierungseffekt grösstenteils kompensiert. Letztlich kann gesagt werden, dass die Ausbrandqualität der Holzaschen die Beurteilung des Brennstoffes nicht sonderlich stark beeinflusst, was anhand der Korrelationsdiagramme in Abb.34 gezeigt wird.

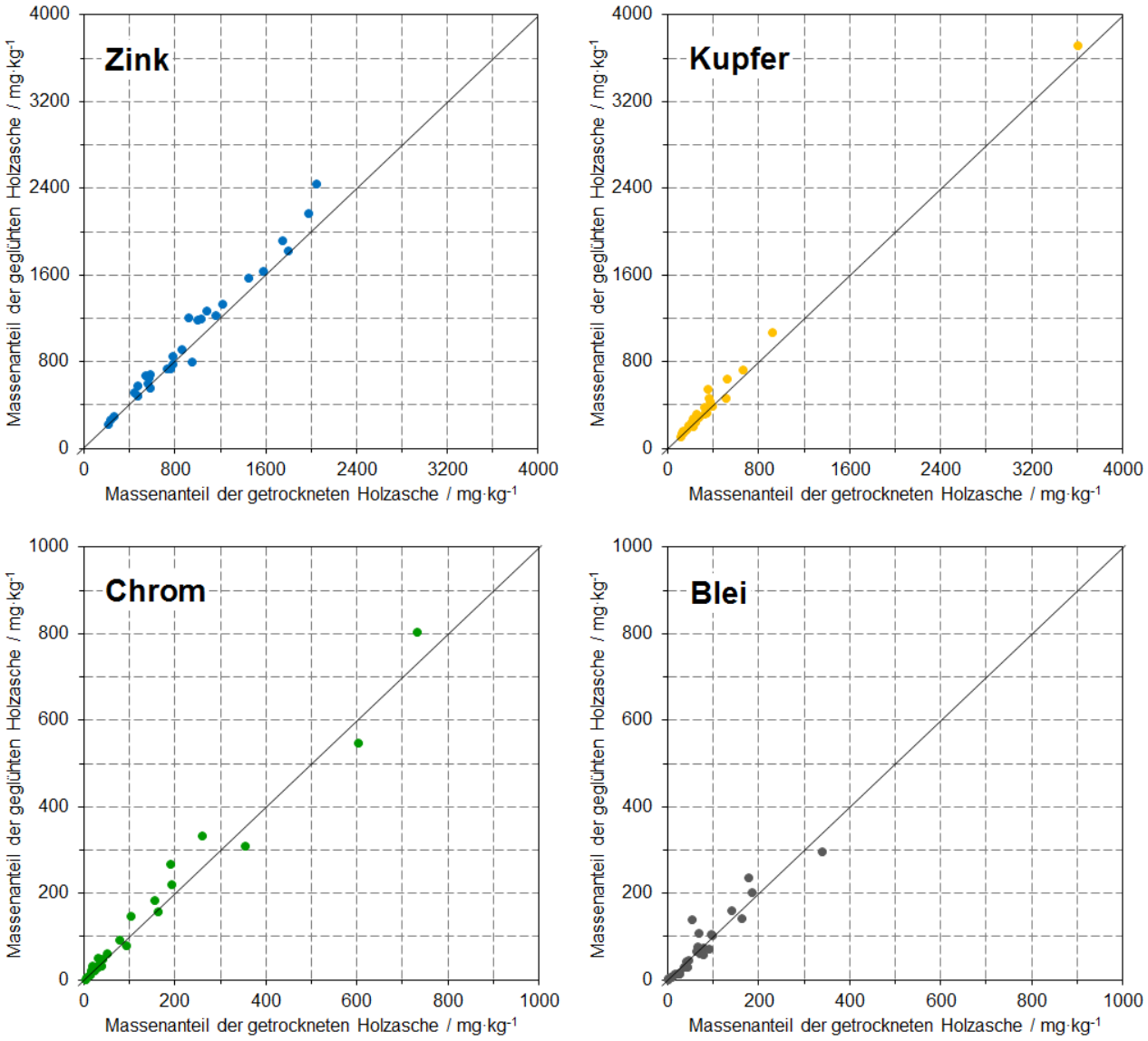


Abb.34a Vergleich der Analysendaten der WD-XRF von getrockneten Originalaschen und bei 975 °C geglühten Holzaschen, die bei der Feuerungskontrolle 2011 aufgrund der optischen Kontrolle des Siebrestes beanstandet wurden.

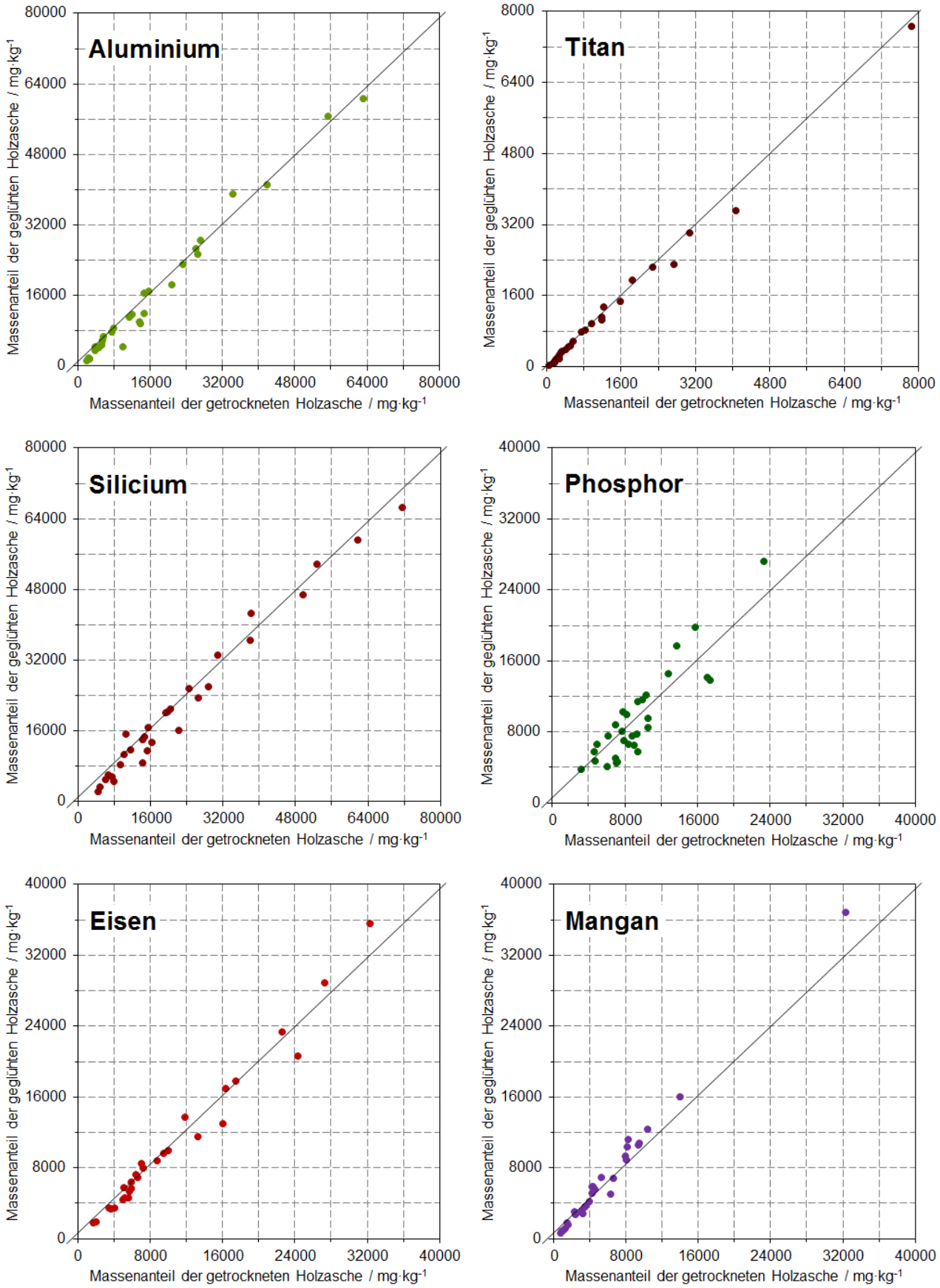


Abb.34b Vergleich der Analysendaten der WD-XRF von getrockneten Originalaschen und bei 975 °C geglühten Holzaschen, die bei der Feuerungskontrolle 2011 aufgrund der optischen Kontrolle des Siebrestes beanstandet wurden.

Der Vergleich der Röntgenfluoreszenz-Analysen (WD-XRF) von getrockneten Originalaschen und von Holzaschen, die nachträglich bei 975 °C geglüht wurden, zeigt bei den meisten untersuchten Elementen eine gute Korrelation. Da es sich dabei um Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 handelte, die aufgrund der optischen Kontrolle des Siebrestes beanstandet wurden, liegen die Elementgehalte bei einigen Elementen wie Aluminium und Titan über dem Kalibrierbereich, weshalb bei grösseren Massenanteilen, trotz der guten Korrelation zwischen Originalprobe und geglühter Holzasche, systematische Abweichungen auftreten können.

Hinweis: Der Ausbrand im verwendeten Cheminéeofen war auch deshalb schlechter, weil die Holzprobemenge für einen ganzen Abbrand teilweise zu klein war. Dadurch wurden auch weniger hohe Temperaturen erreicht. In Anhang 5 und 6 (2.Spalte) ist das Holzgewicht pro Abbrand aufgeführt. Für einen guten Abbrand wird bei diesem Ofen mit Buche eine Holzmenge von etwa 3 - 4 kg und bei Fichte von etwa 2 - 3 kg benötigt. Teilweise waren die Füllgewichte pro Probe markant kleiner.

9.3 Verflüchtigung

Bei Feuerungen mit einer hohen Brenntemperatur wird ein gewisser Anteil der Schadstoffe über den Feinstaub und die Abgase in die Atmosphäre freigesetzt. Die Temperaturen liegen zwar nicht generell bei knapp 1000 °C wie bei der Nachglühung im Muffelofen, aber leichtflüchtige Elemente wie Chlor oder Blei weisen bei höheren Temperaturen einen kleineren Transferkoeffizienten in die Asche auf und gehen teilweise verloren. Abb.35 zeigt den Vergleich der Analysenresultate für Chlor und Kalium in Originalaschen und in bei 975 °C nachgeglühten Holzaschen. Kalium zeigt deutliche Minderbefunde und Chlor verflüchtigt sich zu einem grossen Anteil. Wenn im Brennmaterial zusätzlich chlorhaltige Verbindungen vorhanden sind, kann sich die Verflüchtigung von Blei oder Zink als Chloridsalze verstärken.

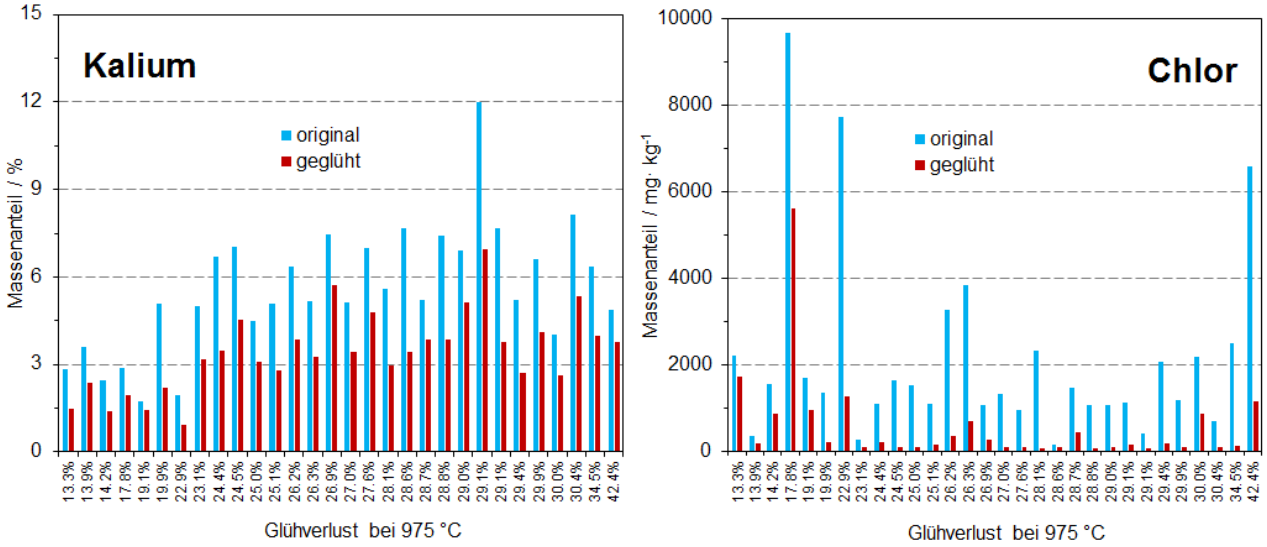


Abb.35 Der Vergleich der Analysendaten der WD-XRF von getrockneten Originalaschen und bei 975 °C geglühten Holzaschen zeigt den Minderbefund bei leichtflüchtigen Elementen wie Chlor und Kalium.

Fazit

Die Brenntemperatur in Feuerungsanlagen variiert und kann bei leichtflüchtigen Elementen unterschiedliche Transferkoeffizienten in die Asche bewirken. Bei hohen Temperaturen im Feuerraum werden sich Elemente wie Cadmium, Blei und Zink verflüchtigen und einen kleineren Transferkoeffizienten aufweisen. Beim Vergleich von Aschen aus verschiedenen Feuerungsanlagen sowie bei der Festsetzung von Beurteilungswerten sind die unterschiedlichen Transferkoeffizienten als Unsicherheitsfaktor nicht zu vergessen.

9.4 Matrixeinfluss

Die Qualität des Ausbrandes bzw. die unterschiedlichen Anteile an Elementen mit niedriger Ordnungszahl wie Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff machen sich bei zwei Elementen bemerkbar. Einerseits beim Hauptelement Calcium, und andererseits beim leichtesten Element Magnesium, die den Unterschied in der Matrixzusammensetzung am stärksten verspüren. Allerdings ist die Veraschung in einem Muffelofen bei 975 °C nicht vergleichbar mit den Unterschieden von variablen Ausbränden in Feuerungsanlagen und somit zeigt Abb.36 die Extremsituation auf.

Für Calcium wird durch die Verflüchtigung von Kalium die Analysenempfindlichkeit erhöht, da das Nachbarelement Kalium die Calciumstrahlung am besten zu schwächen vermag. Mit dem Wegfall der Strahlungsabsorption durch Kalium werden mit den verwendeten Kalibrierproben höhere Calciumgehalte ermittelt. Bei Magnesium ist die Situation eine andere. Die Fluoreszenzstrahlung von Magnesium ist energieärmer als die Fluoreszenzstrahlung der Schwermetalle, weshalb es stärker durch Matrixunterschiede beeinflusst wird. Insbesondere liegt die Informationstiefe bei Elementen mit niedriger Ordnungszahl im tiefen Mikrometerbereich, weshalb schon unterschiedliche Partikelgrössen bzw. eine unterschiedliche Rohdichte der Holzaschen die Ermittlung von richtigen Analysenwerten beeinträchtigen. Selbst durch die leichten Matrixelemente wird die Intensität der langwelligen Fluoreszenzstrahlung von Magnesium abgeschwächt und stark beeinflusst. Beide Elemente zeigen mit zunehmendem Glühverlust tendenziell eine grössere relative Abweichung im Vergleichsdiagramm.

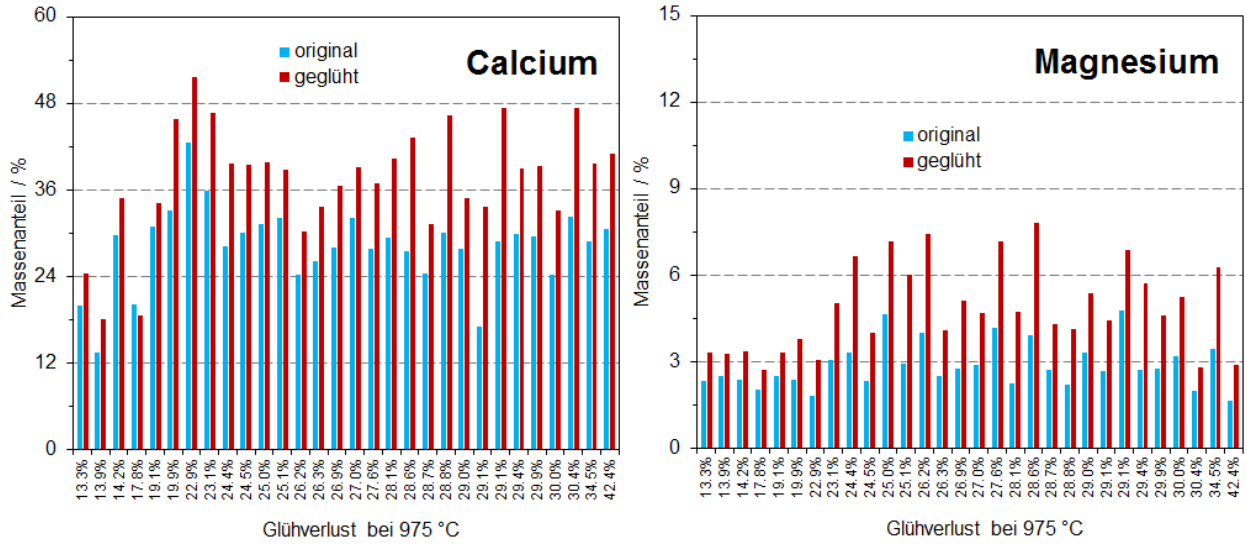


Abb.36 Der Vergleich der Analysendaten der WD-XRF von getrockneten Originalaschen und bei 975 °C geglühten Holzaschen zeigt beim Hauptelement Calcium und beim leichtesten Element Magnesium einen deutlichen Matrixeinfluss, der tendenziell mit grösserem Glühverlust zunimmt.

Fazit

Die Holzaschenanalysen mit der Röntgenfluoreszenz sind auf die Matrix der zur Verfügung stehenden Aschenstandards aus einem Cheminéeofen abgestimmt. Die aufgrund der Ausbrandqualität bzw. des zugehörigen Verdünnungsfaktors unterschiedliche Aufkonzentrierung der Schadstoffe in den Holzaschen beeinflusst die Röntgenfluoreszenzresultate nur gering. Der Einfluss der Matrixzusammensetzung wird durch gegensätzliche Faktoren mehrheitlich kompensiert. Die Matrixveränderung durch die Verflüchtigung von Kalium beim Glühprozess wirkt sich jedoch bei Calcium auf die Empfindlichkeit aus. Zudem verspürt die langwellige Fluoreszenzstrahlung von Magnesium, aufgrund der geringen chemischen Informationstiefen, die Matrixänderung stärker. Beim Vergleich der Aschenresultate mit denjenigen von «nasschemischen» Verfahren ist jedoch der unterschiedliche Verdünnungsfaktor zwischen der analysierten Holzasche und den verwendeten Standardaschen zu berücksichtigen.

9.5 Aufkonzentrierung der Schadstoffe am Beispiel «Pelletaschen»

Die Benachteiligung von Feuerungen mit einem guten Ausbrand bei der Konformitätsbeurteilung infolge der Aufkonzentrierung der Elemente tritt nicht in Erscheinung, sofern die Röntgenfluoreszenzanalyse auf den zur Verfügung stehenden Holzaschestandards basiert. Die Aufkonzentrierung in Pelletaschen wird bei der Röntgenfluoreszenzanalyse weitgehend durch die geringere Empfindlichkeit in der Matrix der Pelletaschen kompensiert. Dies bedeutet, dass der mit der Röntgenfluoreszenz ermittelte höhere Kupfergehalt in untersuchten Pelletaschen keinen Zusammenhang mit der Aufkonzentrierung hat, sondern auf das Herstellungsverfahren der Pellets zurückzuführen ist. Ansonsten müssten auch andere Elemente wie Zink eine deutliche Erhöhung der Werte gegenüber den Stückholzfeuerungen zeigen.

Die Bestimmung der Elementgehalte mit der Röntgenfluoreszenz führt zu einer Art Normierung relativ zu den Massenanteilen in den verwendeten Standardaschen. Diese besitzen einen Wasser- oder Kohlenstoffanteil von etwa 10 % und einen Carbonatanteil von etwa 30 %, der durch die Zersetzung der Carbonate und damit verbundenem CO_2-Verlust mit dem Glühverlust bei 975 °C ermittelt wird. Für die Konformitätsbeurteilung der Holzaschen ist das ein Vorteil.

Bei einer «nasschemischen» Bestimmung von aufkonzentrierten Elementen in Pelletaschen ist jedoch bei gleichem Brennstoff ein höherer Wert zu erwarten und die Beurteilungswerte müssten angepasst werden. Auch bei der Ausbringung der Holzaschen von automatischen Feuerungsanlagen in den Wald darf bei der Entscheidung nicht auf die nicht korrigierten Röntgenfluoreszenzwerte zurückgegriffen werden. Bei Analysenkosten zwischen 20 und 30 Schweizerfranken ist eine andere Vorgehensweise mit separater Ermittlung des Glühverlustes und Messung der geglühten Probe oder mit einer «nasschemischen» Analyse nicht denkbar. Die Röntgenfluoreszenz ist als preiswerte Analyse für die effiziente Kontrolle einer grossen Anzahl Holzaschen prädestiniert.

Obwohl eine Matrixkorrektur prinzipiell mit Hilfe der Streustrahlung der charakteristischen Röhrenstrahlung an der Analysenprobe erfolgen kann, gelingt dies bei der Holzaschenmatrix nicht befriedigend. Normalerweise wird die inelastisch gestreute Anregungsstrahlung der Rhodium-Röntgenröhre (Comptonstreuung) verwendet, doch die Durchdringungskraft der gestreuten, energiereichen Rhodium Kα-Linie beträgt auch bei den kompakteren, geglühten Holzaschenproben mehrere Millimeter, so dass die Aschenproben durchstrahlt werden. Dies führt bei leicht unterschiedlichen Füllhöhen der Analysenbecher zu keinen verbesserten Vergleichswerten der Matrixkorrektur mittels der Comptonstreuung.

Die grosse Durchdringungskraft energiereicher Fluoreszenzstrahlung muss auch bei der Ermittlung von Barium- und Cadmiumgehalten beachtet werden. Die Cadmiumgehalte lagen bei der Feuerungskontrolle 2011 im Bereich der Erfassungsgrenze von 10 - 20 mg/kg und sind in den untersuchten Holzaschen schon aufgrund der leichten Verflüchtigung dieses Elementes von untergeordneter Bedeutung.

Fazit

Die Aschenanalyse mit der Röntgenfluoreszenz führt zu einer Art Normierung relativ zu den Massenanteilen in den verwendeten Standardaschen. Die Beurteilung von Aschen erfolgt auch bei einer gut ausgebrannten Pelletasche auf der Basis der Cheminéeofenasche, wobei die Resultate der Röntgenfluoreszenz sozusagen nicht auf den unterschiedlichen Verdünnungsfaktor reagieren. Die Resultate von Aschen aus automatischen Feuerungsanlagen mit gutem Ausbrand und kleinem Verdünnungsfaktor können zwar bezüglich der Beurteilung eines Brennstoffmissbrauchs mit den Cheminéeofenaschen verglichen werden, doch der Massenanteil ist je nach Verdünnungsfaktor verschieden. Mit der Röntgenfluoreszenzanalytik werden sozusagen Absolutgehalte bestimmt, die mit dem Verdünnungsfaktor der Standardaschen in Massenanteile umgerechnet werden. Bei einer «nasschemischen» Bestimmung der Elemente in Pelletaschen ist hingegen der Verdünnungsfaktor über die Einwaage enthalten.

9.6 Nachglühen von Aschen der Autobahnstandorte und der Feuerungskontrolle

Neben 30 Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 wurden auch 24 Holzaschen von verschiedenen Autobahnstandorten mit der Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie (WD-XRF) untersucht und die Resultate der getrockneten Originalasche mit denjenigen der geglühten Asche verglichen. Zusätzlich wurden noch 6 Aschen von Rindenbriketts in den Vergleich miteinbezogen und in Abb.37 dargestellt.

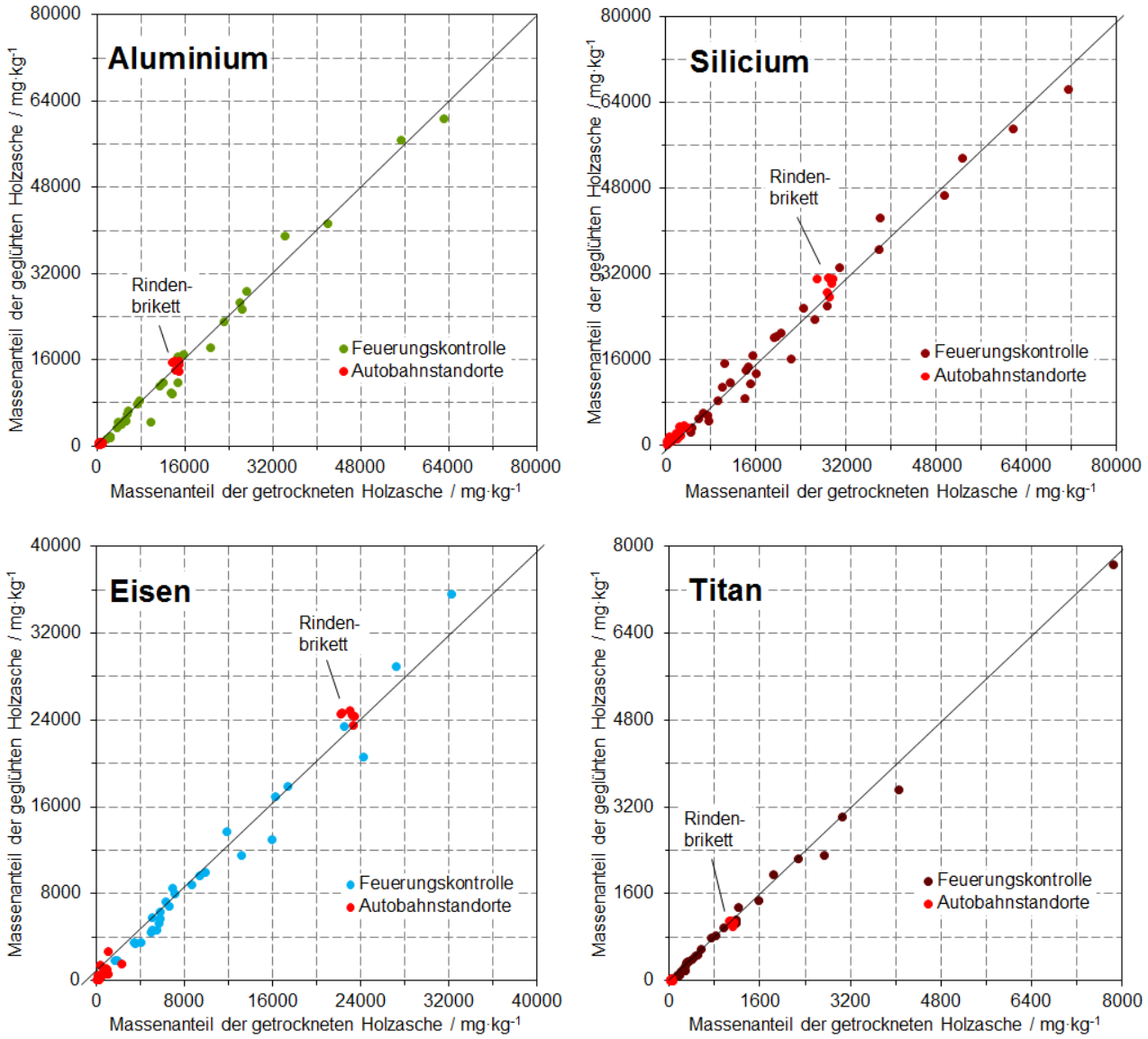


Abb.37 Die Analysendaten der WD-XRF von getrockneten Originalaschen und bei 975 °C geglühten Holzaschen zeigen für die vier aufgeführten Elemente bei den beanstandeten Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011 wesentlich höhere Massenanteile als diejenigen der Holzaschen von diversen Holzarten der Autobahnstandorte (rot).

Nahezu sämtliche Aschen der unterschiedlichen Holzarten des naturbelassenen Brennholzes der Autobahnstandorte weisen bezüglich den Elementen Aluminium, Silizium, Eisen und Titan wesentlich tiefere Elementgehalte auf als Holzaschen, die bei der Feuerungskontrolle 2011 aufgrund der Fremdstoffe im Siebrest beanstandet wurden. Die Holzaschen der Rindenbriketts zeigen bei diesen vier Elementen deutlich höhere Werte und sind vergleichbar mit den bei der Feuerungskontrolle beanstandeten Aschen.

Fazit

Der Resultatvergleich von Originalaschen und von nachträglich geglühten Holzaschen beweist die Unempfindlichkeit der angewendeten Kalibrierung in Bezug auf die Ausbrandqualität der Holzaschen. Die Elementgehalte der Röntgenfluoreszenzbestimmung basieren auf dem durchschnittlichen Verdünnungsfaktor der Standardaschen. Die beanstandeten Aschen zeigen deutlich höhere Massenanteile an Al, Si, Ti und Fe als die Aschen von Holz der autobahnnahen Standorte.

9.7. Vergleich der Veraschung in Cheminée- und Muffelofen

Für die Ermittlung von Unterschieden der Elementgehalte in Holzaschen aus naturbelassenem Holz wurde neben der Verbrennung von Holzproben in einer Stückholzfeuerung auch eine «milde» Veraschung bei 500 °C in einem Muffelofen durchgeführt. Die nachträgliche Bestimmung des Glühverlustes bei 500 °C und 975 °C ergab die Werte in Tab.17. Der vollständige Ausbrand im Muffelofen ergab einen kleinen Glühverlust bei 500 °C, der auf nachträgliche Feuchtigkeitsaufnahme beruht, während der entsprechende grosse Glühverlust für die Asche aus dem Cheminéeofen auf den schlechten Ausbrand zurückzuführen ist. Die Sauerstoffarmut bei der Veraschung im Muffelofen führt dagegen zu einem vergleichsweise grösseren CO_2-Verlust beim Glühprozess bei 975 °C. Die reduzierende Atmosphäre bei der Veraschung im Muffelofen führt zur vermehrten Bildung von Carbonaten.

Tab.17 Vergleich der Glühverluste von trockenen Aschen desselben Holzes, die durch Verbrennung in einem Cheminéeofen (C) und durch Veraschung in einem Muffelofen (M) erhalten wurden

Probe	**Einwaage** g	**Glühverlust** 500 °C	**Glühverlust** 975 °C	**CO_2-Verlust** 500°C – 975 °C
7H1 C	0.9881 g	49.7 %	66.2 %	16.6 %
7R1 C	0.9863 g	22.3 %	48.6 %	26.3 %
7H1 M	0.1342 g	3.8 %	34.2 %	30.4 %
7R1 M	0.1557 g	4.6 %	38.3 %	33.7 %

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse der zwei Veraschungsverfahren stimmen relativ schlecht überein. Die Korrelation der Elementgehalte in Abb.38 ist auf den ersten Blick enttäuschend. Obwohl beim Vergleich von Originalaschen aus dem verwendeten Cheminéeofen sowie von Aschen der Feuerungskontrolle 2011 mit den nachträglich geglühten Aschen bei den meisten Elementen eine gute Übereinstimmung gefunden wurde, zeigen die unterschiedlichen Veraschungstechniken eine grössere Diskrepanz.

Die Ursache für die schlechte Korrelation ist auf die tiefere Temperatur bei der Veraschung im Muffelofen zurückzuführen, die einen grösseren Transferkoeffizienten der Elemente in die Holzaschen bewirkt. Dies ergibt bei den leichter flüchtigen Elementen für die Aschen aus dem Muffelofen einen tendenziell höheren Massenanteil. Die Elemente Kupfer, Mangan und Aluminium zeigen eine bessere Übereinstimmung in den Elementgehalten als die leichter flüchtigen Elemente Zink, Phosphor und Schwefel. Der Transferkoeffizient bzw. der Verlust an leichtflüchtigen Elementen wird bei belasteten Holzaschen stark von den Fremdelementen beeinflusst. So wird bei Anwesenheit von grösseren Mengen an Chlor der Transferkoeffizient von Blei oder Zink verkleinert, da Chloridsalze eine grössere Verflüchtigungstendenz aufweisen als die entsprechenden Oxide. Bei der Ermittlung von «normalen» Elementgehalten in Holzaschen von naturbelassenem Holz hat auch die Feuerungstemperatur einen Einfluss.

Fazit

Die zwei unterschiedlichen Veraschungstechniken zeigen eine schlechtere Korrelation als zuerst erwartet wurde. Die «milde» Veraschung im Muffelofen unter Sauerstoffmangel entspricht nicht den Bedingungen, die in Feuerungsanlagen vorherrschen. Neben dem geringen Probenmaterial bei der Veraschung führen der grössere Transferkoeffizient und die stärkere Carbonatisierung zu grösseren Resultatabweichungen der zwei Veraschungstechniken.

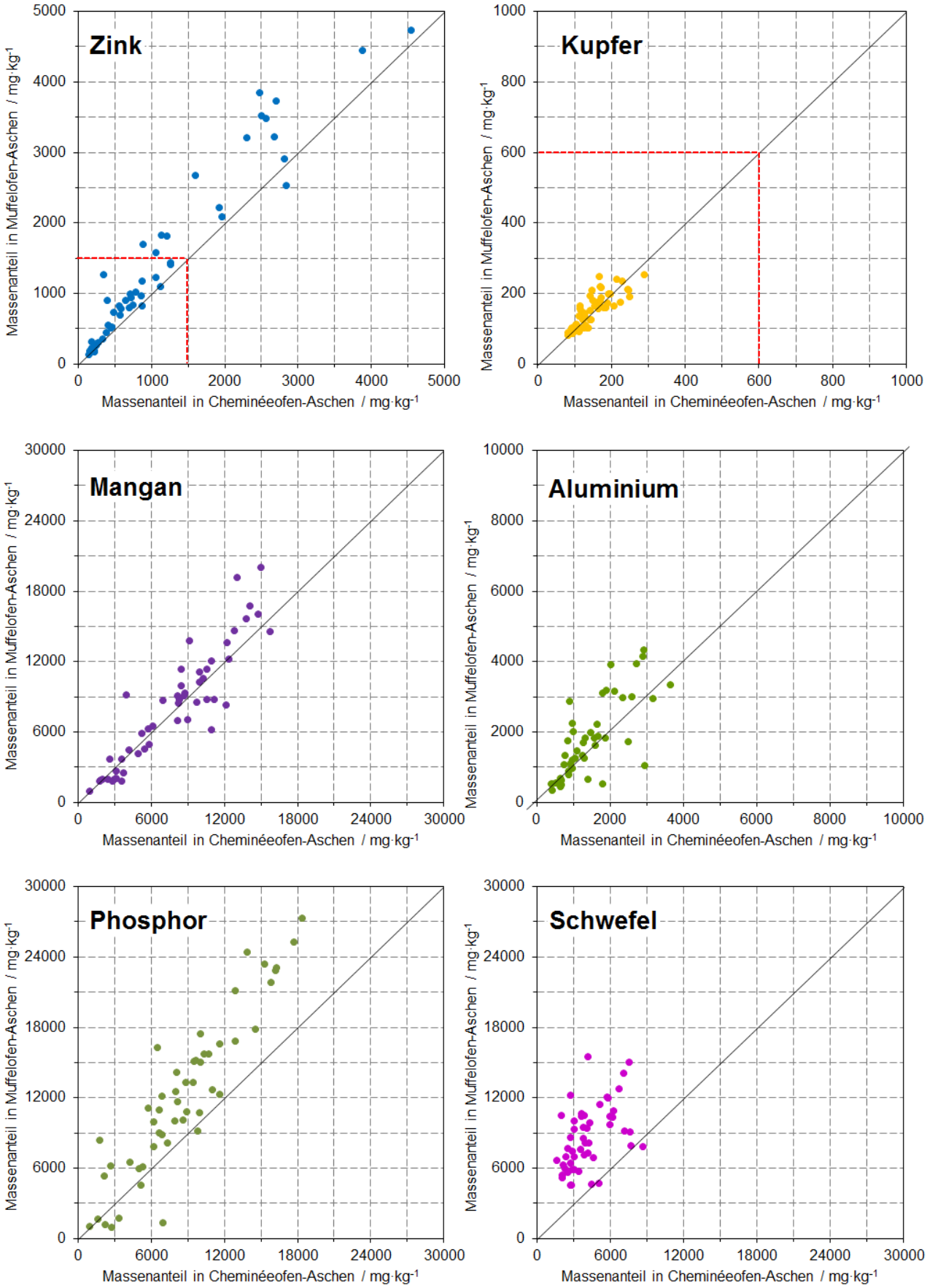


Abb.38 Der Vergleich von WD-XRF-Analysen von unbelasteten Holzaschen, die einerseits mit einem Cheminéeofen erzeugt wurden und anderseits im Labor durch eine milde Veraschung bei 500 °C in einem Muffelofen erhalten wurden, zeigt bei einigen Elementen eine schlechte Korrelation.

9.8 Thermogravimetrische Analysen

Bei der Glühverlustbestimmung kann die Verbrennung von unvollständig verbrannten Kohlepartikeln nicht von der Zersetzung der durch die Luftfeuchtigkeit gebildeten Hydroxid-Verbindungen unterschieden werden. Um den Massenverlust beim Glühprozess von Holzaschen zu untersuchen, wurde von einigen Holzaschen, neben den summarischen Glühverlust-bestimmungen bei 500 °C und 975 °C noch eine Thermo-Gravimetrie Analyse (TGA) durchgeführt. Bei der thermogravimetrischen Analyse wird die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit gemessen. Eine nachgeschaltete massenspektrometrische Analyse der Verbrennungsgase erlaubt die Identifizierung der flüchtigen Bestandteile.

Dazu wurden etwa 100 mg einer Holzaschenprobe in einen tarierten Keramiktiegel aus temperaturstabilem, inertem Material eingewogen und auf 1000 °C erhitzt. Der Probehalter ist an eine Mikrowaage gekoppelt, welche die Masseänderungen während des Aufheizvorgangs registriert. Ein Thermoelement dicht beim Tiegel misst gleichzeitig die Temperatur. Die Messkammer wurde mit einem totalen Gasdurchfluss von 50 ml/min durchströmt, wobei die Atmosphäre mit 80% Helium und 20% Sauerstoff während der ganzen Messung beibehalten wurde. Das Temperaturprogramm startete bei 30°C und heizte mit einer Rate von 10 °C/min auf 1000°C auf. Während des Aufheizens wurde nicht nur die Massendifferenz sowie die von der Probe erzeugten Abgase gemessen, sondern auch die Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Referenztiegel. Die Differenz-Thermo-Analyse (DTA) nutzt die Tatsache eines charakteristischen Energieumsatzes beim Phasenübergang. Damit kann gleichzeitig zum Massenverlust die exotherme oder endotherme Wärmetönung der Holzasche erfasst werden.

Bei der massenspektrometrischen Detektion der Abgase wurde auf den Massenspuren m/z = 18, m/z = 28 und m/z = 44, die Komponenten Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid verfolgt. Das Absaugrohr für die Abgase wurde konstant auf 250°C geheizt, um eine mögliche Kondensation von Schwermetallen zu verhindern. In Abb.39 ist von einer Holzasche aus der Feuerungskontrolle die thermogravimetrische Analyse (TGA) sowie die Thermo-Differenz-Analyse (DTA) zu sehen. Beim Glühprozess werden in den Verbrennungsgasen, während der sukzessiven Temperaturerhöhung, sowohl zwischen 400 °C und 500 °C als auch zwischen 700 °C und 800 °C grössere Mengen an Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid registriert.

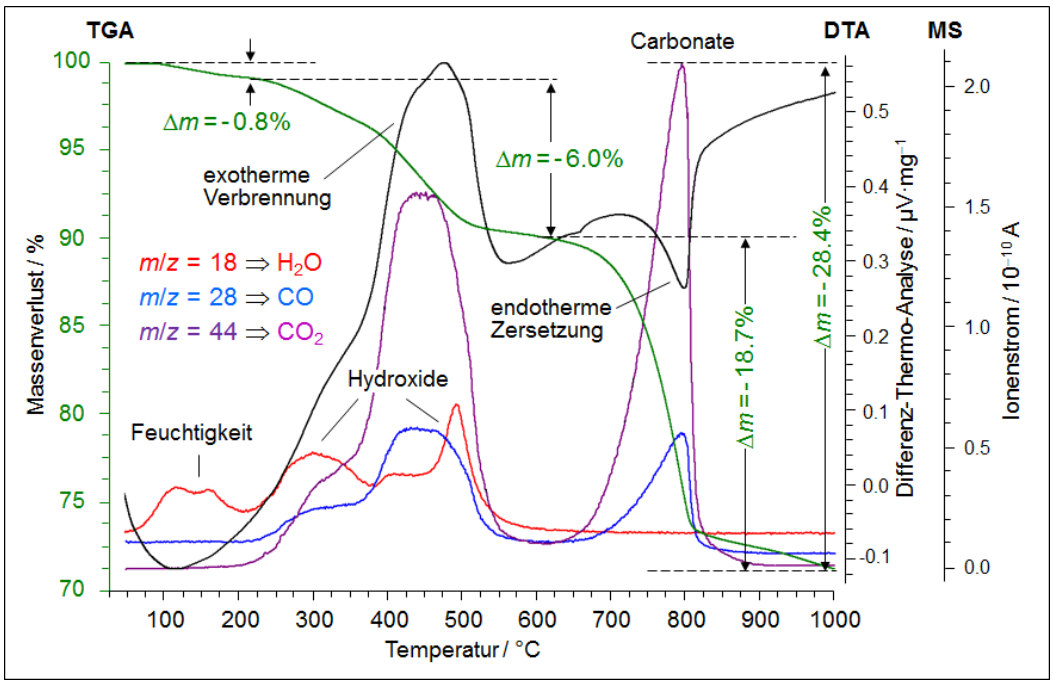


Abb.39 Die Thermoanalyse einer Holzasche mit schlechtem Ausbrand zeigt zwischen 400 °C und 500 °C anhand der DTA-Kurve die exotherme Verbrennung von Kohlepartikeln, die durch einen grossen Massenverlust und die massenspektrometrische Detektion von Kohlenstoffdioxid bestätigt wird.

Die Analysen ergaben, dass bis zu einer Temperatur zwischen 300 °C und 500 °C nicht nur Kohlendioxid und Wasser aus der exothermen Verbrennung von Kohlepartikeln entweichen, sondern es zersetzten sich auch Hydroxid-Verbindungen wie Magnesiumhydroxid (~350 °C) oder Calciumhydroxid (~450 °C). Das verkohlte organische Material weist einen hohen Kohlenstoffgehalt auf, weshalb bei der Verbrennung weniger Wasser gebildet wird als bei der Zersetzung der Hydroxide. Die Thermoanalyse erklärt also die Tatsache, wieso der Glühverlustwert bei 500 °C von gesiebten Holzaschen mit guter Ausbrandqualität nicht geringer ausfällt. Zwischen 700 °C und 800 °C kann auf den Massenspuren $m/z = 28$ und $m/z = 44$ die endotherme Zersetzung von Carbonat-Verbindungen verfolgt werden. Anhand der Resultate ist der Glühverlust bei 500 °C von Holzaschen mit guter Ausbrandqualität mehrheitlich auf den Massenverlust von Wasser durch die Zersetzung der Hydroxide zurückzuführen, während der Glühverlust bei 975 °C auf dem CO_2-Verlust durch die Zersetzung der Carbonate beruht. Beim Glühprozess kann der beobachtete Massenverlust durch eine Massenzunahme überlagert sein, d.h. durch Sauerstoffaufnahme bei Oxidationsprozessen einzelner Elementen wie Eisen.

9.9 Massenzunahme der Aschen nach der Verbrennung

Holzaschen aus modernen Feuerungsanlagen mit Verbrennungstemperaturen über 800 °C sind analog zum Glühprozess bei 975 °C vollständig oxidiert und weisen keine Anteile an Hydroxid- und Carbonat-Verbindungen auf. Holzaschen sind jedoch nicht massenstabil und verändern ihr Gewicht, abhängig von der Matrixzusammensetzung und den atmosphärischen Bedingung schon bei der Abkühlung und weiter bei der Lagerung. Auch bei gut ausgebrannten Aschen kommt es bis zur Kontrolle mit der Röntgenfluoreszenzanalyse zu einer Verdünnung durch Feuchtigkeits- und Kohlendioxidaufnahme aus der Luft. Diese Veränderung wirkt sich auch bei «nasschemischen» Analysen auf die Elementgehalte aus und muss bei einer Konformitätsbeurteilung berücksichtigt werden.

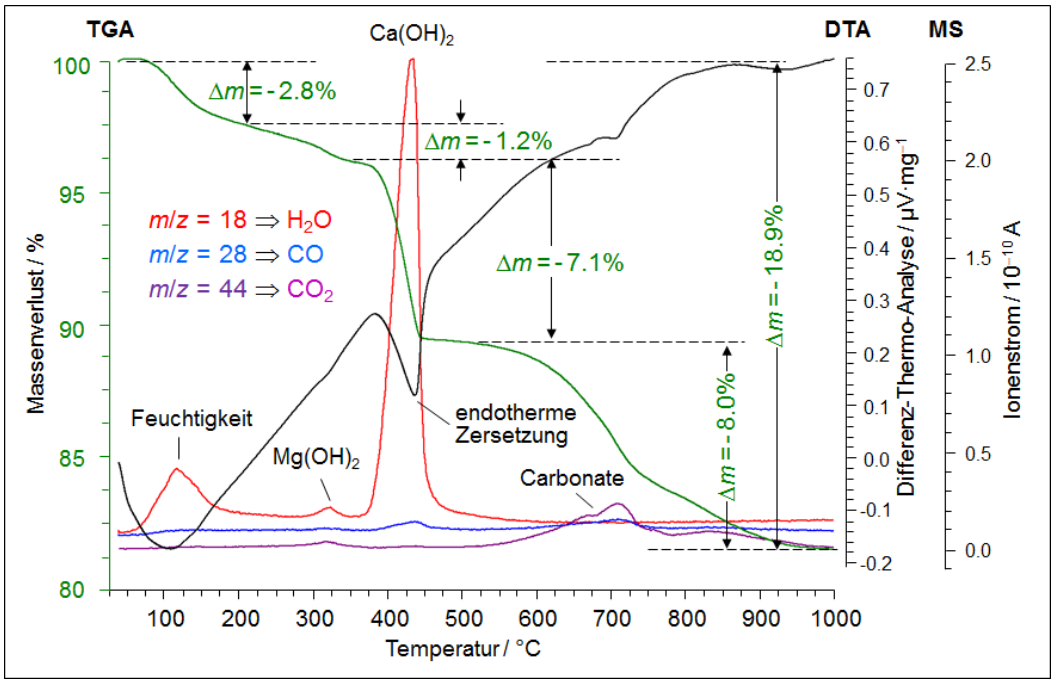


Abb.40 Die Thermoanalyse einer geglühten Holzasche zeigt nach 35 Tagen die Massenzunahme bei der Lagerung durch Wasser- und CO_2-Aufnahme aus der Laborluft, wobei sich die Wasseraufnahme auf die anhaftende Feuchtigkeit und die Bildung von Magnesium- und Calciumhydroxid aufteilt.

Das Ausmass der Massenzunahme hat einen Zusammenhang mit dem Calciumoxidgehalt der Holzasche und damit verbunden mit ihrer Basizität. Daneben hat jedoch auch die Körnigkeit der Holzasche, d.h. die Rohdichte mit der zur Verfügung stehenden Oberfläche einen grossen Einfluss. In Abb.40 sind von einer geglühten Holzasche die thermogravimetrische Analyse (TGA) sowie die

Thermo-Differenz-Analyse (DTA) zu sehen, nachdem sie einen Monat an der Luft stehengelassen wurde. Die Massenzunahme beträgt bei dieser Holzasche nach 35 Tagen insgesamt 19%, wobei 11% auf die Wasser- und 8% auf die Kohlendioxidaufnahme entfällt.

Die Massenzunahme bei der Lagerung bzw. Alterung wurden anhand von Holzaschen mit hohem und tiefem Calciumgehalt untersucht. In Abb.41 sind die Massenzunahmen von zwei stark unterschiedlichen Einzelaschen mit hohem und tiefem Calciumoxidanteil in der geglühten Asche sowie die Mittelwerte von zwei Messserien von Aschen der Feuerungskontrolle bzw. von Aschen aus einer Stückholzfeuerung aufgetragen. Die 10 bzw. 12 ausgewählten Aschenproben mit einem hohen und tiefen Massenanteil von 50% - 60% bzw. 20% - 30% Calciumoxid wurden nach dem Glühen bei 975 °C während vier Wochen immer wieder gewogen. Die Massenzunahme lag in dieser Zeitspanne durchschnittlich bei 15% und 20%.

Die Werte der einzelnen Holzaschen streuen bei der Massenzunahme relativ stark und waren bei Proben mit hohem Calciumgehalt tendenziell grösser. Bei den Holzaschen der Feuerungskontrolle traten Massenzunahmen zwischen rund 1% und gegen 30% auf, weshalb der Einbezug eines Verdünnungsfaktors zum Zeitpunkt der Einwaage auch bei «nasschemischen» Analysen berücksichtigt werden muss. Beim Vergleich der Röntgenfluoreszenzresultate mit Werten der Plasma-Emissionsspektrometrie sollte diesem Punkt Rechnung getragen werden, da normalerweise für dieses Analysenverfahren trockene Holzaschen zur Einwaage verwendet werden. Selbst bei geschlossener Lagerung in einem Behälter können die Abkühlungs-bedingungen und der Zeitpunkt der Probennahme das Analysenresultat beeinflussen.

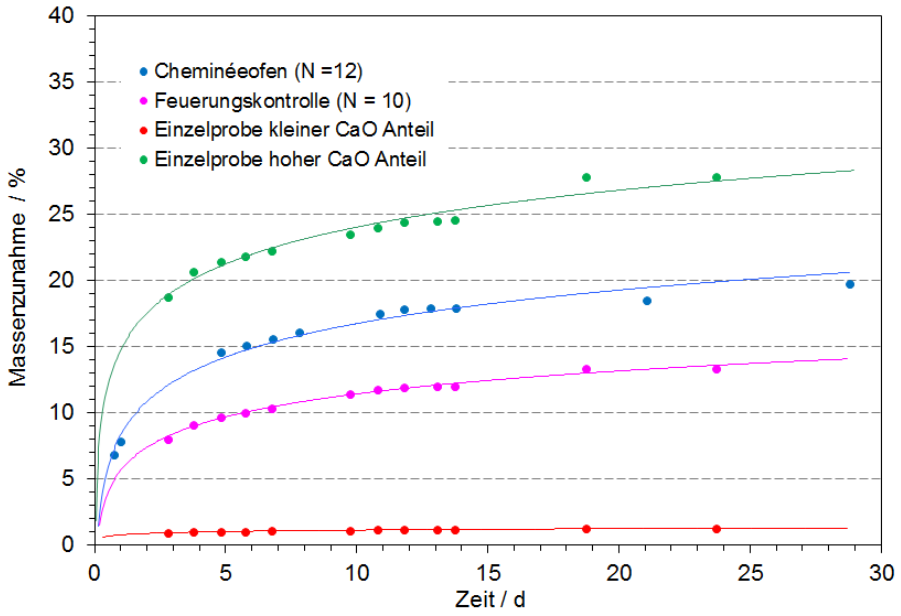


Abb.41 Die Massenzunahme von geglühten Holzaschen bei offener Lagerung kann bis zu 30 % betragen. Diese Veränderung kann bei Holzaschen mit einem guten Ausbrand zu einer Verdünnung führen und muss bei Vergleichsanalysen und Konformitätsbeurteilungen berücksichtigt werden.

Fazit

Die Resultate der thermogravimetrischen Untersuchungen und der Glühverlustbestimmungen bei 500 °C und 975 °C zeigen insgesamt ein komplexes Verhalten von Holzaschen bezüglich der Massenzunahme nach der Probennahme. Neben dem Calciumgehalt beeinflusst bei belasteten Aschen auch die Verunreinigungen mit Fremdelementen die Feuchtigkeits- und CO_2-Aufnahme. Das Verhalten von Pelletaschen aus zeitgemässen, automatischen Holzfeuerungsanlagen wurde nicht untersucht.

10. Vergleich mit Literaturwerten

Im Jahre 2010 hat das WSL im Auftrag des BAFU ein umfassendes Literaturreview «Holzasche-Wald» erstellt [3]. Darin wurden auch Daten zu den Elementgehalten von Holzaschen zusammengetragen. Gute Vergleichsmöglichkeiten ergeben sich mit den Daten einer Untersuchung im Auftrag des BUWAL und verschiedener Kantone aus dem Jahre 2003 [2]. Darin wurden Aschen aus Grossfeuerungen für naturbelassenes Holz untersucht. Diese Analysen basieren auf nasschemischen Verfahren.

Tab.18 Vergleich der Resultate der Aschen aus Holz von voralpinen Waldstandorten (ZUDK 2012 voralpin), autobahnnahen Standorten (ZUDK 2012 autobahnnah) und Aschen von automatischen Holzfeuerungen (QS-Support 2012) mit BUWAL 2003 [2] und WSL 2010 [3] für Metalle und Chlor.

Element Beurteilung ZUDK-2010	**Studie**	**Mittelwert** mg/kg	**Standard-abweichung** mg/kg	**Median** mg/kg	**Max** mg/kg	**Min** mg/kg
Pb 100 mg/kg	ZUDK 2012 voralpin	21	19	15	91	<20
	ZUDK 2012 autobahnnah	15	29	4	150	<20
	ZUDK 2012 QS-Support	2	8	<20	18	<20
	BUWAL 2003 [4]	13	17	7	82	1
	WSL 2010 [3]			62	220	23
Cd	ZUDK 2012 voralpin	9	6	9	23	<20
	ZUDK 2012 autobahnnah	13	9	13	35	<20
	ZUDK 2012 QS-Support	8	7	8	20	<20
	BUWAL 2003 [4]	2	5	1	25	<20
	WSL 2010 [3]			4	21	<1
Cr 150 mg/kg	ZUDK 2012 voralpin	6	15	3	119	<20
	ZUDK 2012 autobahnnah	2	2	2	9	<20
	ZUDK 2012 QS-Support	160	358	29	1‘514	<20
	BUWAL 2003 [4]	75	125	40	606	5
	WSL 2010 [3]			31	130	3
Cu 600 mg/kg	ZUDK 2012 voralpin	157	44	156	305	70
	ZUDK 2012 autobahnnah	202	132	179	891	88
	ZUDK 2012 QS-Support	119	20	116	175	86
	BUWAL 2003 [4]	140	66	127	309	14
	WSL 2010 [3]			68	210	3
Ni	ZUDK 2012 voralpin	46	50	30	205	<20
	ZUDK 2012 autobahnnah	<20	19	<20	104	<20
	ZUDK 2012 QS-Support	57	56	43	283	<20
	BUWAL 2003 [4]	53	21	51	86	24
	WSL 2010 [3]			16	97	<1
Zn 1‘500 mg/kg	ZUDK 2012 voralpin	1‘087	998	702	4‘561	142
	ZUDK 2012 autobahnnah	728	862	373	3‘965	116
	ZUDK 2012 QS-Support	199	166	145	536	30
	BUWAL 2003 [4]	189	217	122	681	20
	WSL 2010 [3]			316	1‘250	35
Cl 2‘000mg/kg	ZUDK 2012 voralpin	798	1‘254	4‘000	10‘242	60
	ZUDK 2012 autobahnnah	979	882	731	4‘502	191
	ZUDK 2012 QS-Support	173	152	113	533	42
	BUWAL 2003 [4]	155	186	37	472	10
	WSL 2010 [3]					

Beim Vergleich mit den Resultaten aus der BUWAL-Studie 2003 [4] (Grossfeuerungen für naturbelassenes Holz) gemäss Tab.18 zeigt sich für die Elemente mit Beurteilungswerten (orange) folgendes:

- Pb: Die Gehalte von ZUDK 2012 voralpin und autobahnnah liegen im gleichen Bereich wie in der Literatur [4]. Die Gehalte von automatisch beschickten Holzfeuerungen (ZUDK 2012 QS-Support) sind deutlich tiefer als in der Literatur [4].
- Cr: Die Gehalte von ZUDK 2012 voralpin und autobahnnah sind deutlich tiefer als in Literatur [4]. Die Proben gemäss ZUDK 2012 QS-Support liegen in ähnlicher Grössenordnung wie in Literatur [4]. Bezüglich Cr-Gehalt sind Aschen von grossen, automatisch beschickten Holzfeuerungen ähnlich. Dies dürfte ebenfalls ein Hinweis für die Chrom-Belastung aus den Rostlegierungen dieser Feuerungen sein.
- Cu: Die Gehalte von ZUDK 2012 voralpin liegen in ähnlichen Grössenordnungen wie [4]. Die Proben von ZUDK 2012 QS-Support sind deutlich tiefer und die autobahnnahen Proben deutlich höher als alle anderen Proben. Weil die Proben von autobahnnahen Proben mit Sicherheit nicht von Obstbäumen stammen, müssen diese erhöhten Cu-Gehalte eine andere Herkunft haben. Damit wird die These bekräftigt, dass Cu in naturbelassenem Holz nicht nur von behandelten Obstbäumen stammen kann. Es sollte abgeklärt werden, wie weit es sich um Spuren von Holzbehandlungen der Forstwirtschaft handelt. Ähnliche Fragen stellen sich bei den erhöhten Cu-Gehalten von Pellets aus Sägemehl.
- Zn: Die Gehalte von ZUDK voralpin 2012 und autobahnnahen Proben zeigen ähnliche Gehalte. Hingegen sind die Gehalte von ZUDK 2012 QS-Support und [4] in ähnlichen Grössenordnungen. Es zeigt sich somit klar, dass die Zinkgehalte in Aschen von grösseren automatisch beschickten Holzfeuerungen (Hackholz) deutlich tiefer sind als diejenigen der verschiedenen Stammholzproben. Der Anteil an Fichten und Weisstannen mit erhöhten Zn-Gehalten ist generell beim Hackholz aus der Waldbewirtschaftung tief, damit können die tiefen Zn-Gehalte erklärt werden.
- Cl: Wie bei Zn fällt auch hier auf, dass Gehalte in ZUDK voralpin 2012 und autobahnnahen Proben höher sind als die Gehalte von ZUDK 2012 QS-Support und [4]. Die Erklärung kann auch wieder mit den erhöhten Cl-Gehalten in Fichten und Weisstannen gefunden werden.

Der Vergleich mit den Resultaten aus dem WSL-Literaturreview [3] zeigt gemäss Tab.18 folgendes:

- Pb: Die Gehalte gemäss [3] sind im Vergleich mit den übrigen Gehalten deutlich höher (Median und Maximalwert)
- Cr: Die Gehalte liegen im ähnlichen Bereich.
- Cu: Die Gehalte liegen im ähnlichen Bereich.
- Zn: Die Gehalte liegen im tieferen Bereich, sind aber vergleichbar (ähnlich Buchen)

Der Literaturvergleich gemäss Tab.19 zeigt bei den meisten Elementen eine recht gute Übereinstimmung. Grössere Abweichungen bei den Median-Werten treten bei P, Fe, Al und Mn auf.

Tab.19 Vergleich der Resultate der Aschen aus Holz von voralpinen Waldstandorten (ZUDK 2012 voralpin), autobahnnahen Standorten (ZUDK 2012 autobahnnah) und Aschen von automatischen Holzfeuerungen (QS-Support 2012) mit WSL 2010 [3] für weitere Elemente.

Element	Studie	Median	Maximalwert	Minimalwert
		mg/kg	mg/kg	mg/kg
P	ZUDK 2012 voralpin	8‘227	19‘391	610
	ZUDK 2012 autobahnnah	20‘031	42‘410	4‘374
	ZUDK 2012 QS-Support	9‘161	14‘844	6‘776
	WSL 2010 [3]	6‘400	15‘600	300
K	ZUDK 2012 voralpin	80‘000	220‘000	40‘000
	ZUDK 2012 autobahnnah	90‘000	200‘000	40‘000
	ZUDK 2012 QS-Support	50‘000	110‘000	20‘000
	WSL 2010 [3]	35‘900	162‘400	1‘900
Ca	ZUDK 2012 voralpin	180‘000	370‘000	0
	ZUDK 2012 autobahnnah	240‘000	430‘000	20‘000
	ZUDK 2012 QS-Support	340‘000	370‘000	180‘000
	WSL 2010 [3]	210‘900	966‘000	35‘900
Mg	ZUDK 2012 voralpin	20‘000	50‘000	10‘000
	ZUDK 2012 autobahnnah	30‘000	100‘000	10‘000
	ZUDK 2012 QS-Support	?	?	?
	WSL 2010 [3]	26‘400	117‘000	3‘200
S	ZUDK 2012 voralpin	3‘511	8‘723	1‘685
	ZUDK 2012 autobahnnah	6‘431	15‘470	1‘262
	ZUDK 2012 QS-Support	1‘931	8‘086	154
	WSL 2010 [3]	6‘000	18‘000	800
Fe	ZUDK 2012 voralpin	664	17‘837	0
	ZUDK 2012 autobahnnah	301	12‘029	0
	ZUDK 2012 QS-Support	7‘096	16‘359	3‘557
	WSL 2010 [3]	9‘200	35‘000	900
Al	ZUDK 2012 voralpin	1‘202	15‘341	316
	ZUDK 2012 autobahnnah	383	1‘799	248
	ZUDK 2012 QS-Support	3‘880	12‘638	1‘653
	WSL 2010 [3]	11‘300	33‘300	<1
Mn	ZUDK 2012 voralpin	8‘217	15‘483	887
	ZUDK 2012 autobahnnah	851	16‘530	122
	ZUDK 2012 QS-Support	3‘997	9‘135	1‘229
	WSL 2010 [3]	7‘800	47‘000	<1

Tab.20 Zusammensetzung der als Zuschlagstoff für Kompost untersuchten Aschen (Quelle Bios-interne Datenbank, Obernberger, Einsatz von Holzasche als Zuschlagstoff in der Kompostierung, Graz 2010)

Parameter	Einheit	Grenzwerte gemäß Richtlinie für den sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen *)		Rost-feuerungen Rostaschen**)	Wirbelschicht-feuerungen Grobaschen fein***)	Datenbank-werte ****) Rostaschen Hackgut	Datenbank-werte ****) Rostaschen Rinde
		Qualitäts-klasse A	Qualitäts-klasse B				
Wassergehalt	[Gew% FS]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Corg	[Gew% TS]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
N	[mg/kg TS]	185,0	185,0	185,0	185,0	185,0	185,0
Ca	[mg/kg TS]	330.530	330.530	280.100	44.375	330.530	307.276
K	[mg/kg TS]	53.039	53.039	45.670	42.375	53.039	41.053
Mg	[mg/kg TS]	29.592	29.592	38.460	6.163	29.592	40.090
P	[mg/kg TS]	15.843	15.843	8.700	2.293	15.843	7.343
As	[mg/kg TS]	20,0	20,0	2,4	2,5	8,4	12,3
Cd	[mg/kg TS]	5,0	8,0	0,7	0,6	0,8	1,2
Co	[mg/kg TS]	13,3	13,3	18,1	5,1	15,3	23,9
Cr	[mg/kg TS]	150,0	250,0	123,0	47,3	47,5	132,3
Cu	[mg/kg TS]	200,0	250,0	82,2	42,5	120,9	83,3
Hg	[mg/kg TS]	k.G.	k.G.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ni	[mg/kg TS]	150,0	200,0	55,1	9,5	62,2	93,7
Pb	[mg/kg TS]	100,0	200,0	6,1	14,8	11,9	16
Zn	[mg/kg TS]	1.200,0	1.500,0	133,5	302,0	112,7	257,3

Der Vergleich mit den Resultaten gemäss Tab.20 zeigt insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den vorliegenden Untersuchungen.

Im Weiteren wurde noch folgende Literatur verglichen und gute Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen festgestellt:

[5] Thomas Launhardt, Hans Hartmann, Heiner Link, Volker Schmid, Verbrennungsversuche mit naturbelassenen biogenen Festbrennstoffen in einer Kleinfeuerungsanlage, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Umwelt & Entwicklung Material 156, September 2000

[6] Birgit Gras, Untersuchung von Holzaschen aus Kleinfeuerungsanlagen - Erkennen von Brennstoffmissbrauch, Institut für Hygiene und Umwelt, Abt. für Bodenbelastung, feste Abfallstoffe, Gentechnik und Umweltradioaktivität, Hamburg, August 2006

[7] Ingwald Obernberger, Aschen aus Biomassfeuerungen - Zusammensetzung und Verwertung, Technische Universität Graz, VDI Bericht 1319 Thermische Biomassenutzung - Technik und Realisierung, S.199-222, 1997

[8] Verwertungspfade und Aufbereitungsmöglichkeiten von Holzaschen aus Biomasseheizkraftwerken, Heizkraftwerk Hermsdorf, Thüringer Energie- und GreenTech-Agentur (ThEGA) , Thüringen, Januar 2011

[9] Klaus von Wilpert, Dietmar Zirlewagen, Bernhard Bösch, Konzept eines Energieholz - Holzasche-Kreislaufs, AFZ DerWald, 4/2012

11. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Beurteilungswerte 2010 der Zentralschweizer-Umweltschutz-Direktionen-Konferenz (ZUDK) eignen sich für eine Beurteilung der Holzaschen. Aufgrund der natürlichen Schwankungsbreite der Elementgehalte bei Zink oder Chlor in Aschenproben von naturbelassenem Holz ist eine summarische Beurteilung mehrerer Elemente («Fingerprint») sinnvoll. Im Moment werden Holzaschen aufgrund der chemischen Analyse beanstandet, wenn sie einen Summenprozentwert der fünf beurteilten Elemente Pb, Cr, Cu, Zn und Cl von über 500 % aufweisen und gleichzeitig bei zwei Elementen der Beurteilungswert überschritten ist.

In gewissen Fällen zeigt die deutliche Überschreitung eines einzelnen Wertes einen Brennstoffmissbrauch an. In anderen Fällen, speziell bei Zink und Chlor, können aber einzelne Beurteilungswerte aufgrund von Schwankungen des natürlichen Gehaltes eine Überschreitung verursachen. Von den 800 Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011, die eine einzige Überschreitung eines Beurteilungswertes bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ergaben, waren 137 auf einen zu hohen Bleigehalt zurückzuführen, wobei 51 über 200% des Beurteilungswertes aufwiesen. Eine Beanstandung erfolgt im heutigen Vollzug nicht, da bei diesen Aschen nur ein Grenzwert überschritten wird, obwohl stark angenommen werden muss, dass bei etlichen dieser Aschen unerlaubter Brennstoff verbrannt wurde. Bei unklaren Situationen könnten zusätzliche Elemente wie Aluminium, Silizium, Schwefel, Titan oder Barium als Indikatorelemente für mitverbranntes Fremdmaterial herangezogen werden. Ein Brennstoffmissbrauch würde mit einem grösseren «Fingerprint» noch besser abgestützt.

Das Röntgenfluoreszenzverfahren ist bestens geeignet für die preiswerte, effiziente Kontrolle einer grossen Anzahl von Holzaschen, sowohl mit einem stationären Laborspektrometer (WD-XRF) als auch im mobilen Einsatz (ED-XRF). Die Erfassungsgrenze der mobilen, energiedispersiven Röntgenfluoreszenz (ED-XRF) genügt für den Nachweis der interessierenden Elemente wie Blei, Zink und Kupfer. Die Elementgehalte von Cadmium oder Arsen sind in Aschen von naturbelassenem Holz jedoch gering und das mobile Spektrometer stösst mit der erforderlichen Nachweisempfindlichkeit an seine Grenzen. Die erhöhten Gehalte bei Brennstoffmissbrauch sind aber mit der neusten Generation der mobilen XRF-Spektrometer problemlos nachweisbar.

Als Quintessenz sind für den kantonalen Vollzug der Feuerungskontrollen folgende Punkte festzuhalten:

- Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass die Röntgenfluoreszenz-Methoden für einen eindeutigen Nachweis von Brennstoffmissbrauch ebenso gut geeignet ist, wie die etablierten, «nasschemischen» Analysenmethoden (AAS, ICP-OES, ICP-MS), die einen vorgängigen chemischen Aufschluss benötigen.

- Mit dem Einbezug verschiedener Einflussfaktoren konnte ausserdem gezeigt werden, dass mit der heutigen Probenaufbereitung und Beurteilungsmethode eine hohe Stabilität und Zuverlässigkeit der Probenbeurteilung erreicht werden kann. Die Veraschung von Holz im Muffelofen haben für den weiteren Vollzug keine Bedeutung mehr und sollten nicht weiterverfolgt werden.

- Die Eignung der im Rahmen der Feuerungskontrolle verwendeten Beurteilungskriterien wird durch die Untersuchung bestätigt. Wie die Untersuchung jedoch zeigt, weisen die heute verwendeten Indikatorelemente eine unterschiedliche Qualität für die Anzeige eines Brennstoffmissbrauchs auf. Weil die verwendete Beurteilungsmethode aber nicht auf ein einzelnes Element abgestützt wird, sondern bei nicht beanstandeten Holzaschen auf einem Summenprozentwert kleiner 500 % bei maximal einer Überschreitungen des Beurteilungswertes basiert, wird trotzdem eine hohe Zuverlässigkeit bei den Beanstandungen erreicht.

- Die Elemente Zink und Chlor eignen sich aufgrund ihres höheren Massenanteils in Fichten bzw. Weisstannen und der damit verbundenen grösseren natürlichen Variabilität nicht besonders gut

für die Festlegung eines verbindlichen Beurteilungswertes. Im kantonalen Vollzug ist eine Erweiterung der betrachteten Elemente anzustreben, die als Indikatorelemente für mitverbranntes Fremdmaterial herangezogen werden können, d.h. für die Aschenbeurteilung mit der Röntgenfluoreszenz sollte der «Fingerprint» auf weitere Elemente ausgedehnt werden.

- Bezüglich der Bodenprofile an den Standorten Ägeri sind keine offensichtlichen Abhängigkeiten zwischen den leicht verfügbaren Elementgehalten im Boden und jenen in der Holzasche zu beobachten. Auch der allgemeine bodenchemische Zustand (pH-Wert, Basensättigung, Kationenaustauschkapazität) scheint den Aschegehalt nicht wesentlich zu beeinflussen. Bei den Holzaschen von naturbelassenem Holz der Autobahnstandorte wird die Hypothese, dass Proben von verkehrsnahen Standorten generell erhöhte Schwermetallkonzentrationen aufweisen, nicht bestätigt.

- Die Autoren dieses Berichtes sind sich bewusst, dass mit der vorliegenden Untersuchung nicht alle Unsicherheiten bei der Analyse und Beurteilung von Holzaschen abschliessend geklärt werden konnten. Es gilt aber zu berücksichtigen, dass auch die übrigen etablierten Verfahren gewissen Einschränkungen unterliegen. Es empfiehlt sich somit den heute eher konservativen Ansatz zur Beanstandung von Ascheproben bei kleinen Holzfeuerungen auch in Zukunft weiterzuverfolgen. Der lufthygienische Nutzen wird trotzdem relevant sein, weil allein durch die Existenz eines vollzugfähigen und zuverlässigen Kontrollinstrumentes viele Betreiber von kleinen Holzfeuerungen eine sorgfältigere Brennstoffauswahl treffen werden.

- Mit dem Aufzeigen von kritischen Proben, welche im zukünftigen Vollzug besonderes beachtet werden sollten, werden auch Möglichkeiten für die Steuerung der Erfassungsquote aufgezeigt. Die Probenauswahl nach dem Zufallsprinzip kann mit solchen Erkenntnissen angepasst und verfeinert werden. Dabei gilt es auch zu berücksichtigen, dass relevante Informationen durch die gewählte Logistik und Arbeitsteilung der Akteure der Feuerungskontrolle nach Möglichkeit nicht verloren gehen und Synergien genutzt werden.

- Bei der Beurteilung von Holzaschen auf Brennstoffmissbrauch ergänzen sich die visuelle Kontrolle des Siebrückstandes und die Röntgenfluoreszenzanalytik. Der Ansatz ist jedoch verschieden, so dass die chemische Analyse der fünf Beurteilungselemente bei den aufgrund des Siebrestes beanstandeten Aschen nur zu einer Übereinstimmung von etwa 30 % führt. Mit Einbezug weiterer Indikatorelemente wäre die Übereinstimmung wesentlich höher.

- Bei belasteten Holzaschen ist die Inhomogenität der grösste Unsicherheitsfaktor. Bei denjenigen Aschen, die Elementgehalte nahe an der erlaubten Grenze aufweisen, sollten deshalb Mehrfachbestimmungen durchgeführt werden. Eine Beanstandung sollte nur erfolgen, wenn jede Einzelmessung über dem Beurteilungswert liegt. Dies reduziert die Beanstandungsquote, erhöht jedoch die Sicherheit, dass bei Nachmessungen wiederum eine Grenzwertüberschreitung gefunden wird.

- Die Holzaschen mit einem überschrittenen Beurteilungswert um den doppelten Betrag führen zu einer starken Vergrösserung der Standardabweichung im durchschnittlichen Elementgehalt der nicht beanstandeten Proben. Im Rahmen der Qualitätssicherung der Feuerungskontrolle sollte diesen Proben daher eine höhere Priorität eingeräumt werden.

- Die Chromgehalte von Aschen aus naturbelassenem Holz, welches in automatischen Rostfeuerungen verbrannt wurde, sind teilweise signifikant höher. Dies könnte aber auf Korrosionsprobleme der Feuerungsanlage zurückzuführen sein. Die untersuchten Aschen von Pelletfeuerungen weisen teilweise deutlich erhöhte Gehalte an Kupfer, Chrom Zink und Chlor auf. Dabei scheint die fehlende Qualität der Holzpellet ein Problem zu sein. Bei Restholz sind die Gehalte an Zink, Kupfer, Chrom, Blei und Chlor teilweise erhöht. Bei diesen Brennstoffen werden Massnahmen im Vollzug der LRV empfohlen. Aschen aus Rindenbrikett (Stichprobe) enthalten deutlich erhöhte Konzentrationen an Chrom und Zink und können auch zu Beanstandungen führen.

- Die Analytik ist abgestützt auf die verwendeten Referenzaschen aus einem Cheminéeofen und kann nicht in jedem Fall auf andere Aschentypen oder «nasschemische» Bestimmungen übertragen werden. Eine Änderung der momentanen Beurteilungskriterien muss unter Berücksichtigung der charakteristischen, analytischen Kenngrössen der mobilen, energie-dispersiven Röntgenfluoreszenzanalytik erfolgen. Eine strengere Beurteilung durch die Vollzugsbehörden muss zwingend mit Absprache des Projektteams erfolgen.

- Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die Eigenschaften von Aschen aus verschiedenen naturbelassenen Holzsortimenten aufgezeigt. Für die Abgrenzung gegenüber anderen Holzbrennstoffen wie Holzpellet, Rindenbrikett, Alt- und Restholz sowie problematischen Holzabfällen wären weitere Untersuchungen erforderlich.

- Folgende Fragen müssten im Rahmen eines Folgeprojektes untersucht werden:
  - Untersuchungen an Aschen von Bäumen auf basischen Standorten (Lägern).
  - Weitergehende statistische Auswertung (multiple Regression) der Zusammenhänge zwischen Bodentypen und Elementgehalte durch das WSL.
  - Weitere Analysen an Aschen von automatischen Feuerungsanlagen für naturbelassenes Holz und für Pellets (Probenahme durch QS-Support Holzfeuerungen, ein Projekt von BFE, BAFU und Kantonen).

Literatur

[1] Peter Lienemann, Christoph Zwicky, Patrick Kurth, Einsatz der mobilen Röntgenfluoreszenz - Spektrometer für die Analyse und Beurteilung von Aschen aus Holzfeuerungen, EMPA-Prüfbericht-Nr. 206'238, August **2008**

[2] Willi Vock, Reto Wüest, Peter Lienemann, Beurteilung der Holzaschenanalysen mit mobilen Röntgenfluoreszenz-Spektrometern, Bericht im Auftrag der Zentralschweizer Umwelt-fachstellen, Juni **2009**

[3] Stefan Zimmermann, Jörg Hässig, Werner Landolt, Literaturreview Holzasche-Wald, Eidg. Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft (WSL), Birmensdorf, März **2010**

[4] Willi Vock et al., Entsorgung von Asche aus Grossfeuerungen für naturbelassenes Holz, BUWAL und Kantone, Maschwanden, Oktober **2003**

[5] Thomas Launhardt, Hans Hartmann, Heiner Link, Volker Schmid, Verbrennungsversuche mit naturbelassenen biogenen Festbrennstoffen in einer Kleinfeuerungsanlage, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Umwelt & Entwicklung Material 156, September **2000**

[6] Birgit Gras, Untersuchung von Holzaschen aus Kleinfeuerungsanlagen - Erkennen von Brennstoffmissbrauch, Institut für Hygiene und Umwelt, Abt. für Bodenbelastung, feste Abfallstoffe, Gentechnik und Umweltradioaktivität, Hamburg, August **2006**

[7] Ingwald Obernberger, Aschen aus Biomassfeuerungen - Zusammensetzung und Verwertung, Technische Universität Graz, VDI Bericht 1319 Thermische Biomassenutzung - Technik und Realisierung, S.199-222, **1997**

[8] Verwertungspfade und Aufbereitungsmöglichkeiten von Holzaschen aus Biomasseheizkraftwerken, Heizkraftwerk Hermsdorf, Thüringer Energie- und GreenTech-Agentur (ThEGA) , Thüringen, Januar **2011**

[9] Klaus von Wilpert, Dietmar Zirlewagen, Bernhard Bösch, Konzept eines Energieholz - Holzasche-Kreislaufs, AFZ Der Wald, 4/**2012**