

46

Berichte aus dem TFZ

Qualität von Holzhackschnitzeln in Bayern

Gehalte ausgewählter Elemente, Heizwert und Aschegehalt

Projektpartner

LWF Bayerische Landesanstalt
für Wald und Forstwirtschaft



**Qualität von Holzhackschnitzeln in Bayern
Gehalte ausgewählter Elemente, Heizwert und Aschegehalt**



LWF Bayerische Landesanstalt
für Wald und Forstwirtschaft

Qualität von Holzhackschnitzeln in Bayern

**Gehalte ausgewählter Elemente, Heizwert und
Aschegehalt**

Mitarbeiter

Dr. Elke Dietz (LWF)
Dr. Daniel Kuptz (TFZ)
Dr. Uwe Blum (LWF)
Fabian Schulmeyer (LWF)
Dr. Herbert Borchert (LWF)
Dr. Hans Hartmann (TFZ)

Berichte aus dem TFZ 46

Straubing und Freising-Weihenstephan, April 2016

Titel: Qualität von Holzhackschnitzeln in Bayern – Gehalte ausgewählter Elemente, Heizwert und Aschegehalt

Projektleiter Dr. Hans Hartmann (TFZ) Fabian Schulmeyer (LWF)

Autoren: Dr. Daniel Kuptz (TFZ) Dr. Elke Dietz (LWF)
Dr. Hans Hartmann (TFZ) Dr. Uwe Blum (LWF)
Fabian Schulmeyer (LWF)
Dr. Herbert Borchert (LWF)

Mitarbeiter: Albert Maierhofer (TFZ) Florian Mergler (LWF)
Anja Rocktäschel (TFZ) Irmgard Kern (LWF)
Sonja Plankl (TFZ)
Sophie Hlawatsch (TFZ)

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten unter dem Förderkennzeichen K/10/17 gefördert. Die Projektlaufzeit ging vom 01.12.2010 bis 31.12.2013. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Alle Rechte vorbehalten.

Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt, verbreitet oder archiviert werden.

Unter Verwendung mineralölfreier Druckfarben (Mineralölanteil <1 %) gedruckt auf chlorfreiem Papier aus nachhaltiger, zertifizierter Waldbewirtschaftung.

ISSN: 1614-1008

Hrsg.: Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe
Schulgasse 18, 94315 Straubing

E-Mail: poststelle@tfz.bayern.de

Internet: www.tfz.bayern.de

Redaktion: Dr. Daniel Kuptz, Dr. Elke Dietz,
Ulrich Eidenschink, Stephanie Neumeier

Auflage: 1. korrigierte Aufl.

Verlag: Eigenverlag

Erscheinungsort: Straubing

Erscheinungsjahr: 2016

Gestaltung: Dr. Daniel Kuptz, Dr. Elke Dietz

Fotonachweis: Kuptz

Danksagung

Der vorliegende Forschungsbericht „Qualität von Holzhackschnitzeln aus Bayern – Gehalte ausgewählter Elemente, Heizwert und Aschegehalt“ umfasst die Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen, die über den Zeitraum von drei Jahren erarbeitet wurden.

Weite Teile des vorliegenden Forschungsberichtes wären ohne die produktive Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Energieholz (ZfE) der Bayerischen Staatsforsten AöR (BaySF), namentlich mit Herrn Markus Achhammer und Frau Anika Sander, nicht möglich gewesen. Wir bedanken uns dabei besonders für die hervorragende Unterstützung bei der Durchführung unserer Feldversuche, aber auch für den umfassenden fachlichen Austausch mit den Kollegen.

Weiterhin bedanken wir uns bei Herrn Gerhard Schmoeckel und Herrn Dr. Jürgen Diemer vom Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU). Die Hilfe der Kollegen ermöglichte es, die inhaltsstofflichen Brennstoffanalysen zu vervollständigen und diesen Bericht durch fachliche Diskussion zu bereichern.

Besonderer Dank gilt den zahlreichen Forstbetrieben, forstlichen Dienstleistungsunternehmen, Kompostwerken und Biomassehöfen, die uns bei den Messungen im Wald und bei der Beschaffung von Brennstoffproben tatkräftig unterstützt haben.

Die Studie wurde durch das Bayerische Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (BayStMELF) unter dem Förderkennzeichen K/10/17 gefördert.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	11
Tabellenverzeichnis.....	15
1 Einleitung.....	19
2 Problemstellung	21
3 Zielsetzung und Aufbau der Forschungsarbeit	23
4 Stand des Wissens.....	25
4.1 Verbrennungstechnisch relevante chemische Elemente	25
4.1.1 Emissionen	26
4.1.2 Korrosion der Anlagen	27
4.1.3 Ascheverwertung	27
4.1.4 Verschlackung und Ascheschmelzverhalten	28
4.1.5 Berechnung von Brennstoffindizes.....	29
4.1.5.1 Stickstoffgehalt als Indikator für NO _x	29
4.1.5.2 Molares (K + Na)/[x(2S + Cl)]-Verhältnis (Indikator für HCl-/SO _x - Emissionen)	30
4.1.5.3 Σ [K + Na + Zn + Pb] als Indikator für Aerosolbildung	30
4.1.5.4 Molares Si/K-Verhältnis als Indikator für Kaliumfreisetzung	31
4.1.5.5 Molares Si/(Ca + Mg)-Verhältnis als Indikator für Ascheerweichung.....	31
4.1.5.6 Molares 2S/Cl-Verhältnis als Indikator für Hochtemperaturkorrosion	32
4.2 Grenzwerte für biogene Festbrennstoffe	32
4.3 Herkunft der Elemente in biogenen Festbrennstoffen.....	33
4.3.1 Verfügbarkeit, Aufnahme und Anreicherung in der Pflanze.....	33
4.3.1.1 Stickstoff (N)	34
4.3.1.2 Schwefel (S)	35
4.3.1.3 Chlor (Cl)	35
4.3.1.4 Kalzium (Ca)	35
4.3.1.5 Kalium (K)	36
4.3.1.6 Magnesium (Mg)	36
4.3.1.7 Natrium (Na)	37
4.3.1.8 Silizium (Si).....	38
4.3.1.9 Aluminium (Al)	38
4.3.1.10 Arsen (As).....	39
4.3.1.11 Cadmium (Cd)	39
4.3.1.12 Chrom (Cr).....	40
4.3.1.13 Kupfer (Cu)	40
4.3.1.14 Eisen (Fe)	41
4.3.1.15 Quecksilber (Hg)	41
4.3.1.16 Mangan (Mn)	42
4.3.1.17 Nickel (Ni)	42
4.3.1.18 Blei (Pb)	43
4.3.1.19 Vanadium (V).....	43
4.3.1.20 Zink (Zn)	44

4.3.1.21	Zusammenfassung der Elementgehalte in der Pflanze	44
4.3.2	Geogene und anthropogene Quellen in Bayern	47
5	Material und Methoden	55
5.1	Probenumfang	55
5.2	Hackschnitzelanalysen	56
5.2.1	Analyse der elementaren Brennstoffzusammensetzung	57
5.2.2	Ascheschmelzverhalten	59
5.3	Versuche zur Qualitätssicherung.....	59
6	Ergebnisse zur Qualitätssicherung und Datenqualität	63
6.1	Versuchsreihe A – Sedimentationsversuch: Quantifizierung des Bodenanteils.....	63
6.1.1	Probenheterogenität.....	63
6.1.2	Versuchsergebnisse Proben „Nürnberg“ und „Freising“	64
6.2	Versuchsreihe B – Evaluierung der Probenzerkleinerung	67
6.3	Versuchsreihe C – Quantifizierung des Metallabriebs	68
6.4	Fazit der Versuchsreihen A bis C.....	72
6.5	Elementverluste durch Veraschung und Eindampfen.....	72
7	Hackschnitzelqualität	75
7.1	Heizwert und Aschegehalt.....	75
7.2	Gehalte an Makroelementen.....	77
7.3	Ascheschmelzverhalten	82
7.4	Schwermetallgehalte.....	84
7.5	Indizes für mineralische Verschmutzung.....	91
7.5.1	Fe/Mn-Verhältnis	91
7.5.2	Al-Koeffizient	92
7.5.3	Gruppenbildung anhand der Indikatoren	92
7.6	Brennstoffindizes	94
7.6.1	$\Sigma [K + Na + Zn + Pb]$ als Indikator für Aerosolbildung	94
7.6.2	Molares Si/K-Verhältnis als Indikator für Kaliumfreisetzung	99
7.6.3	Molares Si/(Ca + Mg)-Verhältnis als Indikator für Ascheerweichung	101
7.6.4	Molares $(K + Na)/[x(2S + Cl)]$ -Verhältnis (Indikator für HCl-/SO _x -Emissionen)	103
7.6.5	Molares 2S/Cl-Verhältnis als Indikator für Hochtemperaturkorrosion	105
7.6.6	Zusammenfassung Brennstoffindizes.....	108
8	Schlussfolgerungen: Einflüsse auf die inhaltsstoffliche Zusammensetzung von Holzhackschnitzeln in Bayern und Empfehlungen für die Praxis	111
8.1	Baumart und Sortiment	111
8.2	Verschmutzung durch Mineralboden	112

8.3	Sonderfall: Einflüsse auf die chemische Zusammensetzung von Verkehrswegebegleitgrün und Siedlungsholz.....	119
8.4	Einhaltung der Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4	120
	Zusammenfassung	123
	Abstract	125
	Quellenverzeichnis	127
	Anhang – Elementgehalte der Brennstoffproben.....	137

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Stadien des Schmelzverhaltens der Asche [54]	28
Abbildung 2:	Sedimentationsverfahren für nicht holzige Feinanteile nach Bionorm 2 [18]	60
Abbildung 3:	Cr- und Ni-Gehalte gemahlener und ungemahlener Proben	67
Abbildung 4:	Mittlere Heizwerte und Aschegehalte der untersuchten Brennstoffe (bezogen auf Trockenmasse); horizontale Linien markieren Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7, schraffierter Bereich typische Werte für Waldrestholz nach DIN EN ISO 17225-1 [30]; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang	75
Abbildung 5:	Lineare Korrelation zwischen Heizwert und Aschegehalt	76
Abbildung 6:	Mittlere Gehalte an Stickstoff (CHN-Analytik) und Schwefel (HNO ₃ -Aufschluss, in m-%) der untersuchten Brennstoffe (MW ± SD); horizontale Linien geben Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 [33] [34] [35] wieder; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang	77
Abbildung 7:	Mittlere Gehalte an Chlor (RFA-Analyse, in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe (MW ± SD); horizontale Linien markieren Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 [33] [34] [35], schraffierte Bereiche typische Wertebereiche nach DIN EN ISO 17225-1 [30]; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang	78
Abbildung 8:	Mittlere Gehalte an Natrium und Kalium (HF-Aufschluss, in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe (MW ± SD); schraffierte Bereiche markieren typische Wertebereiche nach DIN EN ISO 17225-1 [30]; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang	79
Abbildung 9:	Mittlere Gehalte an Calcium und Magnesium (HF-Aufschluss, in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe (MW ± SD); schraffierte Bereiche markieren typische Wertebereiche nach DIN EN ISO 17225-1 [30]; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang	80
Abbildung 10:	Mittlere Siliziumgehalte der untersuchten Brennstoffe (HF-Aufschluss, in mg/kg); horizontale Linien markieren maximale Siliziumgehalte in Pflanzen (2.000 mg/kg) und Gräsern (12.000 mg/kg), schraffierter Bereich typische Werte für Waldrestholz nach DIN EN ISO 17225-1 [30]; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang	81
Abbildung 11:	Lineare Regression zwischen Aschegehalt und Siliziumgehalt; schraffierter Bereich markiert typische Messwerte für Hackschnitzel aus Waldrestholz (inklusive geringe Gehalte an Mineralboden) nach DIN EN ISO 17225-1 [30]	82
Abbildung 12:	Mittlere Gehalte an Arsen (HF-Aufschluss) und Quecksilber (AMA-Analyse, in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe (MW ± SD); horizontale Linien markieren Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 [33] [34] [35]; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang	86

Abbildung 13: Mittlere Gehalte an Blei und Cadmium (HF-Aufschluss, in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe, analysiert mittels HF-Aufschluss (MW ± SD); horizontale Linien markieren Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang.....	87
Abbildung 14: Mittlere Gehalte an Kupfer und Zink (in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe analysiert mittels HF-Aufschluss (MW ± SD); horizontalen Linien markieren Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang.....	88
Abbildung 15: Mittlere Gehalte an Chrom und Nickel (in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe, analysiert mittels HF-Aufschluss (MW ± SD); horizontale Linien markieren Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang.....	90
Abbildung 16: Vergleich der Zuordnung der Proben zu den Gruppen „Proben mit Bodenmaterial verunreinigt“ und „reines Pflanzenmaterial“ der einzelnen Al-Koeffizienten mit dem Fe/Mn-Verhältnis.....	93
Abbildung 17: Summe potenziell aerosolbildender Elemente (K, Na, Pb und Zn, HF-Aufschluss) in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne „Nadeln + Zweige“ und ohne ungehackte Siedlungshölzer) der Fallstudien, geordnet nach Sortimenten (n. d. = Einzelproben aus Vollbäumen und der Stromtrassenpflege); P bezeichnet Proben aus Pflanzenmaterial, B deutet einen Einfluss von Bodenmaterial an	95
Abbildung 18: Summe potenziell aerosolbildender Elemente (K, Na, Pb und Zn in mg/kg, HF-Aufschluss) in Abhängigkeit des Aschegehalts	97
Abbildung 19: Summe potenziell aerosolbildender Elemente (K, Na, Pb und Zn, HF-Aufschluss) in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Fallstudien, geordnet nach Aschegehaltsklassen der DIN EN ISO 17225-4. P bezeichnet Proben aus Pflanzenmaterial, B deutet einen Einfluss von Bodenmaterial an.....	98
Abbildung 20: Molares Si/K-Verhältnis in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für Kaliumfreisetzung, geordnet nach Sortimenten (n. d. = Einzelproben aus Vollbäumen und der Stromtrassenpflege; unterhalb horizontaler Linie kaum Bindung des K durch Si zu erwarten)	99
Abbildung 21: Molares Si/K-Verhältnis in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für Kaliumfreisetzung, geordnet nach Aschegehaltsklassen der DIN EN ISO 17225-4 (unterhalb horizontaler Linie kaum Bindung des K durch Si zu erwarten).....	100
Abbildung 22: Ascheerweichungstemperatur in Abhängigkeit des molaren Si/(Ca + Mg)-Verhältnisses.....	101

- Abbildung 23: Molares Si/(Ca + Mg)-Verhältnis in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für Ascheerweichung, geordnet nach Sortimenten (n. d. = Einzelproben aus Vollbäumen und der Stromtrassenpflege; unterhalb durchgehender horizontaler Linie sind hohe Ascheerweichungstemperaturen zu erwarten) 102
- Abbildung 24: Molares Si/(Ca + Mg) Verhältnis in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für Ascheerweichung, geordnet nach Aschegehaltsklassen der DIN EN ISO 17225-4 (unterhalb durchgehender horizontaler Linie sind hohe Ascheschmelztemperaturen zu erwarten) 103
- Abbildung 25: Molares (K + Na)/[$x(2S + Cl)$]-Verhältnis (HF-Aufschluss, S aus HNO_3) in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für HCl- und SO_x -Emissionen, geordnet nach Sortimenten (n. d. = Einzelproben aus Vollbäumen und der Stromtrassenpflege); horizontale Linien markieren Grenzen, oberhalb derer nur geringe Emissionen zu erwarten sind: durchgehend = alle Feuerungen, gestrichelt = Festbettfeuerungen; Faktor $x = 3,6$, entsprechend Literaturangaben [119]; P bezeichnet Proben aus Pflanzenmaterial, B deutet einen Einfluss von Bodenmaterial an 104
- Abbildung 26: Molares (K + Na)/[$x(2S + Cl)$] Verhältnis (HF-Aufschluss, S aus HNO_3) in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für HCl- und SO_x -Emissionen, geordnet nach Aschegehaltsklassen der DIN EN ISO 17225-4; horizontale Linien markieren Grenzen, oberhalb derer nur geringe HCl- und SO_x -Emissionen zu erwarten sind (durchgehend = alle Feuerungen, gestrichelt = Festbettfeuerungen); Faktor $x = 3,6$ stammt aus Literaturwerten [119]; P bezeichnet Proben aus Pflanzenmaterial, B deutet einen Einfluss von Bodenmaterial an 105
- Abbildung 27: Molares 2S/Cl-Verhältnis in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für Hochtemperaturkorrosion, geordnet nach Sortimenten (n. d. = Einzelproben aus Vollbäumen und der Stromtrassenpflege; Werte oberhalb der durchgehenden horizontalen Linie deuten auf ein geringes Korrosionsrisiko hin, bei Werten oberhalb der gestrichelten Linie ist kein Korrosionsrisiko gegeben) 106
- Abbildung 28: Molares 2S/Cl-Verhältnis in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für Hochtemperaturkorrosion, geordnet nach Aschegehaltsklassen der DIN EN ISO 17225-4 (Werte oberhalb der durchgehenden horizontalen Linie deuten auf ein geringes Korrosionsrisiko hin, bei Werten oberhalb der gestrichelten Linie besteht kein Korrosionsrisiko) 107

Abbildung 29: Verteilung der untersuchten Fallbeispiele auf die standortkundlichen Großlandschaften Bayerns (für Straßenbegleitgrün und Siedlungsholz wurde die Lage der Sammelstellen angegeben) 119

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Qualitätsrelevante Eigenschaften der Elementgehalte biogener Festbrennstoffe (nach [54])	25
Tabelle 2:	Beispiele für die Spezifikation für Elementgrenzwerte nach DIN EN ISO 17225 (alle Werte bezogen auf den wasserfreien Zustand)	33
Tabelle 3:	Relative Einstufung der Elementkonzentrationen in der Pflanze (bezogen auf kg Brennstoff) getrennt nach Nadeln/Blättern, Derbholzrinde und Derbholz nach internationalen, europäischen, deutschen und bayerischen Untersuchungen (x = niedrige, xx = mittlere und xxx = hohe Konzentration) [55][79][103][104][128].....	45
Tabelle 4:	Typische Elementgehalte (in m-% für N, S, Cl, bzw. in mg/kg) biogener Festbrennstoffe nach DIN EN ISO 17225-1 [30] für Waldrestholz (Wrh), Rinde und (rindenfreies) Holz (Daten dargestellt als Mittelwerte aus schwedischen, finnischen, dänischen, niederländischen und deutschen Quellen; Höchstwerte durch Fettdruck hervorgehoben)	46
Tabelle 5:	Typische anthropogene Quellen für Schwermetalle	53
Tabelle 6:	Liste der Hackschnitzelproben	55
Tabelle 7:	Aufbereitungsverfahren holzigen Materials aus kommunalen Grüngutsammelstellen am Kompostwerk/Biomassehof.....	56
Tabelle 8:	Analyseverfahren zur Bestimmung der inhaltsstofflichen Hackschnitzelqualität.....	57
Tabelle 9:	Aschegehalt (m-%) und ausgewählte Elementgehalte (mg/kg) der Probe „Nürnberg“ aus Versuchsreihe A („Mischung“), der gewaschenen Biomasse („Biomasse“) und des Probenrückstands („Boden“)	65
Tabelle 10:	Aschegehalt (m-%) und ausgewählte Elementgehalte (mg/kg) der Probe „Freising“ aus Versuchsreihe A („Gesamt“), der gewaschenen Biomasse („Biomasse“) und des Probenrückstands („Boden“)	66
Tabelle 11:	Elementgehalte (mg/kg) gemahlener (gem.) und ungemahlener (ungem.) Vergleichsproben der Versuchsreihe B, der jeweils höhere Gehalt (Faktor 1,2) ist fett gedruckt	68
Tabelle 12:	Ausgewählte Elementgehalte (mg/kg) einer Hackschnitzelprobe (Fichten-Energierundholz) bei unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren	69
Tabelle 13:	Abrieb, Probenheterogenität und messwertbedingte Streuung bei den Versuchen zu Versuchsreihe C	71
Tabelle 14:	Mittlere Elementgehalte, gemessen mittels HNO ₃ -Aufschluss (unverascht) und HF-Aufschluss (verascht), sowie Verhältnis von HNO ₃ zu HF	73

Tabelle 15:	Mittelwerte und Wertebereiche für die Schrumpfungs- (SST) und Erweichungstemperatur (DT); Fettdruck markiert Temperaturen < 1.200 °C	83
Tabelle 16:	Mittelwerte und Wertebereiche für die Halbkugel- (HT) und Fließtemperatur (FT); Fettdruck markiert Temperaturen < 1.200 °C.....	84
Tabelle 17:	Mittlere Schwermetallgehalte (HNO ₃ -Aufschluss, Abschnitt 5.2.1) der Hackschnitzelproben in mg/kg geordnet nach Sortiment sowie dazugehöriger Grenzwert der Anforderungsnorm DIN EN ISO 17225-4 [33]	85
Tabelle 18:	Mittlere Gehalte potenziell aerosolbildender Elemente (K, Na, Pb und Zn in mg/kg, HF-Aufschluss) in den Proben der Fallstudien, gemittelt über die Sortimente (Er – Energierundholz, Wrh – Waldrestholz, KUP – Kurzumtriebsplantagenholz, n. d. – Einzelproben aus Vollbäumen und der Stromtrassenpflege)	95
Tabelle 19:	Gehalte potenziell aerosolbildender Elemente (K, Na, Pb und Zn in mg/kg, HF-Aufschluss) in den Proben der Fallstudien, gemittelt über die Aschegehaltsklassen nach DIN EN ISO 17225-4	97
Tabelle 20:	Bewertung der Einzelproben der Fallstudien anhand von Brennstoffindizes sortiert nach Sortimenten (++ = sehr positiv, + = positiv, 0 = neutral, - = negativ, -- = sehr negativ)	108
Tabelle 21:	Bewertung der Einzelproben der Fallstudien anhand von Brennstoffindizes sortiert nach Aschegehaltsklassen der DIN EN ISO 17225-4 (++ = sehr positiv, + = positiv, 0 = neutral, - = negativ, -- = sehr negativ).....	109
Tabelle 22:	Kombinationen maximaler Elementgehalte von Schwermetallen in Biomasse und Bodenmaterial, die in Hackschnitzeln zur Erreichung der Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 führen, falls an 100 g Biomasse 10 g Bodenmaterial anhaften	113
Tabelle 23:	Mittlerer Aschegehalt (A in m-%), Heizwert (Hu in MJ/kg) und mittlere Elementgehalte der Brennstoffproben in m-% nach Baumart und Sortiment, n = Stichprobenanzahl, sowie der dazugehörige Grenzwert der Anforderungsnorm DIN EN ISO 17225-4 [33]	137
Tabelle 24:	Mittlere Elementgehalte der Brennstoffproben in m-% (Cl) und in mg/kg (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, HF-Aufschluss) nach Baumart und Sortiment, n = Stichprobenanzahl, sowie der dazugehörige Grenzwert der Anforderungsnorm DIN EN ISO 17225-4 [33]	138
Tabelle 25:	Mittlere Schwermetallgehalte (HF-Aufschluss, Abschnitt 5.2.1) der Hackschnitzelproben in mg/kg geordnet nach Sortiment sowie der dazugehörige Grenzwert der Anforderungsnorm DIN EN ISO 17225-4 [33]	139
Tabelle 26:	Elementgehalte der Brennstoffproben in mg/kg (Ba, Be, Bi, B, Co, Mo, P) nach Baumart und Sortiment analysiert mittels HF-Aufschluss	140

Tabelle 27:	Elementgehalte der Brennstoffproben in mg/kg (Ru, Sb, Sn, Sr, Th, Ti, Ur) nach Baumart und Sortiment analysiert mittels HF-Aufschluss.....	141
-------------	--	-----

1 Einleitung

DANIEL KUPTZ, ELKE DIETZ, FABIAN SCHULMEYER, HERBERT BORCHERT & HANS HARTMANN

Die Nachfrage nach festen Bioenergieträgern, vornehmlich Energieholz, ist hoch. Laut Energieholzmarktbericht der Bayerischen Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (LWF) wurde allein in Bayern 2012 eine Menge von 14 Mio. Festmeter Holz mit Rinde (Fm m. R.) energetisch verwendet. Die Nachfrage nach Energieholz ist damit seit 2005 stark gestiegen [44][46]. Von den 14 Mio. Fm entfielen 8 Mio. Fm auf private Haushalte, 4,8 Mio. Fm auf Biomasseheiz(kraft)werke und 1,2 Mio. Fm auf gewerbliche Betriebe und öffentliche Gebäude. Neben Scheitholz spielen Holzhackschnitzel eine wichtige Rolle in diesem Markt.

Die erhöhte Nachfrage nach Hackschnitzeln zur thermischen Verwendung bietet für viele Forstbetriebe und Unternehmen die Möglichkeit, neue Geschäftsfelder für ehemals ungenutzte Holzsortimente zu erschließen. Die Bandbreite möglicher Rohmaterialien ist weit und reicht von der Verwendung von Waldrestholz oder von Holz aus der Pflege von Verkehrswegen, Stromtrassen und dem Landschaftsbild [40][92][130] bis zu der gezielten Aushaltung schwacher Stämme als „Energierundholz“ [109] oder der Nutzung von Holz aus Kurzumtriebsplantagen [14].

Die Brennstoffqualität der genannten Sortimente unterscheidet sich mitunter erheblich [54]. Neben einer deutlichen Variation hinsichtlich physikalischer Parameter aufgrund rohstoff- und produktionsbedingter Einflüsse (siehe TFZ-Bericht 40 „Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel“) hat das Rohmaterial maßgeblichen Einfluss auf stoffliche Qualitätsparameter wie den Aschegehalt, den Heizwert und die inhaltsstoffliche Brennstoffzusammensetzung. Vor allem Kleinfeuerungsanlagen sind dabei auf gleichbleibend hohe Brennstoffqualitäten angewiesen, um einen reibungslosen Betrieb zu gewährleisten. Über die Eignung der oben genannten Hackholzsortimente für unterschiedliche Feuerungstypen ist jedoch bisher nur wenig bekannt.

2 Problemstellung

DANIEL KUPTZ, ELKE DIETZ, FABIAN SCHULMEYER, HERBERT BORCHERT & HANS HARTMANN

Neben einer quantitativ höheren Nachfrage nach Hackschnitzeln kommt den qualitativen Anforderungen an den Brennstoff eine wachsende Bedeutung zu. Gerade kleinere Heizanlagen sind auf hochwertiges Brennmaterial angewiesen und schreiben definierte Wasser-, Asche- und Elementgehalte vor [54]. Vor allem die inhaltsstoffliche Brennstoffzusammensetzung beeinflusst im erheblichen Maße das Verbrennungsverhalten im Kessel. So führen hohe Gehalte bestimmter Elemente u. a. zu erhöhten Emissionen (Feinstaub, NO_x , SO_x), zu Korrosion der Anlagen oder zu einer erhöhten Schlackebildung [54]. Auch im Hinblick auf neue gesetzliche Anforderungen an das Emissionsverhalten von Holzfeuerungen, z. B. aufgrund der Novellierung der Ersten Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (1. BImSchV für Anlagen < 1.000 kW) ist die Verwendung einer hohen Brennstoffqualität sinnvoll. Ob eine Verbesserung des Emissionsverhaltens von Kleinf Feuerungsanlagen durch einen qualitativ hochwertigen Brennstoff jedoch ausreicht, um die strengen Grenzwerte für Feinstaub und CO einzuhalten, ist noch abschließend zu klären und war nicht Teil dieser Arbeit.

Neben einer Verbesserung im Betriebsverhalten der Anlagen haben fest definierte, hohe Hackschnitzelqualitäten auch in der Vermarktung Vorteile und geben dem Verbraucher die Sicherheit, den richtigen Brennstoff für seine Anlage zu beziehen. Qualitativ hochwertige Brennstoffe erreichen dabei mitunter auch höhere Marktpreise, z. B. je nach Wassergehalt bei der Anlieferung [16]. Orientierung hinsichtlich der Brennstoffqualität bieten internationale Qualitätsnormen rund um die DIN EN ISO 17225 [33]. Die Normen können als eine Grundlage für das betriebsinterne Qualitätsmanagement [69], aber auch für Gütesiegel und existierende oder derzeit in Entwicklung befindliche Zertifizierungssysteme verwendet werden (z. B. RAL Gütesiegel Brennholz [20], ENplus-Zertifikat für Hackschnitzel (in Bearbeitung)).

Zur gezielten Herstellung qualitativ hochwertiger Hackschnitzel existieren bisher jedoch nur wenige Praxisempfehlungen oder technische Vorgaben. So mangelt es immer noch an belastbaren Produktionskenndaten zur Abhängigkeit der chemischen Hackschnitzelqualität von unterschiedlichen Rohmaterialien oder Aufbereitungsverfahren. Gerade die inhaltsstoffliche Brennstoffzusammensetzung von Holzhackschnitzeln kann aufgrund der Vielzahl an Prozessparametern stark variieren. Mögliche Einflüsse sind z. B. die Baumart, das verwendete Holzsortiment, der Standort, die Aufbereitungskette (z. B. durch Verunreinigung des Hackholzes mit Mineralboden) oder anthropogene Einträge (Streusalz, Pestizide). Letztere könnten vor allem bei Hölzern auftreten, welche nicht aus Waldökosystemen stammen, sondern z. B. von Grüngutsammelstellen.

Als Folge des beschriebenen Wissensdefizits existieren bisher kaum Aussagen über die Eignung der unterschiedlichen Brennstoffe für die verschiedenen Feuerungsanlagen. Auch fehlen Optimierungsempfehlungen für die Prozesskette im Wald oder die weitere Aufbereitung der Brennstoffe, mittels derer sich qualitativ hochwertige Brennstoffe aus Rohmaterialien geringerer Qualität herstellen lassen.

3 Zielsetzung und Aufbau der Forschungsarbeit

DANIEL KUPTZ, ELKE DIETZ, FABIAN SCHULMEYER, HERBERT BORCHERT & HANS HARTMANN

Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit ist es, die Brennstoffqualität bayerischer Holzhackschnitzel hinsichtlich ihrer inhaltsstofflichen Zusammensetzung darzustellen und zu bewerten. Die Arbeit befasst sich dabei vornehmlich mit herstellungs- und rohstoffbedingten Einflüssen auf inhaltsstoffliche Parameter. Hierzu werden Holzhackschnitzelproben verschiedener Standorte in Bayern gewonnen, die aus unterschiedlichen Rohmaterialien und mit unterschiedlichen technischen Verfahren hergestellt wurden. Neben Hackschnitzeln aus Waldholz liegt der Schwerpunkt der Arbeit auch auf alternativen Rohmaterialien, z. B. auf Energieholz aus Kurzumtrieb, der Pflege von Verkehrswegen und Stromtrassen, sowie auf Holz aus dem Siedlungsraum. Alle Proben werden mittels Normprüfverfahren, aber auch mittels neuartiger Analyseverfahren auf ihre inhaltsstofflichen Eigenschaften hin untersucht (Kapitel 0, Kapitel 7). Anschließend werden die Proben auf ihre Tauglichkeit für unterschiedliche Anwendungsbereiche, z. B. für den Einsatz in privaten Feuerungen oder Biomasseheizwerken, bewertet (Kapitel 8). Aus den gewonnenen Fallbeispielen werden erste Handlungsempfehlungen zur Steigerung der Hackschnitzelqualität erarbeitet, die schon während der Produktion beachtet werden können.

Neben der Bewertung der Brennstoffqualität erfolgten zeitgleich umfassende Analysen zur Qualitätssicherung im Labor, die in Kapitel 6 eine Sonderstellung einnehmen.

Der TFZ-Bericht „Qualität von Holzhackschnitzeln aus Bayern – Gehalte ausgewählter Elemente, Heizwert und Aschegehalt“ ergänzt den zuvor erschienenen TFZ-Bericht 40 „Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel“ [70], der als Schwerpunkte die Prozesskette der Hackschnitzelbereitstellung, die physikalische Brennstoffqualität, den Belüftungswiderstand bei der technischen Hackguttrocknung und Umrechnungsfaktoren zu Polterschätzverfahren zum Thema hat. Die dargestellten Ergebnisse beider Berichte entstammen demselben Forschungsvorhaben und beruhen somit auf denselben Studien.

4 Stand des Wissens

ELKE DIETZ, DANIEL KUPTZ, HERBERT BORCHERT & HANS HARTMANN

Die inhaltsstoffliche Zusammensetzung biogener Festbrennstoffe beeinflusst im erheblichen Maße das Verhalten der Brennstoffe in der Feuerung. Hohe Gehalte bestimmter Elemente führen zu erhöhten Emissionen (Feinstaub, NO_x, SO_x), zu Korrosion der Anlagen oder zu einer erhöhten Schlackebildung. Im Folgenden wird zunächst auf die als feuerungstechnisch kritisch zu bewertenden Elemente und die damit verbundenen Probleme eingegangen. Anschließend wird die mögliche Anreicherung der relevanten Elemente im Brennstoff, z. B. aufgrund der Pflanzenart, der verwendeten Pflanzenteile oder des Standorts erläutert. Der Stand des Wissens zu den beiden Qualitätsparametern Aschegehalt und Heizwert ist in TFZ-Bericht 40 „Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel“ [70] detailliert beschrieben und wird hier nicht erneut wiedergegeben.

4.1 Verbrennungstechnisch relevante chemische Elemente

Tabelle 1 liefert eine Übersicht der Elemente, die für die Bewertung biogener Festbrennstoffe ausschlaggebend sind.

Tabelle 1: Qualitätsrelevante Eigenschaften der Elementgehalte biogener Festbrennstoffe (nach [54])

Element	Einfluss auf die Verbrennung
Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O)	Heizwert, Brennwert, Luftbedarf
Stickstoff (N)	NO _x - und N ₂ O-Emissionen
Schwefel (S)	SO _x -Emissionen, Hochtemperaturkorrosion, Partikelemissionen
Chlor (Cl)	Emissionen von HCl und halogenorganischen Verbindungen (z. B. bei PCDD/F-Bildung), Partikelemissionen
Kalium (K)	Ascheerweichungsverhalten, Hochtemperaturkorrosion, Partikelemissionen
Natrium (Na)	Partikelemissionen
Magnesium (Mg) & Kalzium (Ca)	Ascheerweichungsverhalten, Ascheeinbindung von Schadstoffen, Ascheverwertung, Partikelemissionen
Silizium (Si)	Aschegehalt, Ascheerweichungsverhalten
Schwermetalle ¹	Ascheverwertung, Schwermetallemissionen, z. T. katalytische Wirkung (z. B. bei PCDD/F-Bildung), Partikelemissionen

¹ Relevante Schwermetalle sind Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Quecksilber (Hg), Nickel (Ni), Blei (Pb), Vanadium (V), Zink (Zn)

Die Anteile an Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) beeinflussen vor allem den Heizwert der Brennstoffe. Dieser wurde in TFZ-Bericht Nr. 40 „Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel“ [70] für die hier verwendeten Proben ausführlich dargestellt und diskutiert, weshalb auf die Elemente C, H und O hier nicht weiter eingegangen wird. Im Folgenden werden dagegen feuerungstechnisch kritische Elemente behandelt, die zu einer Erhöhung umwelt- und gesundheitsschädlicher Emissionen, zu Korrosion in den Anlagen und zu einer Änderung der Zusammensetzung und des Erweichungsverhaltens der Asche führen können.

4.1.1 Emissionen

Bei jeder Verbrennung werden, abhängig vom Brennstoff und von der Anlagentechnik, unterschiedliche Mengen an Gasen, z. B. CO₂, CO, NO_x, N₂O oder SO_x, aber auch eine gewisse Menge an Feinstaubpartikeln, d. h. Partikel mit einem maximalen Durchmesser von 10 µm, freigesetzt. Einige dieser Stoffe sind als umwelt- bzw. gesundheitsschädlich einzustufen, vor allem wenn es sich dabei um schwermetallhaltige Verbindungen handelt. Um die Belastung für Umwelt und Bürger zu minimieren, wurden auf Bundesebene Richtlinien und Grenzwerte für die jeweiligen Anlagentypen erlassen. Diese können in der aktuellen Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (BImSchV) nachgelesen werden.

Ein Großteil an Emissionen ist abhängig vom Brennstoff, weshalb in der BImSchV (Teil 1 und Teil 4), aber auch in aktuellen internationalen Normen (DIN EN ISO 17225) Anforderungen an biogene Festbrennstoffe bzw. an ihre Eignung für die jeweiligen Anlagentypen gestellt werden. Ausschlaggebend für hohe Emissionen sind dabei vor allem die Elementgehalte der Brennstoffe [54]. Hohe Gehalte an Stickstoff (N) im Brennstoff führen z. B. zur Bildung von Stickstoffoxiden (NO_x, N₂O), hohe Gehalte an Schwefel zur Bildung von Schwefeldioxid (SO₂) [119]. Hohe NO_x- und SO₂-Emissionen führen u. a. zu Schädigungen der Atemorgane oder begünstigen die Versauerung von Böden. Neben N und S führen hohe Konzentrationen an Kalium (K) zu einer Erhöhung der Partikelemissionen [95][119]. Kalium hat aerosolbildende Eigenschaften, d. h., es begünstigt die Bildung von Feinstaub. Weiterhin ist der Gehalt an Natrium (Na) für die Bildung von Aerosolen verantwortlich. Andere Elemente, z. B. Kalzium (Ca), wirken sich dagegen positiv auf das Emissionsverhalten aus, da sie die Festsetzung von Schwefel in der Asche bedingen und damit die Freisetzung von SO₂ verringern.

Besonders kritisch sind Partikelemissionen zu bewerten, wenn sie mit Schwermetallen angereichert sind [54]. Schon geringe Erhöhungen der Schwermetallgehalte sind für die Gesundheit der Menschen und die Umwelt als schädlich zu bewerten. Dabei sind besonders die leicht flüchtigen Schwermetalle, die zur Bildung von Aerosolen neigen, d. h. Cadmium (Cd), Blei (Pb) und Zink (Zn), zu erwähnen [119]. Diese beeinflussen nicht nur die Menge, sondern vor allem auch die Toxizität des emittierten Feinstaubes.

Insgesamt ist es somit Ziel vieler aktueller Forschungs- und Entwicklungsvorhaben im Bereich der Verbrennung biogener Festbrennstoffe, den Gehalt an Emissionen zu verringern. Eine sorgsame Brennstoffwahl kann hierzu in großem Maße beitragen.

4.1.2 Korrosion der Anlagen

Hohe Konzentrationen an K und S bedingen nicht nur eine Verschlechterung des Emissionsverhaltens, sondern führen bei Hochtemperaturen im Zusammenspiel mit Chlor (Cl) zu Korrosion in der Feuerungsanlage [54][95][119]. Dabei kommt es in mehreren Schritten zur Oxidation der eisenhaltigen Bauteile, z. B. an Wärmetauschern oder in den Abgasleitungen. Als Folge bildet sich Rost. Weiterhin kann es bei der Verbrennung Cl-haltiger Brennstoffe zur Bildung von Salzsäure im Abgas kommen, das sowohl die Anlagentechnik als auch die Qualität der Emissionen negativ beeinflussen kann.

Gerade halmgutartige Brennstoffe können stark in ihren Cl-Gehalten erhöht sein (siehe Abschnitt 4.3.1.3), weshalb bei der Einordnung biogener Brennstoffe gezielt in holzige und halmgutartige Energieträger unterschieden wird. Eine Anpassung der Feuerungstechnik an die erschwerten Bedingungen, z. B. die Verwendung von Strohpellets in speziell angepassten Strohfeuerungen, erlaubt dabei die problemlose Verwendung kritischer Brennstoffe. Eine Verwendung schwieriger Brennstoffe (z. B. nicht naturbelassenes Altholz) in normalen Holzfeuerungen ist dagegen weder zugelassen noch sinnvoll und muss zwingend vermieden werden.

4.1.3 Ascheverwertung

Nicht bzw. wenig flüchtige Elemente bleiben nach der Verbrennung als Rückstand in der Asche übrig. Unterschieden wird dabei in Rostasche, Zyklonasche und Flugasche, abhängig davon, an welchen Punkten der Feuerungen die Asche anfällt. Die inhaltsstoffliche Zusammensetzung dieser Fraktionen unterscheidet sich mitunter erheblich [94]. Vor allem Flugaschen, d. h. die Aschefraktionen, die in Elektro- bzw. Gewebefiltern am Ende des Kamins anfallen, können hohe Gehalte leicht flüchtiger Schwermetalle wie As, Cd, Pb, Hg und Zn beinhalten, wodurch ihre Verwertung erschwert wird.

Gesetzlich gilt Asche daher zunächst als Abfallstoff, für den zu prüfen ist, ob eine hochwertige Verwendung möglich ist [5]. Abhängig von der inhaltsstofflichen Zusammensetzung der Aschefraktionen ist bei ihrer Verwertung eine Reihe an Alternativen denkbar. Neben der Verwertung als Sekundärdünger wird Holzasche beim Straßenbau, in der Zement- und Baustoffindustrie oder bei der Rekultivierung von Deponien verwendet [94]. Ist die Verwertung der Asche aufgrund hoher Schwermetallgehalte nicht möglich, z. B. bei schwermetallhaltiger Flugasche, so muss diese auf Sondermülldeponien, ggf. unter Tage, kostenpflichtig entsorgt werden [114].

Da ein Großteil der für das Pflanzenwachstum essenziellen Nährstoffe (z. B. Ca, K, Mg und P) in der Rostasche verbleibt, ist ihre Rückführung auf die Fläche zunächst naheliegend. Ob Holzaschen jedoch als Düngemittel zugelassen sind, regelt die Düngemittelverordnung (DüMV) (u. a. Einhaltung von Grenzwerten, Verwendung, Mindestnährstoffgehalt); im Fall der Anwendung als Düngemittel für den Wald auch das Düngegesetz (DüG). Demnach ist zunächst die Düngebedürftigkeit von Waldbeständen nachzuweisen. Diese ist aber nur dann gegeben, wenn sie am Einzelbestand durch Analysen belegt wurde, d. h. wenn Ernährungsstörungen bzw. Ernährungsmängel bei Bäumen festge-

stellt wurden oder die Bodenfruchtbarkeit beeinträchtigt oder gefährdet ist [5]. Die Verwendung von Düngemitteln im Wald allein mit dem Ziel einer Ertragssteigerung gilt dagegen nach dem Waldgesetz für Bayern (BayWaldG) als nicht sachgemäß (Art. 14 Abs. 1 Nr. 4). Weiterhin schränken forstliche Zertifizierungssysteme (FSC, PEFC) die Verwendung von Düngemitteln im Wald ein [114][120].

Eine direkte Ausbringung unbehandelter Aschen im Wald bringt eine Reihe ökologischer Schwierigkeiten mit sich und kann deshalb nicht empfohlen werden [66]. Ein noch nicht gelöstes Problem bei der Ascheausbringung stellen z. B. die rasche Nährstoffverfügbarkeit bzw. der Nährstoffaustrag ins Grundwasser und die hohen pH-Werte dar. Die Auswirkungen auf das Bodenleben (speziell Mykorrhiza) sind noch nicht umfassend geklärt.

Dagegen findet die nährelementreiche Rostasche aufgrund ihres hohen K- und P-Anteils als Zuschlag für diverse landwirtschaftliche Sekundärdünger Anwendung [5]. Etwa 20 % der in Bayern anfallenden Rostaschen werden auf diesem Wege verwertet [39]. Voraussetzung für die Herstellung von Düngemitteln ist, dass die gesetzlichen Grenzwerte für die Gehalte an Schwermetallen eingehalten werden (z. B. nach Düngemittelverordnung).

4.1.4 Verschlackung und Ascheschmelzverhalten

Neben der Verwertungsmöglichkeit der Asche hat die inhaltsstoffliche Zusammensetzung der Brennstoffe maßgeblichen Einfluss auf das Ascheschmelzverhalten [54][95][119]. Hohe Temperaturen im Feuerungsraum führen zu Veränderungen der physikalischen Struktur der Asche, zunächst durch Erweichung der Partikel bis hin zum kompletten Aufschmelzen bzw. Zerfließen. Bei Abkühlung im Feuerungsraum kommt es nun zur Verhärtung der flüssigen Asche und es bilden sich Klumpen. Dabei entstehen u. a. Verklebungen am Rost und im Auffangbehälter und damit erhebliche mechanische Probleme für die Anlagentechnik. Dieses als Schlackebildung bezeichnete Phänomen ist gerade für kleine Feuerungsanlagen zu minimieren.

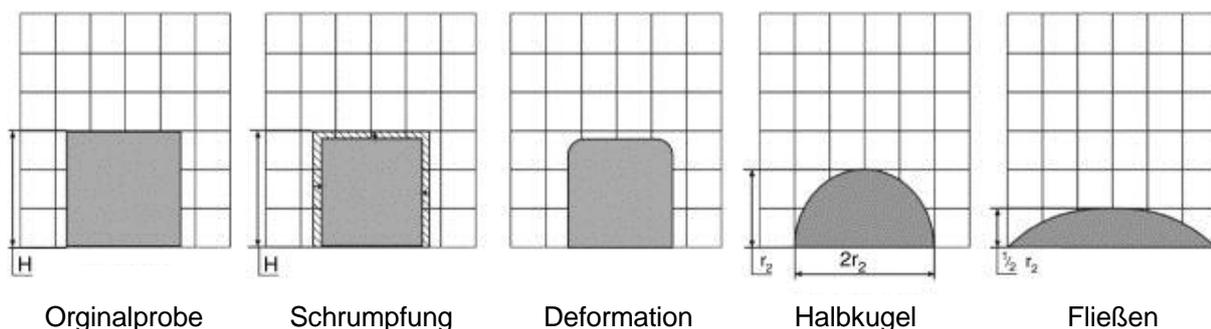


Abbildung 1: Stadien des Schmelzverhaltens der Asche [54]

Ausgewählte Elemente erhöhen oder verringern die Temperatur, bei der sich die Asche verändert. Hohe Gehalte an K führen dabei zu einer Verringerung der Ascheschmelz-

temperatur, Ca und Mg bewirken das Gegenteil [54]. In Kombination mit K führt auch ein hoher Anteil an Silizium (Si) zu einer Schmelzpunktabsenkung [74][96][113][119].

4.1.5 Berechnung von Brennstoffindizes

Aus der Elementzusammensetzung lassen sich verschiedene Brennstoffindizes als Indikatoren für die Abschätzung von Problemen bei der Verbrennung berechnen [95][119]. Solche Indizes dienen dazu, bei neuen oder noch nicht erprobten Brennstoffen bestimmte Auswirkungen, die bei der späteren Nutzung erwartbar sind, frühzeitig abzuschätzen. Ein Brennstoffindex versucht somit, das physikalische Verhalten von Brennstoffen bzw. deren Aschen, die inhaltsstofflichen Bildungsmechanismen von Luftschadstoffen oder die Wechselwirkung zwischen Elementen bzw. Elementgruppen zu berücksichtigen [95]. Die Basis für eine solche Berechnung bietet stets eine zuvor durchgeführte inhaltsstoffliche Brennstoffanalyse.

Aus der Kohlenutzung bekannt gewordene Brennstoffindizes können nicht auf Biomassebrennstoffe übertragen werden, weil die in der Kohle vorkommenden Mineralien in Form von Inklusionen, Schichtablagerungen oder Gesteinsbruchstücken vorliegen, d. h., sie bestehen z. B. aus Alumosilikaten oder Quarz und die Alkalimetalle (z. B. Na) sind oft in Alumosilikatstrukturen eingebunden. Dagegen unterscheidet sich die inhaltsstoffliche Bindungsform der aschebildenden Elemente in Biomassebrennstoffen meist deutlich von der in Kohlebrennstoffen. Silizium (Si) beispielsweise gelangt in die Pflanzen durch Aufnahme von Kieselsäure aus dem Boden und wird als hydriertes Oxid abgelagert, meist in amorpher Form. In der Kohle überwiegen dagegen die o. g. Silikate und der kristalline Quarz.

Generell lassen sich zwei Hauptkategorien von Brennstoffindizes unterscheiden. Sie beziehen sich entweder auf die Bildung von Luftschadstoffen (d. h. Gase, Partikel) oder auf aschebürtige Probleme (Verschlackung, Ablagerungen) sowie auf Korrosionswirkungen. Die wichtigsten Brennstoffindizes werden nachfolgend beschrieben.

4.1.5.1 Stickstoffgehalt als Indikator für NO_x

Den einfachsten Brennstoffindikator stellt der Stickstoffgehalt dar. Bei der Biomasseverbrennung entstehen Stickstoffoxid- (NO_x)-Emissionen (d. h. Emissionen von NO und NO_2 , angegeben als NO_x); hierfür ist im Wesentlichen der Brennstoffstickstoffgehalt verantwortlich. Aus den Erfahrungen mit Festbettfeuerungen zeigt sich, dass Biomassebrennstoffe nach ihrem Stickstoffgehalt in der Trockenmasse unterteilt werden können [95][119] in:

- stickstoffarme Brennstoffe < 0,4 m-% (z. B. Waldrestholz),
- Brennstoffe mit mittlerem Stickstoffgehalt von 0,4 bis < 1,0 m-% (z. B. Stroh) und
- stickstoffreiche Brennstoffe > 1,0 m-% (z. B. Getreidekörner, Abfallholz).

Entsprechend dieser Brennstoffzuordnung kann auf den Aufwand für primäre oder sekundäre Entstickungsmaßnahmen bei der Verbrennung geschlossen werden.

4.1.5.2 Molares $(K + Na)/[x(2S + Cl)]$ -Verhältnis (Indikator für HCl-/SO_x-Emissionen)

Dieser Index kann zur Abschätzung der gasförmigen Emissionen von SO_x und HCl dienen. Es hat sich gezeigt, dass Schwefel (S) und Chlor (Cl) während der Verbrennung zu etwa 80 % bis mehr als 90 % zunächst in die Gasphase übergehen [13]. Dabei bilden diese Elemente mit dem ebenfalls vorhandenen Kalium (K) und Natrium (Na) bevorzugt Alkalisulfate und Alkalichloride. In abgeschwächtem Maß bildet S auch K- oder Mg-Sulfate und aus Cl können nach der Gasphase in geringem Maß auch feste Ca- oder Mg-Chloride bzw. -Oxide entstehen. Die Cl- und S-Anteile, die nicht die bevorzugte feste Bindung mit Alkalimetallen eingehen, bilden hauptsächlich gasförmige HCl- bzw. SO_x-Emissionen [119].

Allerdings kommt es je nach Elementgehalt im Glut- oder Wirbelbett einer Feuerung zu unterschiedlichen Ascheagglomerationen durch Versinterung und Erweichung. Dadurch kann die Freisetzung der Alkalimetalle, die dämpfend auf die HCl- und SO_x-Bildung wirken könnten, eingeschränkt sein. Durch den brennstoffabhängigen Faktor x in dem molaren $(K + Na)/[x(2S + Cl)]$ -Verhältnis wird dieser Zusammenhang berücksichtigt, um die Prognoseschärfe zu erhöhen. Der Faktor x wird experimentell aus der K-Freisetzung in einem Laborreaktor bestimmt und bezeichnet das Verhältnis der mittleren K- und Na-Freisetzung im Vergleich zur mittleren Cl- und S-Freisetzung in die Gasphase. Der Faktor x liegt bei ca. 2,7 bis 3,6 für Holz, bei ca. 13,2 für Rinde, bei ca. 4,5 für Stroh und bei ca. 6,7 für Graspellets [119].

Ein molares $(K + Na)/[x(2S + Cl)]$ -Verhältnis von $> 1,0$ zeigt einen Überschuss an Alkalimetallen an, der dazu führt, dass nur geringe HCl- und SO_x-Emissionen zu erwarten sind [119], da der größte Teil des S und Cl in der Flug- oder Bettasche eingebunden wird. Bei Festbettfeuerungen genügt oft schon das Überschreiten eines Indexwerts von 0,5 (für niedrige HCl) oder 0,4 (für SO_x), damit die HCl- bzw. SO_x-Emissionen in einem vernachlässigbaren Bereich liegen [95]. Die o. g. Tatsache, dass S und Cl bei der Verbrennung auch Ca- und Mg-Sulfate bzw. in geringerem Maß auch -Chloride bilden, bewirkt, dass mit dem beschriebenen Index nur eine erste grobe Brennstoffeinordnung möglich ist.

4.1.5.3 $\Sigma [K + Na + Zn + Pb]$ als Indikator für Aerosolbildung

Die Summe der auf die Trockenmasse bezogenen Elementgehalte von Kalium (K), Natrium (Na), Zink (Zn) und Blei (Pb) – die sogenannten „Aerosolbildner“ – wird oft als Indikator für zu erwartende Feinstaubemissionen verwendet. Dieser Aerosolbildungsindikator charakterisiert den Brennstoff hinsichtlich der bei der Verbrennung stattfindenden Bildung von Feinpartikeln bis 1 µm aerodynamischer Durchmesser (PM₁-Emission) und zeigt damit zugleich auch erhöhte Ablagerungen an Oberflächen in der Feuerung an. Die aerosolbildende Eigenschaft dieser Elemente geht auf die Tatsache zurück, dass ein Teil

dieser semivolatilen und volatilen Elemente – hierzu zählen auch noch S und Cl – im Glutbett aus dem Brennstoff in die Gasphase freigesetzt werden und später koagulieren oder an Oberflächen (d. h. Wärmetauscher, andere Partikel) kondensieren.

Erfahrungen mit Festbettfeuerungen zeigen, dass Biomassebrennstoffe nach ihrem Aerosolbildungsgehalt in der Trockenmasse unterteilt werden können [119] in

- niedrige Aerosolbildung < 1.000 mg/kg (z. B. rindenfreies Holz zur Pelletierung),
- mittlere Aerosolbildung: 1.000 bis 10.000 mg/kg (z. B. Rinde, Waldrestholz) und
- hohe Aerosolbildung: > 10.000 mg/kg (Stroh, Gras).

Entsprechend dieser Brennstoffzuordnung kann – je nach geltenden gesetzlichen Vorgaben – auf den gegebenenfalls notwendigen Aufwand für sekundäre Entstaubungsmaßnahmen bei der Verbrennung geschlossen werden.

4.1.5.4 Molares Si/K-Verhältnis als Indikator für Kaliumfreisetzung

Bei einem hohen Si/K-Verhältnis werden bevorzugt Kaliumsilikate gebildet, die zumeist in der Bettasche einer Feuerung eingebunden sind [64]. In der Folge wird dadurch auch die K-Freisetzung in Partikelform reduziert. Bei einem sehr hohen Si/K-Verhältnis (z. B. > 15 bei Klärschlamm) ist diese Einbindung so hoch, dass die K-Freisetzung stark vermindert ist. Liegt aber ein niedriges Si/K-Verhältnis vor (d. h. < 2,5), so ist dieser Zusammenhang nicht mehr stark ausgeprägt [119]. Weitere Einflussgrößen, wie z. B. die Glutbetttemperatur, die Bindungsform des K im Brennstoff oder Reaktionen mit Ca und Phosphor (P), wirken sich dann stärker auf die K-Freisetzung aus. Das molare Si/K-Verhältnis ist somit am besten anwendbar in Si-K-dominierten Systemen (z. B. für Stroh und andere siliziumreiche landwirtschaftliche Brennstoffe).

4.1.5.5 Molares Si/(Ca + Mg)-Verhältnis als Indikator für Ascheerweichung

Von den Elementen Ca und Mg ist bekannt, dass sie generell die Ascheerweichungstemperatur erhöhen, während der Gehalt von Si in Kombination mit K zu einer Erweichungspunktsenkung führt [74][96]. Aus diesem Grund kann das molare Si/(Ca + Mg)-Verhältnis erste Hinweise auf mögliche Ascheerweichungsprobleme geben, sofern es sich um Systeme handelt, die im Wesentlichen von den Gehalten an Si, Ca, Mg und K dominiert sind.

Bei stark phosphorhaltigen Brennstoffen ist dieser Zusammenhang allerdings nicht gegeben, sodass der Index modifiziert und stattdessen das $(Si + P + K)/(Ca + Mg)$ -Verhältnis bestimmt wird. Damit ist auch für diese Brennstoffe eine Abschätzung der Schlackeprobleme möglich. Es liegt eine lineare Beziehung zwischen dem berechneten Index und der Temperatur des Sinterbeginns der Asche vor [119].

Generell weisen Brennstoffe mit einer hohen Ascheerweichungstemperatur (z. B. Holzbrennstoffe) einen Indexwert < 1 auf (gilt für beide Indexberechnungen). Halmgutartige

Brennstoffe wie Stroh, bei denen typischerweise sehr niedrige Ascheschmelztemperaturen vorliegen, weisen Indexwerte $> 2,5$ für das $\text{Si}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ -Verhältnis auf bzw. liegt hier der berechnete Wert des $(\text{Si} + \text{P} + \text{K})/(\text{Ca} + \text{Mg})$ -Verhältnisses bei > 5 [119].

4.1.5.6 Molares 2S/Cl-Verhältnis als Indikator für Hochtemperaturkorrosion

S und Cl bilden bei der Verbrennung Alkalisulfate und -chloride, die nicht nur als Feinstaub problematisch sind, sondern auch durch Kondensation an Wärmetauscherflächen zu Ablagerungen führen. Brennstoffe mit einem hohen 2S/Cl-Verhältnis können aber die Bildung einer schützenden Sulfatschicht auf der Oberfläche von Wärmetauscherrohrbündeln begünstigen [119]. Nur ein geringes Korrosionsrisiko muss einkalkuliert werden, wenn ein Indexwert > 4 erreicht wird. Um Korrosion durch chlorhaltige Kesselablagerungen vollständig ausschließen zu können, sollte das 2S/Cl-Verhältnis bei > 8 liegen.

4.2 Grenzwerte für biogene Festbrennstoffe

Um Probleme bei der Verbrennung in kleinen Biomassefeuerungen zu vermeiden, geben aktuelle Brennstoffnormen gezielt Grenzwerte problematischer Elemente für die Verwendung von Briketts (DIN EN ISO 17225-3/7 [32][35]), Hackschnitzeln (DIN EN ISO 17225-4 [33]) und Pellets (DIN EN ISO 17225-2/6 [31][34]) an (siehe Tabelle 2). In jeder der genannten Normen werden zudem Rohmaterialien definiert, welche die geforderten Grenzwerte i. d. R. einhalten. Begrenzt werden dabei die Gehalte an N, S und Cl (in m-%) sowie die Gehalte ausgewählter Schwermetalle (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni und Zn in mg/kg TS). Andere verbrennungsrelevante Elemente (Ca, K, Mg, Si, V) sind nicht begrenzt. Die Normen unterscheiden dabei gezielt Brennstoffgrenzwerte für Anlagen, die auf die Verwendung naturbelassenen Holzes ausgelegt sind (DIN EN ISO 17225-2/3/4), und Anlagen, die sich für die Verbrennung halmgutartiger Biomasse eignen (DIN EN ISO 17225-6/7).

Tabelle 2: Beispiele für die Spezifikation für Elementgrenzwerte nach DIN EN ISO 17225 (alle Werte bezogen auf den wasserfreien Zustand)

Element	Grenzwert nach DIN EN ISO 17225-4 [33] „Holzhackschnitzel“	Grenzwert nach DIN EN ISO 17225-6/7 [34][35] „Nicht-holzige Pellets / Briketts“
Stickstoff (N)	≤ 1,0 m-%	≤ 2,0 m-%
Schwefel (S)	≤ 0,1 m-%	≤ 0,3 m-%
Chlor (Cl)	≤ 0,05 m-%	≤ 0,3 m-%
Arsen (As)	≤ 1 mg/kg	≤ 1 mg/kg
Cadmium (Cd)	≤ 2,0 mg/kg	≤ 0,5 mg/kg
Chrom (Cr)	≤ 10 mg/kg	≤ 50 mg/kg
Kupfer (Cu)	≤ 10 mg/kg	≤ 20 mg/kg
Blei (Pb)	≤ 10 mg/kg	≤ 10 mg/kg
Quecksilber (Hg)	≤ 0,1 mg/kg	≤ 0,1 mg/kg
Nickel (Ni)	≤ 10 mg/kg	≤ 10 mg/kg
Zink (Zn)	≤ 100 mg/kg	≤ 100 mg/kg

4.3 Herkunft der Elemente in biogenen Festbrennstoffen

Die Elementgehalte biogener Festbrennstoffe werden durch die verwendeten Rohmaterialien sowie durch den Eintrag von Fremdkörpern (z. B. durch Mineralboden) bestimmt. Abhängig von den verwendeten Pflanzentypen (Bäume, Sträucher, halmgutartige Pflanzen), den verwendeten Pflanzenteilen (Blätter, Nadeln, Holz mit oder ohne Rinde) und dem Standort kommt es mitunter zu erheblichen Unterschieden in den Elementgehalten bzw. der Elementzusammensetzung und damit in der Eignung der Brennstoffe. Im Folgenden wird daher kurz auf die Aufnahme, die Verwendung und die Konzentrationen brennstoffrelevanter Elemente in unterschiedlichen Pflanzenteilen eingegangen. Außerdem werden über dem weltweiten Durchschnitt liegende geogene Konzentrationen kritischer Elemente (z. B. Schwermetalle) auf bayerischen Standorten hervorgehoben und mögliche anthropogene Einflüsse erläutert. Die stellenweise unterschiedliche Angaben der Bezugseinheiten in Unterkapitel 4.3 liegt der uneinheitlichen Verwendung innerhalb der zusammengetragenen Quellen zugrunde.

4.3.1 Verfügbarkeit, Aufnahme und Anreicherung in der Pflanze

Die häufigsten im Boden vorkommenden Elemente teilt man bezüglich ihrer Wirkung auf Pflanzen in essenziell (N, P, K, Ca, Mg, S, B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn), unterstützend (Al, Co, Se, Si, Na, V) oder toxisch (z. B. Hg, Cd, (Pb)) ein [3][60][79][111]. Essenzielle Elemente sind jene, die in ihrer Funktion nicht durch andere ersetzbar sind [60]. Unterstützende Elemente können durch andere ersetzt werden, toxische Effekte kompensie-

ren oder dazu dienen, den osmotischen Druck aufrechtzuerhalten. Sie werden somit von der Pflanze nicht zwingend benötigt, beeinflussen den Pflanzenmetabolismus jedoch positiv. Toxische Elemente wirken sich dagegen durchweg negativ auf die Pflanze aus.

Man unterteilt die essenziellen Elemente aufgrund des Bedarfs der Pflanze in Makronährstoffe (z. B. N, P, K, Ca, Mg, S) und Mikronährstoffe (Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn), wobei Letztere in hohen Konzentrationen zum Teil toxisch wirken können [3]. Neben der Konzentration hängt die toxische Wirkung von der Bindungsform bzw. dem Vorhandensein von Sulfaten, Phosphaten oder Karbonaten ab; diese Verbindungen können Schwermetalle toxisitätsmindernd physiologisch inaktivieren [60].

Die Pflanzen nehmen Elemente aktiv, d. h. stoffwechselgesteuert nach Bedarf in der Pflanze, oder passiv, d. h. gesteuert von der Konzentration der Bodenlösung auf. Hohe Gehalte in der Bodenlösung bedingen folglich höhere Gehalte in der Pflanze. Sensitive Pflanzen reagieren gegenüber hohen Elementgehalten empfindlich mit Pflanzenschäden. Sogenannte Akkumulatoren oder Hyperakkumulatoren reichern dagegen Elemente, insbesondere Schwermetalle, an. Pflanzen besitzen spezielle Mechanismen, mithilfe derer es ihnen möglich ist, die Schwermetalle aus dem aktiven Stoffwechsel zu entziehen. Dies kann u. a. durch Zellkompartimentierung, Einlagerung in Zellwänden (bevorzugt in der Wurzel) und Vakuolen, Bindung außen auf der Wurzeloberfläche, membranselektiver Aufnahme/Transport oder durch Metallbindung in Symbiose mit Wurzelpilzen (Mykorrhiza) erfolgen [17][62][115][36].

In der Regel gilt, dass Elemente, die für den Stoffwechsel (z. B. für die Photosynthese) der Pflanzen in den oberirdischen Pflanzenorganen notwendig sind, bevorzugt dorthin transportiert werden. Andere Elemente, die hier keine Rolle spielen oder nur in geringen Mengen gebraucht werden, sind i. d. R. mit den oben genannten Mechanismen bereits bei der Aufnahme reduziert oder entsprechend gebunden. Da sich aufgrund ähnlicher Ionenradien, Ladung und Bindungsstärke manche Ionen in Komplexen, Enzymen oder Proteinen gegenseitig ersetzen, aber in manchen Fällen nicht die Stoffwechselfunktion übernehmen können, führt dieser Ersatz zu Störungen im Stoffwechsel der Pflanzen.

4.3.1.1 Stickstoff (N)

N kommt im nicht gedüngten Boden bevorzugt in organischer Bindung vor, wird aber von der Pflanze in der Regel erst nach der Umsetzung durch Bodenbakterien in anorganischer Bedingungsform aufgenommen. In der Pflanze ist N als Nitrat sehr mobil [79] und wird als wichtiger Baustein für die Proteinsynthese benötigt. Dementsprechend liegt N bevorzugt in jungen Blättern, Samen und Früchten vor [86]. Bäume weisen die höchsten Gehalte zwischen 1,0 und 2,8 m-% in den Blättern/Nadeln auf [103][128], wobei in der Regel die Blätter höhere Gehalte als Nadeln aufweisen. Fichtennadeln zeigen Normalgehalte von 1,3 bis 2,0 m-% [48]. Die Gehalte in der Derbholzrinde liegen etwa bei einem Drittel dessen, die des Derbholzes machen nur etwa ein Zehntel davon aus.

4.3.1.2 Schwefel (S)

Böden enthalten in den gemäßigten Klimazonen durchschnittlich 0,1 bis 1,5 m-% S. Etwa 95 bis 97 % davon sind unlöslich und meist organisch gebunden. Geogen kommt S als Sulfat z. B. in Gips bzw. als Sulfid u. a. in Pyrit (FeS_2) oder Blei-/Zinkerzen (Bleiglanz bzw. Zinkblende) vor. Als Sulfat wird S bei niedrigem pH-Wert an Tonmineralen absorbiert. Durch Bakterien kann S anlog zu N von der organischen in die pflanzenverfügbare anorganische Form überführt werden [86]. S wird als Sulfat aus dem Boden oder aus der Luft als Schwefeldioxid direkt über die Spaltöffnungen (Stomata) der Blätter/Nadeln in die Pflanze aufgenommen. Über den Xylemtransport gelangt er aus der Wurzel in die jüngsten Blätter und wird dort u. a. in Enzymproteine eingebaut. Zwischen 1.000 und 5.000 mg/kg sind für das Pflanzenwachstum i. d. R. aus landwirtschaftlicher Sicht optimal [79]. Die Gehalte von Bäumen liegen unter den angegebenen Optima. Normalgehalte für Fichtennadeln liegen zwischen 800 und 1.600 mg/kg [48]. Die höchsten Gehalte in Bäumen findet man in Nadeln/Blättern (740 bis 1.930 mg/kg [128]), wobei jene der Blätter die der Nadeln übersteigen. Die Rinde enthält etwa 50 % bis 33 %, im reinen Derbholz liegen die Gehalte wesentlich niedriger (< 6 %) bzw. 1,5 % der Blätter bzw. Nadeln.

4.3.1.3 Chlor (Cl)

Optimales Pflanzenwachstum beobachtet man bei Cl-Gehalten zwischen 200 und 400 mg/kg [79]. Neben dem Pflanzenwachstum steuert Cl^- die Transpiration der Pflanze [112] und spielt eine Rolle bei der Photosynthese sowie dem Stickstoffstoffwechsel. Die Cl-Gehalte schwanken daher in Pflanzen sehr stark und sind aufgrund der Funktion des Elements in den grünen Pflanzenteilen am höchsten. Die Normalgehalte von Blättern (Apfel, Pfirsich) liegen zwischen 900 und 3.900 mg/kg (TM), Getreideähren erreichen sogar Konzentrationen zwischen 4.000 und 7.000 mg/kg [55][79]. Die höchsten natürlichen Cl-Gehalte findet man in Salzgesteinen (Evaporiten), Kalksteinen sowie kristallinen Gesteinen. Cl liegt im Boden natürlich meist als Chlorid sowie in organischen Verbindungen [43], aber auch als Rest von Pestiziden vor [55]. Cl wird entweder passiv als Anion (Cl^-) über die Wurzel oder auch aus der Luft direkt über die Blätter aufgenommen [60]. Cl wird anthropogen über Dünger (z. B. KCl), Pestizide, Tierdung, nasse Deposition und Streusalz in die Böden eingetragen [55].

4.3.1.4 Kalzium (Ca)

Hohe Ca-Gehalte findet man insbesondere in kalkhaltigen Gesteinen bzw. Böden (siehe Abschnitt 4.3.2). Die Aufnahme von Ca in die Pflanze erfolgt passiv und ist meist eng an das Ca-Angebot der Bodenlösung gekoppelt [36][79]. Ein Defizit in der Bodenlösung muss sich dabei jedoch nicht immer negativ auf die Versorgung der Pflanze auswirken [36]. Da Ca vorwiegend im Xylem transportiert wird, ist seine Verlagerung in der Pflanze mit der Transpiration gekoppelt und wird daher schnell in die Blätter verlagert. Bei einem Überangebot wird es dort in Vakuolen kristallin, als Oxalat, Karbonat oder Phosphat gespeichert [79]. Neben der Stabilisation von Zellmembranen, dem Aufbau der Zellwände und dem Zellwachstum hat es eine Schlüsselrolle im Enzymsystem [79][86]. In Bäumen

findet man, bedingt durch die Anreicherung von Ca in Zellwänden (stabilisierende Funktion für Pflanzengewebe) [79], die höchsten Ca-Gehalt in der Rinde (7.000–40.000 mg/kg) [103][128], wobei Laubbäume meist etwas höhere Gehalte aufweisen als Nadelbäume. Die Gehalte der Blätter/Nadeln liegen etwa bei der Hälfte, die des Derbholzes deutlich niedriger, zwischen 500 und 1.600 mg/kg [128], wobei als Normalgehalte von Fichtennadeln 2.500 bis 8.500 mg/kg gelten [48].

4.3.1.5 Kalium (K)

In Böden ist K weit verbreitet und kommt gebunden in Feldspäten, Glimmern und Tonmineralen vor. Durch Verwitterungsprozesse wird es für Pflanzen verfügbar. Diese nehmen K hochgradig selektiv z. B. über Ionenkanäle [87] auf. K nimmt in der Pflanze zahlreiche wichtige Funktionen wahr und kommt neben dem Nährelement N in den höchsten Konzentrationen vor. Gehalte von 2 bis 5 m-% der Pflanzentrockenmasse werden für ein optimales Pflanzenwachstum benötigt. Aufgrund seiner Funktion in der Pflanze (u. a. Enzymaktivität, Photosynthese, Wasserhaushalt und Resistenz gegenüber Pilzbefall [86]) kommt K primär in vegetativen Pflanzenteilen sowie Früchten und Wurzelknollen vor [79]. In Bäumen findet man die höchsten Gehalte in Nadeln/Blättern (6.000/13.000 mg/kg; 0,6/1,3 %). Normalgehalte von Fichtennadeln liegen bei 4.600 bis 9.700 mg/kg (0,46 bis 0,97 % TM) [48]. Die Gehalte der Rinde von Nadelbäumen machen mit 1.300 bis 3.900 mg/kg etwa die Hälfte, bei Laubbäumen mit 1.700 bis 2.900 mg/kg [103][128] etwa 33 % bis 25 % der grünen Pflanzenteile aus. Im Vergleich mit den grünen Pflanzenteilen enthält Derbholz von Laubbäumen mit 1.100 bis 1.900 mg/kg [103][128] etwa 10 % des K, Nadelholz mit 300 bis 600 mg/kg 10 % bis 5 %.

4.3.1.6 Magnesium (Mg)

Mg bildet das Zentralatom des Chlorophylls. Etwa 15 bis 30 % des gesamten Mg der Pflanzen sind hier gebunden [88]. Der andere Teil ist an Enzymprozessen, der Membranregulation (Ladungsausgleich) und dem Proteinaufbau beteiligt. Hohe Mg-Konzentrationen finden sich daher vornehmlich in Blättern/Nadeln. Der Mg-Gehalt in den Pflanzen am selben Standort ist, wie Versuche aus der Landwirtschaft zeigen, hochgradig sortenabhängig und steigt während der Vegetationsperiode an. Im Mittel enthalten Pflanzen zwischen 0,1 und 1,0 % (1 000–1.000 mg/kg) Mg [86][88]. Normalgehalte von Fichtennadeln belaufen sich auf 800 bis 1.400 mg/kg [48]. Je nach Standort finden sich in Bäumen stark unterschiedliche Mg-Gehalte, wobei die der Fichte, mit Ausnahme der Rinde (Nadel: 400–2.600 mg/kg, Rinde: 500–1.200 mg/kg, Derbholz: 70–180 mg/kg) deutlich unter denen der Buche (Blätter: 1.000–3.100 mg/kg, Rinde: 300–1.400 mg/kg, Derbholz: 200–600 mg/kg) liegen [103][128]. Geogenes Mg stammt insbesondere aus dolomitischen Karbonatgesteinen, basischen magmatischen Gesteinen und Ton(gesteinen). Neben geogenen Quellen wird Mg aus der Luft oder über Dünger in die Umwelt eingetragen. Der Mg-Gehalt von Böden ist standortabhängig und schwankt zwischen 0,03 und 0,84 m-%. In Sandböden liegt er mit durchschnittlich 0,05 m-% am nied-

rigsten [88]. Hohe Mg-Konzentrationen in der Bodenlösung führen trotz passiver, konzentrationsabhängiger Aufnahmemechanismen nicht immer zu hohen Mg-Gehalten in der Pflanze. Ursache dafür ist unter anderem, dass Mg mit zahlreichen Ionen (z. B. K^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^{4+}) um die Aufnahme in die Pflanze konkurriert. Dies führt dazu, dass es nur in geringen Mengen aufgenommen wird [79].

4.3.1.7 Natrium (Na)

Obwohl Na in der Bodenlösung in ähnlich hohen Konzentrationen wie K (0,1–1 m-%) vorkommt, ist seine Aufnahme in die Pflanze sehr stark von der Pflanzenart abhängig bzw. genetisch bedingt. Für manche Pflanzen, z. B. C_4 -Pflanzen wie Mais und Halophyten („Salzpflanzen“), ist es essenziell, bei anderen Pflanzen unterstützt es den Stoffwechsel nur. Bei C_4 -Pflanzen erfolgt bei der Photosynthese die Kohlendioxidaufnahme in anderer Weise und ist damit effektiver als bei den übrigen Pflanzen. In Trockengebieten bringt dies den C_4 -Pflanzen einen Vorteil, da sie bei der effektiveren Nutzung des Kohlendioxids für die Photosynthese über die Blattoberflächen weniger Wasser verlieren [105]. Halophyten, wie sie beispielsweise auf Salzwiesen im Küstenbereich wachsen, sind durch periodische Meeresüberflutungen stets hohen Salzgehalten (NaCl) ausgesetzt. Sie haben sich an diese Extreme angepasst, indem sie zum einen mehr Na vertragen und zum anderen bestimmte Mechanismen entwickelt haben, um NaCl wieder „auszuschwitzen“ oder erst gar nicht in den Stoffwechsel aufzunehmen [71]. Manche Pflanzen können bereits im Bereich der Wurzel durch Ausschlussmechanismen oder an späterer Stelle im Stoffwechsel einen Transport von Na in die oberirdischen Pflanzenorgane wie Stängel und Blätter reduzieren [87]. Andere Pflanzen wiederum lassen Na in die oberirdischen Pflanzenorgane passieren. Bei diesen Pflanzen kann Na bei suboptimaler K-Versorgung in gewissem Umfang die Funktion des K übernehmen. Wie bei C_4 -Pflanzen können hohe Na-Gehalte in Blättern die Pflanzen vor der Austrocknung schützen, indem sie das Schließen der Stomata begünstigen [87]. Demnach ist der Na-Gehalt in Pflanzen allgemein und in den Pflanzenteilen sehr unterschiedlich und hängt auch von dem Angebot an anderen Nährelementen, wie beispielsweise K, ab. Na kommt im Boden natürlicherweise in Mineralen wie Feldspäten oder Salzgesteinen bzw. insbesondere in ariden und semiariden Gebieten vor, wo die Verdunstung den Niederschlag überwiegt. Durch den Menschen gelangt es im Winter durch die Salzstreuung auf Straßen in die Umwelt [6]. Dadurch kann es an der Straßenbegleitvegetation zu Schäden kommen. Hohe NaCl-Gehalte erschweren osmotisch bedingt die Aufnahme von Wasser und Nährstoffen wie K, Mg und Ca ([87] in die Pflanze [71]. Im Boden führt NaCl zu einer Erhöhung des pH-Werts und damit zu einer Immobilisierung der Nährstoffe. Diese werden unter anderem von den Austauschern verdrängt. Zudem tritt eine Destabilisierung der Bodenaggregate und nachfolgend eine Verschlammung des Bodens ein. Dementsprechend entsteht an den Pflanzenwurzeln ein Sauerstoffmangel mit nachfolgendem Absterben [45]. Die betroffenen Pflanzen und Bäume zeigen Mangelerscheinungen und frühen Blattfall [71].

4.3.1.8 Silizium (Si)

Si ist das zweithäufigste Element in der Erdkruste, jedoch ist es nur für manche Pflanzenarten als Nährstoff essenziell. Einige Pflanzen, sogenannte Siliziumakkumulatoren, wie beispielsweise Sauergräser (z. B. Seggen) oder auch Schachtelhalm, reichern Si an (> 10 m-%) [60][86], andere nehmen Si in der Elementkonzentration auf, wie es in der Bodenlösung vorliegt [118]. Für Gräser werden zwischen 0,3 und 1,2 m-% (3.000–12.000 mg/kg) Si in der Trockenmasse angegeben, bei Leguminosen werden maximal 0,2 m-% (2.000 mg/kg) erreicht [60]. In Böden liegt es in der Regel in Silikaten (z. B. Quarz, Feldspat, Tonminerale etc.) gebunden vor. Erst durch die Verwitterung der Silikate, insbesondere von Feldspäten und Tonmineralen wird Si pflanzenverfügbar, Quarz dagegen ist unter den hiesigen Klimabedingungen für Pflanzen kaum erschließbar [86]. Für Pflanzen ist es nur in gelöster Form als Monokieselsäure, insbesondere bei niedrigen pH-Werten, verfügbar. Die Pflanze begegnet einem Überangebot dadurch, dass sie das aufgenommene Si in den Wurzeln oder bereits an der Wurzeloberfläche als Kieselsäure ablagert [60]. Wenn Si als amorphe Kieselsäure in den Zellwänden abgelagert ist, es hat gewebestabilisierende Effekte, wirkt als Verdunstungsschutz, schützt die Pflanze vor Pilzinfektionen, Krankheiten und Fraßschäden [79][86][118] sowie vor toxischen Fe- und Mn-Gehalten und erhöht die Toleranz gegenüber Aluminium (Al).

4.3.1.9 Aluminium (Al)

Al ist mit etwa 8 % das am häufigsten in der Erdkruste vorkommende Element. Es ist Bestandteil vieler Silikate und der Tonminerale. Bei geringen pH-Werten (< 5) ist es sehr mobil. Im Boden liegt es i. d. R. als Al-Hydroxid, bei pH-Werten < 4,5 als toxisches Al^{3+} vor. Verbindungen wie Al-Fluoride, -Sulfate oder Al-Phosphorverbindungen sind für Pflanzen weniger bis gar nicht toxisch. Pflanzen nehmen Al bei geringen pH-Werten schnell auf. In welchem Maß es in die oberirdischen Pflanzenteile verlagert wird, hängt von der Toleranz der Pflanze gegenüber Al ab. Bei Al-toleranten Pflanzenarten wird ein unterstützender, wachstumsfördernder Effekt für den Stoffwechsel angenommen (Enzymaktivität, Membrandurchlässigkeit). Auch bei anderen Pflanzen soll Al in geringen Konzentrationen das Wurzelwachstum und die Nitrataufnahme fördern; höhere Konzentrationen insbesondere bei pH-Werten < 4,5 führen dagegen zu Schäden an Feinwurzeln [60][91][108]. Da Al für Mikroorganismen und Pilze toxisch ist, kann es Pflanzen vor deren Befall schützen [90]. Al wird zum Schutz des Pflanzenstoffwechsels vorwiegend in den Wurzeln und in Zellwänden (u. a. in Blättern) deponiert [85][60] oder über die Wurzeln wieder ausgeschieden [98]. Toxische Al-Gehalte limitieren das Pflanzenwachstum und gehen mit einer Erhöhung der Fe- und Mn-Gehalte, Chlorosen, Nekrosen und Blattverfärbungen (gelb, rötlich) einher [86]. Al-anreichernde Pflanzen haben sich als Anpassung an hohe Al-Gehalte in Böden entwickelt. Entweder entziehen sie Al durch Depositions- oder Ausschlussmechanismen dem Stoffwechsel oder sie tolerieren hohe Konzentrationen. Letzteres nutzen einige Baumarten des tropischen Regenwalds; als fakultative Al-Akkumulatoren gelten aber auch viele Kiefernarten, z. B. *Pinus nigra* (Nadelgehalte > 1.000 mg/kg) [9][126]. Durchschnittliche Al-Gehalte in Kiefernrinde liegen bei 230 mg/kg, bei Ästen zwischen 200 und 400 mg/kg [60].

4.3.1.10 Arsen (As)

As ist für Pflanzen nicht essenziell und gilt daher als „Nicht-Nährelement“. Es wird von Pflanzen in Ionenform passiv (konzentrationsabhängig) aufgenommen. Die As-Gehalte in Pflanzen variieren sehr stark je nach Standort, Pflanzenart und Pflanzenkompartiment. Einige Baumarten, wie beispielsweise Douglasien, „reichern“ As an [60]. Für Pflanzenblätter werden durchschnittlich 1 bis 1,7 mg/kg As als Normalgehalte angegeben, Gräser erreichen bis 5,4 mg/kg [60]. Blattgehalte zwischen 5 und 20 mg/kg gelten als erhöht bis toxisch. As wird in der Pflanze vorwiegend in den älteren Blättern, aber auch in der Wurzel abgelagert [124]. In Böden ist As bevorzugt an organische Substanz und an Fe-/Al-Hydroxide und Tonminerale gebunden sowie mit Ca, Pb und Sulfiden assoziiert.

4.3.1.11 Cadmium (Cd)

Cd ist eines der Schwermetalle mit der stärksten ökotoxischen Wirkung auf Menschen, Tiere und Pflanzen. Die natürlichen Cd-Gehalte in Gesteinen der Erdkruste mit durchschnittlich 0,1 mg/kg sind vergleichsweise gering. Hier kommt Cd selten metallisch, häufig als Sulfid und Oxid mit Pb und Zn vergesellschaftet, aber auch in Karbonaten gebunden vor. Der anthropogene Cd-Eintrag in die Umwelt kann u. a. durch den Pb/Zn-Erzbergbau – eine Tonne Zn enthält durchschnittlich etwa 3 kg Cd-Metallschmelzen – und über Phosphatdünger mit ihrem Cd-Gehalt von 3 bis > 100 mg/kg (je nach Herkunft) [60][86] erfolgen. Böden enthalten weltweit im Mittel 0,41 mg/kg (0,2–1,1 mg/kg) [60], sandige Böden etwa ein Drittel bis ein Zehntel der Cd-Gehalte lehmiger Substrate. In Böden ist Cd in erster Linie in Mn/Fe-Oxiden, an Tonminerale oder organische Substanz gebunden. Unter alkalischen (pH > 7,5) oder reduzierenden Bedingungen, z. B. in Nassböden [51], ist Cd immobil, d. h., es liegt adsorbiert vor oder fällt, falls es sich um kalk- oder phosphathaltige Böden handelt, entsprechend als Karbonat bzw. Phosphat aus [58]. Unter sauren Bedingungen bei pH-Werten von 4,5 bis 5,5 ist es dagegen sehr mobil, d. h. es wird in Bodenprofilen i. d. R. gut verlagert und ist leicht pflanzenverfügbar. Aufgrund einer ähnlichen Ionenstruktur, seiner Elektronegativität und der chemischen Eigenschaften kann Cd^{2+} insbesondere Zn^{2+} , aber auch Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} und Mg^{2+} und teilweise auch Ca^{2+} in Mineralen oder Komplexen ersetzen. Daher wird Cd von den Pflanzen schnell aufgenommen und in den Spross verlagert [86]. Dies trifft insbesondere für Gräser zu [77]. Auf kontaminierten Standorten zeigt sich dagegen, dass Cd vorwiegend in den Wurzeln verbleibt [36] und dort vermutlich in Vakuolen abgelagert dem Stoffwechsel entzogen wird [100]. Cd ist ab einer Konzentration von 5 bis 10 mg/kg [63] für Pflanzen toxisch, stört die Enzymaktivität, führt zu Chlorosen, senkt die Wasserstresstoleranz (Welke) und reduziert das Pflanzenwachstum [60]. Normalgehalte in Pflanzenblättern liegen i. d. R. zwischen 0,02 und 0,5 mg/kg, die von Derbholz bei 0,4 bis 0,7 mg/kg (Fichte) bzw. 0,1 mg/kg (Buche). Rinde enthält 3,1 bis 3,3 mg/kg (Fichte) bzw. 0,1 bis 0,3 mg/kg (Buche), Nadeln (Fichte) 0,02 bis 0,5 mg/kg und Blätter (Buche) 0,1 bis 1,0 mg/kg [41][104].

4.3.1.12 Chrom (Cr)

Der durchschnittliche Cr-Gehalt von Böden beträgt 60 mg/kg [60]. Cr kommt in unterschiedlichen Oxidationsstufen (z. B. Cr^{3+} , Cr^{6+}) vor, die sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit und damit Pflanzenverfügbarkeit unterscheiden. Beide Oxidationsstufen sind im sauren Bereich mobil, wobei Cr^{3+} hier eine geringere Löslichkeit als Cr^{6+} aufweist. Oberhalb pH 5,5 ist Cr^{3+} relativ fest im Boden gebunden, während Cr^{6+} über pH 8 wieder mobil wird. Ein hoher Gehalt organischer Substanz (z. B. Torf, Humusaufgabe der Böden) führt zur Festlegung als Cr^{3+} in metallorganischen Komplexen [60]. Zudem hängt die Löslichkeit von Cr vom Tongehalt und den Redoxbedingungen und -prozessen von Fe/Mn-Verbindungen im Boden ab. Ändern sich die Redoxbedingungen z. B. durch Grundwasser im Jahresverlauf, kann schnell eine Mobilisierung des Cr erfolgen [60]. Cr gilt für Pflanzen als nicht essenziell; seine Toxizität ist unstrittig und hängt von der Oxidationsstufe ab. In geringen Konzentrationen hat es möglicherweise einen positiven Einfluss auf das Pflanzenwachstum. Die Toxizität für Pflanzen beginnt bei Gehalten von 1 mg/kg (chromsensitive Pflanzen) bis 10 mg/kg bzw. 100 mg/kg [76]. An weit höhere Cr-Gehalte haben sich „Serpentinit-Pflanzengesellschaften“ angepasst. Kiefer- und Fichtenbäume haben im Derbholz einen Cr-Gehalt von 0,2 bzw. 0,63 mg/kg; Kronen weisen einen Gehalt von 0,5 bis 1,8 mg/kg auf [104]. Die Gehalte von Nadeln liegen im Mittel bei 0,9 bzw. 3,7 mg/kg [15]. Cr ist in der Pflanze i. d. R. nur schwer verlagerbar, da es als Cr^{3+} an die Zellwände der Wurzel gebunden ist [133].

4.3.1.13 Kupfer (Cu)

Cu hat wie die Schwermetalle Zn, Pb, Hg, Cd und Ag eine hohe Affinität zu S und kommt daher natürlich häufig als Sulfid, oft vergesellschaftet mit Pb/Zn-Erzen vor. Durch Verwitterung wandelt es sich in Oxide oder Karbonate um. In Letzteren kann es Ca ersetzen. Der anthropogene Eintrag von Cu in die Umwelt erfolgt u. a. über Industrie und Landwirtschaft (siehe Tabelle 5). Böden weisen im Mittel – je nach Quellenangabe [60][67] – Cu-Gehalte von 30 bis 39 mg/kg auf (14–109 mg/kg bzw. 2–200 mg/kg). Zum überwiegenden Teil liegt es in der Tonfraktion vor. Es ist an Fe/Mn-Oxide, aber auch in Karbonaten gebunden bzw. an Tonminerale und organisches Material (stabile Komplexe) adsorbiert [60][67]. Die Löslichkeit des Cu im Boden hängt von seinen Verbindungen ab. Generell erreicht es sein Löslichkeitsminimum bei pH 8,5, seine Verfügbarkeit dagegen steigt bei $\text{pH} < 6,5$ an [116]. In Kalkböden fällt Cu als CuCO_3 aus [101], dessen Löslichkeit weitgehend pH-unabhängig ist. Cu kann im Boden mobile organische Komplexe bilden [134]. Durch Akkumulation und weitgehende Immobilität im Boden bedingt reichern sich anthropogene Cu-Einträge im Oberboden an.

Pflanzen nehmen Cu aktiv und insbesondere im toxischen Bereich passiv auf. Cu ist für Pflanzen essenziell, hat jedoch vergleichsweise geringe Aufnahmezeiten und wird bevorzugt in den Wurzeln abgelagert. Trotz des limitierten Transports von Cu in der Pflanze wurden hohe Gehalte in grünen Pflanzenteilen und Reproduktionsorganen beobachtet. Cu spielt eine Schlüsselrolle bei physiologischen Prozessen wie Photosynthese, Respiration, Karbonat-/Nitratstoffwechsel, Reproduktion, Wasserpermeabilität und Resistenz

gegenüber Krankheiten [60]. Normalgehalte in Pflanzen, inkl. Gräsern, liegen bei 2 bis 20 mg/kg, toxische Blattgehalte liegen ab 20 bis 100 mg/kg vor [60]. Cu-Toxizität führt u. a. zu Chlorosen und Krüppelwuchs [67]. In kontaminierten Gebieten reichern Bäume Cu vorwiegend in der Rinde an, die Gehalte liegen dann bei > 1.000 mg/kg [72]. Derbholz von Bäumen liegt bei 0,8 bis 1,2 mg/kg (Fichte) bzw. 0,9 bis 2,9 mg/kg (Buche). Bei Rinde sind es 4,1 bis 7,4 mg/kg (Fichte) bzw. 2,4 bis 14,0 mg/kg (Buche); bei Nadeln 2,9 bis 3,6 mg/kg (Fichte) und Blättern 6,7 bis 7,2 mg/kg (Buche) [104]. Normalgehalte von Fichtennadeln liegen bei 2 bis 6 mg/kg [50].

4.3.1.14 Eisen (Fe)

Eisen kommt etwa mit 5 % in der Erdkruste vor [60]. Zahlreiche silikatische Minerale, wie Pyroxene, Amphibole, Glimmer (Biotit) und Olivin, enthalten Fe [83]. Es liegt zudem als Oxid, Hydroxid oder in Schwefelverbindungen als Karbonat oder in organischer Bindung als Komplex vor [106]. Primär liegt es in den Oxidationsstufen Fe^{2+} (reduzierende Bedingungen, mobil) und Fe^{3+} (oxidierende Bedingungen, eher immobil) im Boden vor. Der pH-Wert spielt für die Fe-Mobilität eine große Rolle. Unterhalb pH 4,5 bzw. 5,5 steigt die Mobilität von Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} stark an. Im alkalischen Bereich dagegen sind Hydroxide oder Eisen-Aluminium-Phosphor-Komplexe maßgeblich. Die Aufnahme in die Pflanze erfolgt grundsätzlich auf zwei unterschiedliche Weisen, zum einen als Fe^{2+} ggf. nach vorangegangener aktiver Reduktion an der Oberfläche der Pflanzenwurzel aus Fe^{3+} oder durch eine selektive Aufnahme über spezielle Ionenkanäle mit oder ohne mikrobielle Unterstützung. In der Pflanze gelangt das Fe über das Xylem, dem Wassertransport folgend, in die oberirdischen Pflanzenorgane, wo es Funktionen bei der Photosynthese und dem Sauerstofftransport übernimmt und eine Schlüsselrolle beim Energietransport erfüllt [106][86]. Fe-Mangel in Pflanzen äußert sich durch Chlorosen (Blattadern oft noch grün), vorwiegend in den jungen Blättern und tritt auf Böden mit hohem Anteil organischer Substanz oder karbonatischen Böden mit hohem pH-Wert (Kalkchlorose) auf. Fe-Toxizität ist außer bei Reis nicht zu erwarten [8]. Die Fe-Gehalte in Baumkronen sind bei Fichte in den Nadeln am höchsten (42–155 mg/kg), Derbholz weist 3 bis 67 mg/kg auf. Die Gehalte in Kiefern liegen in einem ähnlichen Bereich [49][104].

4.3.1.15 Quecksilber (Hg)

Hg weist als S liebendes Element eine hohe Affinität zu Zn, Cd und Ag auf und kommt natürlich als Zinnober (HgS), metallisch (Hg), als Oxid, Chlorid in organischer Bindung [38], aber auch in Mineralen wie Hornblenden gebunden vor. In kristallinen Gesteinen tritt es in Konzentrationen von 0,004 bis 0,08 mg/kg auf; in Sedimenten dagegen erreicht es zwischen 0,01 und 0,4 mg/kg, wobei die höchsten Gehalte in tonigen Sedimenten zu finden sind (Absorption an Tonminerale). Die mittleren Gehalte in Böden liegen weltweit bei 0,07 mg/kg (0,043–0,1 mg/kg) [60]. Aufgrund der Allgegenwärtigkeit von Hg sind Hintergrundwerte schwierig zu bestimmen [60]. Eine Mobilität des Hg ist erst bei pH-Werten < 3 und > 12 gegeben. Hg kann im Boden bei mittleren Redoxbedingungen als sehr mobile und von Pflanzen leicht aufzunehmende, für Menschen sehr toxische Methylverbin-

dung vorliegen [7][60][73]. Der Methylierungsprozess kann biogen oder abiogen erfolgen [60]. Die Gehalte in Nahrungsmittelpflanzen liegen zwischen 0,001 und 0,1 mg/kg [68]; für Getreide werden Werte von 0,0001 bis 0,034 mg/kg angegeben. Toxische Gehalte mit der Folge von Wachstumshemmungen bestehen bei sensitiven Pflanzen ab 0,5 bis 1 mg/kg [63] bzw. ab 1 bis 8 mg/kg [76]. Hg kann von Pflanzen sowohl über den Boden (dann befinden sich die höchsten Gehalte in den Wurzeln) als auch über die Luft als Hg-Dampf aufgenommen werden. Aufgrund seiner Affinität zu Aminosäuren und Proteinen wird Hg in der Pflanze leicht verlagert [60].

4.3.1.16 Mangan (Mn)

Im Boden liegt Mn als Oxid, silikatisch gebunden, insbesondere in Glimmern (Muskovit), vor. Es kann in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen (7^+ bis 2^+) [60]. Verfügbar ist es für Pflanzen als Mn^{2+} , das an Bodenkolloide absorbiert ist oder in der Bodenlösung vorliegt. Höherwertige Oxidationsstufen werden erst durch Verwitterung, mittels Wurzel-ausscheidung oder durch Mikroorganismen in die pflanzenverfügbare Form überführt. Aufgrund der großen Kornober- und damit Angriffsfläche für die Verwitterung ist in feinkörnigen Böden mit einer höheren Mn-Bereitstellung zu rechnen. Bedingt durch unterschiedliche Oxidationsstufen steigt die Mn-Verfügbarkeit unter feuchten und damit reduzierenden Bedingungen an (höherwertiges Mn wird zu Mn^{2+} reduziert). Insbesondere in feuchten Jahren und nach Überflutungen ist daher mit einer erhöhten Mn-Verfügbarkeit zu rechnen. Trockenheit oder eine pH-Wert-Erhöhung, z. B. durch Kalkung, setzen die Mn-Verfügbarkeit herab. Mn-Düngung ist i. d. R. nicht notwendig; Mangel besteht allenfalls auf karbonathaltigen Böden. Hier erfolgt aufgrund der pH-bedingt geringen Löslichkeit des Mn eine Blattdüngung [86]. Bei Pflanzen bestehen große Unterschiede hinsichtlich der Aufnahme von Mn. Die Aufnahme des Mn und der Transport in die oberirdischen Pflanzenteile wird von der Wasseraufnahme und dem Wasserstrom in der Pflanze bestimmt, daher ist die Aufnahme deutlich höher (100- bis 1.000-fach) als der tatsächliche Bedarf [86][57]. Mn ist für den Stoffwechsel der Pflanzen essenziell und nimmt hierbei in der Pflanze zahlreiche Funktionen wahr (u. a. Enzymaktivitäten, Photosynthese und Förderung des Längenwachstums) [86]. Da Mn innerhalb der oberirdischen Pflanzenorgane nicht verlagert wird, weisen Chlorosen in den jüngeren Blättern auf Mn-Mangel hin. Dagegen ist eine Mobilisierung des Mn (Phloemtransport) aus den Mn-Depots (Stamm, Wurzeln) zu Beginn der Samenentwicklung möglich. Mn-Toxizität äußert sich als schwarze Punkte auf den Blättern und ebenfalls in Chlorosen [86][57]. Fichten weisen die höchsten Mn-Gehalte in Nadeln mit 1.118 bis 1.730 mg/kg auf, als Normalbereich gelten 475 bis 1.149 mg/kg. Rinde liegt in vergleichbarer Höhe, Derbholz deutlich niedriger (153–258 mg/kg). Kiefernadeln weisen deutlich niedrigere Gehalte mit 164 bis 534 mg/kg auf [104][49].

4.3.1.17 Nickel (Ni)

Im Boden liegen die Ni-Gehalte im Mittel bei 50 mg/kg (5–500 mg/kg) [10]. Geogen bedingt hohe Ni-Gehalte treten in Böden aus basischen magmatischen Gesteinen wie Ba-

salten oder Serpentiniten auf (Abschnitt 4.3.2). Die Pflanzen dort haben sich angepasst und können Ni bis 5 m-% enthalten [10]. Im Boden liegt Ni an Fe/Mn-Oxide und an organische Substanz gebunden vor. Bei pH-Werten von weniger als 6,5 ist es im Boden zunehmend mobil und für Pflanzen als Ion (Ni^{2+}) gut verfügbar [11][60]. Erst seit Kurzem gilt Nickel als essenzielles Ultra-Mikroelement für Pflanzen, da ein Ni-Defizit das Pflanzenwachstum hemmt. Neben seiner Rolle im Stickstoffstoffwechsel schützt es die Pflanze vor Bakterien und Blattpilzen. In unbelasteten Pflanzen liegen die Nickelgehalte zwischen 0,05 und 5 mg/kg [10], im Mittel für Derbholz bei Kiefer bzw. Fichte bei 0,6 bzw. 0,2 mg/kg und für Kronen (Äste, Zweige und Nadeln) bei 1,0 bzw. 2,4 mg/kg [104]. Nadeln bayerischer Bäume enthalten 1,8 bzw. 4,0 mg/kg [15]. Aufgrund seiner Funktion in der Pflanze reichert sich Ni bevorzugt in den Nadeln/Blättern und Samen an [60]. Gehalte > 10 mg/kg sind für Ni-sensitive Pflanzen toxisch, während bei toleranteren Arten erst Konzentrationen > 50 mg/kg toxisch sind [2][59]. Pflanzenbürtige Ni-Gehalte hängen stark vom „Angebot“ im Boden ab [52][60][129].

4.3.1.18 Blei (Pb)

Pb kommt geogen als Erz in magmatischen Gesteinen und Karbonaten vor. Der durchschnittliche Pb-Gehalt in Böden weltweit liegt bei 27 mg/kg (3–90 mg/kg). Bei hohen pH-Werten ist Pb im Boden an Fe/Mn-Oxide/Hydroxide, Karbonate und Phosphate sowie stabile organische Komplexe und Tonminerale festgelegt [60][61]. Eine Mobilisierung – damit Steigerung der Pflanzenverfügbarkeit bzw. Austrag ins Grundwasser – findet i. d. R. bei pH-Werten < 5 [86] sowie unter anaeroben Bedingungen statt [122].

Inwieweit Pb auch als essenzielles Schwermetall anzusehen ist, wird diskutiert [78], konnte aber bisher nicht nachgewiesen werden [60]. Dennoch ist es nach BROYER et al. (1972) [12] in geringen Konzentrationen für die Pflanzen z. B. als $\text{Pb}(\text{NO}_3)$ notwendig. In den Pflanzen lagert sich Pb in den unterirdischen Pflanzenteilen (Wurzel) ab; eine Verlagerung in die oberirdischen Pflanzenteile ist gering [36][135]. In den Wurzeln kann es beispielsweise in Zellwänden oder Vakuolen [36][89] u. a. als Phosphat festgelegt werden. Dieser Mechanismus ist bei Pb-toleranten Pflanzen besonders ausgeprägt. Pb schädigt in der Pflanze z. B. das Photosynthesesystem und hemmt die Atmung. Pb-sensitive Pflanzen geraten hierbei eher unter Stress. Die Normalgehalte für Blätter liegen zwischen 5 und 10 mg/kg [60], Gräser enthalten 3,2 mg/kg im Spross; im Rhizom können Gehalte bis 30 mg/kg [42] erreicht werden. Fichten-/Buchen-Derbholz liegt bei 1,1 bis 12,7 bzw. 0,5 bis 0,6 mg/kg; Rinde bei 8,5 bis 30,8 bzw. 9,0 bis 10,0 mg/kg und Nadeln/Blätter bei 1,7 bis 6,1 bzw. 1,0 bis 6,7 mg/kg [104]. Im Derbholz, aber auch in der Rinde liegen die Pb-Gehalte der Fichte über denen der Buche.

4.3.1.19 Vanadium (V)

Vanadium kommt natürlicherweise vorwiegend in basischen magmatischen Gesteinen (130 mg/kg), bituminösen Sedimenten und Tonsteinen (250 mg/kg) vor [60]. Dort ist es mit Mineralen wie Pyroxen, Hornblende, Biotit und Magnetit assoziiert. Die Reaktivität des V hängt von seiner Oxidationsstufe ab. Unter Verwitterungsbedingungen liegt es als

V^{5+} vor und verhält sich ähnlich wie As^{5+} und Mo^{5+} . Unter reduzierenden Bedingungen als V^{2+} ähnelt sein Verhalten dem des Fe^{2+} . V ist daher gebunden in Fe-/Al-Oxide und Tonminerale, aber auch austauschbar an Tonmineraloberflächen [60]. Es wird durch organisches Material [80] oder als Ca-Vanadiumoxid (Ca-Vanadat) immobilisiert [99]. In sauren Böden (pH 4) ist Vanadat mobil und wird von den Pflanzen leicht aufgenommen. V gilt nicht als essenzielles Spurenelement, soll jedoch als Katalysator bei der Stickstofffixierung sowie als Substituent des Molybdäns dienen [99]. Die Gehalte von Gemüse und Getreide liegen zwischen 0,01 und 0,7 mg/kg, Toxizitätssymptome (z. B. Chlorosen) treten bei einigen Pflanzen ab 2 mg/kg auf [60]. Typische Pflanzengehalte liegen bei 0,27 bis 4,2 mg/kg [1]. Kiefernadeln der Ukraine enthalten 0,6 bis 1,2 mg/kg, Holz dagegen nur 0,2 mg/kg, Rinde 2,8 mg/kg [37].

4.3.1.20 Zink (Zn)

Zn kommt natürlich vor allem in magmatischen Gesteinen bzw. tonigen Sedimenten vor und ist in Erzen mit Cu, Pb und Ag sowie insbesondere Cd vergesellschaftet. Der mittlere Gehalt der Erdkruste liegt bei 70 mg/kg [60]. Böden enthalten im weltweiten Durchschnitt etwa 60 bis 89 mg/kg, wobei Sandböden die geringsten, Böden aus Karbonaten oder organischem Material höhere Zn-Gehalte aufweisen [60]. In der Bodenlösung ist Zn in Ionenform, als Chlorid, Hydroxid, Hydrogenkarbonat, Oxid [60] oder in Form löslicher organischer Komplexe (pH 7–7,5) mobil [132]. Die Zn-Fixierung im Boden verläuft i. d. R. langsam, ist abhängig von der Zn-Spezies und erfolgt durch Bindung an Ton (saure Bedingungen), Phosphate, Karbonate, sekundäre Alumosilikatkomplexe [121] sowie unter allen pH-Bedingungen stark an organische Substanz [97]. Für Pflanzen ist Zn essenziell, wird leicht, vermutlich sowohl passiv als auch aktiv, ionenförmig (hydratisiert) [60] oder als organischer Komplex [60][123][127] aufgenommen. Die höchsten Zn-Gehalte findet man in den Wurzeln, gefolgt von Blättern, Ästen und Stamm [36][60]. Zn ist Bestandteil wichtiger Enzyme (Zuckerspaltung), beeinflusst die Membranpermeabilität, erhöht die Resistenz gegenüber Trockenstress sowie gegenüber Bakterien- und Pilzinfektionen [60]. Auf sauren, stark verwitterten Böden oder Kalkböden [125] ist bei Pflanzen mit Zn-Defizit zu rechnen. Zn-Hyperakkumulatoren mit Gehalten von 2.000 bis 8.000 mg/kg in der Wurzel [36][117] und z. T. auch im Spross schützen ihren aktiven Stoffwechsel durch Akkumulation des Zn in Zellwänden [36][60] oder Kompartimentierung der Zellen [82]. Ansonsten gelten Zn-Gehalte ab 100 bzw. 300 mg/kg als toxisch [19][56], die zu Chlorosen und vermindertem Längenwachstum der Wurzeln führen können. Die Gehalte von Derbholz werden für Fichten mit 12 bis 20 mg/kg, Buchen 4 bis 17 mg/kg, von Rinde für Fichte mit 154 bis 203 mg/kg und 7 bis 20 mg/kg für Buche angegeben. Die Gehalte von Nadeln (Fichte) liegen bei 20 bis 25 mg/kg und Blättern (Buche) bei 26 bis 35 mg/kg [104]. Normalgehalte für Fichtennadeln liegen bei 19 bis 61 mg/kg [48].

4.3.1.21 Zusammenfassung der Elementgehalte in der Pflanze

Die in den Abschnitten 4.3.1.1 bis 4.3.1.20 dargestellten Elementkonzentrationen aus deutschen bzw. speziell bayerischen Studien [49][55][79][103][104][128] sind für Bäume

(vornehmlich die Hauptbaumarten Fichte, Kiefer und Buche) in Tabelle 3 zusammengefasst. Hierbei handelt es sich um die jeweiligen Gehalte je Elemente pro kg, bezogen auf die einzelnen Pflanzenteile bzw. auf den daraus separat gewinnbaren Brennstoff. Die Gehalte wurden nicht auf den Gesamtgehalt des Elements in der Pflanze bezogen, da der deutlich höhere Holzanteil im Vergleich zu z. B. der grünen Biomasse und der Rinde hier eine Gewichtung erzielen würde, sondern die Konzentrationen sind in den einzelnen Pflanzenteilen wiedergegeben.

Tabelle 3: Relative Einstufung der Elementkonzentrationen in der Pflanze (bezogen auf kg Brennstoff) getrennt nach Nadeln/Blättern, Derbholzrinde und Derbholz nach internationalen, europäischen, deutschen und bayerischen Untersuchungen (x = niedrige, xx = mittlere und xxx = hohe Konzentration) [55][79][103][104][128]

Element	Nadeln/Blätter	(Derbholz-)Rinde	Derbholz
N	xxx	xx	x
S	xxx	xx	x
Cl	xxx		
Ca	xx	xxx	x
K	xxx	xx	x
Mg	xx	xx	x
Cu	xx	xxx	x
Cd	x	xx	xx
Cr	x	x	x
Fe	xxx	xx	x
Mn	xxx	xxx	x
Ni	xxx	xx	x
Pb	xx	xx	x
V	xx	xxx	x
Zn	xx	xxx	x

Für leere Zellen konnten keine Angaben für Deutschland in den oben genannten Quellen gefunden werden. Die Einteilung „hoch“, „mittel“ und „niedrig“ bezieht sich dabei pro Zeile separat auf die einzelnen Elemente und lässt keinen Vergleich bezüglich der Gesamtkonzentrationen zwischen den Elementen zu.

Erwartungsgemäß berichten die Studien über hohe Konzentrationen verbrennungskritischer Elemente (N, S, Cl und K) in Blättern und Nadeln, da diese Elemente als essenziell für den Stoffwechsel der Pflanze eingestuft werden. Hohe Konzentrationen an Ca und Mg finden sich dagegen vornehmlich im Derbholz oder der Derbholzrinde. Für die Pflanze wenig bzw. nicht essenzielle, z. T. toxische Schwermetalle werden i. d. R. bereits in oder an der Wurzel oder im Derbholz abgelagert.

Tabelle 4: Typische Elementgehalte (in m-% für N, S, Cl, bzw. in mg/kg) biogener Festbrennstoffe nach DIN EN ISO 17225-1 [30] für Waldrestholz (Wrh), Rinde und (rindenfreies) Holz (Daten dargestellt als Mittelwerte aus schwedischen, finnischen, dänischen, niederländischen und deutschen Quellen; Höchstwerte durch Fettdruck hervorgehoben)

Element	Nadelholz			Laubholz		
	Wrh	Rinde	Holz	Wrh	Rinde	Holz
N	0,5	0,5	0,1	0,5	0,3	0,1
S	< 0,02	0,03	< 0,02	0,04	0,03	0,02
Cl	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
K	2.000	2.000	400	1.500	2.000	800
Na	200	300	20	100	100	50
P	500	400	60	300	400	100
Ca	5.000	5.000	900	4.000	15.000	1.200
Mg	800	1.000	150	250	500	200
Si	3.000	2.000	150	150	2.500	150
As	0,6	1	< 0,1	1	0,4	< 0,1
Cu	10	5	2,0	10	5	2,0
Cd	0,2	0,5	0,1	0,5	0,5	0,1
Cr	1	5	1	8	5	1,0
Hg	0,03	0,05	0,02	0,02	< 0,05	0,02
Ni	1,6	10	0,5	10	10	0,5
Pb	1,3	4	2,0	1,5	15	2,0
V	0,6	1	< 2	0,5	2	< 2
Zn	20	100	10	50	50	10

Eine ähnliche Auflistung gibt die DIN EN ISO 17225-1 [30] für biogene Festbrennstoffe. Hier wird unterschieden zwischen rindenfreiem Holz, Rinde und Waldrestholz (Wrh) aus Nadel- und Laubholz (siehe Tabelle 4). Bei der DIN EN ISO 17225-1 handelt es sich ebenfalls um Werte aus ganz Europa, vornehmlich Finnland, Schweden, Dänemark, Niederlande und Deutschland. Jedoch sind hier keine Rückschlüsse auf die Baumart möglich. Zudem handelt es sich beim Waldrestholz immer um eine Mischung aus grüner Biomasse, Zweigen, Ästen, Rinde und Derbholz, wobei auch ein Eintrag von Mineralboden im Brennstoff nicht ausgeschlossen sein kann. Die Repräsentativität der Angaben aus der Norm kann für bayerische Bedingungen (Baumart, Sortiment, Standort etc.) nicht zwingend angenommen werden und muss demnach erst noch nachgewiesen werden. Die Werte der DIN EN ISO 17225-1 [30] deuten aber in dieselbe Richtung wie die in den Abschnitten 4.3.1.1 bis 4.3.1.20 zusammengetragenen Ergebnisse. Demnach sind verbrennungskritische Elemente vornehmlich in Kronenmaterial und Rinde zu finden. Eine detailliertere Aufschlüsselung wurde in der Norm jedoch nicht vorgenommen.

Bei der Auflistung in Tabelle 3 und beim Vergleich mit Tabelle 4 ist zu beachten, dass nicht die Konzentrationen der Elemente in den Pflanzenteilen für die Konzentration im Brennstoff alleine ausschlaggebend sind, sondern es darauf ankommt, welchen massebezogenen Mengenanteil beispielsweise Nadeln und Rinde am Gesamtbrennstoff ausmachen. Für Waldrestholz könnte hierfür der Feinanteil in Hackschnitzeln näherungsweise herangezogen werden [70]. Demnach kann man aufgrund des Feinanteils beispielsweise annehmen, dass sich im Hackgut bis zu 20 m-% Nadeln und Rinde befinden (im Extremfall sogar bis zu 30 m-%, siehe TFZ-Bericht 40 [70]). Ein Rechenbeispiel soll zeigen, dass für die Einstufung der Hackschnitzel nicht nur die Elementkonzentrationen in den Kompartimenten zur Beurteilung wichtig sind, sondern auch deren Anteil am Hackgut. Betrachtet man das Hackgut als eine Mischung aus Rinde, Nadeln, Zweigen Ästen und Holz, so kann man folgende Beispielrechnung aufstellen: Unter der Annahme, dass der K-Gehalt der Rinde und der Nadeln (Fichte) bei 4.500 mg/kg und der des Holzes bei 400 mg/kg liegt (siehe Abschnitt 4.3.1.5), ergäbe sich für die Hackschnitzel aus dieser Mischung ein K-Gehalt von 1.160 mg/kg. Dieser Wert liegt gemäß DIN EN ISO 17225-4 in der für Waldhackschnitzel typischen Gehaltsspanne für Nadelbäume (1.000–4.000 mg/kg), obwohl die Konzentration von Rinde/Nadeln den Bereich für Rinde in der Norm bereits überschreiten würde (1.000–3.000 mg/kg). Nichtsdestotrotz würde eine Reduktion des Nadel- und Rindenanteils im gegebenen Beispiel den K-Gehalt um ca. zwei Drittel senken.

4.3.2 Geogene und anthropogene Quellen in Bayern

Eine Verschmutzung der zu hackenden Rohmaterialien mit Mineralboden kann die Mischungsverhältnisse verbrennungsrelevanter Elemente im Brennstoff erheblich verändern. Dabei kommt es durch Bodenanhftung am Hackgut vornehmlich zu einer Verschiebung der Gehalte an Ca, Mg, K und Si, die sich maßgeblich auf das Schmelzverhalten der Asche auswirken. Vor allem die Gehalte an Ca und Mg sind dabei in bayerischen Böden regional sehr unterschiedlich. Na wird unter natürlichen Verwitterungsbedingungen aus dem Boden ausgetragen. Im Bereich von Streusalzausbringung ist es aufgrund der sehr hohen Gehalte trotz gewisser Auswaschung durch den Niederschlag noch im Mineralboden präsent [71]. Weiterhin kann es zu einem Eintrag von Schwermetallen durch Bodenmaterial kommen, wobei Überschreitungen von Grenzwerten nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 (für Hackschnitzel oder halmgutartige Brennstoffe) möglich sind. Dies ist besonders für Regionen relevant, in denen einzelne Schwermetalle geogen bedingt stark erhöht sind. Die nachfolgenden Angaben für Elementgehalte bayerischer Gesteine wurden aus LINHART & ZARBOK (2005) [75] berechnet und sollen zeigen, in welchen bayerischen Regionen hohe Elementgehalte zu erwarten sind und somit ein Bodeneintrag für die Überschreitung der Grenzwerte der Brennstoffnormen für Hackschnitzel relevant sein könnte. Modellrechnungen in Unterkapitel 8.4 sollen zeigen, ob dies tatsächlich möglich ist. Die Angaben zu den Hintergrundwerten für Böden wurden aus GEUß et al. (2011) [47] entnommen.

Al ist wie zu erwarten in bayerischen Gesteinen in hohen Konzentrationen weit verbreitet. Nahezu alle magmatischen Gesteine sowie Tongesteine weisen mittlere Al-Gehalte

zwischen 4 und 4,5 m-% auf. Nur ultrabasische Magmatite, reine Sandsteine sowie karbonatische Gesteine liegen deutlich niedriger (1,2–0,2 m-% Al) [75]. Die Al-Gehalte der Mineralböden aus dem Projekt „Stoffliche Nachhaltigkeitskriterien für die bayerische Forstwirtschaft“ [49] liegen zwischen 0,65 m-% (6.500 mg/kg) und 7,5 m-% (75.000 mg/kg). Das austauschbar gebundene Al ist bei den untersuchten Böden noch sehr gering, es liegt zwischen 0,27 und 1.100 mg/kg [49]. Gemäß Literaturangaben [60] liegen Al-Gehalte von Böden im weltweiten Mittel bei 7 bis 8 m-% (70.000 mg/kg) [60][91].

In bayerischen Gesteinen variieren die **As**-Gehalte zwischen 0,01 und 703 mg/kg, wobei Medianwerte einen Bereich von 0,08 bis 17 mg/kg abdecken [75]. Mit Ausnahme einiger weniger Gesteine wie Kalkstein/Dolomit (Malm, unterer Muschelkalk), Marmor (Altpaläozän), Terrassensand (Pleistozän) sowie einzelner lokaler saurer metamorpher (z. B. Kieselschiefer) oder magmatischer Gesteine (u. a. Gneis, Granit) wird somit in Bayern der für Brennstoffe geltende Grenzwert gemäß DIN EN ISO-Normen von 1 mg/kg weit überschritten. Viele Gesteine weisen Werte zwischen 1 und 20 mg/kg auf. Mittlere Gehalte darüber findet man u. a. in einzelnen Sandsteinen mit 32 mg/kg (Dogger) und Tonsteinen/-schiefern mit 20–61 mg/kg (Keuper, Buntsandstein, Silur) [75], die auch im Gestein selbst starken Schwankungen unterliegen können. Nicht für alle bayerischen Böden liegen Daten für As (Hintergrundwerte) vor. Alle von GEUB et al. (2011) [47] aufgeführten Daten liegen über den Grenzwerten der DIN EN ISO-Normen für Holzbrennstoffe, der zehnfache Gehalt ist weit verbreitet. Nur Böden aus Sanden, grobkörnig und sandig verwitternden Gesteinen wie Graniten und teils Gneisen liegen darunter. Sehr hohe Gehalte (75–156 mg/kg) treten lokal in Flussmergeln, Alm und Niedermoortorf im Bereich des Freisinger Moores, Erdinger Moores und Winterrieder Moors sowie in den Niedermoor-komplexen in Südbayern auf [47].

In Bayern schwanken die **Ca**-Gehalte der Gesteine zwischen 0,007 und 41,7 m-% [75]. Ihre Mittelwerte liegen in Kalkgebieten erwartungsgemäß über dem Wert von 20 000 mg/kg (2 m-%), der als maximaler Gehalt der „typischen Werte“ für halmgutartige Brennstoffe in der DIN EN ISO 17225-1 angegeben wird. Dies betrifft mit etwa 10 bis 42 m-% Ca die Regionen mit Kalk/Mergel/Dolomit und Gips im Schichtstufenland (Muschelkalk, Keuper, Jura, Kreide), Regionen im Tertiär sowie Kalke und Marmore des Grundgebirges (Devon, Altpaläozoikum). Hinzu kommen karbonathaltige Sand- und Tonsteine, teils Tonschiefer sowie basische magmatische und metamorphe Gesteine wie Basalt, Diabas sowie teils auch Gneise mit 2,2 bis 6,5 m-% Ca.

In bayerischen Gesteinen schwanken die **Cd**-Gehalte zwischen 0,02 und 18 mg/kg [75]. Mittlere Cd-Gehalte > 0,5 (DIN EN ISO 17225-6/7) bzw. >2,0 mg/kg (DIN EN ISO 17225-4) werden in Bayern nur in Einzelfällen in Sandsteinen der Kreide (3 mg/kg), des oberen Muschelkalks (1,07 mg/kg), in Tonschiefern des Silur (2,0 mg/kg) und Quarzkeratophyren (5,0 mg/kg) erreicht [75]. Hintergrundwerte für Böden über 0,5 mg/kg findet man vorwiegend in schluffig-lehmigen (selten sandigen) Substraten der Auen mit 0,5–1,5 mg/kg (Naabtal, Regnitztal, Maintal, Grundgebirge), der Kalk- und Mergelverwitterung mit 0,53–2,1 mg/kg (Malm, teils Muschelkalk; Alpenvorland), des Geschiebelehms, der Moräne, des Flysch und der Faltenmolasse (Alpenvorland, Alpen) sowie der Phyllite

und Glimmerschiefer mit 0,52–0,64 mg/kg (Grundgebirge). Niedermoortorfe erreichen bis zu 0,83 mg/kg [47].

Bayerische Gesteine weisen **Cr**-Konzentrationen von 0,1 bis 3.642 mg/kg auf [75]. Cr-Gehalte > 10 mg/kg (DIN EN ISO 17225-4) bzw. > 50 mg/kg (DIN EN ISO 17225-6/7) sind in bayerischen Gesteinen weit verbreitet. Werte unter 50 mg/kg liegen lediglich für reine Sandsteine, reine Kalksteine, Dolomite, Marmore, teils Mergelsteine und helle, saure Kristallingesteine wie z. B. Granite vor. Die höchsten geogenen Cr-Gehalte von 190 bis 224 mg/kg treten in Bayern in Basalten, Serpentiniten, metamorphen basischen Gesteinen, Mergeln der oberen Süßwassermolasse sowie Kieselschiefern des Silur auf [75]. Bis auf eine Probe eines Oberbodens im Niedermoor überschreiten alle bayerischen Böden mit ihren Hintergrundwerten den Cr-Gehalt von 10 mg/kg. Die höchsten Werte zwischen 200 und 300 mg/kg findet man in Böden aus basischen und ultrabasischen Gesteinen (Grundgebirge) sowie aus schluffig-toniger Kalkverwitterung des Muschelkalks und Malms (bis 100 mg/kg).

In Bayern nehmen **Cu**-Gehalte in Gesteinen ein Spannweite von 0,03 bis 1.870 mg/kg ein [75]. Cu-Gehalte > 10 mg/kg (DIN EN ISO 17225-4) bzw. > 20 mg/kg (DIN EN ISO 17225-6/7) werden in Bayern von feinkörnigen Gesteinen wie Tonschiefern, Tonen, teils Mergeln und Gneisen sowie basischen magmatischen Gesteinen (Basalt, Diabas) überschritten (> 20 mg/kg). In Regionen mit reinen Sand- oder Kalksteinen, Dolomiten, Marmoren und sauren metamorphen Gesteinen wie Kieselschiefern, Quarziten, Phylliten und sauren Kristallingesteinen wie Graniten liegen sie in der Regel unter diesem Grenzwert [75]. Die höchsten Gehalte findet man in Tonsteinen des oberen Buntsandsteins mit 231 mg/kg. Demensprechend findet man Hintergrundwerte von Böden unter 10 mg/kg nur in reinen Sanden (Tertiär), unter 20 mg/kg in vorwiegend sandig, grusigen Böden aus reinen Sanden/-steinen, Flugsanden (Quartär, Tertiär, Kreide, Keuper, Buntsandstein, Dogger), aber auch Graniten, Quarziten, Moräne und Flysch. Böden mit Hintergrundwerten > 20 mg/kg sind dagegen in Bayern weit verbreitet, man findet sie in schluffig-lehmigen bis tonigen Verwitterungsbildungen aus Mergeln, Kalken (Trias, Jura), sowie über Grundgebirgsgesteinen (basische magmatische Gesteine, Gneise, Glimmerschiefer, Tonschiefer), Flysch und Geschiebelehm im Alpenraum und Voralpenland. Die höchsten Gehalte (60–80 mg/kg) weisen Böden mit tonig-lehmigen Auensedimenten (Naab, Main, Regnitz) auf [47].

In Bayern liegen die **Fe**-Gehalte von Gesteinen zwischen 0,004 und 9,1 m-%, ultrabasische und basische Magmatite wie z. B. Basalte weisen mit 4,6 m-% (46.000 mg/kg) Fe bei Weitem die höchsten Fe-Gehalte auf. Reine Sandsteine und Karbonatgesteine erreichen zwischen 0,2 und 0,5 m-% (2.000–5.000 mg/kg) [75] Fe. In Böden reichert sich, bedingt durch Bodenbildungsvorgänge, Fe in Relation zum Ausgangsgestein häufig an (Ausnahme: stark saure und reduzierende Bedingungen). Daher weisen Böden Fe-Gehalte zwischen 5.000–100.000 mg/kg auf [110]. Je nach Bodentyp und Ausgangsgestein liegen gemäß Literaturwerten [60] die Gehalte zwischen 1.000 mg/kg bei Kalkböden und Böden aus reinen Sanden und 30.000 mg/kg bei Braunerde bzw. 50.000 mg/kg bei moorigen Böden. Gemäß GÖTTLEIN & WEIS [49] liegen die Fe-Gehalte der untersuchten bayerischen Standorte zwischen 2.300 und 67.000 mg/kg. Die aus-

tauschbaren Fe-Gehalte erreichen nur 0,28–987 mg/kg. Fe ist hier mit maximal 0,4 % in Relation zu seinen Gesamtgehalten deutlich weniger pflanzenverfügbar als Mn.

Die Grenzwerte für **Hg** werden von den Brennstoffnormen (DIN EN ISO 17225-4/6/7) mit < 0,1 mg/kg angegeben. Für Gesteine in Bayern liegen keine Messwerte vor [75]. Hintergrundwerte für Böden stehen ebenfalls nicht für ganz Bayern zur Verfügung. Die Hg-Gehalte der Oberböden sind aufgrund der Hg-Affinität zu organischer Substanz und zur Bildung wenig mobiler Organoquecksilberkomplexe (Anreicherung) etwas höher als in den Unterböden. In bayerischen Böden findet man in Oberböden häufig Hintergrundwerte, die geringfügig über 0,1 mg/kg liegen. Dies betrifft das Nordbayerische Schichtstufenland, Grundgebirge, Tertiärhügelland und Alpenvorland. Hg-Gehalte über 0,1 mg/kg im gesamten Bodenprofil findet man in Böden aus Malmverwitterung, Glimmerschiefern und Phylliten, teils in Moränen und Geschiebelehmen, Flußmergeln im Alpenvorland sowie in den tonig-lehmigen Auensedimenten im Grundgebirge sowie der Donau und ihren Zuflüssen (0,11–0,27 mg/kg). Die höchsten Hintergrundwerte treten in Residualtonen der Kalkverwitterung mit 0,34 mg/kg und in Niedermoortorfen der Oberböden des Freisinger/Erdinger Moores mit 0,46 mg/kg auf [47].

Die **K**-Gehalte der bayerischen Gesteine schwanken zwischen 0,008 und 9,2 m-% [75]. Im Mittel liegen fast alle metamorphen, magmatischen und kristallinen Gesteine (Grundgebirge) sowie Sedimentgesteine mit hohem Tonanteil wie Tonsteine/-schiefer und Mergel über dem maximal für halmgutartige Brennstoffe angegebenen typischen Wert von 2,6 m-% (26.000 mg/kg) K. Darunter befinden sich reine Sande/Sandsteine (Lias, Dogger, Kreide), Kieselschiefer sowie reine Kalke/Dolomite, Gips (Malm, Muschelkalk) und basische magmatische Gesteine (z. B. Basalt, Diabas). Betrachtet man die austauschbaren, d. h. mittel- bis langfristig pflanzenverfügbar gebundenen Vorräte der Böden Bayerns, so liegen auch hier nur wenige über 2,6 m-%. Dies betrifft tonig-lehmige Böden in den Regionen mit Altmoräne, im Keuper mit Myophorien-, Esterien- und Lehrbergschichten sowie pleistozänem Wanderschutt. Da die K-Gesamtgehalte der Böden nochmals höher liegen als die austauschbaren Gehalte, ist eine relevante K-Verunreinigung des Hackguts durch Bodeneintrag neben den genannten Gebieten möglicherweise noch in Lößgebieten zu erwarten.

In Bayern findet man **Mg**-Gehalte in Gesteinen zwischen 0,006 m-% und 24,8 m-% [75]. Die höchsten Mg-Gehalte enthalten erwartungsgemäß Dolomitgesteine (8–13 m-% Mg). Diese findet man regional im Bereich des Keupers, Muschelkalks und Malms. Auch in Mergelgesteinen des Muschelkalks (8–11 m-%), Basalten, Diabasen und metamorphen basischen Gesteinen können Mg-Gehalte zwischen 4 und 5 m-% auftreten [75]. Der Großteil der Gesteine in Bayern liegt über den normtypischen Maximalgehalten für Holzhackschnitzel von 2.000 mg/kg (= 0,2 m-% bzw. 0,33 % MgO). Lediglich reine zumeist saure Sande (Kreide, Pleistozän), Sandsteine (Dogger, Buntsandstein) und Kieselschiefer (Silur) liegen darunter. Mehr als drei Viertel der Böden Bayerns überschreiten mit ihren austauschbaren, d. h. langfristig pflanzenverfügbaren Mg-Gehalten ebenfalls diesen Wert. Gehalte bis zum Zehnfachen werden, mit Ausnahme der Standorte im Grundgebirge bis zum Hundertfachen (ca. 20 m-% Mg), im Bereich des Gipskeupers erreicht

[131]. Die Mg-Gesamtgehalte der Böden, die bei einem Eintrag von Bodenmaterial ins Hackgut maßgeblich sind, liegen noch über den angegebenen Werten.

Die **Mn**-Gehalte in den Gesteinen Bayerns liegen im Mittel bei 1.600 mg/kg [75]. Hintergrundwerte zu diesem Element liegen in Bayern nicht publiziert vor, daher wird auf die Angaben zu weltweiten Mittelwerten von Böden sowie Untersuchungen im Rahmen des Projekts „Stoffliche Nachhaltigkeitskriterien für die bayerische Forstwirtschaft“ zurückgegriffen. Die mittleren weltweiten Gehalte für Mn in Böden liegen bei etwa 450 mg/kg [60][57] und je nach Bodentyp zwischen 270 mg/kg (Podsole) und etwa 525 mg/kg (Braunerden). Nur Böden aus Basalten (Australien) erreichen bis etwa 9.200 mg/kg [60]. Die Untersuchungen an 20 Standorten (mit 38 Böden) des Projekts „Stoffliche Nachhaltigkeitskriterien für die bayerische Forstwirtschaft“ ergeben „Gesamtgehalte“ (HNO₃-Druckaufschluss) in Mineralböden zwischen 1,37 und 1.800 mg/kg. Die austauschbar gebundenen Mn-Gehalte erreichen bis 500 mg/kg, sie machen in einzelnen Fällen fast die gesamte Mn-Fraktion aus [49].

Bayerische Gesteine enthalten zwischen 0,002 und 2,0 m-% **Na**. Die höchsten Gehalte findet man in sogenannten intermediären Gesteinen. Die normtypischen Maximalgehalte von 0,03 % Na werden von bayerischen Gesteinen sehr häufig erreicht und häufig um das Zehn- bis Dreißigfache überschritten. Nur reine quarzreiche Gesteine wie Quarzite, Kieselschiefer, reine Sandsteine, reine Karbonatgesteine wie Marmore, Dolomite und Kalksteine liegen unter diesen Werten. Besonders hohe Gehalte weisen Basalte sowie die ehemals unter ariden Bedingungen entstandenen Gesteine des Rotliegenden und des Unterkarbons auf. Insbesondere sind dies Granite, Tonsteine und metamorphe Gesteine wie Tonschiefer, Phyllite, Glimmerschiefer und Gneise, die Na-führende Minerale wie Feldspäte und Amphibole enthalten [75][83]. Gerade Feldspatvertreter wie Sodalith, die in siliziumarmen Vulkaniten und Plutoniten vorkommen, enthalten viel Na [83]. Durch die Verwitterung wird Na freigesetzt und mit dem Sickerwasser abtransportiert [110], so dass die entstehenden Böden in der Regel weniger Na aufweisen als ihre Ausgangsgesteine.

Ni-Gehalte bayerischer Gesteine schwanken zwischen 0,2 und 2.530 mg/kg [75]. Der Großteil der Gesteine in Bayern weist Ni-Gehalte über den Werten der DIN EN ISO-Normen auf (> 10 mg/kg, DIN EN ISO 17225-4/6/7). Darunter liegen zum einen saure stark quarzhaltige Gesteine (reine Sande/Sandsteine, teils Kieselschiefer, Granite, Porphyre, helle Ganggesteine) sowie andererseits reine Kalk-, Dolomitsteine und Marmore. Die höchsten Nickelgehalte (84–198 mg/kg) in Bayern findet man in basischen Vulkangesteinen (Diabas, Basalt) sowie in devonischen Tonschiefern und Mergeln des Lias [75]. In Böden reichert sich Ni offensichtlich gegenüber den Gesteinen an, da die Ni-Gehalte der Hintergrundwerte von Böden mit 11–150 mg/kg in fast allen Regionen Bayerns über 10 mg/kg liegen. Eine Ausnahme bilden allenfalls saure, reine Sande. Die höchsten Gehalte in Böden findet man in schluffig-tonigen bzw. lehmig-tonigen Kalkverwitterungsböden des Malms und Muschelkalks mit i. d. R. zwischen 100 und 201 mg/kg sowie Böden aus basischen Grundgebirgsgesteinen (Basalt, Diabas, Serpentin etc.) mit 163 bis 270 mg/kg.

Bayerische Gesteine weisen **Pb**-Gehalte zwischen 0,1 und 1.020 mg/kg auf [75]. Der Pb-Grenzwert der ISO-Normen für Hackschnitzel und halmgutartige Brennstoffe ist < 10 mg/kg (DIN EN ISO 17225-4/6/7). Viele Gesteinstypen in Bayern überschreiten diesen Wert. Die Gehalte innerhalb der Gesteinsgruppen schwanken stark, sodass sich Trends nur schlecht erkennen lassen. Kieselschiefer, manche Sande bzw. Sandsteine sowie insbesondere Kalksteine, Mergel, Dolomite und Gips des Muschelkalks sowie einzelne Gneise, Quarzporphyr und basische magmatische Gesteine liegen unter 10 mg/kg. Die höchsten mittleren Gehalte findet man in Tonsteinen des Lias und Sandsteinkeupers mit Werten von 103 bis 190 mg/kg. Teilweise liegen die Gehalte lokal noch höher, da sich Pb z. B. in Gneisen in Erzbänken (Grundgebirge, z. B. Bodenmais, Silberberg, Bayerischer Wald) oder der „Bleiglanzbank“ im unteren Keuper (Myophirienschichten) als Erz angereichert hat. Die Heterogenität der Pb-Gehalte zeichnet sich auch in den Hintergrundwerten der Böden ab, jedoch überschreiten alle untersuchten Böden in Bayern den o. g. Wert von 10 mg/kg [47]. Vergleichsweise geringe Gehalte (11–15 mg/kg) findet man i. d. R. in Böden aus rein sandigen Substraten, Schottern des Voralpenlands, Auensanden der Donau, Flugsanden sowie teils auch in Niedermoortorfen. Allerdings können die Letztgenannten lokal auch sehr hohe Pb-Gehalte (116 mg/kg) aufweisen. Dies gilt auch für Auenlehme im Grundgebirge, Regnitztal sowie Lößlehm im Grundgebirge und Voralpenland (100–125 mg/kg).

V-Gehalte bayerischer Gesteine nehmen eine Spanne von 0,01 bis 45.931 mg/kg ein [75]. Für V gibt es bei Waldrestholz und halmgutartigen Brennstoffen nur typische Gehalte von 3 bzw. 6 mg/kg (DIN EN ISO 17225-4/6/7). Bis auf pleistozäne Terrassensande und Kalk-/Dolomitsteine des Malms liegen alle Gesteine in Bayern über diesen Werten. Auch die zehnfache Überschreitung des ISO-Werts, d. h. Werte > 30 mg/kg, werden verbreitet von den Gesteinen erreicht. Gehalte > 100 mg/kg werden i. d. R. von Tonsteinen/Tonschiefern, Mergeln, Gneisen und basischen magmatischen Gesteinen (z. B. Diorit, Diabas, Basalt) überschritten. Die höchsten Gehalte weisen Tonsteine bzw. -schiefer des Silur mit 933 mg/kg sowie Sande der Oberen Süßwassermolasse mit 30.016 mg/kg auf [75]. Die Hintergrundwerte bayerischer Böden [47] liegen alle über 6 mg/kg. Bis auf einige sandige Oberböden (Kreide, Buntsandstein, Flugsande des Schichtstufenlands) überschreiten die Hintergrundwerte auch 30 mg/kg. Böden aus Hochflutlehm, basischen und ultrabasischen Gesteinen, Verwitterungslehme von Mergeln, Kalksteinen sowie Tone erreichen Werte von 100 bis 166 mg/kg. Häufig sind die V-Hintergrundwerte der Oberböden geringer als die der Unterböden oder des Untergrunds, was entweder für eine schnelle Verlagerung im Boden oder die geogene Herkunft des V spricht.

Die **Zn**-Gehalte in den Gesteinen Bayerns weisen eine Spanne von 0,01 bis 3.754 mg/kg auf [75]. Die DIN EN ISO-Normen geben für Zn 100 mg/kg als Grenzwert an (DIN EN ISO 17225-4/6/7). Gehalte > 100 mg/kg findet man in Bayern bevorzugt in feinkörnigen Sedimentgesteinen mit hohem Tonanteil, ihren schwach metamorphen Produkten (Tone, Tonsteine, Mergelsteine, Tonschiefer, Phyllite), teils in Kalksteinen, insbesondere aus dem Keuper, Buntsandstein, teils des Muschelkalks, Lias sowie Kambriums bis Unterkarbons, zudem in Glimmerschiefern, Gneisen und basischen Vulkaniten (z. B. Diabas, Basalt). Die höchsten Gehalte mit 732 mg/kg findet man in Quarzkeratophyr (saurer vul-

kanisches Gestein) [75]. Die Hintergrundwerte der Böden in den Regionen Bayerns mit den oben erwähnten Gesteinen sowie der Böden aus Kalkverwitterungsbildungen, Gneis- und Granitverwitterung (auch sandig) und feinkörnige Auensedimente (Grundgebirge, Regnitz, Main) liegen mit ihren Gehalten häufig über 100 mg/kg. Die höchsten Gehalte weisen lehmige bis schluffig-tonige Oberböden aus Malmverwitterung bzw. aus Auenlehmen im Bereich der Regnitzaue mit bis zu 268 mg/kg auf. Die geringsten Zn-Gehalte (< 50 mg/kg) treten erwartungsgemäß in Böden aus reinen Sanden des Buntsandsteins und der Kreide sowie aus Flugsanden auf [47].

Neben geogen bedingten Ursachen kann die unmittelbare Nähe anthropogener Quellen den Gehalt an Schwermetallen im Boden und in der Pflanze deutlich erhöhen. Tabelle 5 nennt mögliche anthropogene Quellen für einen weiteren Eintrag an Schwermetallen.

Tabelle 5: Typische anthropogene Quellen für Schwermetalle

Element	Anthropogene Quellen ¹
Al	Metallurgie, Transport, elektrische Produkte, Papierherstellung, Zuckerraffinierung, Holzschutz, Lederherstellung, wasserfeste Textilien ¹
As	Holzschutzmittel und Pestizide (organ. gebunden) ⁴ , Korrosionsschutzmittel, Abgase, Schlacke von der Metallschmelze, Flugasche
Cd	Pb/Zn-Erzbergbau, Metallschmelze, Phosphatdünger ⁶ , Autoreifenabrieb, Herstellung von Batterien, Akkus, Farbpigmenten, Schmieröle und galvanische Beschichtungen
Cr	Stahlproduktion, Pigmentherstellung, Holzschutzmittel, Lederverarbeitung (Gerbstoff, Färbung), Haupteintragsquellen: Klärschlamm und Abwässer
Fe	Metallverarbeitende Industrie, Stahlherstellung
Cu	Dünger, Agrochemikalien, Klärschlamm, Bergbau, metallverarbeitende Industrie, Holzschutzmittel (z. B. Cu-HDO) ⁵
Hg	Bergbau, metallverarbeitende Industrie, Goldproduktion, Zementindustrie (Brennvorgang), Chloralkali, Vinylchloridproduktion, Verbrennung von Öl und Kohle, Fungizide, Beizmittel, Klärschlamm
Mn	Metallverarbeitende Industrie, Stahlherstellung, Batterien Farbpigmente, Fungizide (Saatgutbehandlung) Antiklopfmittel als Ersatz für Pb, Katalysator für chemische Prozesse ¹
Ni	Klärschlamm, metallverarbeitende Industrie, Kohle- und Ölfeuerungen, Phosphatdünger, Batterien
Pb	Bergbau, erz- und metallverarbeitende Industrie, Batterieherstellung, Klärschlamm, ehemals Treibstoffzusätze (Antiklopfmittel)
V	Stahlindustrie ² , Glasindustrie ² , Elektroindustrie ² , Chemieindustrie ² , Verbrennungsrückstände fossiler Energieträger, v. a. durch Flugaschen
Zn	Korrosionsschutz für Stahl, Katalysator bei chemischen Industrieprozessen, Farbpigmente, Plastik, Gummi, Batterien und Rohrleitungen, Inhaltsstoff von Pestiziden und Schmiermitteln, Abraum aus dem Pb/Zn-Erzbergbau ³ , Emissionen von Metallschmelzen, Ausbringung von Klärschlamm, Phosphatdünger

¹ Hauptquelle: Kabata-Pendias 2011 [60], zusätzlich: ² Nriagu & Pacyna 1988 [93], ³ Dietz 2002 [36], ⁴ Matschullat 2000 [84], ⁵ Göttsche & Marks (1989) [50], ⁶ Hartmann et al. 2000 [54]

5 Material und Methoden

DANIEL KUPTZ, ELKE DIETZ, UWE BLUM, HERBERT BORCHERT & HANS HARTMANN

5.1 Probenumfang

Alle Analysen erfolgten an Proben, die in dem Forschungsvorhaben „Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel“ (TFZ-Bericht 40 [70]) anfielen. Insgesamt wurden die Elementgehalte von 97 Proben aus Feldversuchen ($n = 81$) und aus stationären Hackversuchen ($n = 16$) analysiert. Dabei wurden größtenteils Hackschnitzel ($n = 80$, siehe Tabelle 6), aber auch Nadeln und dünne Äste ($n = 6$) sowie vorzerkleinertes, aber ungehacktes Siedlungsholz ($n = 11$) untersucht. Bei den Hackschnitzelproben handelte es sich vornehmlich um Proben aus Waldholz, aber auch aus Kurzumtriebsplantagen, der Pflege von Verkehrswegen und Stromtrassen sowie aus der Aufbereitung von Siedlungsholz (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Liste der Hackschnitzelproben

Sortimentsbezeichnung (nach DIN ISO 17225-1) [30]	Baumart	Anzahl
1.1.1.1 Vollbäume Laubholz	Buche	1
1.1.1.2 Vollbäume Nadelholz	Fichte	1
1.1.1.3 Kurzumtriebsplantagenholz	Pappel/Weide/Robinie	7
1.1.3.3 Stammholz Laubholz	Buche/Eiche/Pappel/Birke/Robinie	14
1.1.3.3 Stammholz Nadelholz	Fichte/Kiefer/Douglasie	15
1.1.4.1 Waldrestholz Laubholz (frisch)	Buche/Esche	5
1.1.4.2 Waldrestholz Nadelholz (frisch)	Fichte/Kiefer	10
1.1.4.3 Waldrestholz Laubholz (gelagert)	Eiche	1
1.1.4.4 Waldrestholz Nadelholz (gelagert)	Fichte	1
1.1.4.5 Waldrestholz Mischungen	Mischungen	2
1.1.7 Sortiertes Holz	Verkehrswegebegleitgrün	7
	Stromtrassenauftrieb	1
	Siedlungsholz (gehackt)	15

Beim Holz aus dem Siedlungsbereich wurden insgesamt fünf verschiedene Verfahrensketten zur Aufbereitung der Brennstoffe an den Kompostwerken/Biomassehöfen beobachtet (siehe TFZ-Bericht 40 [70], Tabelle 7). Das Siedlungsholz stammte vornehmlich aus kommunalen Grüngutsammelstellen und aus der Pflege von Parkanlagen. Einzelfallweise wurde das holzige Material vorab manuell aussortiert, gehackt und in Form von

Hackschnitzeln getrocknet (Kette 1). Bei allen anderen Verfahrensketten (Ketten 2 bis 5) wurde das komplette Material zunächst mittels eines Brechers vorzerkleinert. Anschließend wurden mit einem Sternsieb die groben Holzanteile (Kette 2) oder mit einem Trommelsieb alle Partikel > 30 mm abgetrennt (Ketten 3 bis 5). Das gesiebte Material wurde in Mieten gelagert/getrocknet (Ketten 2 und 3), vor Ort gehackt (Kette 4) und mit Waldhackschnitzeln gemischt (Kette 5).

Tabelle 7: Aufbereitungsverfahren holzigen Materials aus kommunalen Grüngut-sammelstellen am Kompostwerk/Biomassehof

Verfahrenskette	1	2	3	4	5
Vorsortierung	X				
Zerkleinerung		X	X	X	X
Siebung (grob)		X			
Siebung (> 30 mm)			X	X	X
Hacken	X				
Trocknung im Haufwerk	X	X	X	X	X
Hacken				X	X
Mischung mit Waldhackschnitzeln					X
Anzahl	6	1	10	7	2

Neben den Proben zur Beschreibung der Brennstoffqualität wurden in zusätzlichen Versuchsreihen weitere zwölf Proben analysiert, um gezielt während des Projekts aufgekommene Fragestellung zu beantworten.

5.2 Hackschnitzelanalysen

Alle Hackschnitzelproben wurden in den Laboren des TFZ, der LWF und in externen Laboren nach einer fest definierten Abfolge analysiert (Tabelle 8).

Die Analysen erfolgten dabei an gemahlenem Probenmaterial. Die Probenaufbereitung (Homogenisierung, Teilung, Zerkleinerung) erfolgte am TFZ nach DIN-EN-Norm (siehe TFZ-Bericht 40 [70], [23], [24], Tabelle 8). Weiterhin wurden Heizwert, Aschegehalt und analysefeuchter Wassergehalt nach DIN-EN-Norm am TFZ analysiert (siehe TFZ-Bericht 40 [70], [22], [25], Tabelle 8). Die Analysen zur inhaltsstofflichen Zusammensetzung wurden von der LWF sowie dem Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) durchgeführt. Die Analyse zum Ascheschmelzverhalten 43 ausgewählter Proben wurde extern vergeben.

Bei den angewendeten Messmethoden handelt es sich sowohl um Standardanalysen nach DIN-EN-Norm für biogene Festbrennstoffe, teils leicht modifiziert, aber auch um eigene Untersuchungsverfahren (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Analyseverfahren zur Bestimmung der inhaltsstofflichen Hackschnitzelqualität

Analyse	Verfahren	Ausführendes Labor
Probenahme ¹	DIN EN 14778	TFZ
Probenteilung ¹	DIN EN 14780	TFZ
Probenzerkleinerung ¹	DIN EN 14780	TFZ
Wassergehalt (analysefeucht) ¹	DIN EN 14774-3	TFZ
Aschegehalt ¹	DIN EN 14775	TFZ
Heizwert ¹	DIN EN 14918	TFZ
C/H/N-Gehalt	DIN EN 15104	LWF
HF-Aufschluss	DIN EN 15290	LWF
HNO ₃ -Aufschluss	HFA B3.2.1 (DIN EN 15290/15297)	LWF
RFA	eigene Methode	extern (LfU)
Quecksilbergehalt	eigene Methode	extern (LfU)
Ascheschmelzverhalten	DIN EN 15370	extern

¹ Eine detaillierte Beschreibung der Methode findet sich in TFZ-Bericht 40 „Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel“ [70]

5.2.1 Analyse der elementaren Brennstoffzusammensetzung

Die Analysen der Elementarzusammensetzung der Brennstoffe erfolgte nach DIN EN 15104 (CHN) [26], in Anlehnung an DIN EN 15290 (Spuren- und Hauptelemente) [27] und mittels eigener Methoden (z. B. für Cl und Hg). Für die Bestimmung der Elemente C, H und N wurden 15 mg der analysefeinen und bei 105 °C getrockneten Probe in Zinnfolie verpackt und im Elementaranalysator bei 1.150 °C im Sauerstoffstrom verbrannt (Vario EL III, Fa. Elementar, Hanau). Die entstehenden Verbrennungsgase wurden im Helium-Trägergasstrom durch Reaktion mit elementarem Kupfer bei 500 °C vom restlichen Sauerstoff befreit und gaschromatografisch aufgetrennt. Die Detektion von CO₂, H₂O und N₂ erfolgte anschließend im Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

Für die Messung von Si wurden 2,0 g der analysefeinen und bei 105 °C getrockneten Probe bei 700 °C unter Luftzutritt verbrannt, die Asche in ein Mikrowellendruckaufschlussgefäß überführt und mit 3,0 ml 65%iger HNO₃, 0,5 ml 37%iger HCl sowie 0,5 ml 40%iger HF versetzt. Die Mischung wurde für 60 min auf 205 °C erhitzt (µPrep-A, Fa. MLS Mikrowellen-Labor-Systeme, Leutkirch) und nach dem Abkühlen 10 ml 3%ige Bor-

säurelösung zugesetzt. Die Si-Konzentration wurde anschließend mittels ICP-AES (Optima 4300 DV, Fa. Perkin Elmer, Rodgau) bestimmt.

Zur Quantifizierung von Al, As, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Na, Ni, P, Pb, S, Sn, und Zn wurden zwei unterschiedliche Analysenverfahren verwendet. Zum einen erfolgte ein Aufschluss mit einer Säuremischung (HF-Aufschluss) aus Salpeter- (HNO_3), Fluss- (HF) und Salzsäure (HCl). zum anderen wurde ausschließlich mit HNO_3 aufgeschlossen (HNO_3 -Aufschluss) [27][28]. Dabei ist zu beachten, dass zusätzlich zu dem in der für Spurenelemente gültigen DIN EN 15297 zugelassenen HNO_3 -Aufschluss für diese Elemente auch der HF-Aufschluss nach DIN EN 15290 verwendet wurde, damit sichergestellt werden konnte, dass der gesamte Brennstoff inklusive Mineralboden aufgeschlossen wird. Hierbei kann es zu Unterschieden allein durch das Aufschlussverfahren kommen, weshalb ein Vergleich der Aufschlussverfahren in Unterkapitel 6.5 erfolgt. Die Ergebnisse beider Aufschlüsse werden in Kapitel 7 für alle untersuchten Elemente gemeinsam dargestellt.

Für den HF-Aufschluss wurden 2,0 g der analysefeinen und bei 105 °C getrockneten Probe bei 700 °C unter Luftzutritt verbrannt, die Asche in ein Mikrowellendruckaufschlussgefäß überführt und mit 3,0 ml 65%iger HNO_3 , 0,5 ml 37%iger HCl und 1,0 ml 40%iger HF versetzt. Die Mischung wurde für 40 min auf 205 °C erhitzt (μ Prep-A, Fa. MLS Mikrowellen-Labor-Systeme, Leutkirch) und nach dem Abkühlen 10 ml 65%ige HNO_3 zugesetzt. Die Säuren wurden im Vakuum bis zur Trocknung abdestilliert (μ Prep-A, Fa. MLS Mikrowellen-Labor-Systeme, Leutkirch), der Rückstand mit 10 ml Reinstwasser sowie 3 ml 65%iger HNO_3 versetzt und während 30 min bei 180 °C aufgenommen. Nach einer Inline-Verdünnung mit Reinstwasser im Verhältnis 1:10 wurden die Elemente Ca, Cu, Fe, K, P, S und Zn mittels ICP-AES (Optima 4300 DV, Fa. Perkin Elmer, Rodgau) sowie As, Cd, Cr, Na, Ni, Pb, und Sn mittels ICP-MS (7500i, Fa. Agilent, Waldbronn) bestimmt.

Für den HNO_3 -Aufschluss wurden 150 mg der analysefeinen und bei 105 °C getrockneten Probe ohne vorherige Veraschung für das Druckaufschlussystem (Seif Aufschlusstechnik, Unterschleißheim) eingewogen und mit 1,0 ml 65%iger HNO_3 versetzt. Nach Verschließen der Druckgefäße wurden diese im Trockenschrank für sechs Stunden auf 165 °C erhitzt. Die Aufschlusslösung wurde nach dem Abkühlen mit Reinstwasser auf 15 ml aufgefüllt. Anschließend wurden die Elemente Ca, Cu, Fe, K, P, S und Zn mittels ICP-AES (Optima 4300 DV, Fa. Perkin Elmer, Rodgau) sowie As, Cd, Cr, Na, Ni, Pb, und Sn mittels ICP-MS (7500i, Fa. Agilent, Waldbronn) bestimmt.

Die Bestimmung von Quecksilber erfolgte in Anlehnung an EPA-Methode 7473 mithilfe eines Quecksilber-Feststoffanalysators (SMS-100, Perkin-Elmer, Rodgau). Dazu wurden 50 bis 100 mg des getrockneten und analysefein gemahlene Probenmaterials im Sauerstoffstrom verbrannt und der entstehende Quecksilberdampf nach Amalgamierung auf einem Goldnetz atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt. Zur Qualitätssicherung wurden arbeitstäglich zertifizierte Referenzmaterialien ähnlicher Matrix und Quecksilberkonzentration (NIST 1573a Tomato Leaves) untersucht.

Zur Bestimmung der Elementgehalte von Chlor wurden 4 g der getrockneten und gemahlten Probe mit 0,9 g Wachs vermischt und mittels hydraulischer Presse tablettiert. Die Elementanalyse erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (edRFA) (XEPOSplus, Fa. Spectro A.I., Kleve). Die Bestimmungsgrenzen für pflanzliches Material liegen im Fall von Chlor bei 20–50 mg/kg.

Alle Analysewerte beziehen sich auf den absolut trockenen Brennstoff. Für die Bestimmung der Trockenmasse wurde der analysefeuchte Wassergehalt nach DIN EN 14774-3 [21] bestimmt.

5.2.2 Ascheschmelzverhalten

Das Schmelzverhalten der Asche wurde mithilfe eines Erhitzungs-Mikroskops (EM 201-15, Hesse Instruments, Osterode am Harz) in einem externen Labor für 43 Proben nach DIN EN 15370 [72] bestimmt. Das Schmelzverhalten wurde dabei über die Schrumpfungstemperatur (SST in °C), Erweichungstemperatur (DT in °C), Halbkugelttemperatur (HT in °C) und Fließtemperatur (FT in °C) charakterisiert (siehe Abschnitt 4.1.3).

5.3 Versuche zur Qualitätssicherung

Während der Analyse der Hauptversuche ergaben sich Fragestellungen u. a. zur Datenqualität, die aus den vorhandenen Datensätzen nicht beantwortet werden konnten (siehe Unterkapitel 7.4). Das Standardmessprogramm wurde daher um drei kleinere Versuchsreihen (A, B und C) ergänzt.

Versuchsreihe A: Einfluss des Sediments bzw. Bodenanteils auf die Elementgehalte der Hackschnitzelproben – Sedimentationsversuch: Quantifizierung des Bodenanteils

Versuchsreihe B: Einfluss des Mahl- bzw. Zerkleinerungswerkzeugs auf die Elementgehalte der Hackschnitzelproben – Evaluierung der Probenaufbereitung

Versuchsreihe C: Einfluss des Sedimentanteils auf den Abrieb an den Mahl- und Zerkleinerungswerkzeugen auf die Elementgehalte der Hackschnitzelproben – Quantifizierung des Metallabriebs

Versuchsreihe A – Sedimentationsversuch: Quantifizierung des Bodenanteils

In Versuchsreihe A wurde der Mineralbodenanteil zweier Hackschnitzelproben der Feldversuche von der holzigen Biomasse getrennt. Das Verfahren orientierte sich dabei am Vorgehen des EU-Projekts Bionorm 2 [18]. Die Proben wurden jeweils in ca. 5 l destilliertem Wasser für mindestens 10 Minuten mithilfe eines Siebeinsatzes gewaschen (Abbildung 2). Die Proben wurden dabei mehrmals umgerührt und das Sieb mehrmals aus dem mit Wasser gefüllten Behälter angehoben. Anschließend wurde der Siebrückstand unter fließendem destilliertem Wasser abgespült. Feine Partikel < 2 mm Durchmesser passierten den Siebboden und reicherten sich im Waschwasser an. Eine Tren-

nung der holzigen und nicht holzigen Partikel < 2 mm im Waschwasser erfolgte, indem alle an der Oberfläche schwimmenden Partikel (holzige) mithilfe eines Löffels abgetrennt wurden. Um den Erfolg der Sedimentation nicht holziger Partikel zu erhöhen, wurde die Lösung mit Saccharose versetzt, bis eine 65%ige Saccharoselösung entstand, sodass die Dichte der Lösung auf ca. $1,3 \text{ g/cm}^3$ angehoben wurde. Hierbei ist zu bedenken, dass auch nicht holzige mineralische Partikel, z. B. Glimmer, an der Wasseroberfläche schwimmen können. Der restliche Mineralboden sedimentierte aufgrund seiner höheren Dichte auf den Boden des Behälters.

Im Anschluss an die Sedimentation wurde das mineralbodenhaltige Wasser mithilfe einer Vakuumpumpe, einer Büchnerflasche und eines Büchnertrichters gefiltert (siehe Abbildung 2). Hierzu wurde ein Filter auf den Boden des Trichters gelegt. Mineralboden, der sich auf dem Filterpapier im Büchnertrichter als Rückstand ansammelte, wurde, ebenso wie die gewaschenen Hackschnitzel, in einem Trockenschrank getrocknet und anschließend für die Analyse der Elementarzusammensetzung mittels HF-Aufschluss analog zu Abschnitt 5.2.1 aufbereitet.

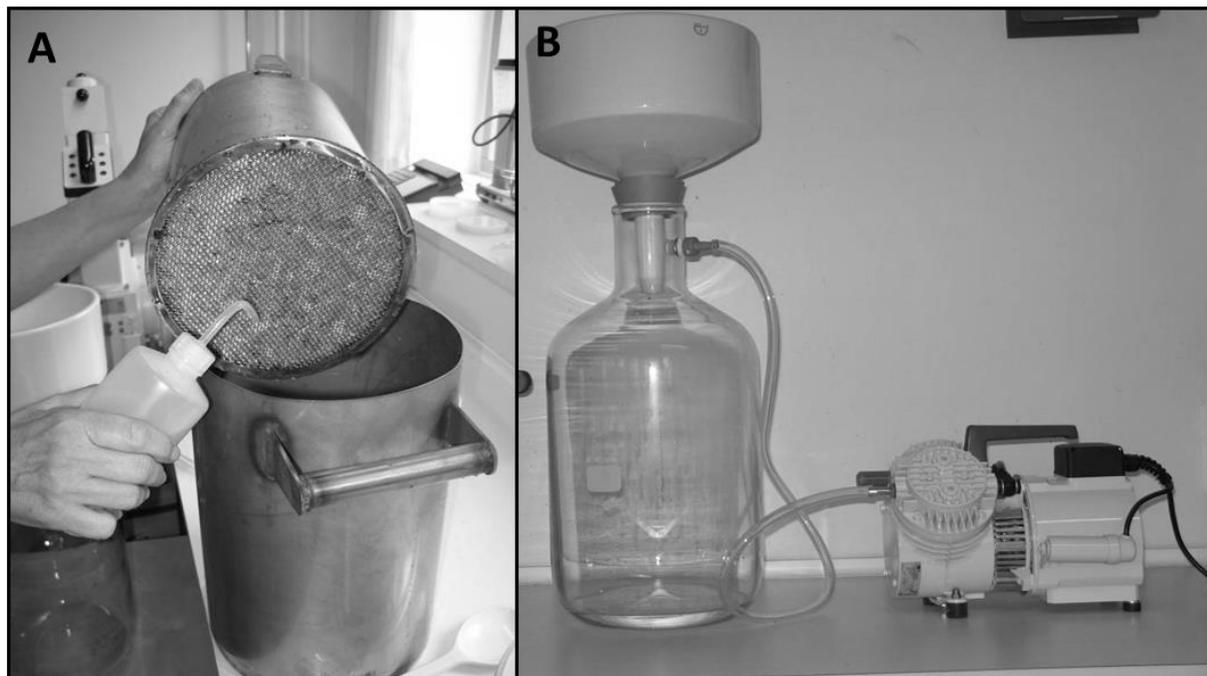


Abbildung 2: Sedimentationsverfahren für nicht holzige Feinanteile nach Bionorm 2 [18]

Versuchsreihe B – Evaluierung der Probenaufbereitung

In einer zweiten Versuchsreihe wurden vier unvermahlene Siedlungsholzproben mithilfe eines Muffelofens in Anlehnung an DIN EN 14775 [22] verascht. Hierzu wurden anstelle des üblichen 1 g gemahlene Probenmaterials bis zu 100 g unvermahlene Hackschnitzel pro Charge verwendet. Aufgrund der größeren Probenmenge wurde die von der Norm vorgegebene Anfangstemperatur von $250 \text{ }^\circ\text{C}$, die üblicherweise vor der Verbren-

nung der Probe zur Entweichung der flüchtigen Stoffe für 60 min beigelassen werden soll, auf eine Dauer von 180 min erhöht. Die Asche wurde nach der Verbrennung in einer Zirkonoxidkeramik-Kugelmühle in den Laboren der LWF vermahlen. Eine Kontaminationsgefahr mit metallischen Elementen bei möglichem Abrieb von Zerkleinerungswerkzeugen (z. B. Cr und Ni) ist bei dieser Mühle ausgeschlossen. Anschließend wurde die Probe durch HF-Aufschluss analog zu Abschnitt 5.2.1 analysiert.

Versuchsreihe C – Quantifizierung des Metallabriebs

In einer dritten Versuchsreihe wurde eine Hackschnitzelprobe aus stationären Hackversuchen mit einem elektrischen Trommelhacker (siehe TFZ-Bericht 40 [70]) mit Laborsand versetzt und unterschiedlich aufbereitet. Hierzu wurden Hackschnitzel aus Energierundholz (Fichte) verwendet, da hier eine höherer Probenhomogenität und damit weniger Schwankungen im Elementgehalt gewährleistet waren als bei Proben mit hohen Anteilen an Kronenmaterial. Die Probe wurde auf drei Chargen aufgeteilt. Zunächst wurde das Trockengewicht der Teilproben nach Trocknung in einem Trockenschrank bestimmt. Anschließend wurde eine der Proben („U“) analog zu der Versuchsreihe B im ungemahlene Zustand komplett verascht. Die Proben „U_S“ und „G_S“ wurden mit Laborsand versetzt. Hierzu wurden die Proben mit destilliertem Wasser befeuchtet und mit dem Sand bestreut. Anschließend wurden die Proben erneut getrocknet. Der Anteil des Sands an der Gesamtprobe (ca. 105 g Sand pro 1 kg Hackschnitzel) ergab sich dabei aus der Differenz der Trockenmasse der Probe vor und nach Zugabe des Sands.

Probe „U_S“ wurde wie Probe „U“ analog der Versuchsreihe B im ungemahlene Zustand verascht. Probe „G_S“ wurde nach dem Standardaufbereitungsverfahren am TFZ mittels zweier Labormühlen vermahlen (Laborschneidmühle Retsch SM 2000 und Zentrifugalmühle Retsch ZM 100, siehe TFZ-Bericht 40 [70]). Die Elementarzusammensetzung aller drei Proben (E_U = ungemahlene, veraschte Hackschnitzel, E_{U_S} = ungemahlene, veraschte Hackschnitzel + Sand, E_{G_S} = gemahlene Hackschnitzel + Sand) sowie die Zusammensetzung des Sands (E_S) wurden durch HF-Aufschluss analysiert und mit den Ergebnissen aus den Hauptversuchen (E_G = gemahlene Hackschnitzelprobe) verglichen.

6 Ergebnisse zur Qualitätssicherung und Datenqualität

ELKE DIETZ, DANIEL KUPTZ, UWE BLUM HERBERT BORCHERT & HANS HARTMANN

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der in Unterkapitel 5.3 beschriebenen Versuchsreihen A bis C sowie der Vergleich der unterschiedlichen Aufschlussarten (HNO₃, HF) vorgestellt und diskutiert, um die Güte der Datensätze aus den Feldversuchen zur chemischen Hackschnitzelqualität zu evaluieren. Anschließend werden die Elementgehalte und das Ascheschmelzverhalten der Hackschnitzelproben vorgestellt (Kapitel 7). Für die Verbrennung weniger relevanter Elemente, d. h. Ba, Be, Bi, B, Br, Co, Mo, P, Ru, Sb, Sn, Sr, Th, Ti, U, sind die Daten tabellarisch im Anhang dargestellt.

6.1 Versuchsreihe A – Sedimentationsversuch: Quantifizierung des Bodenteils

Bei den Analysen der Elementarzusammensetzung, des Aschegehalts und des Heizwerts wichen zwei Hackschnitzelproben aus Kiefern-Waldrestholz deutlich von allen übrigen Proben aus naturbelassenem Holz ab. Die Aschegehalte der beiden Proben (Probe „Nürnberg“ und Probe „Freising“) lagen mit 13,4 und 12,1 m-% deutlich über den für Waldrestholz zu erwartenden Wertebereichen (1–5 m-%, vgl. TFZ-Bericht 40 [70], Unterkapitel 7.1 und DIN EN ISO 17225-1 [30]). Hohe Anteile an Si (37.470 und 35.940 mg/kg) überschritten dabei die maximal möglichen Werte für Pflanzen (12.000 mg/kg [60]) und deuten auf eine Verunreinigung der Proben mit Mineralboden hin (vgl. TFZ-Bericht 40 [70]). Neben Si waren vor allem Cr (> 300 mg/kg) und Ni (> 100 mg/kg) stark erhöht. Um zu klären, ob die erhöhten Elementgehalte aus der Biomasse, aus dem Mineralboden oder aus einer weiteren, bisher unbekanntem Quelle stammen, wurden die nicht holzigen Bestandteile der Gesamtprobe durch Waschen und anschließende Sedimentation von der Biomasse getrennt (Unterkapitel 5.3). Die Elementgehalte der gewaschenen Hackschnitzel („Biomasse“) und des sedimentierten Mineralbodens („Boden“) wurden separat analysiert (Tabelle 9, Tabelle 10). Die zuvor analysierte, nicht aufgetrennte Teilprobe wird im Folgenden als Probe „Mischung“ bezeichnet.

Die gewaschene „Biomasse“ zeigt keine Auffälligkeiten (siehe Tabelle 9, Tabelle 10). Ihre Elementgehalte liegen mit Ausnahme des Cr bei beiden Proben und Ni bei der Probe „Freising“ durchweg innerhalb der typischen Wertebereiche für Waldrestholz (Nadelholz, DIN EN ISO 17225-1 [30]). Es handelt sich somit um naturbelassenes Holz. Der absedimentierte Mineralboden (siehe Tabelle 9, Tabelle 10) macht 14,7–15,4 m-% der Gesamtprobe aus. Der Schwermetallgehalt dieser Fraktion wird nachfolgend diskutiert.

6.1.1 Probenheterogenität

Die Probe, die für den Waschversuch verwendet wurde, sollte aus Gründen der Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse weitgehend homogen sein. Das Element Si kann

als Maß für die Heterogenität des Probenmaterials, insbesondere hinsichtlich der Anhaftung von Boden dienen. Bei homogenen Proben sollte der Si-Gehalt der standardmäßigen Untersuchung, bezeichnet als „Mischung“ (in mg/kg), dem Gehalt in der gewaschenen Probe „Boden“ + „Biomasse“ entsprechen. Eine Messwertschwankung von $\pm 15\%$ zwischen den Si-Gehalten wird dabei für die verwendeten Verfahren toleriert. Mit 9,6 % Unterschied zwischen „Mischung“ und der Summe aus „Boden“ + „Biomasse“ liegt die Probe „Nürnberg“ innerhalb der Messgenauigkeit und kann daher als homogen gelten. Folglich sind „Mischung“, „Boden“ und „Biomasse“ uneingeschränkt vergleichbar. Die Probe „Freising“ ist mit 21 % Abweichung als heterogen einzustufen, d. h., dass die für das Waschen verwendeten Hackschnitzel entweder mehr Si in der Biomasse enthielten oder, was wahrscheinlicher ist (siehe Tabelle 10), ihnen mehr Bodenmaterial anhaftete als der Charge, die nicht gewaschen wurde. Trotz dieser Heterogenität ist ein Vergleich von „Biomasse“ mit „Boden“ uneingeschränkt möglich, da beide aus derselben Probencharge hervorgingen und nur durch den Waschvorgang in „Biomasse“ und „Boden“ separiert wurden.

6.1.2 Versuchsergebnisse Proben „Nürnberg“ und „Freising“

Alle gemessenen Elemente sind, ausgenommen Cd, Cr und Ni, in der Fraktion „Boden“ am höchsten. Cd, Cr, und Ni weisen dagegen die höchsten Gehalte in der ursprünglichen, nicht aufgetrennten Teilprobe („Mischung“) auf.

Bei den meisten Elementen der Probe „Nürnberg“ (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti, As, Cu, Pb, Zn, siehe Tabelle 9, sowie bei Ba, Be, Bi, B, Ru, Sb, Sn, Sr, Th und U, nicht gezeigt) folgt der Elementgehalt der Reihenfolge „Boden“ > „Mischung“ > „Biomasse“, weshalb die Elementgehalte in der gemischten Teilprobe auf die Mischung der Biomasse mit dem Mineralboden zurückgeführt werden können. Bei Cd, Cr und Ni gilt die Reihenfolge „Mischung“ > „Boden“ > „Biomasse“. Da sich bei Cr, Ni und Cd der Gehalt der Probe „Mischung“ bei Weitem nicht aus der rechnerischen Kombination von „Biomasse“ und „Boden“ ableiten lässt, muss eine andere Erklärung gesucht werden. Eine Kontamination der Proben während des Aufbereitungsprozesses (z. B. durch Metallabrieb in der verwendeten Schneidmühle) aufgrund eines hohen Gehalts an Bodenmaterial in der Probe wäre hierfür als Erklärung denkbar (siehe Versuchsreihe B, Unterkapitel 6.2). Eine solche Kontamination während der Aufbereitung wäre in diesem Fall lediglich für die Probe „Mischung“ relevant, da die Probe „Boden“ nicht gemahlen wurde und die Probe „Biomasse“ nur minimale Gehalte an Mineralbodenteilchen beinhaltet, die abrasiv wirken können. Beide Proben „Biomasse“ und „Boden“ stammen aus derselben Charge (C2). Daher dürfen die Unterschiede nicht auf Probenheterogenität zurückgeführt werden und ein Vergleich von „Boden“ und „Biomasse“ ist somit uneingeschränkt möglich.

Tabelle 9: Aschegehalt (m-%) und ausgewählte Elementgehalte (mg/kg) der Probe „Nürnberg“ aus Versuchsreihe A („Mischung“), der gewaschenen Biomasse („Biomasse“) und des Probenrückstands („Boden“)

Probencharge		C1	C2	C2	C2
Parameter	DIN EN ISO 17225 [30][33]	Mischung 100 %	Biomasse 85,3 %	Boden 14,7 %	mg Boden/ mg Biomasse ³
Aschegehalt	≤ 3,0 ²	13,37	0,88	58,56	
Al	n. spez.	1.212	226	15.848	12,11
Ca	2.000 bis 8.000 ¹	3.140	1.684	4.065	0,42
Fe	500 bis 2.000 ¹	1.624	109	7.213	11,43
K	1.000 bis 4.000 ¹	1.907	397	5.399	2,35
Mg	400 bis 2.000 ¹	508	189	1.523	1,39
Mn	80 bis 170 ¹	120	74	329	0,77
Na	75 bis 300 ¹	110	17	2.341	23,78
P	n. spez.	328	193	266	0,24
Si	200 bis 10.000 ¹	37.470	1.106	223.500	34,90
Ti	n. spez.	43	10	2.202	38,03
As	≤ 1 ²	0,44	0,08	5,26	11,35
Cd	≤ 2,0 ²	0,36	0,27	0,22	0,14
Cr	≤ 10 ²	310	13	35	0,46
Cu	≤ 10 ²	14	5	57	1,97
Ni	≤ 10 ²	105	6	17	0,49
Pb	≤ 10 ²	6,72	1,75	23,49	2,32
V	0,1 bis 1 ¹	0,0005	0,25	27,22	18,80
Zn	≤ 100 ²	32	22	83	0,65

¹ Typischer Wertebereich für Waldrestholz aus Nadelbäumen (DIN EN ISO 17225-1 [30], Tabelle B.3), ² Grenzwert für Holzhackschnitzel nach DIN EN ISO 17225-4 [33], Fettdruck = Überschreitung des Grenzwerts/typischen Wertebereichs, ³ Absolutgehalt des Elements im Boden/Absolutgehalt des Elements in der Biomasse (in mg)

Die Reihung der Elemente der Probe „Freising“ ist aufgrund der Heterogenität der Probenchargen (C1 und C2) nur bedingt aussagekräftig (Tabelle 10). Analog zu der Probe „Nürnberg“ gilt für Al, K, Si, Cu, Pb und Zn die Reihung „Boden“ > „Mischung“ > „Biomasse“. Die Reihenfolge „Mischung“ > „Biomasse“ > „Boden“ findet man bei der Probe „Freising“ analog zu „Nürnberg“ bei Cd, Cr und Ni sowie zusätzlich bei Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Ti, As und P. Für Ca, Mg, Na und P ist eine Kontamination durch die Probenaufbereitung auszuschließen (siehe Erklärung oben zu Versuchsreihe B). Als Erklärung der geringeren Bodengehalte ist die relativ hohe Löslichkeit dieser Elemente bei der Abtrennung des anhaftenden Mineralbodens in Wasser bzw. die Probenheterogenität anzuführen.

Tabelle 10: Aschegehalt (m-%) und ausgewählte Elementgehalte (mg/kg) der Probe „Freising“ aus Versuchsreihe A („Gesamt“), der gewaschenen Biomasse („Biomasse“) und des Probenrückstands („Boden“)

Probencharge		C1	C2	C2	C2
Parameter	DIN EN ISO 17225 [30][33]	Mischung 100 %	Biomasse 84,6 %	Boden 15,4 %	mg Boden/ mg Biomasse ³
Aschegehalt	≤ 3,0 ²	12,07	2,77	57,05	
Al	n. spez.	2.650	607	4.072	1,22
Ca	2.000 bis 8.000 ¹	3.239	2.101	1.177	0,10
Fe	500 bis 2.000 ¹	2.467	446	589	0,24
K	1.000 bis 4.000 ¹	1.801	633	3.796	1,09
Mg	400 bis 2.000 ¹	763	293	184	0,11
Mn	80 bis 170 ¹	271	188	28	0,03
Na	75 bis 300 ¹	398	83	345	0,76
P	n. spez.	222	147	127	0,16
Si	200 bis 10.000 ¹	35.940	7.535	241.700	5,84
Ti	n. spez.	331	72	141	0,36
As	≤ 1 ²	1,21	0,30	0,65	0,39
Cd	≤ 2,0 ²	0,19	0,17	0,13	0,14
Cr	≤ 10 ²	330	45	12	0,05
Cu	≤ 10 ²	11	6	44	1,33
Ni	≤ 10 ²	108	19	11	0,11
Pb	≤ 10 ²	3,02	1,65	16,29	1,80
V	0,1 bis 1 ¹	0,19	0,88	2,08	0,43
Zn	≤ 100 ²	25	16	58	0,66

¹ Typischer Wertebereich für Waldrestholz aus Nadelbäumen (DIN EN ISO 17225-1 [30], Tabelle B.3), ² Grenzwert für Holzhackschnitzel nach DIN EN ISO 17225-4 [33], Fettdruck = Überschreitung des Grenzwerts/typischen Wertebereichs, ³ Absolutgehalt des Elements im Boden/Absolutgehalt des Elements in der Biomasse (in mg)

Das Verhältnis der absoluten Elementgehalte in Milligramm (mg) von „Boden“ zu „Biomasse“ (Tabelle 9, Tabelle 10) zeigt, dass die Elementgehalte der Gesamtprobe je nach Standort vom anhaftenden Bodenmaterial bzw. der Biomasse dominiert werden. Am Standort „Nürnberg“ sind die gemessenen Elementgehalte von Al, As, Cu, K, Mg, Na, Pb, Si, Ti, V und teils Fe bodenbürtig, d. h. durch anhaftendes Bodenmaterial bedingt erhöht. Bei dem Standort „Freising“ trifft dies nur für die Elemente Al, K, Si, Cu und Pb zu.

6.2 Versuchsreihe B – Evaluierung der Probenzerkleinerung

Für die Beurteilung einer möglichen Kontamination der Proben durch Abrieb in der verwendeten Schneidmühle wurde für vier Proben die Veraschung ohne vorheriges Zerkleinern mit der jeweiligen in der Schneidmühle gemahlene und anschließend veraschten Probe verglichen (siehe Versuchsreihe B, Unterkapitel 5.3).

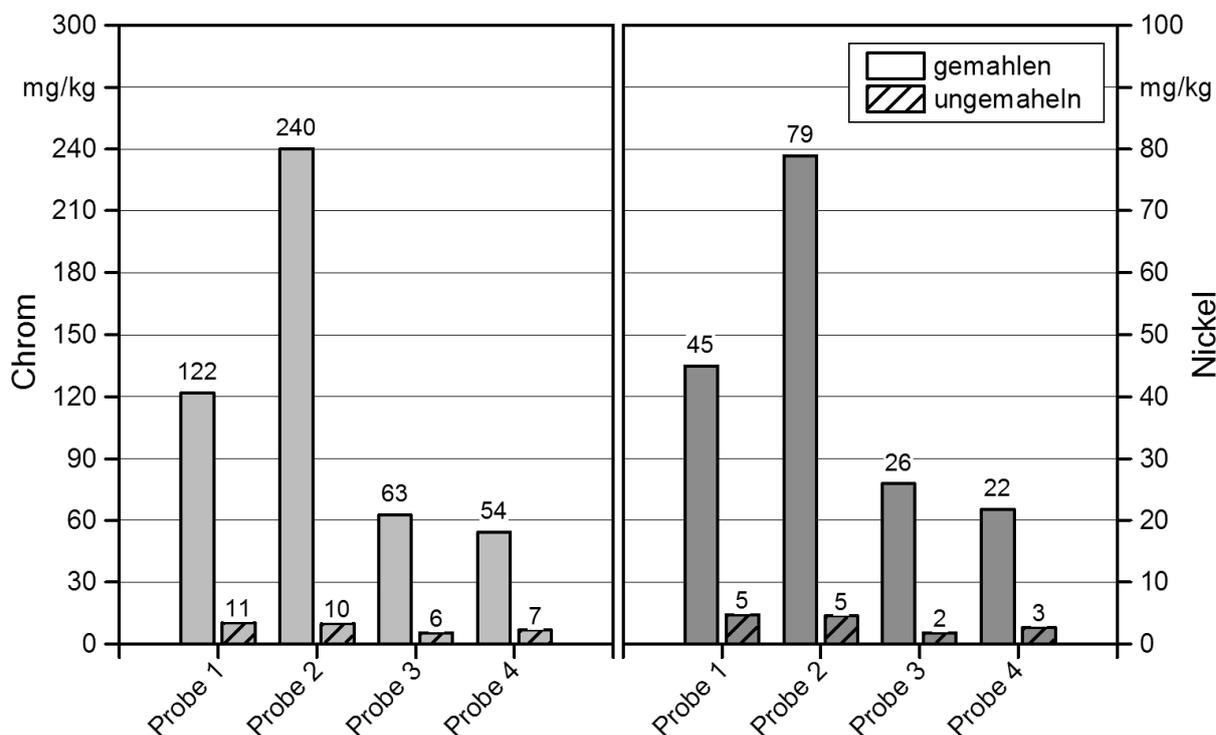


Abbildung 3: Cr- und Ni-Gehalte gemahlener und ungemahlener Proben

Die Ergebnisse der Versuchsreihe B zeigen in den gemahlene Proben deutlich erhöhte Elementgehalte an Ni, Cr, Co, und Mo (Abbildung 3, Tabelle 11). Auch bei Fe zeichnet sich diesbezüglich eine Tendenz ab. Für die verwendete Schneidmühle Retsch SM 2000 gibt der Hersteller u. a. die Stahlzusammensetzung der Bestandteile des Schneidwerks wie Schneideleisten, Wendeschneidplatte, Rotorscheiben und Bodensiebe an. Der Stahl enthält demnach 66,4 bis 84,5 m-% Fe, 13 bis 20 m-% Cr, ca. 10 m-% Ni bzw. Co, 6 m-% Ti und 1 bis 2 m-% Mn sowie etwa 1 m-% Si. Co und Ti sind nur in den Wendeschneidplatten enthalten. Die Kontamination mit Ni, Cr und Co wurde somit offensichtlich durch die Zerkleinerung der Proben mit der Schneidmühle hervorgerufen. Dasselbe ist für Mo zu vermuten, obwohl hierzu keine Gehaltsangabe vom Hersteller vorliegt.

Tabelle 11: Elementgehalte (mg/kg) gemahlener (gem.) und ungemahlener (ungem.) Vergleichsproben der Versuchsreihe B, der jeweils höhere Gehalt (Faktor 1,2) ist fett gedruckt

Element	Probe 1		Probe 2		Probe 3		Probe 4	
	gem.	ungem.	gem.	ungem.	gem.	ungem.	gem.	ungem.
Ca ²	21.386	18.606	20.228	18.522	10.424	8.744	11.488	9.848
Co ¹	1,78	1,27	2,57	1,29	0,81	0,58	1,02	0,9
Cr ¹	121,8	10,5	240,1	9,8	62,6	5,72	54,3	6,91
Fe ¹	2.563	2.179	3.262	1.950	914,3	837,4	1.189	1.444
Ni ¹	44,9	4,74	78,9	4,5	25,9	1,91	21,8	2,73
Mo ¹	3,67	1,73	5,77	2,02	4,41	0,35	3,95	1,1
Mn ^{1,2}	133	132,5	156,4	168,3	138,4	181,1	185,8	97,4
Ti ¹	260,1	386,5	353,3	297,1	108,5	142,8	166,4	257,7
Cd ²	0,15	0,18	0,15	0,19	0,14	0,2	0,15	0,1
Pb	6,21	6,79	5,82	6,7	1,49	2,41	2,1	3,21
V ²	6,04	8,75	6,69	8,4	1,86	2,94	3,01	5,28
Zn ²	43,3	58,6	54,1	64,3	26,9	36,2	41,1	24,5

¹ Erhöhte Konzentrationen in Bauteilen der verwendeten Laborschneidmühle, ² Flüchtigtes Element bei Veraschung, Fettdruck = der jeweils höhere Gehalt (> 20 % Unterschied) bzw. bei Elementensymbolen für Elemente, bei denen eine Kontamination durch die Schneidmühle vorliegt

Die Cu-, Mn-, Mg- und Ti-Gehalte in den gemahlenden und ungemahlenden Proben lassen keine eindeutige Interpretation zu (siehe Tabelle 11). Die Elemente K, Pb und V sind dagegen in den ungemahlenden Proben erhöht. Eine ähnliche Tendenz findet sich auch bei Cd, S, P, Zn für drei von vier Proben. Diese Tendenz könnte indirekt durch Elementverluste bei der Veraschung der gemahlenden Proben bedingt sein. Elementverluste durch unterschiedliche Veraschungstemperaturen wären theoretisch möglich (550 °C ungemahlene Probe und 700 °C gemahlene Probe) und könnten die Ergebnisse verfälschen, zumal die Elemente As, Cd, Fe, Mo, Ti, Zn, P und S i. d. R. auf die Veraschung empfindlich reagieren. Nach RÖSLER & LANGE (1976) [107] besteht jedoch kein Unterschied zwischen der Veraschung bei 550 °C und bei 700 °C (siehe Unterkapitel 6.5). Somit sind oben genannte Elementverluste unwahrscheinlich.

Insgesamt ergibt sich eine Kontamination durch den Mahlvorgang für Co, Cr, (Fe), Ni, und Mo, wohingegen eine Kontamination für As, Cu, K, Mg, S, P, Pb, V sowie weitgehend für Cd, Mn, Ti und Zn auszuschließen ist.

6.3 Versuchsreihe C – Quantifizierung des Metallabriebs

Um den in Versuchsreihe B beobachteten Abrieb zu quantifizieren, wurden in Versuchsreihe C einer Hackschnitzelprobe ca. 6 m-% Laborsand zugegeben. Dadurch wurde bei

einem hinsichtlich der Elementgehalte in der Biomasse sehr homogenen Hackschnitzelmaterial (Fichte Energierundholz) der Abrieb in der Schneidmühle künstlich erzeugt.

Im Gegensatz zu den drei übrigen Proben war die mit Sand versetzte und anschließend gemahlene Probe (G_s, Tabelle 12) hinsichtlich der Elementkonzentrationen an Cr, Ni und Mo um mehr als den Faktor 100 erhöht. Co und Fe sind ebenso erhöht, jedoch jeweils nur um den Faktor 4 bis 6 (Co) bzw. um den Faktor 13 bis 22 (Fe). Eine Kontamination der Proben durch die Schneidmühle ist für alle fünf Elemente (Cr, Co, Fe, Ni, Mo) deutlich und bestätigt damit Versuchsreihe B.

Für die Elemente Cd, Cu, K, Mn, Na, P, S, Sr und Zn zeigt sich keine eindeutige Tendenz zwischen den Proben. Eine Kontamination durch den Mahlvorgang kann hier ausgeschlossen werden. Die Elemente Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ru, Sb, Sn, Th, Ti, U und V sind im reinen Sand deutlich gegenüber der Biomasse erhöht (nicht gezeigt). Folglich liegen die Gehalte der genannten Elemente in den mit Sand versetzten Proben über denen der unbehandelten Proben. Ein Einfluss der Schneidmühle kann in diesen Fällen nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 12: Ausgewählte Elementgehalte (mg/kg) einer Hackschnitzelprobe (Fichten-Energierundholz) bei unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren

Element	Sand	Probe G	Probe U	Probe U _s 10 % Sand	Probe G _s 6 % Sand
Si		385,0	205,0	43.440,0	45.390,0
Co	0,1	0,2	0,2	0,3	1,1
Cr	1,8	1,2	0,3	0,6	164,7
Fe	135,0	28,5	27,4	45,0	594,2
Ni	0,5	0,7	0,5	0,8	74,6
Mo	0,2	0,1	0,1	0,1	15,1
Mn	5,2	370,8	344,7	461,1	285,1
Ti	360,0	3,1	5,9	36,9	20,4
Cd	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1
Pb	3,9	0,3	0,2	0,8	0,6
V	1,1	0,0	0,1	0,2	0,0
Zn	6,5	23,0	19,1	24,9	15,3

Fettdruck kennzeichnet stark erhöhte Werte, G = gemahlen, U = ungemahlen, _s = mit Sand versetzte Probe

Um die Masse des Metallabriebs (absolut in mg) bei Zugabe von 10 m-% Sand quantifizieren zu können, müssen die Heterogenität des verwendeten Probenmaterials und die Messgenauigkeit berücksichtigt werden. Die Heterogenität wurde ermittelt, indem die Unterschiede im Absolutgehalt der jeweiligen Elemente (in mg oder %) aller ungemahle-

nen Proben analysiert wurden (siehe Formeln [6.1] und [6.2]). Hierzu wurden die Elementgehalte (E in mg/kg) und die Masse (m in kg) der Probe U_S („ungemahlen + Sand“), Probe U („ungemahlen“) sowie des zugegebenen Sands (s) verwendet:

$$\text{Heterogenität}_U (\%) = \frac{E_{U_S} \times m_{U_S} - E_U \times m_{U_S} - E_s \times m_s}{E_{U_S} \times m_{U_S}} * 100 \quad (6.1)$$

$$\text{Heterogenität}_U (mg) = E_{U_S} \times m_{U_S} - E_U \times m_{U_S} - E_s \times m_s \quad (6.2)$$

Die berechnete Probenheterogenität der ungemahlene Probe „U“ bzw. die messwertbedingte Streuung (in mg oder %) kann dabei nicht durch Abrieb beeinflusst sein, da die verwendeten Proben nicht gemahlen wurden. Der Abrieb, hervorgerufen durch Biomasse, Bodenanhftung und zugesetzten Sand, wurde bestimmt, indem die Differenz der absoluten Elementgehalte (in mg) der Probe „gemahlen + Sand“ (G_S) und der Probe „ungemahlen + Sand“ (U_S) gebildet wurde (Formel [6.3]). Die Berechnung wurde für jedes gemessene Element mittels Formel [6.4] gegengeprüft und mit den Angaben des Stahlherstellers gemäß Formel [6.6] validiert. Der Abrieb nur durch Biomasse und anhaftendes Bodenmaterial hervorgerufene Abrieb kann nach Formel [6.5] berechnet werden.

$$\text{Abrieb}_1 \text{ pro Element } (mg) = E_{G_S} \times m_{G_S} - E_{U_S} \times m_{G_S} \quad (6.3)$$

$$\text{Abrieb}_2 \text{ pro Element } (mg) = E_{G_S} \times m_{G_S} - E_U \times m_u - E_s \times m_s \quad (6.4)$$

$$\text{Abrieb}_3 \text{ pro Element } (mg) = E_G \times m_G - E_U \times m_G \quad (6.5)$$

$$\text{Abrieb pro Element } (mg) = E_{\text{Stahl}} [\%] \times m_{\text{Abrieb aller Elemente}} \quad (6.6)$$

Tabelle 13 gibt die Probenheterogenität bzw. messwertbedingte Streuung sowie den Abrieb wieder. Streuungen $< 20\%$ liegen dabei innerhalb der Messwertschwankung und werden daher toleriert. Diese Proben gelten als homogen. Für die Elemente Co, Cu, Mn, Na und Ni wurden Streuungen $> 20\%$ beobachtet. Demnach können diese nicht mehr durch die Messwertschwankungen erklärt werden. Es handelt sich daher um heterogene Proben. Für den Nachweis, dass es bei Co, Cu und Ni zu erheblichem Abrieb kam, ist diese Heterogenität nicht relevant, da der Abrieb in mg (27,7 mg) deutlich über dem Wertebereich der Probenschwankung (+ 0,006 mg) liegt (Tabelle 13). Eine Kontamination des Probenmaterials durch Abrieb tritt somit bei den Elementen Cr, Co, Ni, Cu, Fe, Mo und Sn auf (Tabelle 13 Spalte 2 und 3).

Tabelle 13: Abrieb, Probenheterogenität und messwertbedingte Streuung bei den Versuchen zu Versuchsreihe C

Abrieb durch 10 g Sandzusatz ¹		Streuung durch Probenheterogenität bzw. Messungengenauigkeit ohne Abrieb	
Element	in mg	in mg	in %
Cr	27,70	0,006	7
Co	0,16	0,009	22
Cu	0,45	0,131	27
Fe	94,00	0,493	7
Ni	12,50	0,038	30
Mo	2,54	0,001	5
Sn	0,01	0,000	1
Ti	kein Abrieb	-1,011	16
K	kein Abrieb	39,460	19
Ca	kein Abrieb	0,007	18
Al	kein Abrieb	4,828	12
Mg	kein Abrieb	7,214	19
Mn	kein Abrieb	16,903	23
Na	kein Abrieb	5,162	30
P	kein Abrieb	5,575	19
S	kein Abrieb	1,338	14

¹ Bezogen auf 145 g Probenmaterial Hackschnitzel

Die Angaben in Tabelle 13 spiegeln nur Größenordnungen wider, da die Massenzunahme der Probe durch den Abrieb beim Mahlen nicht erfasst werden konnte und die verwendeten Massen nur der Gesamtmasse aus Biomasse + Sand entsprechen. Die tatsächliche Masse der gemahlene Probe läge geringfügig höher, denn hier müsste noch die Masse des Abriebs hinzugezählt werden. Eine Aufsummierung der nach Formel [6.3] berechneten positiven Elementgehalte des Abriebs ergibt etwa 130 bis 150 mg bei 10 g Sand mit 145 g Probenmaterial. Gemäß der Stahlzusammensetzung laut Hersteller (max. 20 % Cr) ist für einen theoretischen Abrieb von 150 mg Metall ein Anteil von max. 30 mg Cr zu erwarten (Formel [6.6]). Der in Tabelle 13 berechnete Anteil von 27,7 mg Cr im Abrieb ist somit plausibel. Die Ergebnisse können allerdings nur für die untersuchte Probe gelten. Die Probenheterogenität (Tabelle 13), die für Cr ermittelt wurde, liegt bei 7 % (+0,006 mg) des Cr-Gehalts der ungemahlene Hackschnitzelprobe (0,047 mg). Die Probenheterogenität ist extrem gering und kann im Vergleich zum Abrieb vernachlässigt werden. Der errechnete Abrieb durch das Bodenmaterial, das der Probe ursprünglich anhaftete, liegt bei 0,2 mg, der sandbedingte Abrieb kann mit 27,5 mg Cr angegeben werden. Damit ist nahezu der gesamte Abrieb dieser Probe (> 99 %) auf den zur Probe zugegebenen Sand zurückzuführen.

Eine Kontamination des Probenmaterials durch Abrieb tritt somit bei den Elementen Cr, Co, Ni, Cu, Fe, Mo und Sn auf. Bei 6 bis 10 m-% Sand ist im gegebenen Fall (Energie- rundholz, Laborsand) nahezu der gesamte Cr-, Ni-, Fe-, Co- und Mo- und etwa die Hälfte der Cu-Gehalte auf Abrieb zurückzuführen.

6.4 Fazit der Versuchsreihen A bis C

Insgesamt ergibt sich aus allen drei Versuchsreihen (A–C) eine Kontamination durch den Mahlvorgang für die brennstoffrelevanten Elemente Cr und Ni. Für die Ergebnisdiskussion in Unterkapitel 7.4 bedeutet dies, dass Aussagen zu den Gehalten an Cr und Ni in den untersuchten Brennstoffen mit größerer Vorsicht interpretiert werden müssen und eine ggf. zunächst angezeigte Überschreitung eines Normgrenzwerts in der Realität nicht immer vorliegen muss. Die Elemente Cu, Co, Fe und Mo zeigen zwar ebenso eine Kontamination durch Abrieb; bei ihnen wurde jedoch kein Normgrenzwert überschritten, sodass kontaminationsbedingt auffällige Proben nicht vorkommen können. Für K, Mg, S, P, Pb, V sowie weitgehend für Cd, Mn, Ti und Zn ist eine Kontamination durch den Mahlvorgang auszuschließen. Die Ergebnisse zur diesen Elementgehalten können somit in den nachfolgenden Auswertungen uneingeschränkt verwendet werden.

Darüber hinaus kann auf Basis der Mahlversuche auch festgestellt werden, dass in Relation die durch Abrieb bedingte Kontamination umso höher ausfällt, je höher der Bodenanteil (Sandgehalt) in der Hackschnitzelprobe bei gleichzeitig geringen Elementgehalten im Holz ist.

6.5 Elementverluste durch Veraschung und Eindampfen

Zur Quantifizierung von Elementverlusten durch den Aufschlussprozess wurde an allen Proben sowohl der HNO₃- als auch der HF-Aufschluss durchgeführt (Abschnitt 5.2.1). Der zuvor vorgestellte Einfluss einer Kontamination durch den Metallabrieb von der Schneidmühle sollte bei beiden Aufschlusstypen aufgrund des einheitlichen Vorgehens beim Mahlen der Probe gleichbleibend sein und kann nicht als Ursache für mögliche Abweichungen herangezogen werden.

Die Veraschung für den HF-Aufschluss wurde bei 700 °C vorgenommen. Bei dieser Temperatur könnte es unter Umständen zu Verlusten an leicht flüchtigen Verbindungen (u. a. Chloride, Karbonate) der Elemente Cd, Fe, Mo, P, Ti und Zn kommen. Für die Elemente Fe, Mo, P, Ti und Zn gilt dies sogar auch noch bei einer Veraschungstemperatur von 550 °C [107], die als Verfahren B nach DIN EN 15290 [28] möglich ist. In der Regel entstehen durch die Veraschung Metalloxide. Eine Metallchloridbildung könnte allenfalls bei Chlorid-Überschuss, d. h. bei Proben mit einem sehr hohen Grünanteil bzw. anhaftendem Streusalz stattfinden. P und As sind neben ihren Chloriden auch als Oxide bei beiden Veraschungstemperaturen leicht flüchtig [107]. Im Anschluss an den

HF-Druckaufschluss wurde die Probe bis zur Trocknung eingedampft. Hier könnte es unter Umständen ebenso zu Elementverlusten (z. B. an As, B, Fe, Mo, Cd) kommen.

Tabelle 14: Mittlere Elementgehalte, gemessen mittels HNO₃-Aufschluss (unverascht) und HF-Aufschluss (verascht), sowie Verhältnis von HNO₃ zu HF

Element	HNO ₃ -Aufschluss mg/kg	HF-Aufschluss mg/kg	HNO ₃ / HF ¹
Al	445	568	0,78
As	2,64	2,08	1,27
B	7,81	4,91	1,59
Ca	4.365	3.941	1,11
Cd	0,25	0,22	1,13
Co	0,77	0,84	0,91
Cr	43,4	42,6	1,02
Cu	8,92	9,06	0,98
Fe	463	437	1,06
K	2.073	1.844	1,12
Mg	647	592	1,09
Mn	336	268	1,26
Mo	1,12	1,19	0,95
Na	71	152	0,47
Ni	14,52	14,35	1,01
P	400	321	1,25
Pb	0,93	1,14	0,82
S	373	161	2,31
Sb	0,033	0,051	0,65
Sr	11,91	13,73	0,87
V	0,723	0,689	1,05
Zn	31,35	27,64	1,13

¹ Fettdruck = HNO₃ > HF × 1,1 (HNO₃ um mehr als 10 % größer als HF)

Ein Vergleich der beiden Aufschlüsse zeigt, dass der Mittelwert der HNO₃-Aufschlüsse für die Elemente As, B, Ca, Cd, K, Mn, P, S und Zn mehr als 10 % über den Werten des HF-Aufschlusses liegt. Die maximal tolerierbare Messungenauigkeit der angewendeten Verfahren von 20 % wird von As, B, Mn, P und S überschritten, sodass beim HF-Aufschluss für diese Elemente von einem Verlust durch Veraschung bzw. Eindampfen auszugehen ist. Al, Pb, Co, Cu, Mg und Ni sind schwer flüchtig [107]. Bei diesen Elementen liegen die HNO₃-Aufschlüsse (Tabelle 14) erwartungsgemäß unter den Wer-

ten des HF-Aufschlusses. Als schwer flüchtige Elemente gehen sie beim HF-Aufschluss nicht verloren.

In der Konsequenz müssen die Unterschiede zwischen den Aufschlussverfahren vor allem bei der Interpretation der Daten aus Kapitel 7 beachtet werden. Um dabei sicherzustellen, dass der gesamte Brennstoff inklusive des Mineralbodens in den Proben auch für die Spurenelemente aufgeschlossen und analysiert wird, werden alle Ergebnisse neben dem für Spurenelemente zulässigen Aufschlussverfahren nach DIN EN 15297 (HNO₃-Aufschluss ohne Veraschung) mittels HF-Aufschluss nach DIN EN 15290 (mit Veraschung) dargestellt. Die verwendete Aufschlussvariante pro Darstellung wird dabei konsequent genannt.

Für die Beurteilung der Überschreitung von Grenzwerten nach DIN EN ISO 17225-4 [33] sollte daher insbesondere für As und S, sicherheitshalber auch für Cd und Zn der HNO₃-Aufschluss verwendet werden.

7 Hackschnitzelqualität

ELKE DIETZ, DANIEL KUPTZ, HERBERT BORCHERT & HANS HARTMANN

Im Folgenden werden der Heizwert, der Aschegehalt und die Gehalte verbrennungsrelevanter Elemente für die untersuchten Brennstoffe dargestellt und diskutiert. Die Parameter Heizwert und Aschegehalt wurden bereits detailliert im vorangegangenen Teilbericht (TFZ-Bericht 40 „Optimale Bereitstellungsverfahren für Waldhackschnitzel“) vorgestellt und diskutiert [70], sie werden daher hier nur noch kurz zusammengefasst, um einen vollständigen Datenüberblick zu bieten.

7.1 Heizwert und Aschegehalt

Der Heizwert der Trockenmasse aller untersuchten Proben lag zwischen 15,5 und 20,3 MJ/kg (siehe Abbildung 4). Für Hackschnitzel wurden Werte zwischen 16,0 und 19,8 MJ/kg, für Nadeln und Äste zwischen 19,9 und 20,3 MJ/kg gemessen.

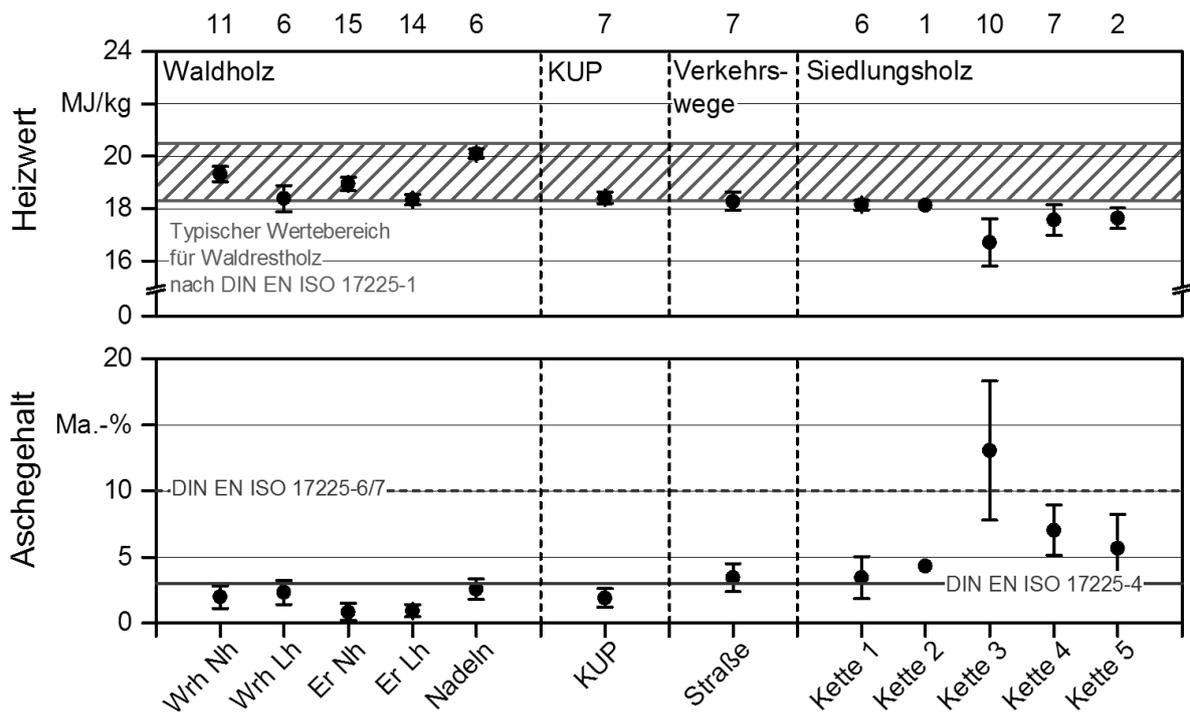


Abbildung 4: Mittlere Heizwerte und Aschegehalte der untersuchten Brennstoffe (bezogen auf Trockenmasse); horizontale Linien markieren Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7, schraffierter Bereich typische Werte für Waldrestholz nach DIN EN ISO 17225-1 [30]; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang

Der Heizwert von Hackschnitzeln war für Waldrestholz aus Nadelbäumen maximal. Minimale Werte ergaben sich für Mischungen aus Waldrestholz und für Holz aus dem Sied-

lungsbereich. Hohe Heizwerte lassen sich u. a. auf hohe Anteile an Harz und Lignin in der Nadelholz-Biomasse zurückführen [54]. Hohe Anteile an Nadeln im Brennstoff führen zu einer Erhöhung des Heizwerts. Niedrige Werte sind vornehmlich durch hohe Anteile nicht brennbaren Materials im Brennstoff bedingt (siehe unten).

Der Aschegehalt der Hackschnitzelproben hing hauptsächlich vom Holzsortiment ab. Waldrestholz wies Aschegehalte von 0,8 bis 5,4 m-% auf. Energierundholz zeigte deutlich niedrigere Werte von 0,4 bis 1,7 m-% und KUP-Hackschnitzel lagen dazwischen mit 1,2 und 2,0 m-% (siehe Abbildung 4). Hohe Anteile an Rinde, Nadeln und Blättern im Brennstoff führen bei der Verbrennung zu höheren Aschegehalten als bei der Verbrennung reinen Holzes, da in diesen Pflanzenteilen der Anteil an Spurenelementen für den Pflanzenmetabolismus stark erhöht ist (siehe Abschnitt 4.3.1). Zudem können hohe Aschegehalte auch durch Verunreinigung mit Mineralboden bedingt sein.

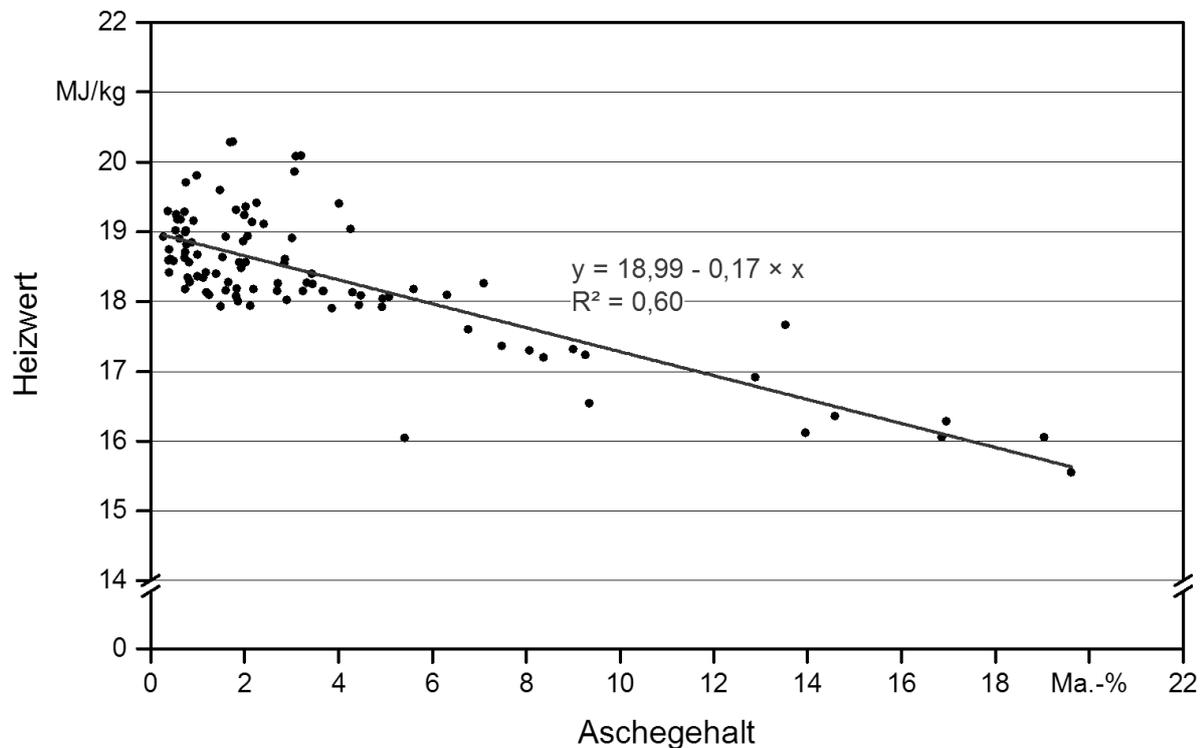


Abbildung 5: Lineare Korrelation zwischen Heizwert und Aschegehalt

Qualitätshackschnitzel nach DIN EN ISO 17225-4 [33] (Klasse A1 und A2) sollten maximale Aschegehalte von 1 bis 1,5 m-% aufweisen. Folglich kann Energierundholz bei sauberer Arbeitsweise im Wald für die Produktion solcher Qualitätshackschnitzel empfohlen werden. Andere Sortimente können diesen strengen Grenzwert ohne weitere Aufbereitung (z. B. durch Siebung des nicht holzigen Feinanteils) nicht mit Sicherheit einhalten (vgl. TFZ-Bericht 40 [70]). Prinzipiell führt jedoch ein hoher Holzanteil im Hackschnitzel immer zu einer Verringerung des Aschegehalts, wodurch auch Brennstoffe wie Wrh oder KUP die strengen Vorgaben einhalten können.

Einzelproben aus Waldrestholz und Holz aus dem Siedlungsbereich (gehackt und ungehackt) wiesen deutlich höhere Aschegehalte als die übrigen Proben auf (> 10 m-%). Solch hohe Gehalte an Asche können nicht mehr als rohstoffbedingt angesehen werden (vgl. DIN EN ISO 17225-1 [30]), sondern deuten auf eine Verschmutzung der Proben mit Mineralboden hin (siehe auch Si in Unterkapitel 7.2). Gerade bei Proben mit hohem Aschegehalt sinkt der Heizwert aufgrund der Zunahme nicht brennbaren Materials im Brennstoff teils deutlich (Abbildung 5).

7.2 Gehalte an Makroelementen

Zunächst werden die drei Elemente N, S und Cl betrachtet; für diese Elemente wurden Grenzwerte in aktuellen Brennstoffnormen definiert. Danach wird auf weitere relevante Elemente für die Verbrennung (Na, K, Ca, Mg, Si) und deren Einfluss auf das Schmelzverhalten der Asche eingegangen.

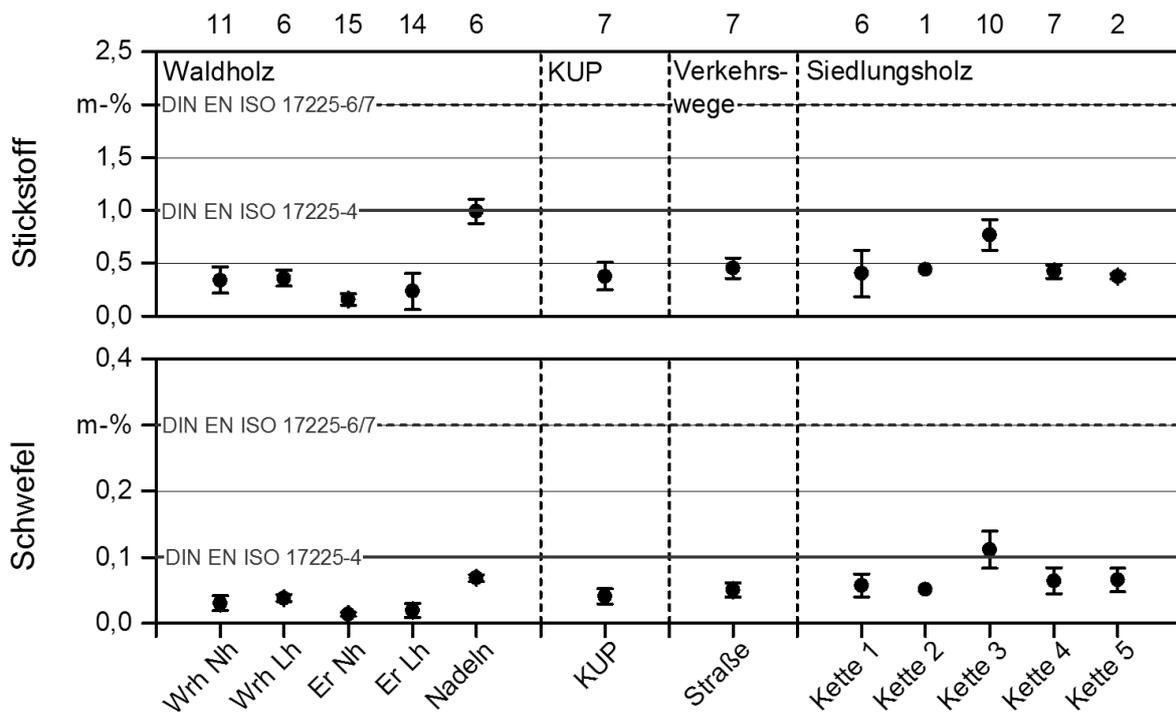


Abbildung 6: Mittlere Gehalte an Stickstoff (CHN-Analytik) und Schwefel (HNO₃-Aufschluss, in m-%) der untersuchten Brennstoffe (MW ± SD); horizontale Linien geben Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 [33] [34] [35] wieder; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang

Abbildung 6 und Abbildung 7 geben die Gehalte an N, S und Cl in den Brennstoffen, geordnet nach Sortiment, wieder. Die Gehalte an N und S lagen für naturbelassenes Holz durchweg unterhalb der Grenzwerte für qualitativ hochwertige Hackschnitzel nach DIN EN ISO 17225-4 [33] (siehe Abbildung 6).

Tendenziell zeigten Hackschnitzel aus Waldrestholz, Vollbäumen und KUP-Material höhere Werte als Energierundholz. Auffällig war dabei der hohe N-Gehalt in Robinie (Energierundholz, siehe Tabelle 24 im Anhang). Lediglich für Verfahrenskette 3 (Siedlungsholz) und für „Nadeln + Zweige“ wurden in Einzelfällen Überschreitungen der Grenzwerte für N und S nach DIN EN ISO 17225-4 [33] beobachtet. Pflanzen reichern stoffwechselbedingt N und S vornehmlich in der grünen Biomasse an, weshalb die beobachteten Tendenzen zu erwarten waren.

Der N-Gehalt dient gleichzeitig als Indikator für die bei der Verbrennung entstehenden NO_x -Emissionen (siehe Abschnitt 4.1.5.1). Da alle Gehalte mit Ausnahme der „Nadeln + Zweige“ bei $< 1 \text{ m-\%}$ (mittlerer Stickstoffgehalt im Brennstoff laut [119]), bei Waldholz i. d. R. sogar bei $< 0,4 \text{ m-\%}$ lagen (stickstoffarmer Brennstoff laut [119]), kann von relativ geringen NO_x -Emissionen bei der Verbrennung ausgegangen werden.

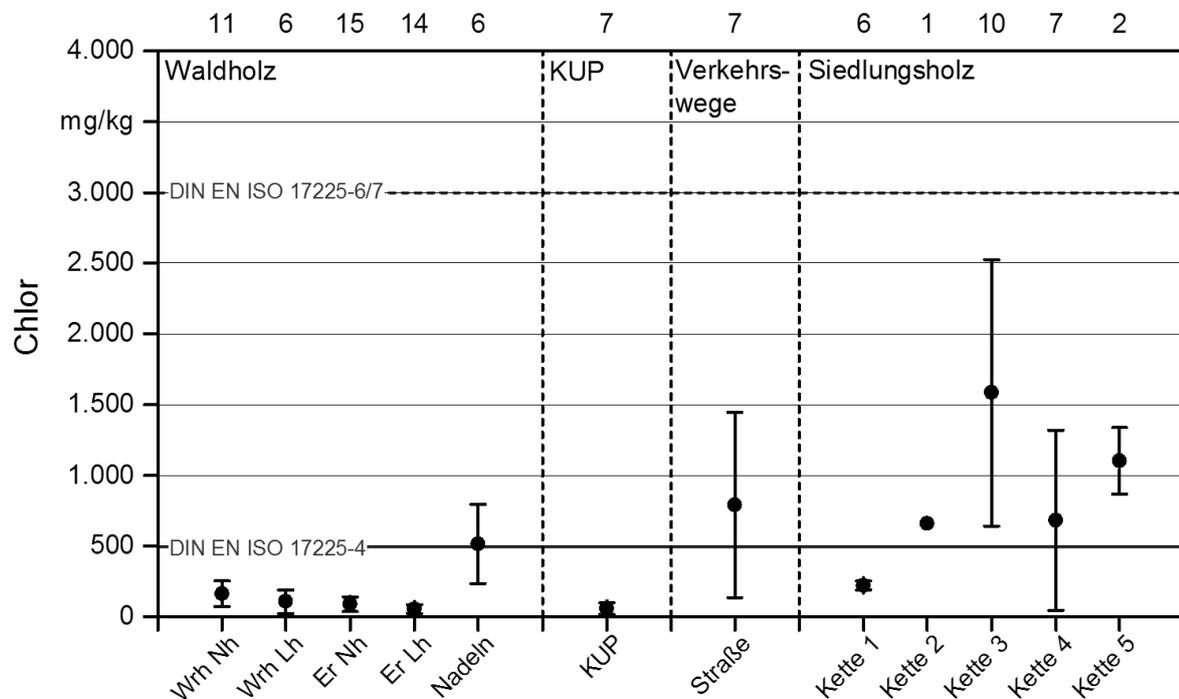


Abbildung 7: Mittlere Gehalte an Chlor (RFA-Analyse, in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe ($MW \pm SD$); horizontale Linien markieren Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 [33] [34] [35], schraffierte Bereiche typische Wertebereiche nach DIN EN ISO 17225-1 [30]; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang

Die Cl-Gehalte (Abbildung 7) der Proben entlang von Straßen, aus Siedlungsholz-Verfahrensketten 2–5 sowie „Nadeln + Zweige“ von Fichte und Kiefer lagen über dem Grenzwert nach DIN EN ISO 17225-4 (0,05 m-%). Auch die Probe aus der Stromtrassenpflege lag auf diesem Niveau (in Abbildung 7 nicht dargestellt). Verkehrswegebegleitholz und Siedlungsholz können, bedingt durch ihre Herkunft und/oder aufgrund ihres

hohen Grünanteils (Blätter, Nadeln, Grünpflanzen oder Grasschnitt), hohe Cl-Gehalte (Stoffwechselfunktion des Cl) aufweisen. Die Proben der Siedlungsholzketten 2–5 wiesen, bedingt durch die fehlende händische Vorsortierung, höhere Grünanteile auf als die Probe der Aufbereitungsvariante 1. Bei Siedlungsholz und Verkehrsbegleitholz kam der Erntezeitpunkt im Winter hinzu, sodass hier zusätzlich von einem Cl-Eintrag in Form von Streusalz auszugehen ist.

Abbildung 8 und Abbildung 9 geben die Gehalte an K, Na, Ca und Mg in den Brennstoffen geordnet nach Sortiment wieder. Die Werte lagen für die meisten Proben in dem Rahmen, der für naturbelassenes Waldrestholz als typisch angenommen werden kann (DIN EN ISO 17225-1 [30]).

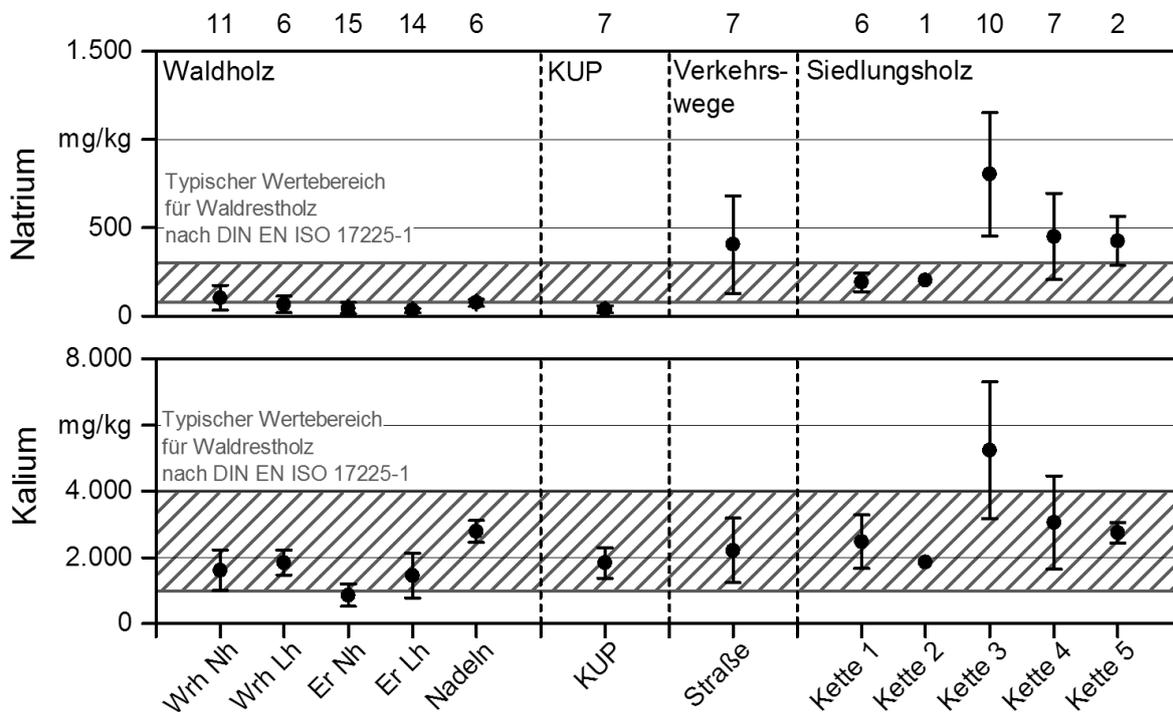


Abbildung 8: Mittlere Gehalte an Natrium und Kalium (HF-Aufschluss, in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe (MW ± SD); schraffierte Bereiche markieren typische Wertebereiche nach DIN EN ISO 17225-1 [30]; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang

Analog zum Cl wurden im Fall des Na Überschreitungen des typischen Wertebereichs für Waldrestholz nach DIN EN ISO 17225-1 für Verkehrswegebegleitgrün und für die Siedlungsholzketten 3–5 beobachtet (siehe Abbildung 8). Da die Gehalte in diesen Sortimenten über denen von Waldholz, KUP oder der Nadelfraktion lagen, ist hier von einem anthropogen bedingten Einfluss auszugehen. Vor allem über Streusalzeinsatz auf den Straßen und im Siedlungsbereich könnte Na in den Brennstoff gelangt sein (vgl. Cl) [6].

Für K, Ca und Mg konnten Überschreitungen bzw. erhöhte Werte lediglich beim Siedlungsholz (Verfahrensketten 3 und 4) beobachtet werden (Abbildung 8, Abbildung 9).

Hohe Gehalte können durch einen erhöhten Anteil an Blättern/Nadeln (z. B. Mg, K) und Rinde (insbesondere bei Ca) in dem weniger aufbereiteten Siedlungsholz und zudem durch einen Eintrag von Mineralboden bedingt sein (siehe TFZ-Bericht 40 [70]). Vor allem K ist als kritisches Element bei der Verbrennung zu bewerten (u. a. Aerosolbildner, Korrosion), weshalb hohe Anteile im Brennstoff zu vermeiden sind (vgl. auch Abschnitt 7.6.1).

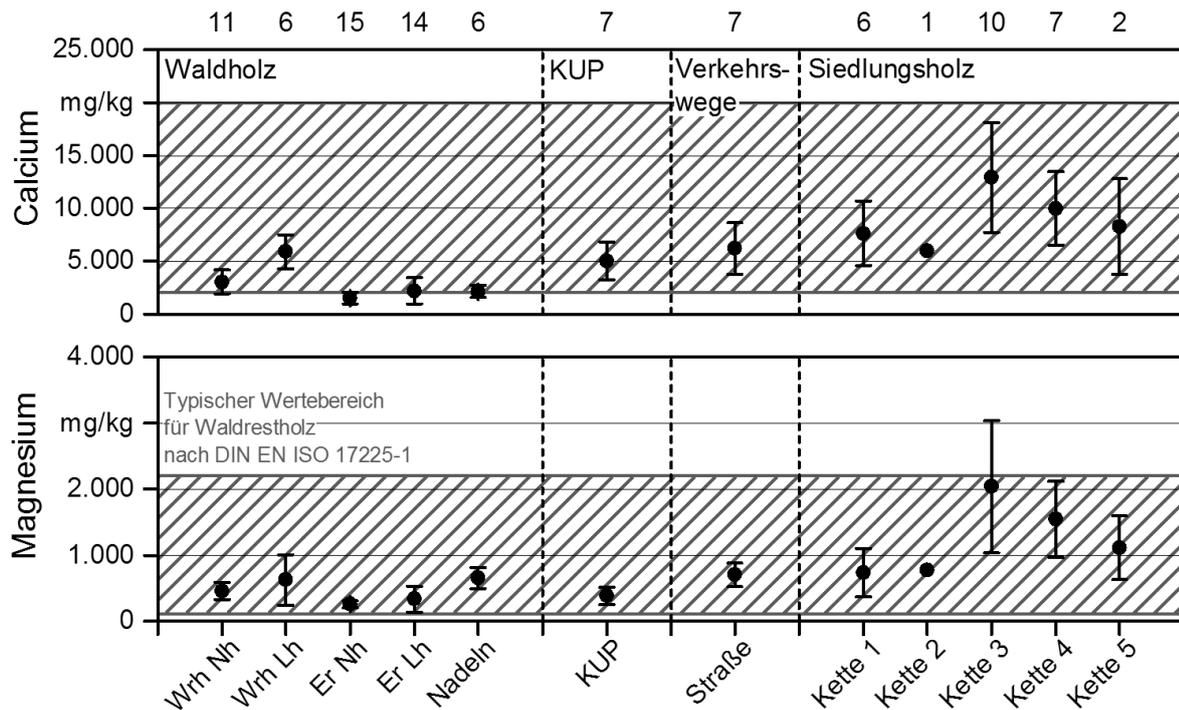


Abbildung 9: Mittlere Gehalte an Calcium und Magnesium (HF-Aufschluss, in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe ($MW \pm SD$); schraffierte Bereiche markieren typische Wertebereiche nach DIN EN ISO 17225-1 [30]; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang

Neben K, Ca und Mg war vor allem Si in den Siedlungsholzproben (Ketten 3–5) stark erhöht (siehe Abbildung 10), wobei die Werte jeweils eine weite Spanne aufwiesen. Der Si-Gehalt in den untersuchten Brennstoffen schwankte innerhalb der einzelnen Brennstoffe sehr stark. Die Asche des Siedlungsholzes wies dabei eine weite Wertespanne und die höchsten Siliziumgehalte auf (Ketten 3, 4). Die Hackschnitzel aus Energierundholz und KUP verzeichneten die geringsten Si-Konzentrationen.

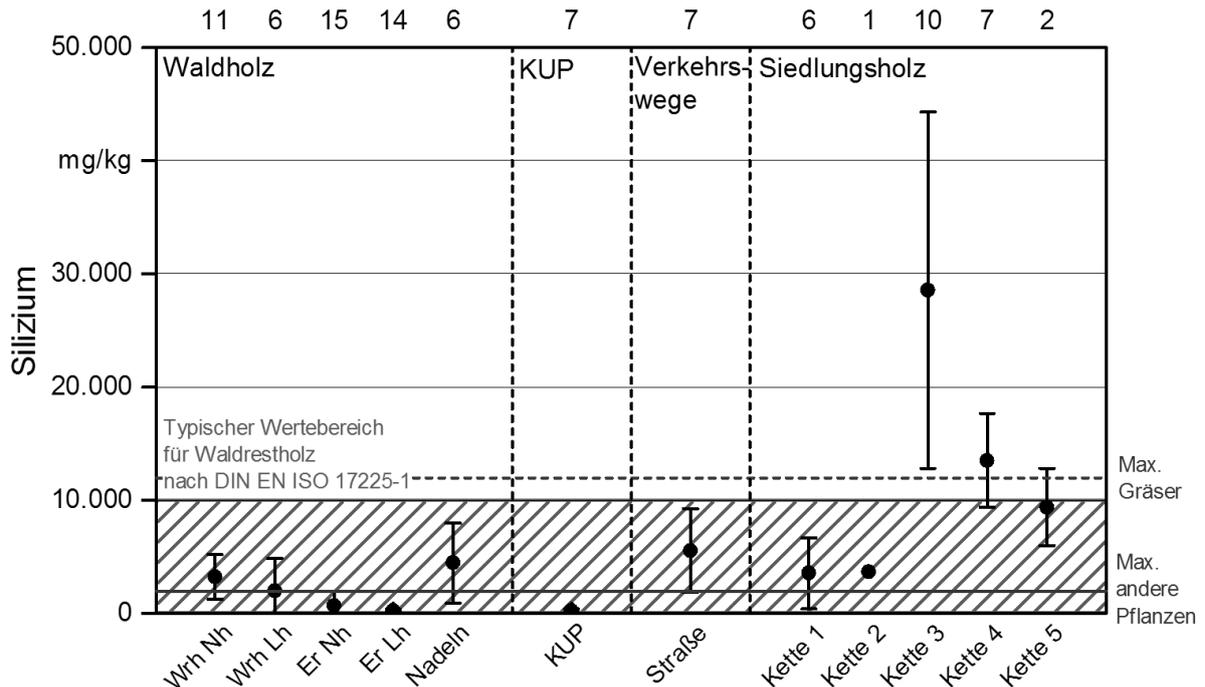


Abbildung 10: Mittlere Siliziumgehalte der untersuchten Brennstoffe (HF-Aufschluss, in mg/kg); horizontale Linien markieren maximale Siliziumgehalte in Pflanzen (2.000 mg/kg) und Gräsern (12.000 mg/kg), schraffierter Bereich typische Werte für Waldrestholz nach DIN EN ISO 17225-1 [30]; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang

Das Si in der Asche kann entweder aus Verunreinigungen mit Bodenmaterial oder aus der Pflanze selbst stammen. Da Pflanzen, Sauergräser ausgenommen, in der Regel maximal zwischen 12.000 mg/kg (Gräser) und 2.000 mg/kg (andere krautige Pflanzen) Si in ihrer Trockenmasse enthalten [60], ist es wahrscheinlich, dass die hohen Siliziumgehalte des Siedlungsholzes durch anhaftendes Bodenmaterial (z. B. an Wurzeln anhaftende Erde) bedingt sind. Für Bäume und damit für Kronenmaterial können jedoch keine bekannten Literaturdaten herangezogen werden. Der Maximalwert von 2.000 mg/kg ist möglicherweise für Kronenmaterial zu gering; somit bleibt offen, ob die über diesem Wert liegenden Siliziumgehalte in vollem Umfang auf eine Verunreinigung des Brennstoffs durch Bodenmaterial hinweisen (siehe Abbildung 11, Unterkapitel 7.5).

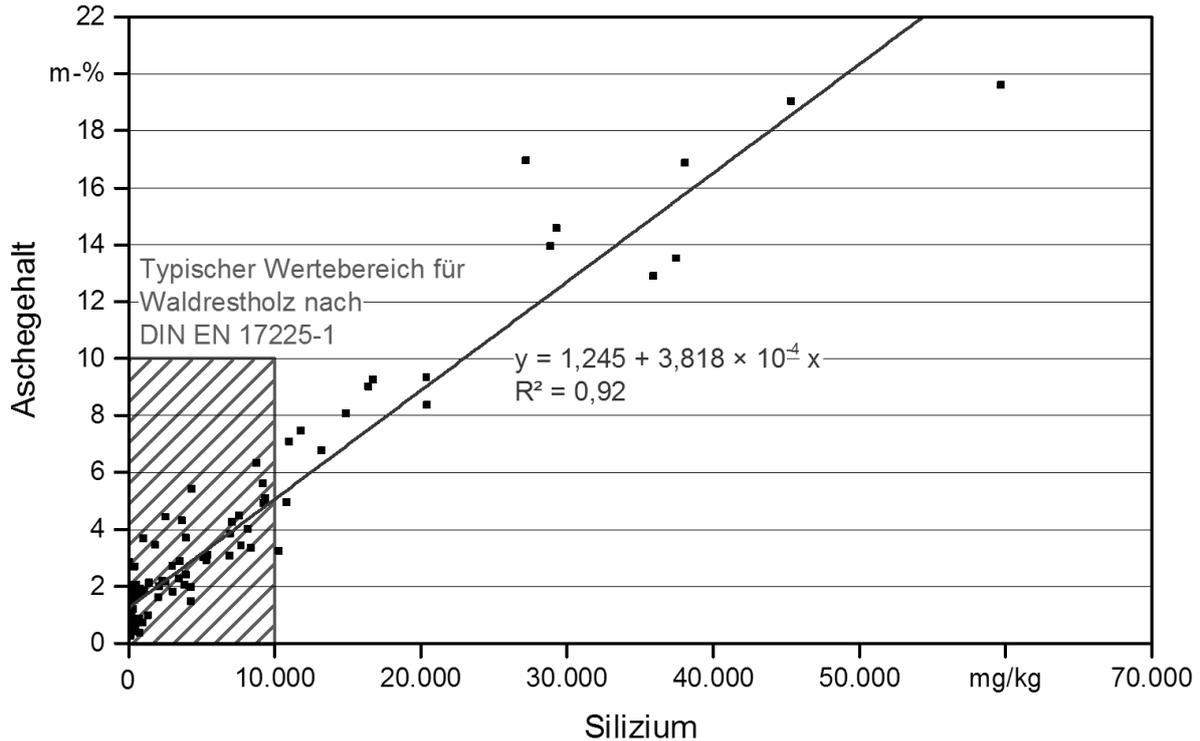


Abbildung 11: Lineare Regression zwischen Aschegehalt und Siliziumgehalt; schraffierter Bereich markiert typische Messwerte für Hackschnitzel aus Waldrestholz (inklusive geringe Gehalte an Mineralboden) nach DIN EN ISO 17225-1 [30]

7.3 Ascheschmelzverhalten

Die Elemente K, Mg, Ca und Si beeinflussen maßgeblich das Schmelzverhalten der Asche [54]. Hohe Gehalte an K und Si verringern dabei die Schrumpfs- (SST), Erweichungs- (DT), Halbkugel- (HT) und Fließtemperatur (FT, jeweils in °C). Hohe Gehalte an Ca und Mg bewirken das Gegenteil [74][96]. Für einen Teil der Proben (n = 43) wurden SST, DT, HT und FT direkt analysiert (Tabelle 15, Tabelle 16).

In allen Fällen lag die Erweichungstemperatur der Asche (DT) bei mindestens 1.100 °C, in den meisten Fällen sogar über 1.200 °C. Damit rangiert die Temperatur, bei der sich die physikalische Ausformung der Asche verändert, über den Werten für halmgutartige Biomasse, deren Werte für DT deutlich unter 1.000 °C liegen können. Die Brennstoffe sind demnach als eher unkritisch zu bewerten. Nichtsdestotrotz kann auch schon eine DT < 1.200 °C für manche Feuerungen kritisch sein. Die Einordnung, welcher Brennstoff somit tatsächlich für die Anlage als unkritisch zu betrachten ist, hängt daher vor allem von der Anlagentechnik ab.

Neben den drei Elementen K, Ca und Mg wird ein Einfluss von Al, P und vor allem von Si auf das Schmelzverhalten von Asche diskutiert [113]. Inwieweit sich Si dabei direkt auf das Ascheschmelzverhalten auswirkt oder ob ein hoher Anteil an Si lediglich auf einen Eintrag von Mineralboden in den Brennstoff und damit auf einen Eintrag relevanter Ele-

mente wie K, Ca und Mg hinweist, ist nach aktuellem Wissensstand nicht endgültig geklärt.

Tabelle 15: Mittelwerte und Wertebereiche für die Schrumpfung- (SST) und Erweichungstemperatur (DT); Fettdruck markiert Temperaturen < 1.200 °C

Sortiment	n	SST (Mittel) °C	SST (Min–Max) °C	DT (Mittel) °C	DT (Min–Max) °C
Fichte – Wrh	2	1.100	1.080–1.120	1.215	1.170–1.260
Kiefer – Wrh	3	1.077	950–1.210	1.267	1.180–1.380
Buche – Wrh	2	1.100	1.010–1.190	1.355	1.220–1.490
Esche – Wrh	1	1.150		1.420	
Eiche – Wrh	1	1.250		1.400	
Nadelholz – Wrh	5	1.086	950–1.210	1.246	1.170–1.380
Laubholz – Wrh	4	1.150	1.010–1.250	1.383	1.220–1.490
Fichte – Er	3	883	740–1.100	1.320	1.220–1.370
Kiefer – Er	1	1.080		1.210	
Douglasie – Er	1	770		1.440	
Buche – Er	1	1.240		1.350	
Eiche – Er	1	760		1.350	
Nadelholz – Er	5	900	740–1.100	1.322	1.210–1.370
Laubholz – Er	2	1.000	760–1.240	1.350	1.350–1.440
Fichte – Vb	1	1.110		1.240	
Buche – Vb	1	k. A.		1.100	
Pappel – KUP	2	755	740–770	1.445	1.410–1.480
Weide – KUP	2	950	750–1.150	1.410	1.410–1.410
KUP – Gesamt	4	853	740–1.150	1.433	1.410–1.480
Straße	4	1.188	1.130–1.260	1.213	1.140–1.290
Trasse	1	1.180		1.180	
Siedlung – Kette 1	3	1.137	1.050–1.210	1.360	1.210–1.450
Siedlung – Kette 2	1	1.090		1.320	
Siedlung – Kette 3	6	1.103	730–1.200	1.216	1.180–1.270
Siedlung – Kette 4	3	1.187	1.170–1.200	1.193	1.170–1.210
Siedlung – Kette 5	1	1.190		1.210	

Tabelle 16: Mittelwerte und Wertebereiche für die Halbkugel- (HT) und Fließtemperatur (FT); Fettdruck markiert Temperaturen < 1.200 °C

Sortiment	n	HT (Mittel) °C	HT (Min–Max) °C	FT (Mittel) °C	FT (Min–Max) °C
Fichte – WRh	2	1.260	1.190 –1.330	1.295	1.200–1.390
Kiefer – WRh	3	1.290	1.210–1.410	1.313	1.240–1.440
Buche – WRh	2	1.365	1.240–1.490	1.370	1.250–1.490
Esche – WRh	1	1.450		1.460	
Eiche – WRh	1	1.410		1.440	
Nadelholz – Wrh	5	1.278	1.190–1.410	1.306	1.200–1.440
Laubholz – Wrh	4	1.398	1.240–1.490	1.410	1.250–1.490
Fichte – Er	3	1.340	1.240–1.390	1.350	1.240–1.410
Kiefer – Er	1	1.230		1.250	
Douglasie – Er	1	1.450		1.460	
Buche – Er	1	1.410		1.430	
Eiche – Er	1	1.390		1.420	
Nadelholz – Er	5	1.340	1.230–1.450	1.352	1.240–1.460
Laubholz – Er	2	1.400	1.390–1.410	1.425	1.420–1.430
Fichte – Vb	1	1.280		1.300	
Buche – Vb	1	1.370		1.400	
Pappel – KUP	2	1.445	1.410–1.480	1.445	1.410–1.480
Weide – KUP	2	1.450	1.450–1.450	1.470	1.470–1.470
KUP – Gesamt	4	1.447	1.410–1.480	1.453	1.410–1.470
Straße	4	1.280	1.190–1.410	1.318	1.220–1.480
Trasse	1	1.230		1.250	
Siedlung – Kette 1	3	1.370	1.240–1.450	1.377	1.250–1.450
Siedlung – Kette 2	1	1.360		1.390	
Siedlung – Kette 3	6	1.246	1.230–1.280	1.262	1.230–1.290
Siedlung – Kette 4	3	1.237	1.210–1.260	1.247	1.220–1.280
Siedlung – Kette 5	1	1.270		1.270	

7.4 Schwermetallgehalte

Die Darstellung der Schwermetallgehalte erfolgt sowohl mittels der Analyse nach dem HNO₃- als auch nach dem HF-Aufschluss. Letzterer wurde abweichend von der für Spurenelemente gültigen DIN EN 15297 ebenfalls nach dem in Unterkapitel 5.2 beschriebenen Verfahren nach DIN EN 15290 durchgeführt. Somit konnte sichergestellt werden,

dass auch bei diesen Elementen mögliche Anteile an Mineralboden mit aufgeschlossen werden.

Tabelle 17: Mittlere Schwermetallgehalte (HNO₃-Aufschluss, Abschnitt 5.2.1) der Hackschnitzelproben in mg/kg geordnet nach Sortiment sowie dazugehöriger Grenzwert der Anforderungsnorm DIN EN ISO 17225-4 [33]

Sortiment ¹	n	As	Cd	Cr*	Cu*	Ni*	Hg	Pb	V	Zn
DIN EN ISO 17225-4		≤ 1	≤ 2,0	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 0,1	≤ 10	k. A.	≤ 100
Fichte – Wrh	7	0,11	0,27	18,34*	2,88	8,10*	0,02	1,01	0,79	36,64
Kiefer – Wrh	4	0,09	0,31	26,72*	1,92	11,49*	0,01	0,70	0,41	23,33
Buche – Wrh	4	0,08	0,05	9,45*	2,67	3,62*	0,01	0,58	0,58	16,36
Esche – Wrh	1	0,13	0,01	13,13*	2,63	4,63*	0,01	0,99	1,16	16,59
Eiche – Wrh	1	0,01	0,06	1,37*	2,66	1,44*	0,00	0,36	0,12	7,63
Mischung – Wrh	2	0,11	0,07	16,95*	3,78	5,91*	0,01	1,27	0,88	29,57
Nadelholz – Wrh	11	0,10	0,28	21,39*	3,08	9,33	0,01	0,90	0,65	31,80
Laubholz – Wrh	6	0,08	0,05	8,72*	3,00	3,42	0,01	0,61	0,60	14,94
Fichte – Er	10	0,05	0,14	2,92*	1,66	1,96*	0,01	0,39	0,18	20,79
Kiefer – Er	4	0,02	0,14	1,88*	1,48	1,22*	0,01	0,82	0,05	10,60
Douglasie – Er	1	0,11	0,13	1,44*	1,56	1,15*	0,00	0,09	0,07	8,37
Buche – Er	4	0,02	0,04	1,01*	1,70	0,78*	0,00	0,18	0,07	7,60
Eiche – Er	1	0,02	0,04	1,10*	1,59	0,78*	0,00	0,23	0,03	3,75
Birke – Er	3	0,02	0,12	2,56*	1,65	1,38*	0,00	0,64	0,03	37,43
Robinie – Er	1	0,03	0,01	2,04*	2,13	1,56*	0,00	0,07	0,04	4,25
Pappel – Er	5	0,03	0,24	1,13*	1,78	0,94*	0,00	0,15	0,04	24,21
Nadelholz – Er	15	0,04	0,14	2,54*	1,93	1,71	0,01	0,49	0,14	17,24
Laubholz – Er	14	0,02	0,12	1,46*	2,07	1,02	0,00	0,26	0,04	19,41
Fichte – Vb	1	0,40	0,27	16,17*	3,02	9,06*	0,02	1,57	0,66	37,17
Buche – Vb	1	0,01	0,21	2,12*	1,93	1,38*	0,00	1,18	0,05	37,53
Pappel – KUP	3	0,02	0,48	0,83*	2,60	0,79*	0,00	0,08	0,06	33,16
Weide – KUP	3	0,05	2,14	1,88*	3,92	1,70*	0,00	0,12	0,06	94,19
KUP – gesamt	6	0,03	1,31	1,36*	3,05	1,25	0,00	0,10	0,06	55,06
Straße	4	0,25	0,14	27,66*	4,94	11,27*	0,01	0,65	0,89	27,64
Trasse	1	0,13	0,14	21,32*	3,31	9,40*	0,00	0,72	0,45	27,43
Siedlung – Kette 1	3	0,12	0,16	12,58*	4,00	5,26*	0,01	0,44	0,76	25,83
Siedlung – Kette 2	1	0,14	0,08	15,12*	4,54	5,69*	0,01	0,86	1,25	23,10
Siedlung – Kette 3	7	1,14	0,16	120,37*	13,11	45,02*	0,03	3,65	4,98	49,73
Siedlung – Kette 4	3	3,45	0,23	59,28*	7,38	23,32*	0,04	1,97	2,42	35,32
Siedlung – Kette 5	1	2,38	0,18	51,86*	6,23	20,98*	0,01	2,11	2,14	36,35
Fichte – Nadeln/Zweige	3	0,10	0,09	23,06*	4,35	14,13*	0,03	0,45	0,19	41,69
Kiefer – Nadeln/Zweige	3	0,14	0,17	141,75*	4,31	64,77*	0,02	0,21	0,00	28,05

¹ Wrh = Waldrestholz, Er = Energierundholz, Vb = Vollbaum, KUP = Kurzumtriebsplantagenmaterial; Fettdruck kennzeichnet Überschreitungen der DIN EN ISO 17225-4, * Kontamination durch Probenaufbereitungsverfahren möglich, siehe Unterkapitel 6.3

Aufgrund möglicher Unterschiede in den Ergebnissen durch das Aufschlussverfahren (siehe Unterkapitel 6.5) werden nachfolgend beide Varianten dargestellt. Abbildung 12 bis Abbildung 15 zeigen die Gehalte an As und Hg (Abbildung 12), Cd und Pb (Abbildung 13), Cu und Zn (Abbildung 14) sowie Cr und Ni (Abbildung 15), jeweils analysiert mittels HF-Aufschluss. Tabelle 17 fasst die mittleren Schwermetallgehalte der einzelnen Brennstoffe nach Baumart und Sortiment getrennt für den HNO₃-Aufschluss zusammen.

Einzelne Siedlungsholzproben wiesen hohe **As**-Gehalte auf (Ketten 3–5). Erwartungsgemäß lagen hier die Werte mittels HNO₃-Aufschluss (Tabelle 17) geringfügig höher als mittels HF-Aufschluss (siehe Unterkapitel 6.5). Trotz der fallweisen Überschreitung der Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 in den Siedlungsholzproben lagen die As-Gehalte noch innerhalb typischer Normalgehalte für Blätter und Gräser (siehe Abschnitt 4.3.1.10, Abbildung 12).

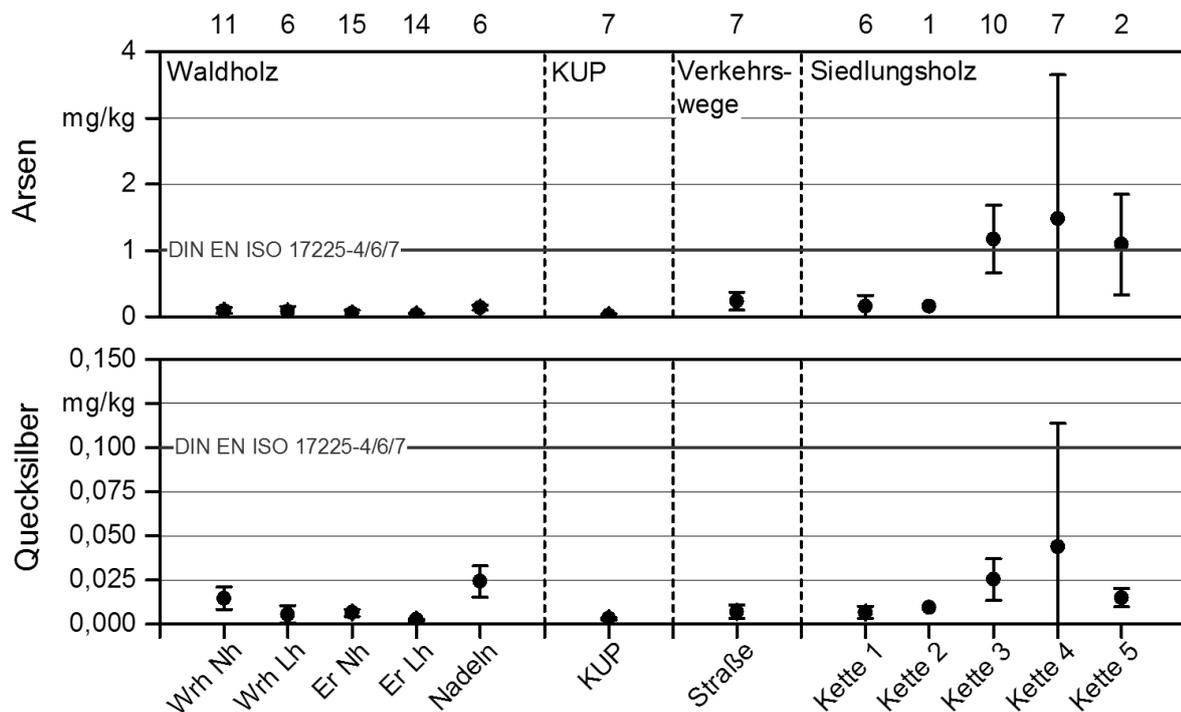


Abbildung 12: Mittlere Gehalte an Arsen (HF-Aufschluss) und Quecksilber (A-MA-Analyse, in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe (MW \pm SD); horizontale Linien markieren Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 [33] [34] [35]; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang

Auch die Klassifizierungsnorm DIN EN ISO 17225-1 gibt für Waldrestholz und halmgutartige Brennstoffe typische Werte von bis zu 2 mg/kg an. Die stark As-haltigen Proben stammen aus dem Raum Eitting und Ruderartshofen. Die As-Hintergrundwerte der dortigen Humusaufgaben erreichen 4,7 bis 7,5 mg/kg [47]. Im Raum Eitting liegen geogene

As-Gehalte in Oberböden zwischen < 25 und 140 mg/kg vor [81]. Spezielle Grundwasser- und Bodenbedingungen im Bereich des Tertiärhügellands sowie der nördlichen Münchener Schotterebene führen dabei zu geogen bedingt erhöhten Gehalten [81], v. a. in Böden aus Hochflutlehmen, Alm-/Wiesenkalk, Flußmergel (35–86 mg/kg) sowie in Mooren und Böden mit hohen Anteilen organischer Substanz (84–156 mg/kg). In den genannten Böden ist die Pflanzenverfügbarkeit auf Grünland jedoch gering. Bei Gesamtgehalten bis 2.000 mg/kg (Erdinger Moos) sind nur etwa 0,2 mg/kg pflanzenverfügbar [4], da die sehr mobilen As^{3+} -Oxide und -Hydroxide bei pH-Werten zwischen 7 und 9 adsorbiert werden. Die neben den As- gleichzeitig hohen Si-Gehalte der oben genannten Proben (> 12.000 mg/kg) sprechen zudem für eine Verunreinigung durch anhaftendes Bodenmaterial. Daher lässt sich folgern, dass die hohen As-Gehalte der Siedlungsholzproben geogen bedingt sind.

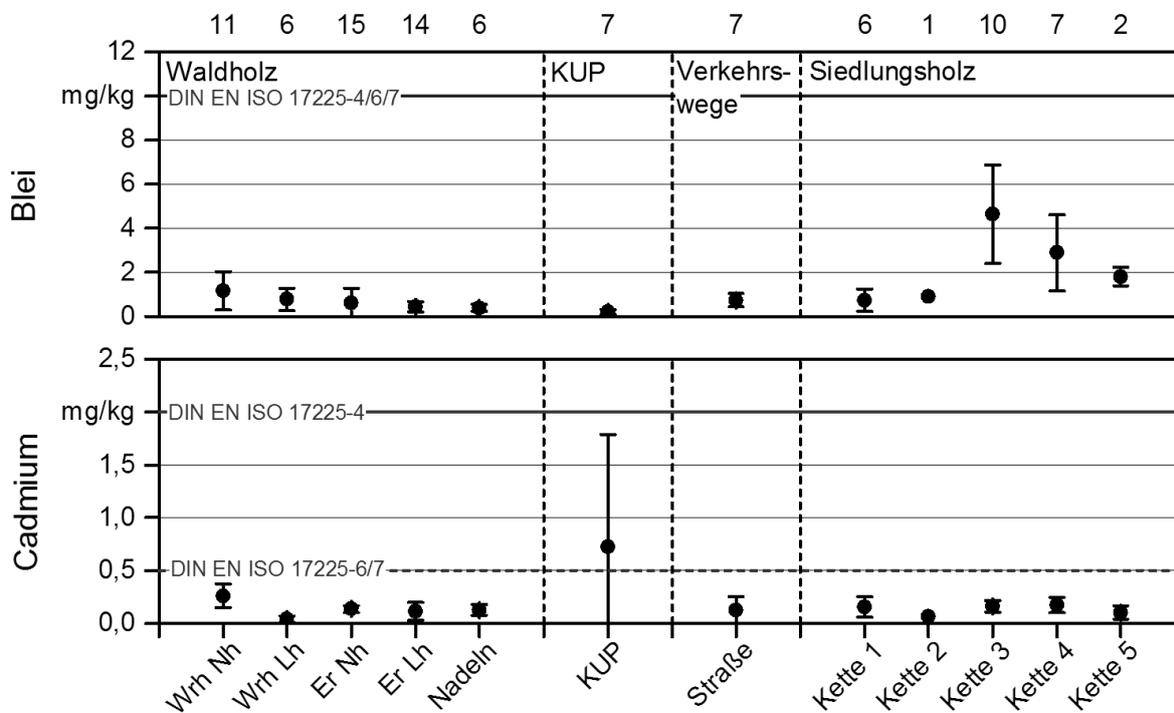


Abbildung 13: Mittlere Gehalte an Blei und Cadmium (HF-Aufschluss, in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe, analysiert mittels HF-Aufschluss (MW ± SD); horizontale Linien markieren Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang

Für **Hg** und **Pb** war eine Überschreitung der Grenzwerte der DIN EN ISO 17225-4/6/7 bei den untersuchten Proben im Mittel nicht gegeben (Abbildung 12, Abbildung 13, Tabelle 17). Bei Einzelproben der Siedlungsholzketten 3 und 4 kam es jedoch zu Überschreitungen des Grenzwerts für Hg. Von unbelasteten Pflanzen sind dagegen keine Überschreitungen der Grenzwerte der DIN EN ISO zu erwarten, v. a. da Pb in Pflanzen vorwiegend in den Wurzeln verbleibt. Gegebenenfalls könnte anhaftendes Bodenmaterial zu einer Überschreitung der Grenzwerte führen. Vorsicht ist somit bei Siedlungsholz mit hohen

Anteilen an Wurzelballen und Bodenmaterial, aber auch bei sehr stark mit Mineralboden verschmutzten Waldholzsortimenten geboten (ab Aschegehalt von ca. 12 m-%). Zudem können gerade bei Siedlungsholz hohe Hg-Gehalte auch aus Fungiziden stammen (siehe Cu).

Eine Überschreitung der Norm-Grenzwerte für **Cd** und **Zn** wurde lediglich in Einzelproben der Baumart Weide (KUP) beobachtet (sowohl HNO_3 - als auch HF-Aufschluss, Abbildung 13, Abbildung 14, Tabelle 17). Hohe Cd-Gehalte in KUP-Weide könnten durch die Baumart oder durch Phosphatdünger auf ehemals intensiv bewirtschafteten landwirtschaftlichen Flächen bedingt sein. Gerade Phosphatdünger können nennenswerte Mengen an Cd (28 mg/kg) und Zn (471 mg/kg) in pflanzenverfügbarer Form enthalten [127]. Cd wird dabei z. B. aufgrund der Ähnlichkeit mit Zn schnell in die Pflanze aufgenommen. Für KUP-Pappel konnten hohe Gehalte an Cd und Zn jedoch nicht beobachtet werden.

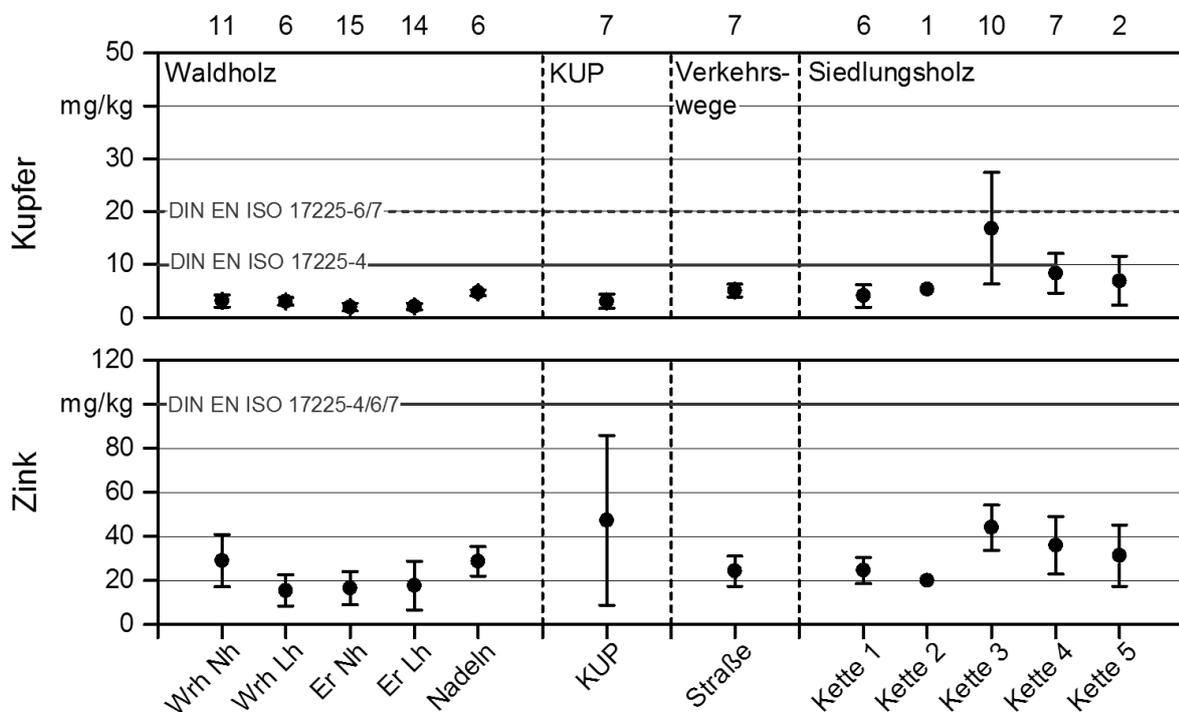


Abbildung 14: Mittlere Gehalte an Kupfer und Zink (in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe analysiert mittels HF-Aufschluss ($MW \pm SD$); horizontalen Linien markieren Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang

Neben der Flächenbehandlung (z. B. Düngung) und den Standortbedingungen kann auch das unterschiedliche Baumalter einen Effekt auf die Zn- und Cd-Gehalte haben. Ein direkter Vergleich der Cd- bzw. Zn-Gehalte zwischen Weide und Pappel ist daher nur an einem der untersuchten Standorte möglich, auf dem beide Baumarten ein übereinstimmendes Alter aufweisen und gleichen Standortbedingungen unterliegen (inkl. ehemaliger landwirtschaftlicher Düngung). Bei allen anderen Standorten kann man, wenn man von

einem Cd- bzw. Zn-Eintrag mittels Dünger ausgeht, das Verhältnis von Cd/P bzw. Cd/Zn heranziehen, um die Aufnahme von Cd und Zn in Weide und Pappel zu vergleichen. Das Cd/P Verhältnis ist somit ein Indiz für die Aufnahme von Cd aus Phosphatdünger, das Cd/Zn-Verhältnis trägt der „Verwechslung“ des Cd mit Zn bei der Aufnahme in die Pflanze Rechnung. Bei den beiden KUP-Proben vom selben Standort liegt der Cd-Gehalt der Weide etwa beim Vierfachen der Pappel. Ähnlich verhält es sich mit Zn. Vergleicht man die Cd/P- und Cd/Zn-Verhältnisse aller beprobten Standorte, so zeigt Weide immer ein höheres Verhältnis als Pappel. Weide scheint somit Cd und Zn im Vergleich zu Pappel bevorzugt aufzunehmen.

Cu-Gehalte > 10 mg/kg (DIN EN ISO 17225-4) fanden sich lediglich beim Siedlungsholz (Ketten 3–5) sowie in Waldrestholzproben mit hohem Ascheanteil (Versuchsreihe A, Abbildung 14, Tabelle 17). Die Waldrestholzproben aus Versuchsreihe A (Sedimentationsversuche) wiesen nach dem Waschen nur noch die Hälfte bzw. ein Drittel der vorher gemessenen Cu-Gehalte auf (siehe Unterkapitel 6.1). Die Cu-Gehalte der Böden liegen dabei für die Herkunftsgebiete der beiden Proben zwischen 40 und 60 mg/kg und somit im Bereich weit verbreiteter Hintergrundwerte in Bayern (siehe Abschnitt 4.3.2). Die gewaschenen Hackschnitzel sowie die übrigen Proben aus Waldrestholz überschritten die Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4 dagegen bei Weitem nicht (Abbildung 14). Somit ist, obwohl bei Waldrestholz ein erhöhter Cu-Anteil durch die Anteile an Blättern und Rinde möglich ist, die Überschreitung der DIN EN ISO 17225-4 auf den Eintrag von Mineralboden im Brennstoff zurückzuführen. Einzelne Siedlungsholzproben überschritten sogar die Grenzwerte der DIN EN ISO 17225-6/7 (> 20 mg/kg). Dies war auch der Fall für Proben aus Versuchsreihe B, bei denen eine Kontamination durch die Schneidmühle auszuschließen ist (siehe Unterkapitel 6.2). Für alle übrigen Proben ist dagegen anzumerken, dass Teile der Cu-Gehalte aus dem Abrieb bei der Probenaufbereitung stammen könnten (siehe Versuchsreihe C, Unterkapitel 6.3). Im Fall der Siedlungsholzproben besteht neben anhaftendem Bodenmaterial, Wurzelballen und krautigen Pflanzen (Gartenabfälle) die Möglichkeit eines Cu-Eintrags über Fungizide, wie sie u. a. gegen Mehltau Verwendung finden. Der gleichzeitige Anstieg von Hg bei Siedlungsholz spricht für diese Annahme (Abbildung 12), weshalb für die Siedlungsholzproben ein anthropogener Einfluss angenommen werden kann.

Für **V** gibt die DIN EN ISO 17225 lediglich typische Gehalte für die einzelnen Sortimente an. Alle Proben des Waldholzes und der KUP-Brennstoffe lagen innerhalb dieser Wertebereiche (DIN EN ISO 17225-1: Anhang B.3, Tabelle 17). Siedlungsholzproben blieben im Rahmen der typischen Werte für halmgutartige Brennstoffe (DIN EN ISO 17225-1: Anhang B.5). Analog zu Pb und Hg kann eine Kontamination des Hackguts mit Sediment oder Boden zur Überschreitung dieser Werte führen, zumal regional hohe V-Gehalte in bayerischen Böden vorkommen (siehe Abschnitt 4.3.2).

Ein **Cr**-Gehalt von 10 mg/kg, also der Grenzwert nach DIN EN ISO 17225-4, wurde von vielen Proben überschritten (Abbildung 15, Tabelle 17). Auch der Grenzwert nach DIN EN ISO 17225-6/7 (50 mg/kg) wurde von einzelnen Siedlungsholzproben, von Waldrestholzproben mit viel Asche und von Nadelproben teils um das Siebenfache überschritten. Die hohen Cr-Gehalte sind, wie die Untersuchungen der Versuchsreihen A–C zei-

gen, fast ausschließlich auf eine Kontamination bei der Probenaufbereitung (Abrieb Schneidmühle) zurückzuführen (siehe Unterkapitel 6.2) und können daher nicht als Absolutwert in die Auswertung einbezogen werden. Allerdings könnte ein Eintrag humosen Bodenmaterials bei den Standorten aus dem Freisinger/Landshuter Raum (Humusaufgaben 21,7–22,5 mg/kg, Böden maximal 70 mg/kg, [47]) und bei Siedlungsholz durch Wurzelmaterial ebenso zu hohen Cr-Werten beitragen. Andere Ursachen, wie beispielsweise eine Mobilisierung des Cr im Boden durch den jahreszeitlichen Wechsel der Redoxbedingungen im Grundwasserschwankungsbereich, sind aufgrund der nur geringfügig erhöhten Boden-Hintergrundwerte der Herkunftsgebiete der Brennstoffe auszuschließen.

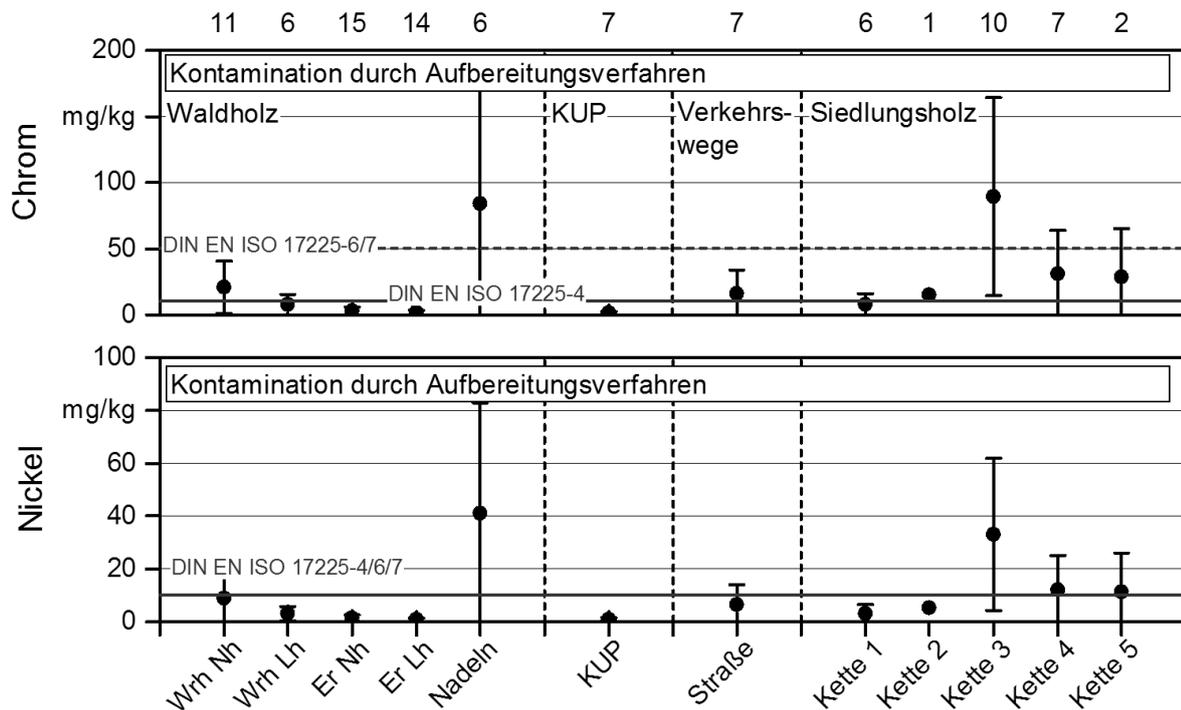


Abbildung 15: Mittlere Gehalte an Chrom und Nickel (in mg/kg) der untersuchten Brennstoffe, analysiert mittels HF-Aufschluss ($MW \pm SD$); horizontale Linien markieren Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7; Ziffern über Grafik zeigen den Stichprobenumfang

Etwa ein Drittel der Ni-Gehalte der untersuchten Brennstoffproben lag über den Grenzwerten der DIN EN ISO 17225-4/6/7 (Abbildung 15, Tabelle 17). Die Untersuchungen der Versuchsreihen A–C zeigten für Ni eine Kontamination durch Abrieb der Schneidmühle. Wie beim Cr lässt sich, je nach Probe, bei etwa 10 m-% Sandanteil fast der gesamte Ni- und Cr-Gehalt durch Abrieb von den Mahlwerkzeugen erklären. Da die Bodengehalte an Ni im Herkunftsgebiet der Brennstoffe (Tertiärhügel- und Alpenvorland) im mittleren Bereich für Böden liegen (50 mg/kg, [47]), ist eine geogene Herkunft nicht wahrscheinlich. Aufgrund des Grünanteils im Siedlungsholz sind in diesem allerdings höhere Ni-Gehalte zu erwarten. Maximal könnten hierdurch jedoch Ni-Gehalte von 5 bis 10 mg/kg erklärt werden. Der Grünanteil reicht als Erklärung der im Siedlungs-

holz/Verkehrswegebegleitholz bzw. der im Kronenmaterial gemessenen hohen Werte somit nicht aus. Die hohen Ni-Werte an Straßen bei nur mittleren Aschegehalten sprechen bei Straßenbegleitholz zudem für einen gewissen Eintrag aus Verbrennungsrückständen des Straßenverkehrs. Auch sind die Ni-Gehalte von Kiefer gegenüber den anderen Baumarten und bei „Nadeln + Zweige“ erhöht, was vermutlich ebenfalls auf Bodeneintrag und nachfolgendem Abrieb zurückzuführen ist, zumal im Vergleich dazu die bayernweiten Daten der Kiefernadel aus der Bodenzustandserhebung im Durchschnitt Cr-Werte von 0,9 mg/kg bis maximal 3,6 mg/kg aufweisen.

7.5 Indizes für mineralische Verschmutzung

In Vorbereitung auf die Auswertung der Brennstoffindizes (Unterkapitel 7.6) und die Handlungsempfehlungen zur Steigerung der Brennstoffqualität (Kapitel 8) muss für viele Proben zunächst geklärt werden, ob die jeweiligen Inhaltsstoffe vornehmlich aus der Biomasse oder aus eingetragenen Bodenmaterial stammen. Hierfür war es notwendig, die Proben entsprechend zu differenzieren. Dies gelang durch die Entwicklung von Indizes zur Abschätzung der mineralischen Verschmutzung. Zur Bildung dieser Indizes wird die Tatsache genutzt, dass Böden und Biomasse unterschiedliche Gehalte bestimmter Elemente, wie beispielsweise Al, Mn und Fe aufweisen. Fe-Gehalte in Böden liegen, Basalte ausgenommen, meist deutlich höher als die Mn-Gehalte. Gleichzeitig sind aber Fe-Gehalte in Pflanzen deutlich niedriger als die Mn-Gehalte (Unterkapitel 4.3). Die Konzentrationen der beiden Elemente verhalten sich in Biomasse und Boden konträr. Dies hat zur Folge, dass sich die Fe/Mn-Verhältnisse für Biomasse und Böden stark unterscheiden und es auf diese Weise möglich wird, mit Boden verunreinigte Hackschnitzelproben von „sauberen“ Brennstoffen zu trennen (siehe Abschnitt 7.5.1). Eine weitere Möglichkeit der Unterscheidung gestattet der Al-Koeffizient (siehe Abschnitt 7.5.2). Hierbei nutzt man die Tatsache, dass Al für Pflanzen i. d. R. toxisch ist und die Pflanzen Mechanismen besitzen, um Al von ihrem Stoffwechsel weitgehend fernzuhalten. Daher transportieren sie nur eine bestimmte Menge an Al in die oberirdischen Pflanzenorgane, zudem liegen auch bei Al die Gehalte im Boden weit über denen der Pflanzen.

7.5.1 Fe/Mn-Verhältnis

Aus RADEMACHER (2005) [104] ergeben sich in Fichten je nach Kompartiment Fe/Mn-Verhältnisse zwischen 0,19 und 0,019, wobei das Kronenmaterial mit 0,19 das engste Verhältnis aufweist. Kiefer liegt bei 0,4, für Kronenmaterial sogar bei 1,0. In bayrischen Gesteinen [75] findet man, Basalte mit 0,18 ausgenommen, nur Fe/Mn-Verhältnisse > 1 ; sie liegen gemittelt über die Gesteinsgruppen bei 27. Mineralböden befinden sich im Mittel mit 155 (17 bis 5.500) sogar deutlich darüber, für Humus bewegt sich das Fe/Mn-Verhältnis, Einzelfälle ausgenommen, zwischen 1,5 und 45 [49]. Ein Überschneidungsbereich der Verhältnisse von Böden und Bäumen könnte sich nur bei der Biomasse aus reinen Kiefernkronen oder Nadeln der Douglasie [15] ergeben. Hier könnten alleine aus der Biomasse Fe/Mn-Verhältnisse von 1,0 erreicht werden. Die in

dieser Studie untersuchten Proben wiesen dagegen keine reinen Kiefern bzw. Douglasien auf und waren allenfalls kieferndominiert. Daher kann man davon ausgehen, dass ein Fe/Mn-Verhältnis > 1 immer auf einen deutlichen Anteil an Mineralboden in den Hackschnitzeln hinweist.

7.5.2 Al-Koeffizient

Bei Pflanzen muss man zwischen Al-Exkludern und -Akkumulatoren unterscheiden. Letztere sind eine Anpassung an die entsprechenden Bodenbedingungen mit hohen Al-Konzentrationen und kommen in der Regel in den Tropen vor (Abschnitt 4.3.1.9) Al-Akkumulatoren können je nach Bodenbedingungen bis > 3.000 mg/kg Al in ihren Blättern anreichern. Im Mittel enthalten Pflanzen jedoch nur 200 mg/kg Al. Nadeln fakultativer Al-Akkumulatoren wie Kiefer (*Pinus nigra*) enthalten etwa 200 bis 1.000 mg/kg, Blätter von Al-Exkludern wie Birke (*Betula pendula*) weisen 70 bis 160 mg/kg und Nadeln von Douglasie (*Pseudotsuga menziesii*) 27 bis 450 mg/kg auf [92]. FIEDLER & RÖSLER (1993) [41] geben für den Al-Gehalt in Fichtennadeln zwischen 19 und 337 mg/kg (im Mittel 55 mg/kg) und für Kiefernnadeln 225 bis 585 mg/kg (im Mittel 334 mg/kg) an. Aus der Bodenzustandserhebung (BZE, 2006) [15] ergeben sich im Mittel für Kiefernnadeln 234 mg/kg (26–691 mg/kg) und für Fichtennadeln 86 mg/kg (11–285 mg/kg). Douglasienadeln weisen im Mittel mit 317 mg/kg die höchsten Al-Gehalt der in der BZE untersuchten Bäume auf. Die Gehalte der Laubbäume liegen im Mittel unter denen der Fichte. Die Elementgehalte der in der BZE untersuchten Nadeln und Blätter enthalten keine Bodenverunreinigung da sie von Baumsteigern oder mit dem Helikopter geerntet wurden. Die Al-Gehalte bayerischer Böden liegen dagegen über 6.500 mg/kg [49].

Die angegebenen Spannen legen aufgrund der Nadelgehalte zunächst einen Al-Koeffizienten zur Basis 400 mg/kg ($Al_{400} = \text{Al-Gehalt}/400$) nahe. Die Werte der Al-Koeffizienten der Böden liegen somit meist über 1, die der Pflanzen in der Regel unter 1.

Zieht man die Tatsache heran, dass Nadeln jedoch nur einen Anteil des Hackguts ausmachen, so wäre der Basiswert 400 mg/kg zu hoch angesetzt und würde dazu führen, dass es bei geringen Gehalten im Boden und geringen Gehalten in den Pflanzen zu einer Unterschätzung des Bodenanteils käme und die Hackschnitzelproben fälschlicherweise als „reines Pflanzenmaterial“ eingestuft würden. Deswegen wurde ebenso ein Al-Koeffizient mit Basiswert 200 mg/kg gebildet, der dem Literaturwert mittlerer Pflanzengehalte entspricht. Welcher der Koeffizienten (Al_{200} oder Al_{400}) die beste Übereinstimmung mit den Fe/Mn-Verhältnissen liefert zeigt, Abbildung 16.

7.5.3 Gruppenbildung anhand der Indikatoren

Wenn man sowohl das Fe/Mn-Verhältnis als auch den Al-Koeffizienten als Indikator für die Unterteilung der untersuchten Hackschnitzelproben nach jenen mit deutlichem Bodenanteil und jenen ohne Bodenmaterial (reine Biomasse) verwendet, so sollten die Gruppenzuordnungen weitgehend übereinstimmen. Daher wurden die Gruppenverteilungen, die sich aus beiden Einstufungen für die Hackschnitzel ergaben, miteinander

verglichen (Abbildung 16). Die Fe/Mn-Verhältnisse (dunkelgrau) und der Al200-Koeffizient, der mit 200 mg/kg berechnet wurde (mittelgrau), stimmen hinsichtlich der Gruppenzuordnung am besten überein. Der Al200-Koeffizient liefert, betrachtet man reine Baumkompartimente (n = 1444) aus dem Projekt „Stoffliche Nachhaltigkeitskriterien für die bayerische Forstwirtschaft“ [49], nur in etwa 3,9 % der Fälle eine voraussichtliche Fehlzuordnung. Betroffen sind hier insbesondere Feinreisig, selten Nadeln und in Einzelfällen Rinde. Hier ergeben sich Koeffizienten > 1, die auf einen Bodenanteil im Hackgut hindeuten. Ob hierfür tatsächlich Bodeneintrag verantwortlich ist oder Feinreisig bestimmter Standorte tatsächlich Al200-Koeffizienten > 1 aufweist, kann an dieser Stelle nicht differenziert werden. Trotz dieses „Fehlers“ von etwa 4 % wird der Al200-Koeffizient zur Gruppendifferenzierung gegenüber dem Al400-Koeffizienten bevorzugt und im Folgenden auf die Proben angewandt. Dabei werden Al200-Koeffizienten von > 1 der Hack-schnitzelprobe der Gruppe „mit Bodenmaterial verunreinigt“ zugeordnet, bei Werten < 1 der Gruppe „reines Pflanzenmaterial“.

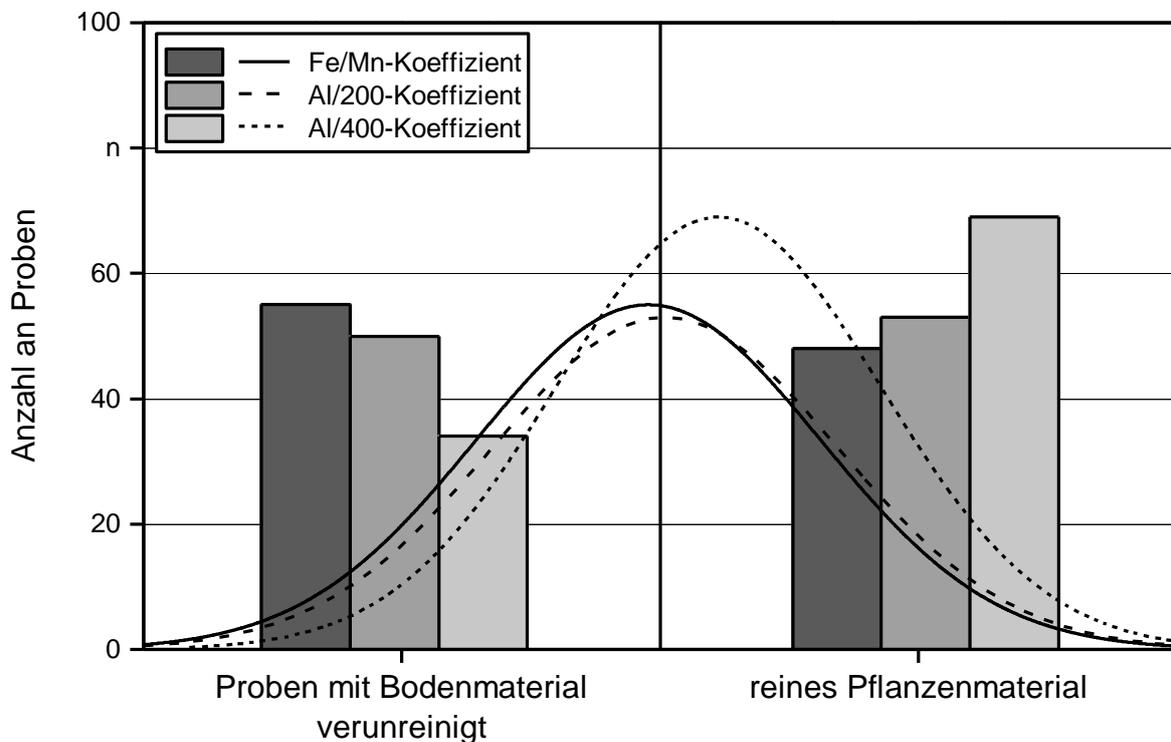


Abbildung 16: Vergleich der Zuordnung der Proben zu den Gruppen „Proben mit Bodenmaterial verunreinigt“ und „reines Pflanzenmaterial“ der einzelnen Al-Koeffizienten mit dem Fe/Mn-Verhältnis

Wenn durch beide Indikatoren (Fe/Mn und Al/200) die Probe gleich bewertet wurde, ist die Zuordnung zu den Gruppen „reines Pflanzenmaterial“ bzw. „mit Boden verunreinigt“ sehr plausibel und wird als wahrscheinlich angenommen. Unterschiedliche Bewertungen der beiden Indizes lassen dagegen keine zuverlässige Zuordnung zu. Daher wurde für diese Proben die Gruppe „indifferent“ gebildet.

Für die nachfolgenden Auswertungen (Unterkapitel 7.6) werden die Gruppenzuordnungen in den Grafiken über den Säulen mit Buchstaben vermerkt. Die Kennzeichnung „B“ bezeichnet eine Probe mit Bodenmaterial, „P“ eine Probe aus reinem Pflanzenmaterial. Proben ohne Kennzeichnung verhalten sich indifferent und können keiner Gruppe zugeordnet werden.

7.6 Brennstoffindizes

Aus der Elementzusammensetzung lassen sich Brennstoffindizes als Indikatoren für eine Abschätzung möglicher Probleme bei der Verbrennung berechnen. Nachfolgend werden die in Abschnitt 4.1.5 genannten Indizes für die Proben aus den Fallstudien berechnet und diskutiert. Der N-Gehalt wurde bereits in Unterkapitel 7.2 als Indikator für NO_x (siehe Abschnitt 4.1.5.1) bearbeitet und wird hier nicht erneut aufgeführt.

Für die Berechnung der Brennstoffindizes wurde auf den HF-Aufschluss zurückgegriffen, um sicherzugehen, dass der gesamte Brennstoff (inklusive Mineralboden) aufgeschlossen wird. Lediglich beim S wurde aufgrund möglicher Elementverluste durch Veraschen und Eindampfen der HNO_3 -Aufschluss verwendet (siehe Unterkapitel 6.5). Alle Proben wurden zudem analog dem Vorgehen in Unterkapitel 7.5 (Fe/Mn, Al/200) in Proben unterteilt, die rein aus Pflanzenmaterial (P) bestehen, und in Proben, die einen Einfluss von Bodenmaterial (B) aufweisen. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt jeweils getrennt nach Sortimenten und nach den Aschegehaltsklassen der DIN EN ISO 17225-4. Die Aschegehaltsklassen A1.0, A1.5 und A3.0 sind dabei den Spezifikationen A1, A2 und B nach DIN EN ISO 17225-4 direkt zuordenbar.

Brennstoffindizes dienen lediglich als erster grober Indikator für mögliche Probleme bei der Verbrennung. Hierbei sind einige Fragestellungen (z. B. der Einfluss von P auf die K-Freisetzung, siehe Abschnitt 4.1.5) noch nicht vollständig geklärt. Die dargestellten Indizes dienen somit einer ersten Problemabschätzung, sollten aber mit Vorsicht bewertet werden.

7.6.1 $\Sigma [\text{K} + \text{Na} + \text{Zn} + \text{Pb}]$ als Indikator für Aerosolbildung

Die Summe der auf die Trockenmasse bezogenen Elementgehalte von K, Na, Zn und Pb wird oft als Indikator für zu erwartende Feinstaubemissionen verwendet (siehe Abschnitt 4.1.5.3). Diese lagen in den Fallstudien bei Er im Mittel bei 1.083 mg/kg (siehe Abbildung 17, Tabelle 18) und nahmen für Wrh, KUP, Verkehrswegebegleitholz und Siedlungsholz zu. Vor allem K bildet mit durchschnittlich > 92 % die Hauptfraktion der aerosolbildenden Elemente. Zweitwichtigstes Element ist Na, das vor allem in einzelnen Proben des Verkehrswegebegleitholzes und der Siedlungshölzer über 20 % ausmachen kann (siehe Abbildung 17). Auffällig waren zudem zwei Proben aus KUP-Weide, bei denen der Anteil an Zn bis zu 4 % der Aerosolbildner stellte. Pb war dagegen in allen Proben vernachlässigbar.

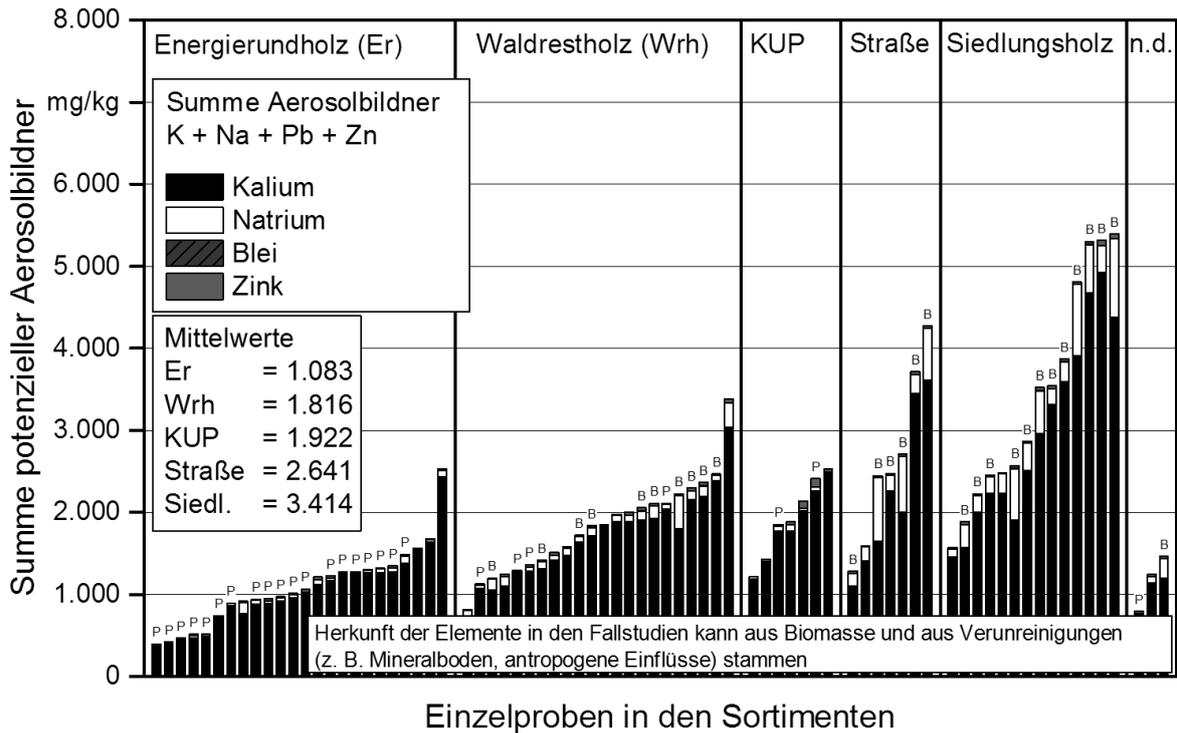


Abbildung 17: Summe potenziell aerosolbildender Elemente (K, Na, Pb und Zn, HF-Aufschluss) in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne „Nadeln + Zweige“ und ohne ungehackte Siedlungshölzer) der Fallstudien, geordnet nach Sortimenten (n. d. = Einzelproben aus Vollbäumen und der Stromtrassenpflege); P bezeichnet Proben aus Pflanzenmaterial, B deutet einen Einfluss von Bodenmaterial an

Tabelle 18: Mittlere Gehalte potenziell aerosolbildender Elemente (K, Na, Pb und Zn in mg/kg, HF-Aufschluss) in den Proben der Fallstudien, gemittelt über die Sortimenten (Er – Energierundholz, Wrh – Waldrestholz, KUP – Kurzumtriebsplantagenholz, n. d. – Einzelproben aus Vollbäumen und der Stromtrassenpflege)

	Er	Wrh	KUP	Straße	Siedlung	n. d.
Mittelwert	1.083	1.816	1.922	2.641	3.414	1.166
Standardabweichung	480	571	484	1.066	1.337	343
Maximum	2.531	3.384	2.529	4.270	5.391	1.462
Minimum	396	817	1.217	1.281	1.573	790

Mit steigenden Gehalten an Aerosolbildnern kann im Fall der Waldholzproben eine Erhöhung des Grünanteils und der Rinde als Herkunft angenommen werden (siehe Abschnitt 4.3.1). Auch eine Verschmutzung mit Mineralböden (einige Proben mit Kennzeichnung „B“) könnte hier einen Beitrag leisten (siehe Abschnitt 4.3.2). Im Fall des Verkehrswegebegleitgehölzes und bei Siedlungsholz können die erhöhten Na-Gehalte zudem auf einen anthropogenen Einfluss, d. h. auf einen Eintrag mit Streusalz zurückge-

führt werden (siehe Unterkapitel 7.2, [6]). Die höheren Zn-Werte bei KUP-Weide könnten auf der zuvor diskutierten, durch Phosphordünger bedingten Zn-Aufnahme der Weide beruhen (siehe Unterkapitel 7.4).

Trotz tendenzieller Zunahme der Gehalte über die Sortimente zeigen die Einzelproben der Fallstudien starke Schwankungen. Maximale Gehalte für Er lagen z. B. bei $> 2.500 \text{ mg/kg}$ und damit oberhalb der meisten Proben aus Wrh (Abbildung 17, Tabelle 18). Von den beiden Waldholzsortimenten (Wrh, Er) zeigte das Wrh die größere Schwankungsbreite. Da die Herkunft der aerosolbildenden Elemente im Brennstoff sowohl aus dem Pflanzenmaterial als auch aus Verunreinigungen mit Mineralboden und anthropogenen Verschmutzungen stammen kann, sind pauschale Aussagen zu den Sortimenten mit Vorsicht zu genießen. So könnten z. B. Hackschnitzel aus sauberem Wrh mit einem hohen Holzanteil deutlich geringere Gehalte an Aerosolbildnern aufweisen als z. B. Er mit einem hohen Verschmutzungsgrad.

Bei zwei der drei Er-Proben mit den höchsten Gehalten an aerosolbildenden Elementen handelt es sich um Hackschnitzel aus Pappel. Die Proben stammten aus Donau-Auwäldern und von Waldrandstreifen. Somit könnte auch die Baumart einen direkten Einfluss auf die Elementgehalte haben. Durch die Baumart könnten sich folglich auch die erhöhten Gehalte aerosolbildender Elemente in KUP erklären lassen [119]. Ob die in den Fallstudien beobachteten höheren Gehalte in KUP ($n = 7$) im Vergleich zu Er jedoch allgemeingültig sind und ob sie auf einen Einfluss des Standorts (ehemals gedüngte Flächen), auf die Baumart oder auf einen höheren Anteil an Ästen und Rinde zurückgeführt werden können, lässt sich aufgrund der geringen Stichprobenanzahl nicht beantworten. Letzteres scheint ebenso plausibel, da auch viele Wrh-Proben in demselben Bereich wie die KUP-Proben lagen und KUP somit eine ähnliche Qualität wie Wrh aufweisen könnte.

Die Zunahme aerosolbildender Elemente in den Verkehrswegebegleitholz- und in den Siedlungsholzproben war im Vergleich zu den Waldholzproben deutlich ausgeprägt und lässt sich auf mehrere Quellen zurückführen (Grünschnitt, Streusalz, Mineralboden etc.). Einige Einzelproben wiesen jedoch auch hier gute Werte auf. Demnach kann keines der Sortimente pauschal als schwieriger Brennstoff hinsichtlich aerosolbildender Elemente bewertet werden. Vielmehr sollte vermehrt auf einen hohen Holzanteil und auf eine saubere Aufbereitung der Brennstoffe geachtet werden.

Ein guter Indikator für eine saubere Arbeitsweise und einen hohen Holzanteil ist der Aschegehalt. Deutlich zeigte sich, dass Aschegehalte $> 3 \text{ m-\%}$ in der Regel nur Proben mit nachgewiesenen Bodenanhäufungen aufwiesen (Abbildung 18). Proben rein pflanzlicher Herkunft wiesen zumindest bei den hier dargestellten Untersuchungen nie Aschegehalte über 3 m-\% auf. Theoretisch sollten auch die Gehalte aerosolbildender Elemente im Brennstoff mit dem Aschegehalt gut korrelieren. Dies funktioniert jedoch nur bedingt, da unterschiedliche Quellen für aerosolbildende Elemente (Grünanteil, Mineralboden, Streusalz etc.) unterschiedliche Elementkonzentrationen aufweisen. Somit ist ein linearer Zusammenhang zwischen Aschegehalt und aerosolbildenden Elementen zwar für Proben vornehmlich aus Pflanzenmaterial (Fe/Mn- bzw. Al/200-Koeffizienten, siehe Ab-

schnitt 7.5) gegeben, bei Proben mit einem Einfluss von Verschmutzungen jedoch nicht mehr so deutlich ausgeprägt (siehe Abbildung 18).

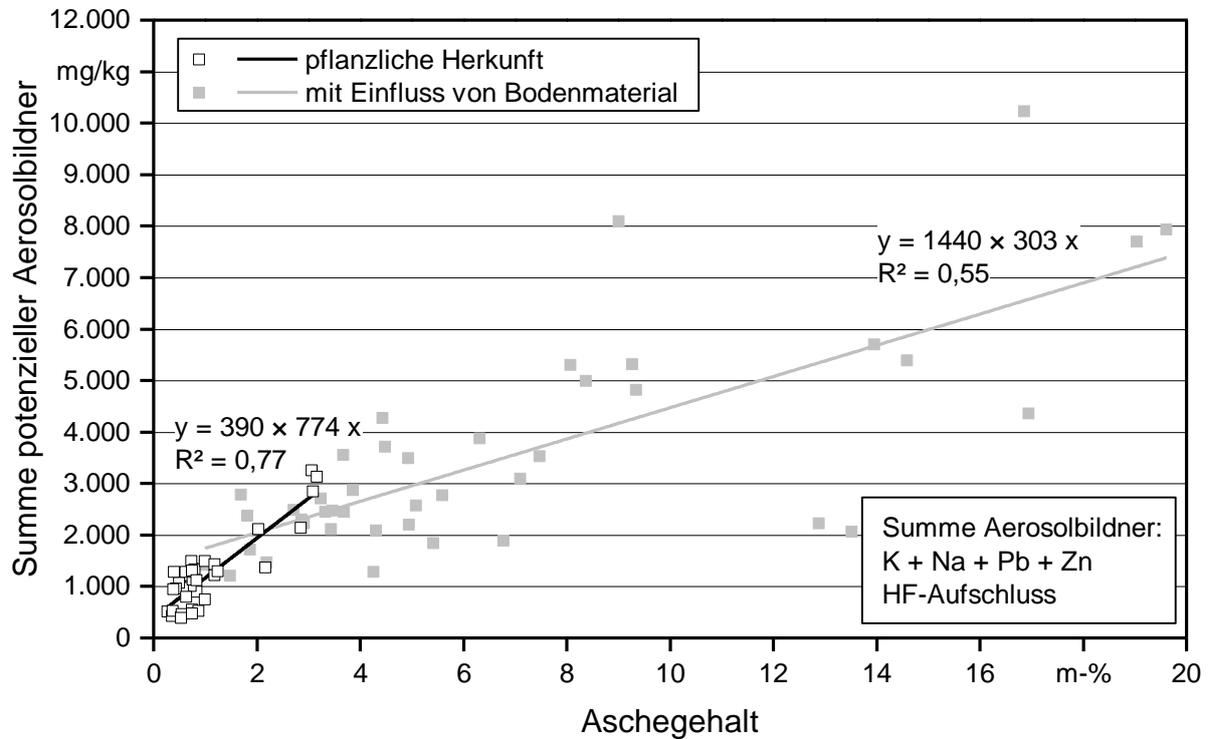


Abbildung 18: Summe potenziell aerosolbildender Elemente (K, Na, Pb und Zn in mg/kg, HF-Aufschluss) in Abhängigkeit des Aschegehalts

Tabelle 19: Gehalte potenziell aerosolbildender Elemente (K, Na, Pb und Zn in mg/kg, HF-Aufschluss) in den Proben der Fallstudien, gemittelt über die Aschegehaltsklassen nach DIN EN ISO 17225-4

	A1.0	A1.5	A3.0	keine Klasse
Mittelwert	993	1.337	1.934	3.084
Standardabweichung	355	184	424	1.287
Maximum	1.562	1.671	2.531	5.391
Minimum	396	1.200	1.242	915

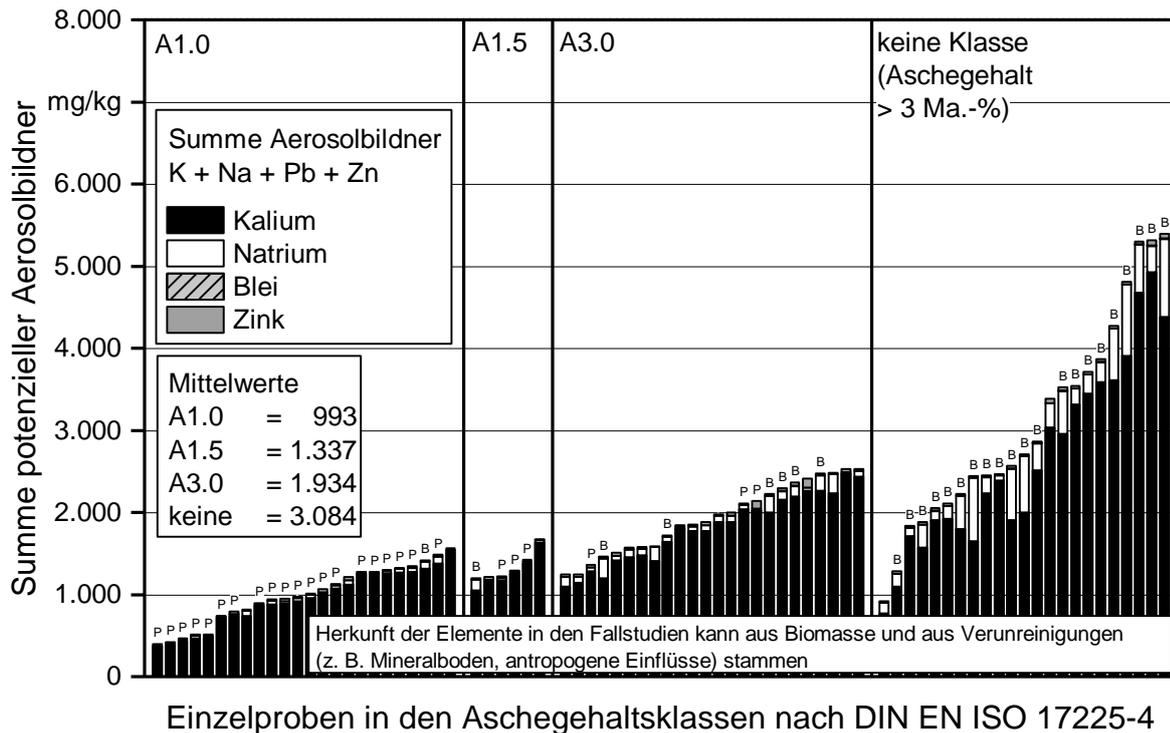


Abbildung 19: Summe potentiell aerosolbildender Elemente (K, Na, Pb und Zn, HF-Aufschluss) in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Fallstudien, geordnet nach Aschegehaltsklassen der DIN EN ISO 17225-4. P bezeichnet Proben aus Pflanzenmaterial, B deutet einen Einfluss von Bodenmaterial an

Nichtsdestotrotz zeigte eine Einteilung der Proben hinsichtlich der Aschegehaltsklassen der DIN EN ISO 17225-4 (A1.0, A1.5 und A3.0) eine tendenzielle Zunahme der aerosolbildenden Elemente über die Klassen (Abbildung 19, Tabelle 19). Folglich sollten Hackschnitzel, die aufgrund des Aschegehalts in die Spezifikationen A1 und A2 der DIN EN ISO 17225-4 eingeordnet werden, i. d. R. einen geringeren Anteil aerosolbildender Elemente aufweisen als Hackschnitzel der Spezifikation B (mit A3.0) bzw. Hackschnitzel, die sich aufgrund des Aschegehalts nicht mehr der ISO-Norm zuordnen lassen. Folglich können Maßnahmen zur Verringerung des Aschegehalts für eine Verbesserung des Emissionsverhaltens der Anlagen empfohlen werden. Inwieweit jedoch eine Brennstoffoptimierung allein ausreichen kann, um z. B. die strengen Gesamtstaub-Grenzwerte der Stufe 2 der 1. BImSchV einzuhalten, oder zukünftig unabhängig von einer guten oder schlechten Brennstoffqualität sekundäre Abscheidemaßnahmen für Partikelemissionen zwingend erforderlich sein werden, soll sich in Versuchen an Feuerungsprüfständen im Rahmen diverser aktueller Forschungsprojekte erst noch erweisen.

Analog zeigten Proben, die sich den Aschegehaltsklassen A1.0 und A1.5 der DIN EN ISO 17225-4 zuordnen ließen, ein niedriges Si/K-Verhältnis (Abbildung 21). Ihre Zuordnung zeigt, dass es sich bei diesen Proben primär um Pflanzenmaterial handelt. Nicht klassifizierbare Proben wiesen dagegen aufgrund der mitunter sehr hohen Aschegehalte ein sehr hohes Si/K-Verhältnis auf, was sich aufgrund der Zuordnung zur Gruppe mit hohem Bodenanteil (B) gut erklären lässt.

Im Fall der hinsichtlich ihrer Gehalte an aerosolbildenden Elementen besonders kritisch zu bewertenden Proben aus den Fallstudien kann somit angenommen werden, dass ein Teil des K gar nicht über die Gasphase verloren geht, sondern aufgrund der hohen Si-Gehalte im Brennstoff in der Asche fixiert wird. Dies sollte sich positiv auf die Emissionen auswirken, kann jedoch negative Effekte hinsichtlich des Ascheschmelzverhaltens hervorrufen (siehe Abschnitt 7.6.3). Für die Proben mit einem Si/K-Verhältnis < 2,5 können zwar keine generellen Aussagen zur K-Freisetzung getroffen werden [119], ihre absolute K-Konzentration ist jedoch gering, sodass nur mit geringen Feinstaub-Emissionen zu rechnen ist.

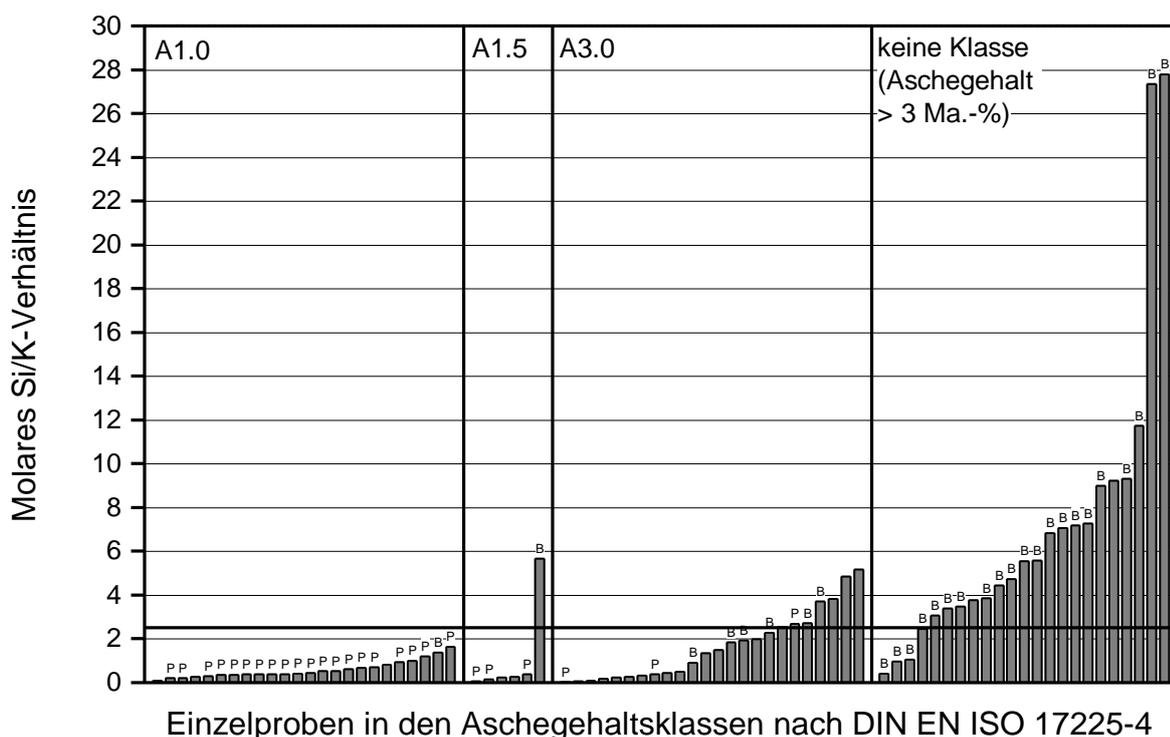
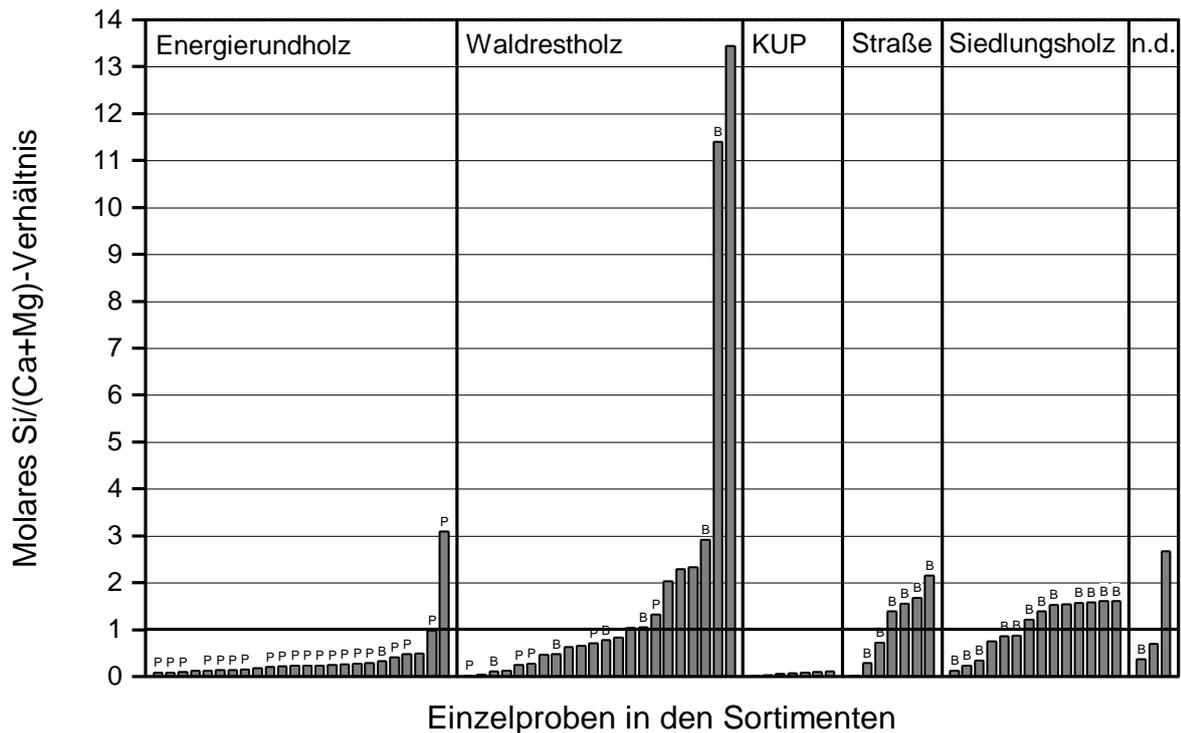


Abbildung 21: Molares Si/K-Verhältnis in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für Kaliumfreisetzung, geordnet nach Aschegehaltsklassen der DIN EN ISO 17225-4 (unterhalb horizontaler Linie kaum Bindung des K durch Si zu erwarten)

Zu beachten ist, dass die K-Freisetzung ein komplexes System ist, bei dem auch P, Ca und Mg einen Einfluss haben können [119]. Diese Zusammenhänge sind noch nicht ab-



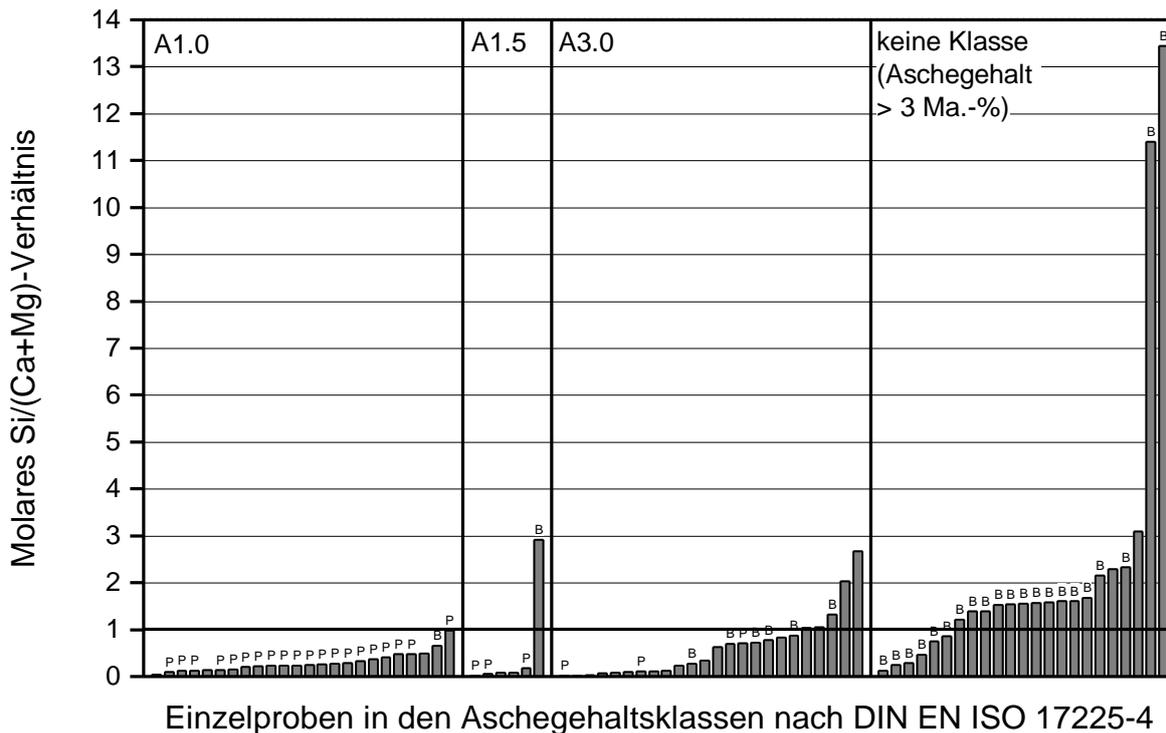


Abbildung 24: Molares Si/(Ca + Mg) Verhältnis in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für Ascheerweichung, geordnet nach Aschegehaltsklassen der DIN EN ISO 17225-4 (unterhalb durchgehender horizontaler Linie sind hohe Ascheschmelztemperaturen zu erwarten)

7.6.4 Molares (K + Na)/[x(2S + Cl)]-Verhältnis (Indikator für HCl-/SO_x-Emissionen)

Ein hoher Anteil an K und Na im Brennstoff kann zur Festsetzung von HCl und SO_x-Emissionen in Form von Alkalisulfaten bzw. Alkalichloriden führen [13]. Ein hohes molares (K + Na)/[x(2S + Cl)]-Verhältnis dient dabei als erster grober Indikator für die gasförmige Freisetzung von HCl und SO_x (siehe Abschnitt 4.1.5.2). Für Proben mit einem (K + Na)/[x(2S + Cl)]-Verhältnis > 1 kommt es zu einem Überschuss an Alkalimetallen, wodurch nur geringe HCl- und SO_x-Emissionen zu erwarten sind [119]. Für Festbettfeuerungen genügt häufig schon ein Indexwert von 0,4, damit HCl und SO_x in einem vernachlässigbaren Bereich liegen [95].

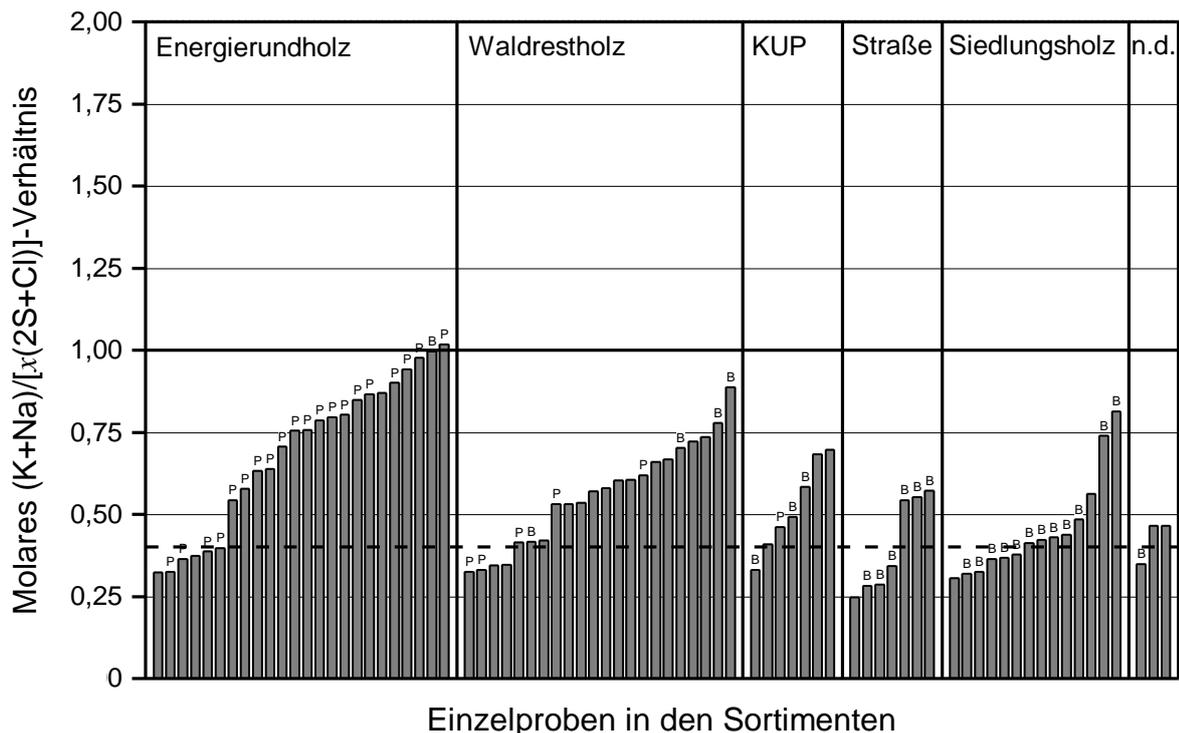


Abbildung 25: Molares $(K + Na)/[x(2S + Cl)]$ -Verhältnis (HF-Auflösung, S aus HNO_3) in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für HCl- und SO_x -Emissionen, geordnet nach Sortimenten (n. d. = Einzelproben aus Vollbäumen und der Stromtrassenpflege); horizontale Linien markieren Grenzen, oberhalb derer nur geringe Emissionen zu erwarten sind: durchgehend = alle Feuerungen, gestrichelt = Festbettfeuerungen; Faktor $x = 3,6$, entsprechend Literaturangaben [119]; P bezeichnet Proben aus Pflanzenmaterial, B deutet einen Einfluss von Bodenmaterial an

Für die Proben aus den Fallstudien ergaben sich fast durchweg $(K + Na)/[x(2S + Cl)]$ -Verhältnisse $> 0,4$ (siehe Abbildung 25, Abbildung 26), wenn für den brennstoffspezifischen Faktor x typische Literaturwerte für Holz ($x = 3,6$ [119]) angenommen werden. Dabei lagen die Proben aus Er im Mittel über den Proben aus Wrh, gefolgt von Verkehrswegebegleitholz und Siedlungsholz (Abbildung 25). Ebenso lagen die Proben der Aschegehaltsklassen A1.0 und A1.5 (entspricht den Klassen A1 und A2 nach DIN EN ISO 17225-4) im Mittel über den Proben der Klasse A3.0 (Klasse B) und den Proben mit Aschegehalten $> 3,0$ m-%.

Die Ergebnisse lassen sich mitunter durch höhere Grünanteile und damit höhere Konzentrationen von Cl und S im Brennstoff erklären. Selbst ein Eintrag von Streusalz (NaCl) dürfte beim Verkehrswegebegleitholz und Siedlungsholz durch die Gewichtung von Cl aufgrund des Faktors x im Nenner zu niedrigeren Verhältniswerten führen. Somit können eine Verringerung des Grünanteils, die Auswahl geeigneter Sortimente und eine saubere Arbeitsweise im Wald eine Verringerung der Emissionen an SO_x und HCl bewirken.

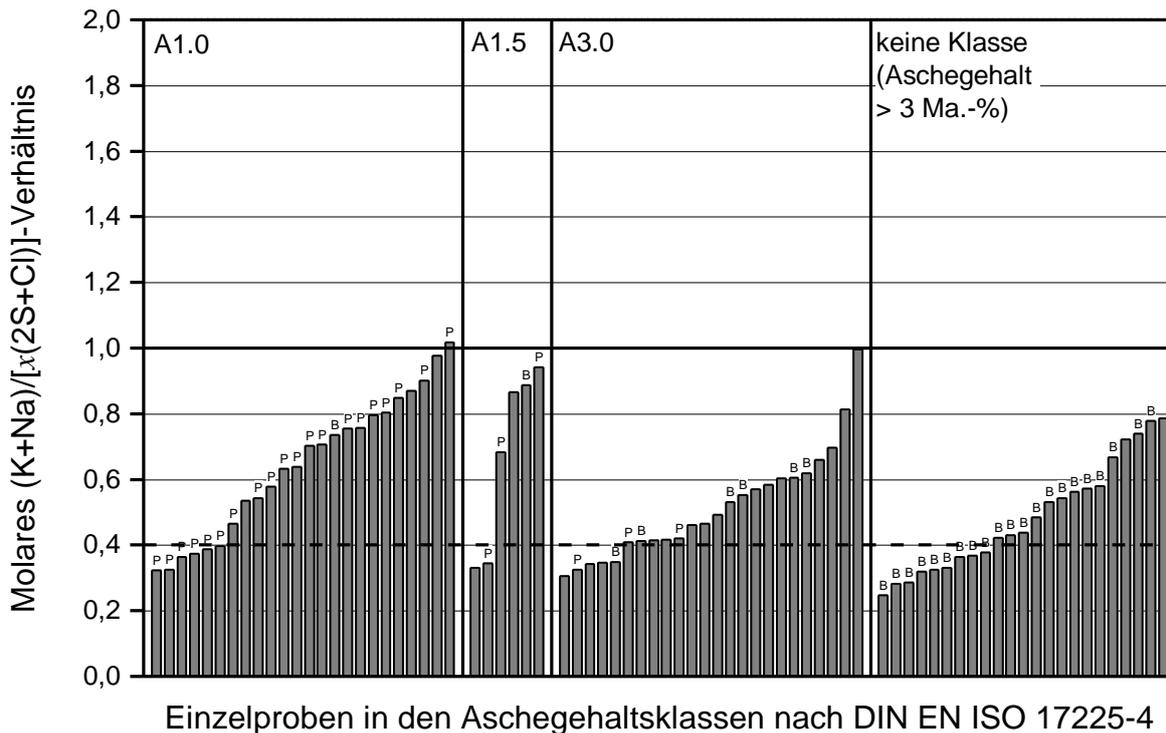


Abbildung 26: Molares $(K + Na)/[x(2S + Cl)]$ Verhältnis (HF-Aufschluss, S aus HNO_3) in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für HCl- und SO_x -Emissionen, geordnet nach Aschegehaltssklassen der DIN EN ISO 17225-4; horizontale Linien markieren Grenzen, oberhalb derer nur geringe HCl- und SO_x -Emissionen zu erwarten sind (durchgehend = alle Feuerungen, gestrichelt = Festbettfeuerungen); Faktor $x = 3,6$ stammt aus Literaturwerten [119]; P bezeichnet Proben aus Pflanzenmaterial, B deutet einen Einfluss von Bodenmaterial an

Insgesamt lassen alle Proben jedoch nur eine geringe Freisetzungsrates von HCl und SO_x erwarten. In Kombination mit den absolut gesehen niedrigen Elementgehalten an Cl und S im Brennstoff (Abbildung 6, Abbildung 7 in Unterkapitel 7.2) kann somit angenommen werden, dass bei der Verbrennung der untersuchten Proben insgesamt nur geringe SO_x - bzw. HCl-Emissionen entstehen und naturbelassene Hackschnitzel als unkritisch hinsichtlich beider Parameter betrachtet werden können. Lediglich Verkehrswegebegleitholz und einzelne Siedlungsholzketten könnten leicht erhöhte HCl-Emissionen freisetzen und sollten demnach nur in hierfür geeigneten Feuerungen thermisch verwertet werden (siehe auch Abschnitt 7.6.5).

7.6.5 Molares 2S/Cl-Verhältnis als Indikator für Hochtemperaturkorrosion

In Kombination mit dem molaren $(K + Na)/[x(2S + Cl)]$ -Verhältnis kann das molare 2S/Cl-Verhältnis als Indikator für Hochtemperaturkorrosion (z. B. an Dampfkessel-Wärmeübertragern) herangezogen werden [119]. Ausschlaggebend ist, dass sich bei einem hohen Angebot an S eine schützende Sulfatschicht auf den Wärmeübertragern

Auffällig sind zudem die sehr hohen 2S/Cl-Werte für KUP-Hackschnitzel. Grund hierfür könnte ein erhöhter Anteil an Schwefel durch Anbau auf ehemals gedüngten Flächen sein. Hierdurch verschiebt sich das 2S/Cl-Verhältnis zugunsten des S und verringert sich das Korrosionsrisiko. Folglich sollten sich allerdings auch die Emissionen von HCl und SO_x in Richtung SO_x verschieben. Aufgrund des günstigen (K + Na)/[x(2S + Cl)]-Verhältnisses bei KUP ist aber auch die Freisetzung von SO_x als gering anzunehmen.

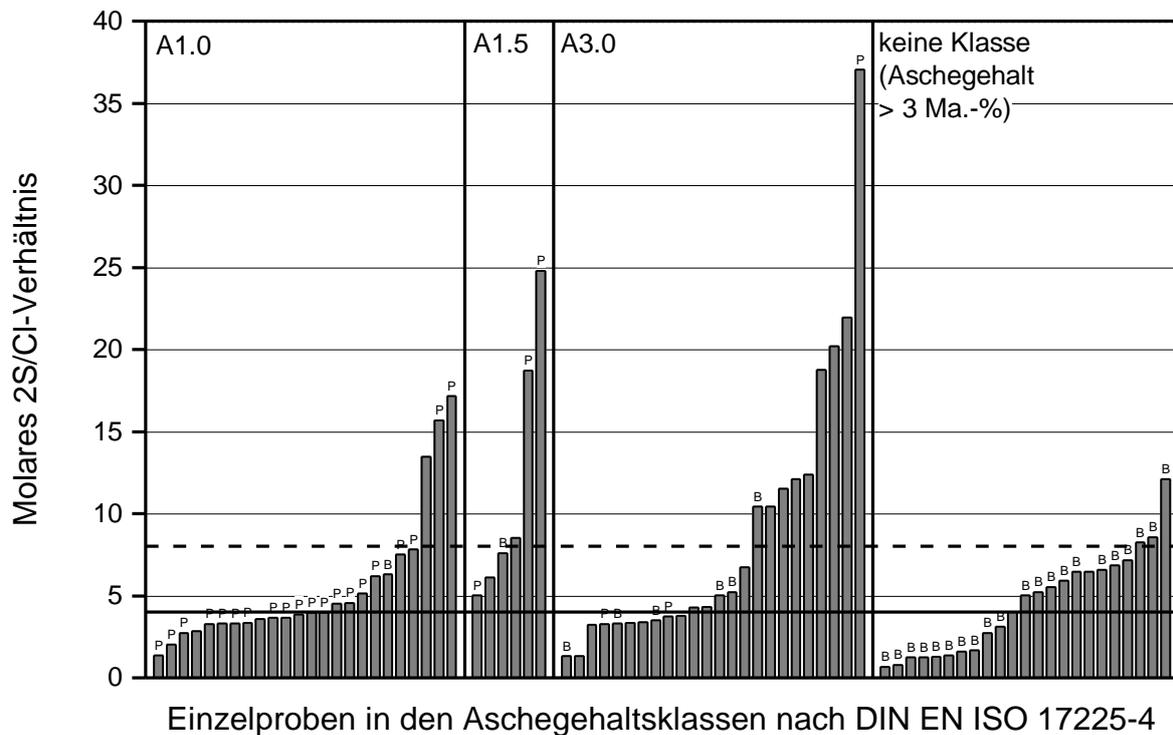


Abbildung 28: Molares 2S/Cl-Verhältnis in den Einzelproben (nur Hackschnitzel ohne unaufbereitete Siedlungsholzproben und ohne „Nadeln + Zweige“) der Feldstudien als Indikator für Hochtemperaturkorrosion, geordnet nach Aschegehaltssklassen der DIN EN ISO 17225-4 (Werte oberhalb der durchgehenden horizontalen Linie deuten auf ein geringes Korrosionsrisiko hin, bei Werten oberhalb der gestrichelten Linie besteht kein Korrosionsrisiko)

Analog zu den bisherigen Ergebnissen ist bei Proben, die den Klassen A1.0 und A1.5 nach DIN EN ISO 17225-4 zugeordnet werden können, auch bei der Hochtemperaturkorrosion nur ein geringes Risiko zu erwarten (Abbildung 28). Ebenso kann analog zum (K + Na)/[x(2S + Cl)]-Verhältnis und aufgrund der insgesamt niedrigen Absolutgehalte an S und Cl auf nur geringe Probleme bei der thermischen Nutzung der Brennstoffe aus den Fallstudien geschlossen werden.

7.6.6 Zusammenfassung Brennstoffindizes

Die in den Abschnitten 7.6.1 bis 7.6.5 dargestellten Brennstoffindizes werden in Tabelle 20 hinsichtlich der untersuchten Sortimente und in Tabelle 21 hinsichtlich der Aschegehaltsklassen nach DIN EN ISO 17225-4 zusammengefasst und bewertet. In den meisten Fällen fielen die Sortimente aus dem Wald (Er, Wrh) positiv auf. Die Indizes deuten dabei auf verhältnismäßig geringe Anteile an aerosolbildenden Elementen, hohe Ascheerweichungstemperaturen, geringe Freisetzungsraten an HCl und SO_x sowie geringe Hochtemperaturkorrosion hin (Tabelle 20). Im Fall des Energierundholzes wird K zwar größtenteils freigesetzt und kaum in die Asche eingebunden (Si/K-Verhältnis), die insgesamt geringen K-Gehalte im Er sollten dies jedoch wieder ausgleichen. Somit sind bei Wrh und Er aus inhaltsstofflicher Sicht kaum Probleme bei der thermischen Nutzung zu erwarten.

Ähnlich verhält es sich mit KUP, wobei die Gehalte an Aerosolbildnern hier leicht erhöht sein könnten (Tabelle 20). Für eine abschließende Bewertung der KUP reicht allerdings die geringe Anzahl durchgeführter Messungen nicht aus. Auffällig ist bei KUP zudem die eher geringer anzunehmende Gefahr der Hochtemperaturkorrosion.

Tabelle 20: Bewertung der Einzelproben der Fallstudien anhand von Brennstoffindizes sortiert nach Sortimenten (++ = sehr positiv, + = positiv, 0 = neutral, - = negativ, -- = sehr negativ)

Index	Er	Wrh	KUP	Straße	Siedlung
$\Sigma(K + Na + Pb + Zn)$	++	+	0	-	--
Si/K	-	0	-	+	++
Si/(Ca + Mg)	++	0	++	-	-
$(Ka + Na)/[x(2S + Cl)]$	++	+	0	0	0
2S/Cl	+	+	++	-	0

Die Proben aus Verkehrswegebegleitgrün und dem Siedlungsholz wiesen zwar hohe Werte für aerosolbildende Elemente auf, das ebenso hohe Si/K-Verhältnis lässt aber auf eine verstärkte Einbindung des K in die Asche schließen. Dies sollte die Freisetzung von Feinstaub teilweise kompensieren. Die mitunter sehr hohen Anteile an Si senken die Ascheerweichungstemperatur (Si/(Ca + Mg)-Verhältnis), die experimentellen Daten zur Ascheerweichung zeigen aber durchweg Temperaturen > 1.100 °C. Folglich sollten die Feuerungen trotz der hohen Si-Gehalte weniger Probleme mit Schlackebildung haben, als z. B. bei der Verwendung halmgutartiger Agrarbrennstoffe (z. B. Stroh). Verkehrswegebegleitholz- und Siedlungsholzproben fielen im Vergleich zu den übrigen Proben negativ hinsichtlich der erwarteten Freisetzung von SO_x- und HCl-Emissionen und hinsichtlich des Risikos von Hochtemperaturkorrosion auf. Grund hierfür ist wahrscheinlich ein Einfluss von Verunreinigungen mit Streusalz.

Geordnet nach ihrem Aschegehalt zeigen die Hackschnitzelproben in den Klassen A1.0 und A1.5 bei den Brennstoffindizes sehr gute Werte (Tabelle 21). Diese nehmen für Brennstoffe der Klasse A3.0 ab. Für Brennstoffe, die aufgrund des Aschegehalts nicht der DIN EN ISO 17225-4 zugeordnet werden können, verstärkt sich diese Tendenz noch weiter. Lediglich das Si/K-Verhältnis nimmt bei nicht zuordenbaren Proben zu, vermutlich aufgrund eines Eintrags von Si über den Mineralboden in den Brennstoff. Dies sollte zwar die Freisetzung von Aerosolen abschwächen, erhöht aber die Schlackebildung. Folglich zeigt sich, dass Brennstoffe, die aufgrund des Aschegehalts (A1.0, A1.5 und A3.0) in die Spezifikationen A1, A2 oder B der DIN EN ISO 17225-4 zugeordnet werden können, aus inhaltsstofflicher Sicht für die Verwendung in Kleinfeuerungsanlagen empfohlen werden können.

Tabelle 21: Bewertung der Einzelproben der Fallstudien anhand von Brennstoffindizes sortiert nach Aschegehaltsklassen der DIN EN ISO 17225-4 (++ = sehr positiv, + = positiv, 0 = neutral, - = negativ, -- = sehr negativ)

Index	A1.0	A1.5	A3.0	Keine Gruppe
$\Sigma(K + Na + Pb + Zn)$	++	++	+	-
Si/K	-	-	0	++
Si/(Ca + Mg)	++	+	0	-
$(Ka + Na)/[x(2S + Cl)]$	++	++	+	0
2S/Cl	+	+	+	0

Die Ergebnisse zu den Brennstoffindizes zeigen zudem, dass bei einer sorgfältigen Brennstoffproduktion jedes der analysierten Sortimente zu hochwertigen Hackschnitzeln aufbereitet werden kann, sodass dann nur geringe Probleme in den Feuerungen zu erwarten sind. Empfehlungen für die Aufbereitung der einzelnen Brennstoffe werden im folgenden Kapitel 8 gegeben.

8 Schlussfolgerungen: Einflüsse auf die inhaltsstoffliche Zusammensetzung von Holzhackschnitzeln in Bayern und Empfehlungen für die Praxis

ELKE DIETZ, DANIEL KUPTZ, FABIAN SCHULMEYER, HERBERT BORCHERT & HANS HARTMANN

Hackschnitzel aus Waldrestholz und Energierundholz können hinsichtlich der Elementgehalte die Anforderungen der DIN EN ISO 17225-4 [33] problemlos erfüllen. Da es sich um naturbelassenes Holz handelt, lässt es sich – wenn man zunächst den Aschegehalt außer Acht lässt – problemlos einer der Hackschnitzel-Qualitätsklassen A1 bis B nach DIN EN ISO 17225-4 [33] zuordnen. Überschreitungen der Anforderungswerte konnten aber bei Hackschnitzeln aus KUP für Weide (z. B. Cd, Zn), Verkehrswegebegleitholz (Cl) oder beim Siedlungsholz (Cl, diverse Schwermetalle) beobachtet werden. Auch zeigten Waldhackschnitzel mit einem hohen Anteil Bodenanhaftungen qualitativ schlechtere Ergebnisse (vgl. Versuchsreihe A). Im Folgenden werden Ursachen für Grenzwertüberschreitungen nach DIN EN ISO zusammengefasst und Empfehlungen für die Praxis erstellt.

8.1 Baumart und Sortiment

Der Anteil an grüner Biomasse im Brennstoff führt generell zu einer Anreicherung verbrennungskritischer Elemente im Brennstoff. So sind die Gehalte an N, S, K, Mg und Cl in Blättern/Nadeln am höchsten (siehe Abschnitt 4.3.1, Unterkapitel 7.2). Auch einzelne Schwermetalle, z. B. Cu und Ni, teils auch As, konzentrieren sich in der grünen Biomasse und können daher dort erhöht sein. Eine Reduktion des Grünanteils im Hackgut verbessert dessen Qualität. Zudem verbleiben bei Energierundholz Nadeln, Zweige und Äste im Bestand. Hohe Anteile an Rinde können je nach Baumart die Gehalte der Elemente Cu, Cd, Pb, Zn und Ca erhöhen.

Hohe Rindenanteile könnten sich aber auch positiv auf das Ascheschmelzverhalten auswirken, da in der Rinde i. d. R. ein höherer Ca-Gehalt vorliegt, der den negativen Effekt von K auf das Schmelzverhalten der Asche abschwächen kann [54] (vgl. Unterkapitel 7.3). Ein hoher Rindenanteil erhöht somit zwar den Gehalt an Asche im Brennstoff, muss sich aber nicht negativ auf die Schlackebildung auswirken.

Einzelne Baumarten zeigten Besonderheiten hinsichtlich ihrer Elementgehalte. So war der Gehalt an N in Robinien-Energierundholz ($n = 1$) deutlich höher und für Robinie aus KUP ($n = 1$) im oberen Bereich verglichen mit Werten für die anderen Brennstoffe aus Waldrestholz, Energierundholz oder KUP. Ähnlich erhöhte Werte für Robinien-Energierundholz (0,99 m-%, $n = 4$) zeigen Datenbankwerte des Energy Research Centre der Niederlande (ECN, <https://www.ecn.nl/phyllis2/>), wobei die Herkunft der Robinie nicht angegeben wurde. Neben dem Standort, einer ehemals gedüngten landwirtschaftlichen Fläche, könnte dies auch auf eine Symbiose der Robinie mit Knöllchenbakterien, sogenannten „Rhizobien“ zurückzuführen sein. Diese Bakterien können elementaren Stickstoff (N_2) aus der Luft binden und dem Pflanzenpartner zur Verfügung stellen. Der Gehalt

an N war dabei für Robinien-Energierundholz knapp unterhalb des Grenzwerts für Hackschnittzel nach DIN EN ISO 17225-4 [33]. Die Gehalte von Robinie aus KUP lagen in der Fallstudie deutlich darunter. Da es sich hierbei jedoch um zwei einzelne Fallstudien handelt, können allgemeine Schlussfolgerungen nur bedingt gezogen werden.

Auch die Baumart Weide zeigt mit ihren hohen Gehalten an Cd und Zn Abweichungen im Vergleich zu den anderen Baumarten. Verglichen mit Pappel scheint Weide Zn und Cd stärker aufzunehmen (siehe Unterkapitel 7.4). Da die Schwermetallgehalte in Pflanzen eng mit den pflanzenverfügbaren Gehalten im Boden verknüpft sind, ist gerade auf landwirtschaftlichen Standorten, auf denen Phosphordünger ausgebracht wurde, mit hohen Zn- und Cd-Gehalten in Weiden zu rechnen (siehe Unterkapitel 7.4). Neben Düngereffekten und der Baumart könnte auch die Erntemethode (Schmierölkontakt bei Gehölmähhackslern) zu hohen Cd-Gehalten in KUP beitragen.

Für die Baumart Douglasie ist eine Anreicherung von As in der Biomasse bekannt [60]. Dies zeigt sich auch in der Einzelprobe der aktuellen Studie. Energierundholz aus Douglasie weist im Vergleich zu den anderen Baumarten deutlich höhere As-Gehalte auf (siehe Tabelle 17), die jedoch die Normgrenzwerte bei Weitem nicht erreichen.

8.2 Verschmutzung durch Mineralböden

Bodeneintrag kann neben einem erhöhten Aschegehalt zu einer Verunreinigung des Holzhackguts mit Schwermetallen und damit zur Überschreitung der Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 [33][34][35] für biogene Festbrennstoffe führen. Ob und in welchem Umfang es in Bayern zu einem kritischen Eintrag kommen kann, hängt vom Elementgehalt im Boden, der flächigen Verbreitung der entsprechenden Gesteine und Böden, der Menge des am Hackgut anhaftenden Bodenmaterials sowie den schon in der Biomasse vorhandenen Elementgehalten ab. Gerade während feuchter Witterungsperioden besteht ein erhöhtes Risiko von Bodenanhäufungen am Ausgangsmaterial. Ein weiterer negativer Effekt beim Hacken verunreinigten Materials ist der höhere Verschleiß am Hacker. Daher ist generell bei der Hackerbeschickung darauf zu achten, möglichst wenig Bodenmaterial mitaufzunehmen. Eine Möglichkeit, dies zu vermeiden, besteht darin, eine bodenbedeckende Materialschicht am Polterplatz zu belassen. Aufgrund der unvermeidlichen Bodenanhäufungen ist Material, das zur Armierung der Rückgassen verwendet wurde, für das Hacken somit nicht zu empfehlen.

Um die Auswirkung anhaftenden Bodenmaterials auf die inhaltsstoffliche Hackschnittzelqualität zu beurteilen, werden hier die Normen der DIN EN ISO für biogene Festbrennstoffe zugrunde gelegt (DIN EN ISO 17225-4/6/7 [33][34][35]). Wenn die betrachteten Gesteine und Böden die für Brennstoffe geltenden Konzentrationswerte überschreiten, sagt das nichts über die Bodengüte aus. Hierfür wären stattdessen die Normen zur Beurteilung der Bodengrenzwerte bzw. Hintergrundwerte für Böden heranzuziehen. Dies ist jedoch nicht Thema dieser Publikation und kann aus den vorliegenden Daten auch nicht abgeleitet werden. Nachfolgende Modellrechnungen dienen somit ausschließlich dazu abzuschätzen, in welchen Regionen Bayerns durch Bodeneintrag eine Überschreitung

der Grenzwerte für biogene Festbrennstoffe (DIN EN ISO 17225-4/6/7 [33][34][35]) möglich ist und welche Gehalte in den biogenen Materialien selbst bereits vorliegen müssen, damit es überhaupt zu einer Überschreitung kommen kann. Für die durchgeführten Berechnungen wurde der jeweilige maximal zulässige Wert bzw. für Elemente ohne Grenzwertangabe der höchste typische Gehalt nach DIN EN ISO für biogene Festbrennstoffe verwendet.

Tabelle 22: *Kombinationen maximaler Elementgehalte von Schwermetallen in Biomasse und Bodenmaterial, die in Hackschnitzeln zur Erreichung der Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 führen, falls an 100 g Biomasse 10 g Bodenmaterial anhaften*

	Benötigter maximaler Elementgehalt in 10 g Boden	Benötigter maximaler Elementgehalt in 100 g Biomasse	Typische mittlere Elementgehalte und -spannen in Wrh laut DIN EN ISO 17225-1	Mittlere Elementgehalte für Wrh gemessen in Fallstudien (vgl. Kapitel 7)	Grenzwert DIN EN ISO 17225-4	Grenzwert DIN EN ISO 17225-6/7
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
As	30,0 ²	0,00	< 0,1 (< 0,1–1,0)	0,15	1,0	1,0
	10,0 ¹	0,10	< 0,1 (< 0,1–1,0)	0,15		
Cd	5,00	1,70 (0,05) ⁴	0,10 (< 0,05–0,50)	0,18	2,0	0,5
	3,00	1,90 (0,25) ⁴	0,10 (< 0,05–0,50)	0,18		
	2,00	2,00 (0,35) ⁴	0,10 (< 0,05–0,50)	0,18		
Cr	300,0 ²	0,0 (25,0) ⁴	1,0 (0,2–10,0)	– ³	10,0	50,0
	50,0 ²	6,0 (50,0) ⁴	1,0 (0,2–10,0)	– ³		
Cu	150,0 ²	0,0 (7,0) ⁴	2,0 (0,5–10,0)	3,91	10,0	20,0
	80,0 ²	3,0 (14,0) ⁴	2,0 (0,5–10,0)	3,91		
	60,0 ²	5,0 (16,0) ⁴	2,0 (0,5–10,0)	3,91		
Hg	0,50	0,06	0,02 (< 0,02–0,05)	0,01	0,1	0,1
	0,30	0,08	0,02 (< 0,02–0,05)	0,01		
	0,20	0,09	0,02 (< 0,02–0,05)	0,01		
Ni	80,0 ²	3,0	0,5 (< 0,1–10,0)	– ³	10,0	10,0
Pb	100,0 ²	1,0	2 (< 0,5–10,0)	1,38	10,0	10,0
	20,0 ²	9,0	2 (< 0,5–10,0)	1,38		
Zn	200,0 ²	90,0	10 (5–100)	24,4	100,0	100,0

¹ Kombination kann in Bayern häufig eintreten, ² Kombinationen könnten in Bayern regional auftreten, ³ Kontamination durch Aufbereitungsverfahren im Labor, ⁴ Wert in Klammern benötigt für Erreichung des Grenzwerts nach DIN EN ISO-17225-6/7

Für die Berechnungen wurde davon ausgegangen, dass zu 100 g Biotrockenmasse weitere 10 g anhaftendes Bodenmaterial hinzukommen, sodass der Bodenanteil der Ge-

samtprobe bei etwa 9 m-% liegt. Dies könnte in etwa den zu erwartenden Bodenanhafungen bei unsachgemäßer Arbeitsweise im Wald entsprechen, liegt jedoch noch unter den Beobachtungen aus Versuchsreihe A mit etwa 15 m-% Bodenmaterial (siehe Unterkapitel 6.1). Die Gehalte der Böden wurden aus GEUß et al. 2011 [47] entnommen, die der Gesteine aus LINHART & ZARBOK 2005 [75] und für Mg, K sowie Ca aus den Oxidangaben auf die Elementgehalte umgerechnet. Die nachfolgenden Berechnungen geben an, welcher Gehalt im Boden und gleichzeitig in der Biomasse vorliegen müsste, damit der Grenzwert nach DIN EN ISO erreicht (e) bzw. überschritten (ü) würde (Tabelle 22).

As-Gehalte in Böden von bis zu etwa 20 mg/kg, welche die Grenzwerte für biogene Festbrennstoffe nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 deutlich überschreiten (1,0 mg/kg), sind in bayerischen Böden bzw. Gesteinen weit verbreitet. Hackschnitzel können somit leicht durch anhaftendes Bodenmaterial kontaminiert werden. Dies führt schon bei der Kombination von As-Gehalten im Boden > 10 mg/kg und Gehalten in der Biomasse > 0,1 mg/kg zu einer Überschreitung des Grenzwerts (Tabelle 22). In Böden oder Gesteinen mit > 30 mg/kg As (Doggersandstein, Tonsteine/-schiefer des Buntsandsteins, Silurs) führen sogar schon die Bodeneinträge allein (bei 10 g Boden auf 100 g Biomasse) zu einer Überschreitung der Norm, selbst wenn die Biomasse kein As enthalten würde (Tabelle 22). Insbesondere in Südbayern kann As noch deutlich über 30 mg/kg liegen, z. B. in moorigen und anmoorigen Regionen, Standorten über Almkalk (grundwasserbedingte Kalkausfällung) und im Bereich der Flusstäler. Neben hohen Gehalten in Böden kann As zudem auch in der Biomasse selbst schon sehr hoch sein. In Bayern wurden bei der Bodenzustandserhebung 2006 für Kiefernadeln As-Gehalte von 0,009 bis 2,2 mg/kg gemessen. Allein dies entspricht schon den typischen As-Gehalten, die von der DIN EN ISO 17225-1 [30] für Waldrestholz angegeben werden. Die Grenzwerte der DIN EN ISO 17225-4/6/7 sind somit mit 1 mg/kg [33][34][35] verglichen mit den normalen As-Schwankungen der Pflanzengehalte bereits sehr streng. Dementsprechend könnte der Normgrenzwert theoretisch bereits von reiner Biomasse mit sehr hohem Grünanteil ohne Bodenanhafung überschritten werden. Entgegen der hier durchgeführten Berechnung wurden bei den in dieser Studie gezeigten Untersuchungen jedoch nur in den Siedlungsholzketten 3–5 As-Gehalte in den Hackschnitzeln über dem Grenzwert erreicht. Alle anderen Proben lagen im Sortimentsmittel bei < 40 % des Grenzwerts.

Für **Ca** erfolgt eine durch Bodenmaterial (bei 10 g Boden pro 100 g Biomasse) bedingte Überschreitung der für Hackgut als typisch angegebenen Ca-Gehalte von 2 m-% (DIN EN ISO 17225-1) ab > 5 m-% Ca im Boden und > 1,7 m-% Ca in der Biomasse. Aus der Literatur ist diese Größenordnung für Baumrinde bekannt (siehe Abschnitt 4.3.1.4) Entsprechende Bodengehalte findet man in Bayern regional beschränkt auf Kalksteingebieten und kalkhaltigen Böden im Bereich des Schichtstufenlands, des Tertiärs, teils des Grundgebirges (Marmore, Kalksteine) sowie im Bereich des Gipskeupers.

Für **Cd** könnte es in Einzelfällen in Bayern durch Bodenanhafung zur Überschreitung der DIN EN ISO 17225-4 (2 mg/kg) kommen, falls das anhaftende Bodenmaterial Gehalte > 5 mg/kg (bzw. > 3,0 mg/kg) und die entsprechende Biomasse einen Gehalt > 1,7 mg/kg (bzw. 1,9 mg/kg) aufweist (Tabelle 22). Für Fichtenrinde sind aus der Literatur Cd-Gehalte dieser Größenordnung bekannt (siehe Abschnitt 4.3.1.11). In Gesteinen,

vermutlich durch Vererzungen bedingt, werden in Bayern Cd-Gehalte > 2 mg/kg jedoch nur selten erreicht und Böden weisen nur in Einzelfällen (Oberböden) Cd-Gehalte bis maximal 1,6 mg/kg (in einem Fall über Malm 2,1 mg/kg) auf. Im Fall des Cd ist der Gehalt des Bodenmaterials somit nicht relevant und allein die Gehalte der Biomasse sind für die Überschreitung des Grenzwerts maßgeblich. Folglich lagen auch die in dieser Studie untersuchten Hackschnitzel weit unter dem Grenzwert. In den gezeigten Untersuchungen wird lediglich einzelfallweise bei Weide von KUP der Grenzwert von 2 mg/kg überschritten.

Die in dieser Studie gemessenen **Cr**- und **Ni**-Gehalte können nicht herangezogen werden, da die Proben durch den Aufbereitungsprozess verunreinigt wurden (siehe Kapitel 6). Nadeluntersuchungen aus der Bodenzustandserhebung von 2006 [15] ergeben für Fichte maximal 16 mg/kg Ni. Im Durchschnitt liegen die Ni-Gehalte von Nadeln über alle Baumarten gemittelt um 3 mg/kg. Bei 3 mg/kg in der Biomasse würde anhaftendes Bodenmaterial mit Ni-Gehalten > 80 mg/kg zu einer Überschreitung des Grenzwerts der Norm aus DIN EN ISO führen (10 g Boden bei 100 g Biomasse, Tabelle 22). Boden-/Gesteinsgehalte dieser Größenordnung von 80 bis > 200 mg/kg findet man in Regionen mit devonischen Tonschiefern, Mergeln des Lias, Kalk-/Mergelverwitterungsböden des Malms bzw. Muschelkalks, unteren Keupers und in basischen Vulkaniten. Ansonsten liegen Ni-Gehalte in bayerischen Böden deutlich niedriger. Die Cr-Gehalte von Nadeln und Blättern (Fichte und Buche) aus der Bodenzustandserhebung von 2006 liegen im Mittel etwa bei 3,1 mg/kg. Literaturwerte (siehe Abschnitt 4.3.1.12) für Fichtenkronen liegen bei etwa 2 mg/kg. In bayerischen Gesteinen/Böden sind Cr-Gehalte > 50 mg/kg weit verbreitet (etwa die Hälfte der untersuchten Böden [47]), die höchsten Gehalte mit bis zu 300 mg/kg werden in Böden aus basischen/ultrabasischen Vulkaniten erreicht. Die Anforderung der DIN EN ISO 17225-6/7 (50 mg/kg) wird erst überschritten, wenn in der Biomasse der Cr-Gehalt bei > 25 mg/kg liegt und gleichzeitig das anhaftende Bodenmaterial einen Cr-Gehalt von > 300 mg/kg aufweist (Tabelle 22). Derart hohe Bodengehalte an Cr sind in Bayern aber sehr selten zu finden. Für Teil 4 der Norm (d. h. Holzhackschnitzel) müssten dagegen bei 50 mg/kg Cr im Boden 6 mg/kg in der Biomasse vorliegen. Bei 300 mg/kg im Boden würde die Bodenverunreinigung allein schon zur Grenzwertüberschreitung ausreichen. Somit könnte ein Eintrag von Cr lokal zu einer Überschreitung von Teil 4 der Norm führen. Für die Bewertung der Berechnungen für Cr und Ni ist zu bemerken, dass trotz der in Unterkapitel 6.4 beschriebenen Verunreinigung der Proben durch die Schneidmühle der Großteil der in dieser Studie untersuchten Holzhackschnitzel mit ihren Ni- und Cr-Gehalten unter dem Grenzwert der Norm aus DIN EN ISO von 10 mg/kg (Ni) bzw. 50 mg/kg (Cr) lag.

Bei **Cu** kommt es erst bei Bodengehalten > 80 mg/kg (> 150 mg/kg) und gleichzeitigen in der Biomasse vorliegenden Gehalten > 14 mg/kg (bzw. > 7 mg/kg) zu einer Überschreitung der Anforderungen aus DIN EN ISO 17225-6/7 (20 mg/kg, Tabelle 22). Derartige Gehalte sind vereinzelt z. B. in Tonsteinen (Buntsandstein), ultrabasischen Gesteinen oder tonigen/lehmigen Auesedimenten zu finden. Aus der Literatur ist für Buchen-/Fichtenrinde bzw. Buchenblätter die oben genannte Größenordnung der Cu-Gehalte bekannt (siehe Abschnitt 4.3.1.13). Der Grenzwert der DIN EN ISO 17225-4

(10 mg/kg) wird dagegen bei Bodengehalten von 60 mg/kg und Biomassegehalten von bereits 5 mg/kg erreicht. Gehalte > 60 mg/kg sind in Gebieten mit den oben genannten Gesteinen zu erwarten. Für weitere Cu-Verunreinigungen können Verwitterungslehme des unteren Keupers, Muschelkalks sowie vereinzelt Residualtone des Malms verantwortlich sein. In den hier gezeigten Untersuchungen wurden Gehalte > 5 mg/kg bzw. 7 mg/kg nur von Siedlungsholzproben (Ketten 3–5) mit viel anhaftendem Bodenmaterial überschritten. Kette 3 überschreitet auch den Grenzwert der DIN EN ISO 17225-6/7.

Für **Hg** liegen Bodendaten in Bayern nicht flächig vor. Falls die Gehalte in der Biomasse > 60 % des Normgrenzwerts (0,06 mg/kg) und die Schwermetallgehalte im Boden > 0,5 mg/kg erreichen, kann es zu einer Überschreitung des Normgrenzwerts von 0,1 mg/kg bei entsprechender Bodenanhftung von etwa 9 m-% (bei 10 g Boden pro 100 g Biomasse) kommen (Tabelle 22). Dies könnte in Bayern im Bereich der Niedermoortorfe und Oberböden des Freisinger/Erdinger Moores gegeben sein. In Regionen mit Residualtonen aus der Kalkverwitterung werden im Boden Gehalte > 0,3 mg/kg erreicht. Eine Überschreitung der Grenzwerte der DIN EN ISO wäre hier nur möglich, wenn der Gehalt in der Biomasse schon bei > 80 % (d. h. 0,08 mg/kg) des Grenzwerts läge (Tabelle 22). Bei Bodengehalten von 0,2 mg/kg, die insbesondere in Oberböden aus Malm, Gneis, Glimmerschiefer und Lößlehm vorkommen, würden in der Biomasse Gehalte von 90 % des Grenzwerts notwendig sein, damit dieser durch entsprechende Bodenverunreinigungen erreicht würde (Tabelle 22). Die vorliegenden Untersuchungen zeigen jedoch, dass selbst bei Hackschnitzelproben, die aus der Region Freising/Erding stammen, keine Überschreitung der Norm aus DIN EN ISO erfolgt und die benötigten maximalen Hg-Gehalte in der Biomasse nicht erreicht werden. Die Gefahr einer Überschreitung der Grenzwerte für Hg kann somit als gering angenommen werden.

Für **K** ist ein Bodeneintrag als Ursache für die Überschreitung der typischen Gehalte biogener Festbrennstoffe gemäß DIN EN ISO 17225-1 und damit ein Eintrag in den Brennstoff sehr wahrscheinlich. Bei Boden-/Gesteinsgehalten > 0,5 m-% (0,6 m-% K₂O), die in Bayern häufig vorkommen, und einem gleichzeitigen Gehalt in der Biomasse > 0,39 m-%, der laut Literaturangaben in Blättern/Nadeln, teils auch in Zweigen typisch ist und auch von der Rinde bereits erreicht wird, kommt es zu einer Überschreitung der typischen Gehalte für Waldrestholz nach DIN EN ISO 17225-1 (0,4 m-%). Nur von wenigen Gesteinen wie beispielsweise sauren Sandsteinen (Kreide, Dogger), reinen Kalken, Dolomiten (Malm, Muschelkalk) und Gips werden 0,5 m-% K in Bayern unterschritten. Im Gegensatz zu Waldrestholz würden die für Stroh typischen K-Gehalte (nach DIN EN ISO 17225-1, Tabelle B5: 2,6 m-%) erst mit Gesteinsgehalten von > 3,0 m-% K (regional möglich in Gebieten mit tonigen Sedimenten bzw. Gesteinen sowie im Grundgebirge über Graniten, teils Gneisen) bei gleichzeitig 2,5 m-% K in der Biomasse überschritten. Blatt-/Nadel-Untersuchungen der BZE (2006) [15] erreichen jedoch maximal 1,0 m-% K, andere Quellen geben maximal 1,3 m-% K an (siehe Abschnitt 4.3.1.5).

Für **Mg** ist eine Überschreitung der typischen Gehalte von Waldrestholz (0,2 m-%) durch anhaftendes Bodenmaterial häufig zu erwarten und bei Bodengehalten > 1,2 m-% sowie gleichzeitigen Biomassegehalten > 0,1 m-% bereits gegeben. Von Kalkstein, Dolomit, Mergeln, teils Tonsteinen/-schiefern, aber auch Gneisen und basischen Vulkaniten wer-

den derartige Gehalte in Bayern häufig erreicht. Aus der Literatur sind für Bäume (Nadeln, Blätter, Rinde, teils Zweige) Mg-Gehalte auch $> 0,1 \%$ bekannt (siehe Abschnitt 4.3.1.6). Somit ist ein Eintrag von Mg in den Brennstoff durch Bodenmaterial analog zu K sehr wahrscheinlich.

Eine Kontamination mit **Pb** durch anhaftendes Bodenmaterial (10 g Boden pro 100 g Biomasse) ist, falls die Pb-Gehalte im Bodenmaterial 100 mg/kg überschreiten und gleichzeitig die Pb-Gehalte in der Biomasse > 1 mg/kg (d. h. 10 % des Grenzwerts) sind, allenfalls lokal zu erwarten (Tabelle 22). Dies könnte in Bayern z. B. im Bereich der Tonsteine des Lias sowie des Sandsteinkeupers gegeben sein. Aus der Literatur sind Gehalte > 1 mg/kg für Derbholz bekannt (siehe Abschnitt 4.3.1.18). Rinde und Blätter (Buche) bzw. Nadeln (Fichte) können gemäß Literaturangaben dreißig- (Rinde) bis sechsfache (Blätter/Nadeln) Gehalte erreichen. Bei 9 mg/kg Pb in der Biomasse würde dagegen bereits bei einer entsprechenden Bodenanhftung von Material mit 20 mg/kg Pb der Grenzwert der DIN EN ISO 17225-4 für Holzhackschnitzel erreicht (Tabelle 22). Derartige Gehalte sind in Bayern insbesondere in tonig-schluffigen Gesteinen/Böden weit verbreitet (siehe Abschnitt 4.3.2). Eine Überschreitung der Grenzwerte setzt jedoch sehr hohe Pb-Gehalte in der Biomasse voraus. Die Hackschnitzel in dieser Studie lagen alle unter dem Grenzwert der DIN EN ISO von 10 mg/kg. Meist werden sogar nur etwa 10 %, vereinzelt 20 bis 35 % dieses Werts erreicht. Die geringen Gehalte in der Biomasse sind möglicherweise der relativ schlechten Verlagerbarkeit des Pb in oberirdische Pflanzenorgane geschuldet. Somit kann die Gefahr einer Überschreitung der Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225 für Pb trotz hoher Verbreitung in bayerischen Böden als gering angenommen werden.

Für **Zn** führen Biomassegehalte > 90 mg/kg zusammen mit Zn-Gehalten > 200 mg/kg im anhaftenden Bodenmaterial zur Überschreitung des Grenzwerts aus DIN EN ISO, der bei 100 mg/kg liegt (Tabelle 22). Zn kommt in dieser Größenordnung in lehmigen, teils sandigen Auenablagerungen des Grundgebirges, der Regnitz sowie in Malmverwitterungsböden vor. Aus der Literatur sind Zn-Konzentrationen > 90 mg/kg aus Fichtenrinde bekannt (siehe Abschnitt 4.3.1.20) Die hier untersuchten Hackschnitzelproben lagen jedoch allesamt unter dem Grenzwert nach DIN EN ISO. Sie erreichen in der Regel etwa 20 bis 50 % dieses Grenzwerts und bleiben bis auf zwei von drei Proben der KUP-Weide (HNO_3 -Aufschluss) auch unter 90 mg/kg. Im letzteren Fall wären allerdings Verunreinigungen mit Bodenmaterial kritisch.

Zusammenfassend ist ein Eintrag von Schwermetallen ins Hackgut durch anhaftendes Boden-/Gesteinsmaterial für Pb, Cr und As sehr leicht und weit verbreitet möglich, für Hg und Ni häufig regional, Zn und Cu regional und Cd eher sehr selten zu erwarten. Bis auf As und regional Cr und Cu müssten für eine Überschreitung der Anforderungen der DIN EN ISO 17225-4 gleichzeitig hohe Ausgangsgehalte in der Biomasse vorliegen. Unter diesem Aspekt ist besondere Vorsicht bei Pb, Ni, Cu, Zn und Cd, insbesondere in Kombination mit hohen Anteilen an Rinde (primär Fichte) und Blättern/Nadeln (Ausnahme Cd) geboten.

Die untersuchten Hackschnitzelproben, an denen Bodenanhafungen bis zu maximal 15 m-% festgestellt wurden, blieben bis auf die Siedlungsholzproben der Ketten 3, 4 und 5 unter den Normgrenzwerten. Die genannten Siedlungsholzproben überschritten die Grenzwerte nur für die Schwermetalle As und Cu und decken sich somit mit den oben durchgeführten Berechnungen.

Im Fall der drei Elemente Ca, K und Mg, für die DIN EN ISO 17225 keine Grenzwerte definiert, führt ein Eintrag von Bodenmaterial in Bayern regional (Ca in Kalksteingebieten), regional häufiger (Mg) oder sehr häufig (K) zur Überschreitung typischer Wertebereiche für Waldrestholz. Dies gilt insbesondere in Kombination mit Rindenmaterial primär für Ca, aber auch K und Mg. Bei den beiden Letztgenannten erfolgt dies auch durch grüne Pflanzenteile sowie Feinreisig.

Anhand von Indizes, dem Fe/Mn-Verhältnis und dem Al₂₀₀-Koeffizienten (Unterkapitel 7.5) gelang eine gute Differenzierung von Hackschnitzelproben mit und ohne Bodenverunreinigung. Etwa die Hälfte der untersuchten Hackschnitzel weist demnach eine Bodenverunreinigung auf. Aschegehalte > 3 m-% sind i. d. R. nur bei Proben mit Bodenverunreinigung zu beobachten. Auch die Summe der Aerosolbildner (d. h. die Elemente K, Na, Zn und Pb) ist in dieser Gruppe vergleichsweise hoch. Die geringsten Aschegehalte, aber auch die geringsten Gehalte an Aerosolbildnern weisen dagegen Hackschnitzelproben ohne Bodenverunreinigung auf. Die untersuchten Fallbeispiele zeigen, dass die Vermeidung von Bodenverunreinigungen sowohl den Aschegehalt als auch den Gehalt aerosolbildender Elemente reduzieren kann. Die Berechnungen in diesem Abschnitt zeigen weiterhin, dass dies auch für den Gehalt an Schwermetallen angenommen werden kann.

Die untersuchten Hackschnitzelproben stellen Fallbeispiele dar und decken nicht die gesamte Palette der bayerischen Böden und Gesteine ab (Abbildung 29). Die Ergebnisse geben daher erste Anhaltspunkte, können aber nicht als repräsentativ gelten. Weitere Untersuchungen gerade in den Bereichen mit hohen geogenen Elementgehalten wären angebracht, um eine fundierte und repräsentative Datenlage zu erhalten.

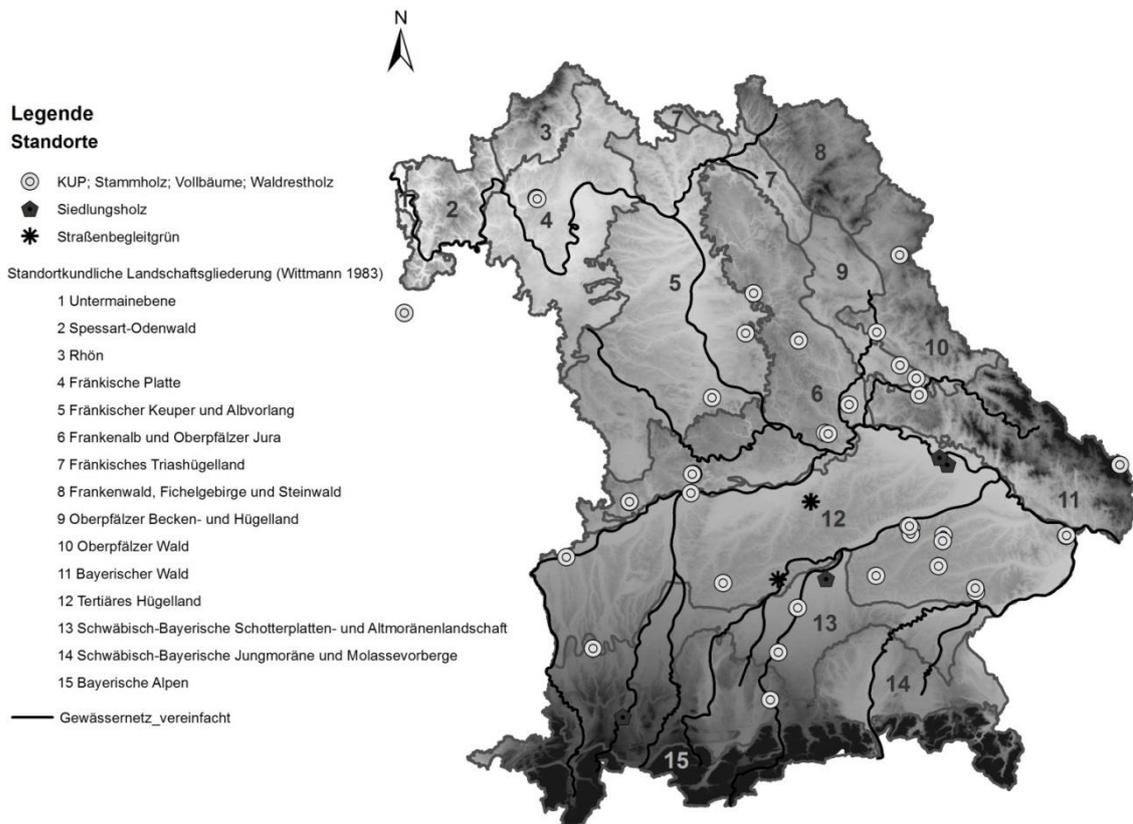


Abbildung 29: Verteilung der untersuchten Fallbeispiele auf die standortkundlichen Großlandschaften Bayerns (für Straßenbegleitgrün und Siedlungsholz wurde die Lage der Sammelstellen angegeben)

8.3 Sonderfall: Einflüsse auf die chemische Zusammensetzung von Verkehrswegebegleitgrün und Siedlungsholz

Bei der inhaltsstofflichen Brennstoffqualität kommt es häufig auch auf das Verhältnis der in den Sortimenten vorhandenen Spezies an. Bei Mischbrennstoffen hat auch das Verhältnis von holziger und halmgutartiger Biomasse einen erheblichen Einfluss. Gerade bei Brennstoffen aus der Pflege von Verkehrswegen oder beim Siedlungsholz kann ein nicht unerheblicher Anteil an halmgutartiger Biomasse in den Brennstoff gelangen. Hohe Gehalte an N, S, Cl, Na (nur C₄-Pflanzen, Halophyten), K, Mg und Ca treten analog zu Blättern und Nadeln von Bäumen auch in der grünen Biomasse halmgutartiger Pflanzen auf. Gräser können zudem Akkumulatoren für As und Si sein, sofern diese Elemente am Wuchsort ausreichend vorhanden sind. Folgerichtig wird in internationalen Brennstoffnormen gezielt zwischen holziger und halmgutartiger Biomasse unterschieden, mit jeweils unterschiedlichen Grenzwerten für die Elemente N, S und Cl. Für Hackschnitzel mit einem hohen Anteil halmgutartiger Biomasse sollten diese Anteile durch sinnvolle Sortierung vorab aus dem ungehackten Rohmaterial entfernt werden (vgl. Kette 1 in Kapitel 7), wenn nicht speziell angepasste Feuerungsanlagen für diesen Brennstoffeinsatz verwendet werden. Eine Beimischung naturbelassenen Waldhackguts zu solchen Brennstoffen

verbessert zwar deren Qualität, garantiert jedoch nicht die Einhaltung der DIN EN ISO 17225-4.

Holz aus dem Siedlungsraum beinhaltet mitunter hohe Anteile an Mineralboden, Wurzelstöcken und anthropogenen Verunreinigungen (Müll, Fungizide, Pestizide, Streusalz) sowie stark gedüngte Pflanzen. Hierdurch kann sich der Gehalt an kritischen Elementen, v. a. Cl, Na, N und S, sowie Schwermetallen (z. B. Zn, Cu, Cr, Cd, Hg) deutlich bis stark erhöhen. Beispielweise reichern Wurzeln Schwermetalle wie As, Pb oder Zn an. Chloridhaltige Auftausalze, die im Winter als Streusalz ausgebracht werden, führen aufgrund ihrer hohen Konzentrationen regelmäßig zu Schäden an Bäumen und möglicherweise zu hohen Chloridgehalten im Hackgut. Siedlungsholzproben sowie Verkehrswegebegleitgrün zeigen wesentlich höhere Cl-Gehalte als Waldholz oder Holz von KUP (siehe Unterkapitel 7.2). Begegnen kann man den hohen Cl-Gehalten möglicherweise durch die Wahl des Erntezeitpunkts und/oder durch Lagerung im Polter vor dem Hacken, da Streusalz durch Regen rasch abwäscht und so die durch Streusalz bedingten Chloridgehalte gesenkt werden können. Von der Wahl eines Erntezeitpunkts während der Vegetationsperiode ist jedoch auch bei Verkehrswegebegleitholz aufgrund naturschutzrechtlicher Vorschriften abzuraten, zumal der Cl-Gehalt dann wegen des höheren Grünanteils ebenfalls erhöht sein kann. Ein Erntezeitpunkt im Winter vor dem Beginn der Streusalzbringung könnte aber vorteilhaft sein.

Grober Fremdanteil, z. B. Müll, kann durch Sortierung aus den Brennstoffen entfernt, anhaftender Mineralboden durch Trocknung des ungehackten Rohmaterials reduziert werden. Eine Verwendung von Siedlungsholz für Anlagen, die Hackschnitzel nach DIN EN ISO 17225-4 benötigen, ist insgesamt jedoch wenig zu empfehlen und sollte maximal nach Verfahrenskette 1 (d. h. manuelle Sortierung und anschließende Trocknung des ungehackten Rohmaterials) geschehen.

Bei Holz aus der unmittelbaren Nähe von Verkehrswegen ist neben einem Einfluss von halmgutartiger Biomasse, Müll und Streusalz ein Einfluss durch die Abgase der Kraftfahrzeuge oder durch Abrieb der Reifen denkbar. Obwohl Pb als Antiklopfmittel schon länger nicht mehr verwendet wird, werden entlang von Straßen hohe Pb-Gehalte in der Biomasse festgestellt [60][102]. Durch Reifenabrieb kann es zudem zu einem Eintrag von Cd, Cu, Zn, Pb und Cr kommen [65]. Ein Einfluss dieser beiden Quellen (Emissionen, Abrieb) wurde in der vorliegenden Untersuchung jedoch nicht betrachtet.

8.4 Einhaltung der Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4

Die Einhaltung der Anforderungen an qualitativ hochwertige Hackschnitzel nach DIN EN ISO 17225-4 stellt für die untersuchten Brennstoffproben in den meisten Fällen kein Problem dar. Proben mit einem hohen Grünanteil (z. B. einzelne Proben aus Verkehrswegebegleitholz und Siedlungsholz), mit starken Verunreinigungen (z. B. durch anhaftendes Bodenmaterial) sowie mit einem hohen Anteil bestimmter Baumarten überschreiten in Einzelfällen die Vorgabewerte für Cl sowie für bestimmte Schwermetalle. Eine Einhaltung der Normen aus DIN EN ISO für halmgutartige Brennstoffe (DIN EN ISO

17225-6/7) ist dagegen bei einer durchdachten Aufbereitung des Materials gemäß den präsentierten Fallstudien durchweg gegeben. Welche Sortimenten – vor allem unter den Siedlungs- und Verkehrswegehölzern – in welchem Umfang in der Praxis tatsächlich nicht den rein holzartigen Brennstoffen zugeordnet werden können, lässt sich anhand der gewonnenen Daten nicht abschließend feststellen. Hierzu sind weitere Untersuchungen notwendig, um die Datenbasis zu erweitern.

Im Fall von As könnte sich die Einhaltung der aktuellen Brennstoffnormen kritisch gestalten, auch wenn die hier untersuchten Fallbeispiele nur Überschreitungen bei den Siedlungsholzketten 3–5 ergaben. Die biogenen As-Normalgehalte aus der Literatur von Blättern und Gräsern (siehe Abschnitt 4.3.1.10) wie auch die in DIN EN ISO 17225-1 [30] angegebenen typischen maximalen Gehalte für Waldrestholz liegen über den Grenzwerten nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 [33][34][35]. Die Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 wären dabei selbst ohne Kontamination durch anhaftendes Bodenmaterial nur einzuhalten, wenn ein geringer Grünanteil im Hackgut vorläge (siehe Berechnung in Unterkapitel 8.2). Die Einhaltung der Anforderungen wird noch schwieriger, wenn geogene Hintergrundwerte hoch und die pH-Werte der Böden niedrig sind, da dann As verstärkt aufgenommen werden kann und zugleich eine Kontamination durch As-haltiges Bodenmaterial möglich ist. In diesen Fällen sind zur Einhaltung der DIN EN ISO 17225-4/6/7 ein hoher Anteil holziger Biomasse und eine sehr saubere Arbeitsweise zu empfehlen.

Obwohl die hier präsentierten Fallstudien dies nicht ergaben, könnte es sich mit den Elementen Cd, Cr, Cu, Hg und Ni regional ähnlich verhalten. Deren Schwankungsbereiche für Waldrestholz aus Laubbäumen (DIN EN ISO 17225-1) liegen deutlich über dem Grenzwert nach DIN EN ISO 17225-4 bzw. deren typischer mittlerer Gehalt genau auf dem Grenzwert (Cu, Ni). Eine Einhaltung der DIN EN ISO 17225-4 könnte somit bei der Verwendung von Laubholz problematisch sein. Gerade hinsichtlich der zu erwartenden Zunahme an Laubholz in bayerischen Wäldern durch den fortschreitenden klimagerechten Umbau der Wälder sollte demnach überlegt werden, ob die Grenzwerte für die genannten Elemente an die neuen Bedingungen in der Praxis angepasst werden müssen.

Zusammenfassung

DANIEL KUPTZ, ELKE DIETZ, FABIAN SCHULMEYER, HERBERT BORCHERT & HANS HARTMANN

Die hohe Nachfrage nach Waldhackschnitzeln bietet für viele Forstbetriebe, Biomassehöfe und landwirtschaftliche Unternehmen die Möglichkeit, ehemals ungenutzte Holzsortimente sinnvoll zu vermarkten. Die energetische Nutzung von Waldrestholz, aber auch von Holz aus der Pflege von Verkehrswegen und Stromtrassen, aus der Landschaftspflege, aus urbanen Bereichen sowie der gezielten Aushaltung schwacher Stämme (Energierundholz) oder die Nutzung von Holz aus Kurzumtriebsplantagen findet zunehmend Anwendung in der Praxis (siehe TFZ-Bericht 40 [70]). Die genannten Sortimente zeigen hinsichtlich ihrer inhaltsstofflichen Zusammensetzung deutliche Unterschiede, abhängig vom verwendeten Rohmaterial oder der Aufbereitungstechnik. Gerade Kleinf Feuerungsanlagen sind jedoch auf eine hohe Brennstoffqualität angewiesen, weshalb nicht jedes der genannten Sortimente für kleine Feuerungen geeignet sein könnte.

Das Forschungsprojekt „Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel“ untersuchte zahlreiche Aspekte der Hackschnitzelbereitstellung. Die Ergebnisse zur inhaltsstofflichen Hackschnitzelqualität sind im vorliegenden Bericht wiedergegeben. Dagegen finden sich die Ergebnisse zur Prozesskettenanalyse, zur physikalischen Hackschnitzelqualität, zur technischen Hackgutrocknung oder zu Schätzverfahren des Mengenanfalls an Schüttraummetern im TFZ-Bericht Nr. 40 [70] „Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel“.

Die inhaltsstoffliche Brennstoffqualität wurde für 97 Proben aus den Feldversuchen und stationären Versuchen analysiert. Neben Hackschnitzeln ($n = 80$) wurden dabei auch Nadeln und feine Äste von Kiefer und Fichte ($n = 6$) sowie aufbereitetes, jedoch noch nicht gehacktes Siedlungsholz ($n = 11$) analysiert. Die Analysen 16 brennstoffrelevanter Elemente und des Ascheschmelzverhaltens erfolgten nach bzw. in Anlehnung an DIN-EN-Normen sowie mittels eigener Verfahren. Die Ergebnisse wurden anhand der Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4/6/7 bewertet und hinsichtlich des Rohmaterials (Baumart, Sortiment), des Standorts und möglicher anthropogener Einträge interpretiert. Zudem wurden drei Versuchsreihen und ein Vergleich unterschiedlicher Aufschlussarten (HNO_3 - und HF-Aufschluss) zur Qualitätssicherung der Analysen durchgeführt.

Die Versuche zur Qualitätssicherung ergaben, dass leicht flüchtige Elemente (As, Cd, S, Zn) mittels HNO_3 -Aufschluss analysiert werden sollten. Für alle übrigen Elemente bietet sich dagegen der HF-Aufschluss an. Die Verwendung schwermetallhaltiger Stähle, z. B. in Laborschneidmühlen (v. a. Cr, Ni), ist bei der Aufbereitung von Proben für die Schwermetallanalytik dringend zu vermeiden, da es gerade bei Proben mit hohen Anteilen an Mineralboden zu einem erhöhten Abrieb in der Mühle und damit zu einer Kontamination der Proben kommen kann.

Die Elementgehalte naturbelassenen, nicht durch Mineralboden verunreinigten Holzes (Waldrestholz, Energierundholz, Vollbäume) liegen durchweg unterhalb der Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4 bzw. im Rahmen der für Waldrestholz als typisch angegebene-

nen Wertebereiche (DIN EN ISO 17225-1). Die Rohmaterialien sind somit für Hackschnitzel der Klassen A1 bis B2 geeignet (DIN EN ISO 17225-4). Auch die Ascheerweichungstemperaturen sind als eher unkritisch zu bewerten. Lediglich bei der Verwendung ausgewählter Baumarten (z. B. Weide auf ehemals stark mit Phosphat gedüngter Fläche), bei Proben mit hohem Grünanteil (z. B. Nadeln und feine Äste, Siedlungsholz, Verkehrswegebegleitholz), hohen Verunreinigungen der Proben mit Mineralboden oder bei einem möglichen anthropogenen Eintrag (z. B. Streusalz) kommt es vereinzelt zu Überschreitungen der Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4; gelegentlich werden sogar die Anforderungen der DIN EN ISO 17225-6/7 (für halmgutartige Brennstoffe) verfehlt.

Zur Identifizierung von Brennstoffen mit Verschmutzung durch Bodenanhaftung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein eigener Index entwickelt. Er basiert auf dem Eisen-Mangan-Verhältnis bzw. auf dem Aluminiumgehalt. Die entsprechend durchgeführte Zuordnung der hier untersuchten Brennstoffe weist bei etwa 50 % der untersuchten Hackschnitzelproben auf eine Bodenverunreinigung hin.

Außerdem wurden die hier untersuchten Brennstoffe vorhandenen Brennstoffindizes zugeordnet und bewertet. Hierzu wurden beispielsweise die Summe der aerosolbildenden Elemente oder Indizes für die Schlackebildung bzw. das Risiko einer Hochtemperaturkorrosion berechnet. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei naturbelassenen Holzhackschnitzeln kaum mit derartigen Problemen in Feuerungen zu rechnen ist. Lediglich die Nutzung von Brennstoffen aus Verkehrswegebegleitholz oder Siedlungsholz könnte mit erhöhten Anforderungen an die Feuerungstechnik verbunden sein.

Berechnungen hinsichtlich des Elementeintrags durch Kontamination der Brennstoffe mit Bodenmaterial deuten auf starke regionale Unterschiede aufgrund der Elementarzusammensetzung von Böden und deren Ausgangsgesteinen hin. Auf diesem Weg könnte es regional bei einem Eintrag von Mineralboden nicht nur zu einem hohen Aschegehalt oder einem höheren Gehalt aerosolbildender Elemente, sondern auch zu einer Anreicherung von Schwermetallen und möglicherweise zur Überschreitung der entsprechenden Grenzwerte nach DIN EN ISO 17225-4 kommen. Daher kommt es im Verlauf der Bereitstellung durchweg auf eine saubere Arbeitsweise an. Im Fall holziger Biomasse aus dem Siedlungsbereich (v. a. von Grüngutsammelstellen) bieten sich auch nachträgliche Aufbereitungsverfahren zur Minimierung des Grün- und Mineralbodenanteils an.

Werden die genannten Empfehlungen eingehalten, dann ist davon auszugehen, dass Holzhackschnitzel als unbedenklich hinsichtlich ihrer inhaltsstofflichen Zusammensetzung zu bewerten sind. Andernfalls muss für kritische Brennstoffe eine alternative Bewertung in genehmigungspflichtigen Feuerungsanlagen angestrebt werden.

Abstract

Forestry and agricultural companies benefit from a high wood chip demand for thermal use. Wood chips may derive from forest wood, e. g. from forest residues and from energy round wood (i. e. small diameter delimbed stem wood for energy use) but also from road side chipping, from power line or landscape maintenance, from urban forestry or from short rotation coppice. Thereby, wood chip quality is highly variable due to the use of different raw materials and different process chains. In contrast, small scale furnaces require high and homogeneous fuel qualities for low emission and failure-free combustion. However, these high fuel requirements are not always met.

Wood chip production was analyzed in the research project „Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel“ (engl. „optimal wood chip production“). Results on chemical wood chip quality are presented in this report while the findings on process chain analyses, physical-mechanical fuel properties, technical drying of wood chips and conversion factors from unchipped piles to wood chips are presented in TFZ report 40 („Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel“).

Chemical fuel quality was analyzed for 97 samples (n = 80 for wood chips, n = 6 for needles and n = 11 for unchipped wood from urban forestry). Samples were collected from field trials but also from stationary chipping experiments at TFZ. In addition to ash melting behavior, 16 combustion relevant chemical elements were analyzed based on European standards methods. Results were compared to fuel specifications of DIN EN ISO 17225-4/6/7 and related to raw material (tree species, tree parts), place of origin and anthropogenic contamination. In addition, lab trials on different chemical digestions (HNO₃, HF) were compared for quality assurance within the lab.

Results on quality assurance indicate that volatile elements such as As, Cd, S and Zn should be analyzed using HNO₃ digestion. For all other elements, HF digestion can be recommended. For milling of samples, laboratory equipment such as blades of cutting mills should be free of heavy metals (e. g. Cr, Ni) as samples that are contaminated with mineral soil might facilitate steel abrasion during milling.

Wood chips from natural wood (i. e. forest residues, energy round wood) without contamination with mineral soil showed chemical element concentrations below thresholds of DIN EN ISO 17225-4. Thus, these raw materials are suitable for production of high quality wood chips according to fuel classes A1 to B2. Similar, ash melting temperatures of these fuels can be considered uncritical for combustion. In contrast, wood chips from individual tree species (e. g. short rotation willow grown on fields formerly fertilized with phosphate) or from samples with high shares of green biomass (e. g. needles, material from urban forestry or road side chipping) and with high shares of mineral soil or anthropogenic waste (e. g. salt) may exceed thresholds of DIN EN ISO 17225-4, in some cases even thresholds of DIN EN ISO 17225-6/7 for non-woody pellets and briquettes.

Fuel indexes were developed to assess sample contamination by mineral soil. These indexes use the ratio of Fe to Mn and a coefficient for Al. According to these indexes ap-

proximately 50 % of all samples were contaminated with mineral soil. In addition, already available fuel indexes for combustion risks such as particulate emissions, high temperature corrosion or slagging were used to evaluate combustion behavior of wood chip samples. Results indicate that wood chips from natural wood can be considered uncritical for combustion but that fuels from road side chipping or urban forestry might be more challenging for small boilers.

Theoretical element concentrations were calculated for wood chips contaminated with mineral soil using elemental composition of a wide range of Bavarian soil types. Results indicate that a high regional variability in concentrations of critical elements in contaminated biofuel samples is possible. Thereby, contamination with mineral soil not only increases ash content but may in some cases also lead to higher shares of aerosol forming elements or heavy metals. Thus, contamination of samples with mineral soil should be avoided throughout the whole process chain. In case of woody biomass from urban forestry, secondary fuel treatments such as screening might help to decrease the content of leaves, needles and soil.

In total, elemental composition of wood chips from natural wood can be considered uncritical for combustion. In contrast, fuels with high shares of critical elements might be more suitable for robust boilers that are subject to approval of the local government according to the German Federal Emission Control Act.

Quellenverzeichnis

- [1] ALLER, A. J.; BERNAL, J. L.; DEL NOZAL, M. J.; DEBAN, L. (1990): Effect of selected trace elements on plant growth. *Journal of the science of food and agriculture*, Jg. 51, Nr. 4, S. 447–479
- [2] ASHER, C. J. (1991): Beneficial elements, functional nutrients and possible new essential elements. In: MORTVEDT, J. J. (Hrsg.): *Micronutrients in agriculture*. 2. Aufl., Madison: Soil Science Society of America, SSSA book series, Nr. 4, S. 703–723, ISBN 0891187979
- [3] BAKER, A. V.; PILBEAM, D. J. (Hrsg.) (2007): *Handbook of plant nutrition*. Boca Raton: CRC-Press, 613 Seiten, ISBN 978-0-8247-5904-9
- [4] BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT (LFL) (Hrsg.) (2006): Untersuchungen über die Arsenaufnahme von Grünpflanzen auf belasteten Böden im Erdinger Moos. In: INSTITUT FÜR AGRARÖKOLOGIE, ÖKOLOGISCHEN LANDBAU UND BODENSCHUTZ: *Jahresbericht 2005*. 1. Aufl. März 2006. Freising: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), S. 26–28
- [5] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (LFU) (2009): *Verwertung und Beseitigung von Holzaschen*. UmweltWissen – Praxis. Augsburg: Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), 6 Seiten
- [6] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (LFU) (2013): *Streusalz und Split im differenzierten Winterdienst*. Merkblatt. Augsburg: Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), 19 Seiten
- [7] BECKERT, W. F.; MOGHISSI, A. A.; AU, F. H. E.; BRETTHAUER, F. W.; MACFARLANE, M. (1974): Formation of methylmercury in a terrestrial environment. *Nature*, Nr. 249, S. 674–675
- [8] BERGMANN, W. (1992): *Nutritional disorders of plants. Visual and analytical diagnosis*. Jena: Gustav Fischer, 386 Seiten, ISBN 978-1560813576
- [9] BOXMAN, A. W.; KRABBENDAM, H.; BELLEMAKERS, M. J. S.; ROELOFS, J. G. M. (1991): Effects of ammonium and aluminium ante development and nutrition of *Pinus nigra* in hydroculture. *Environmental Pollution*, Jg. 73, Nr. 2, S. 119–136
- [10] BROWN, P. H. (2007): Nickel. In: BAKER A. V.; PILBEAM, D. J. (Hrsg.): *Handbook of plant nutrition*. Boca Raton: CRC-Press, S. 395–409, ISBN 978-0-8247-5904-9
- [11] BROWN, P. H.; DUNEMANN, R.; SCHULTZ, R.; MARSCHNER, H. (1989): Influence of redox potential and plant species on the uptake of nickel and cadmium from soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, Jg. 152, Nr. 1, S. 85–91
- [12] BROYER, T. C.; JOHNSON, C. N.; PAULL, R. E. (1972): Some aspects of lead in plant nutrition. *Plant and Soil*, Jg. 36, Nr. 2, S. 301–313
- [13] BRYERS, R. W. (1996): Fireside slagging, fouling and high-temperature corrosion of heat-transfer surfaces due to impurities in steam-raising fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 22, Nr. 1, S. 29–120

- [14] BURGER, F. (2012): Anbau, Ernte und Wirtschaftlichkeit von Kurzumtriebsplantagen. In: C.A.R.M.E.N. e. V. (Hrsg.): Bausteine der Ressourcen- und Energiewende. Tagungsband des 20. C.A.R.M.E.N.-Symposiums. Festung Marienberg, Würzburg, 2.–3. Juli 2012. Straubing: C.A.R.M.E.N. e. V., S. 355–356
- [15] JOHANN-HEINRICH-VON-THÜNEN-INSTITUT, INSTITUT FÜR WALDÖKOLOGIE UND WALDIN-VENTUREN (2008): Bodenzustandserhebung II – 2006–2008. Braunschweig: Bundesamt für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
- [16] C.A.R.M.E.N. e. V. (2014): Preisentwicklung bei Waldhackschnitzeln – der Energieholzindex. URL: <http://www.carmen-ev.de/infothek/preisindizes/hackschnitzel> (Stand: Januar 2014)
- [17] CUMMING, J. R.; TOMSETT, A. B. (1992): Metal tolerance in plants. In: ADRIANO, D. C. (Hrsg.): Biochemistry of trace metals. Boca Raton: Lewis Publishers, S. 329–364, ISBN 9780873715232
- [18] DAUGBJERG-JENSEN, P.; BECH, K. S.; HARTMANN, H.; HINTERREITER, S.; LAZDINS, A.; BARDULE, A. ET AL. (2010): Methods for determining impurities in solid particulate biofuels. In: WIRKNER, R.; WITT, J.; SEYFERT U. (Hrsg.): BioNorm II – Pre-normative research on solid biofuels for improved European standards, Specific Targeted Research or Innovation Project, Project contract no. 038644, 01.01.2007–31.12.2009, Final Report, 11th January 2010. Leipzig: German Biomass Research Centre (DBFZ), European Commission (EC), S. 27–36
- [19] DAVIS, R. D.; BECKETT, P. H. T.; WOLLAN, E. (1978): Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley. *Plant and Soil*, Jg. 49, Nr. 2, S. 395–408
- [20] DEUTSCHES INSTITUT FÜR GÜTESICHERUNG UND KENNZEICHNUNG (RAL) (2008): Güte- und Prüfbestimmungen Brennholz. RAL – GZ 451, Endfassung Oktober 2008. RAL Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung, Berlin: Beuth-Verlag
- [21] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2010): DIN EN 14774-3. Feste Bio-brennstoffe - Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes - Verfahren der Ofentrocknung - Teil 3: Wassergehalt in gewöhnlichen Analysenproben. Berlin: Beuth-Verlag, 8 Seiten
- [22] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2010): DIN EN 14775. Feste Bio-brennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes. Berlin: Beuth-Verlag, 10 Seiten
- [23] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2011): DIN EN 14778. Feste Brennstoffe – Probennahme. Berlin: Beuth-Verlag, 61 Seiten
- [24] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2010): DIN EN 14780. Feste Bio-brennstoffe – Verfahren zur Probenherstellung. Berlin: Beuth-Verlag, 22 Seiten
- [25] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2010): DIN EN 14918. Feste Bio-brennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Heizwertes. Berlin: Beuth-Verlag, 60 Seiten
- [26] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2011): DIN EN 15104. Feste Brennstoffe – Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff – Instrumentelle Verfahren. Berlin: Beuth-Verlag, 10 Seiten
- [27] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2011): DIN EN 15290. Feste Brennstoffe – Bestimmung von Hauptelementen – Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na und Ti. Berlin: Beuth-Verlag, 10 Seiten

- [28] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2011): DIN EN 15297. Feste Brennstoffe – Bestimmung von Nebenbestandteilen. Berlin: Beuth-Verlag, 9 Seiten
- [29] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2011): DIN EN 15370. Feste Brennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens von Asche. Berlin: Beuth-Verlag, 10 Seiten
- [30] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2014): DIN EN ISO 17225-1. Biogene Festbrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen – Teil 1: Allgemeine Anforderungen. Berlin: Beuth-Verlag, 60 Seiten
- [31] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2014): DIN EN ISO 17225-2. Biogene Festbrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen – Teil 2: Einteilung von Holzpellets. Berlin: Beuth-Verlag, 15 Seiten
- [32] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2014): DIN EN ISO 17225-3. Biogene Festbrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen – Teil 3: Einteilung von Holzbriketts. Berlin: Beuth-Verlag, 15 Seiten
- [33] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2014): DIN EN ISO 17225-4. Biogene Festbrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen – Teil 4: Einteilung von Holzhackschnitzeln. Berlin: Beuth-Verlag, 11 Seiten
- [34] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2014): DIN EN ISO 17225-6. Biogene Festbrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen – Teil 6: Einteilung von nichtholzigen Pellets. Berlin: Beuth-Verlag, 15 Seiten
- [35] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2014): DIN EN ISO 17225-7. Biogene Festbrennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen – Teil 7: Einteilung von nichtholzigen Briketts. Berlin: Beuth-Verlag, 14 Seiten
- [36] DIETZ, E. (2002): Vergleichende Untersuchungen zur Schwermetall-, Spurenelement- und Nährstoffaufnahme der Orchideenarten *Epipactis helleborine* und *Epipactis atrorubens* von Bergwerkshalden des ehemaligen Pb-Zn-Erzbergbaus mit anthropogen unbelasteten Standorten (Teil I und Teil II). Dissertation. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 750 Seiten
- [37] DOLOBOVSKAYA, A. S. (1975): The character of biogenetic accumulation of minor elements in forest litter. *Pochvovedenie*, Nr. 3, S. 63–70
- [38] DRASCH, G.; HOVART, M.; STOEPLER, M. (2004): Mercury. In: MERIAN, E.; ANKE, M.; IHNAT, M.; STOEPLER, M. (Hrsg.): *Elements and their compounds in the environment*. 2. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, S. 931–1005, ISBN 978-3-527-30459-2
- [39] EBERHARDINGER, A.; WARKOTSCH, W.; ZORMAIER, F.; SCHARDT, M.; HUBER, T.; ZIMMER, B. (2009): Prozessanalyse und Ökobilanzierung der Bereitstellung von Waldhackgut zur thermischen Verwertung. Projektbericht. Freising: Technische Universität München, Lehrstuhl für Forstliche Arbeitswissenschaft und Angewandte Informatik, 166 Seiten
- [40] ENCKE, B.-G. (2007): Die Forstbetriebe als zuverlässige Partner am Energieholzmarkt. *AFZ – Der Wald*, Jg. 62, Nr. 21, S. 1138–1139
- [41] FIEDLER, H. J.; RÖSLER, H. J. (Hrsg.) (1993): *Spurenelemente in der Umwelt*. 2. Aufl. Stuttgart: Gustav Fischer, 384 Seiten, ISBN 978-3334603949

- [42] FIEDLER, H. J.; BARONIUS, G.; ILGEN, G. (1989): Zum Spurenelementgehalt der Bodenvegetation über Gneis und Rotliegendem im Tharandter Wald. In: ANKE, W.; BAUMANN, W.; BRÄUNLICH, H.; BRÜCKNER, C.; GROPPPEL, B.; GRÜN, M. (Hrsg.): 6th International Trace Element Symposium, Karl-Marx-Universität Leipzig; Friedrich-Schiller-Universität Jena, Bd. I „Mo, V – Molybdenum, Vanadium“, S. 256–263
- [43] FINKELMAN R. B. (1999): Trace elements in coal: Environmental and health significance. *Biological Trace Elements Research*, Jg. 67, Nr. 3, S. 197–204
- [44] FRIEDRICH, S.; SCHUMANN, C.; ZORMAIER, F.; SCHULMEYER, F.; DIETZ, E.; BURGER, F.; HAMMERL, R.; BORCHERT, H.; EGNER, J.-P. (2012): Energieholzmarktbericht Bayern 2010. Freising: Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (LWF), 91 Seiten
- [45] FLÜCKIGER, W.; BRAUN, S. (2007). Wirkung von Streusalz auf Forstgehölze. Zusammenfassung von Untersuchungen aus dem Botanischen Institut der Universität Basel. Interner Bericht IAP, Schönenbuch
- [46] GAGGERMEIER, A.; FRIEDRICH, S.; HIENDLMEIER, S.; ZETTINIG, C. (2014): Energieholzmarkt Bayern 2012. Untersuchung des Energieholzmarktes in Bayern hinsichtlich Aufkommen und Verbrauch. Freising: Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (LWF), 128 Seiten
- [47] GEUß, U.; HANGEN, E.; MARTIN, W. (2011): Hintergrundwerte von anorganischen und organischen Schadstoffen in Böden Bayerns – Vollzugshilfe für den vorsorgenden Bodenschutz mit Bodenausgangsgesteinskarte von Bayern 1 : 500.000. Vorsorgender Bodenschutz Umweltspezial. Augsburg: Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), 59 Seiten
- [48] GÖTTLEIN, A.; BAIER, R.; MELLERT, K. H. (2011): Neue Ernährungskennwerte für die forstlichen Hauptbaumarten in Mitteleuropa – eine statistische Herleitung aus Van den Burg's Literaturzusammenstellung. *Allgemeine Forst- und Jagdzeitung*, Jg. 182, Nr. 9/10, S. 173–186
- [49] GÖTTLEIN, A.; WEIS, W. (2011): Stoffliche Nachhaltigkeitskriterien für die bayerische Forstwirtschaft. Freising: Kuratorium für forstliche Forschung in Bayern, 140 Seiten
- [50] GÖTTSCHE, R.; MARX, H.-N. (1989): Kupfer-HDO – ein vielseitiger Wirkstoff im Holzschutz. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Jg. 47, Nr. 12, S. 509–513
- [51] GRAMBRELL, R. P. (1994): Trace and toxic metals in wetlands: a review. *Journal of Environmental Quality*, Jg. 23, Nr. 5, S. 883–891
- [52] HALSTEAD, R. L.; FINN, B. J.; MACLEAN, A. J. (1969): Extractability of nickel added to soils and its concentration in plants. *Canadian Journal of Soil Science*, Jg. 49, Nr. 3, S. 327–334
- [53] HARTMANN, H.; BÖHM, T.; MAIER, L. (2000): Naturbelassene biogene Festbrennstoffe – umweltrelevante Eigenschaften und Einflussmöglichkeiten. Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU) (Hrsg.), München: Selbstverlag, Reihe „Materialien“, 150 Seiten
- [54] HARTMANN, H. (2016): Brennstoffzusammensetzung und -eigenschaften. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (2016): Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. 3. Aufl. Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer-Verlag, S. 582–647, ISBN 978-3-662-47438-9

- [55] HECKMAN, J. R. (2007): Chlorine. In: ALLEN V.; BARKER, D.; PILBEAM, D. J. (Hrsg.): Handbook of plant nutrition. Boca Raton: CRC-Press, S. 279–291, ISBN 978-0-8247-5904-9
- [56] HONDENBERG, A.; FINK, A. (1975): Ermittlung von Toxizitätsgrenzwerten für Zink, Kupfer und Blei in Hafer und Rotklee. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Jg. 138, Nr. 4/5, S. 489–503
- [57] HUMPHRIES, J. M.; STANGOULIS, J. C. R.; GRAHAM, R. D. (2007): Manganese. In: BAKER, A. V.; PILBEAM, D. J. (Hrsg.): Handbook of plant nutrition. Boca Raton: CRC-Press, S. 351–374, ISBN 978-0-8247-5904-916
- [58] ISENBECK, M.; SCHRÖTER, J.; TAYLOR, T.; FIC, M.; PECDEGEN, A.; MATTHES, G. (1987): Adsorption/desorption and solution/precipitation behavior of cadmium as influenced by the chemical properties of groundwater and aquifer material. Meyniana, Jg. 39, S. 7–21
- [59] JENNE, E. A. (1968): Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: The significance role of hydrous Mn and Fe oxides. In: BAKER, R. A. (Hrsg.): Trace Inorganics in Water. Washington, D. C.: American Chemical Society, Advances in Chemistry, Nr. 73, S. 377–387, ISBN 978-0841200746
- [60] KABATA-PENDIAS, A. (2011): Trace elements in soils and plants. 4. Aufl. Boca Raton: CRC-Press, 520 Seiten, ISBN 978-1-4200-9368-1
- [61] KINNIBURGH, D. G.; JACKSON, M. L.; SYERS, J. K. (1976) Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium. Soil Science Society of America Journal, Jg. 40, Nr. 5, S. 796–799
- [62] KLEBER, H.-P.; SCHLEE, D. (1992): Spezielle und angewandte Biochemie. 2. Aufl., Jena: Fischer-Verlag, 606 Seiten, ISBN 978-3437203862
- [63] KLOKE, A.; SAUERBECK, D. R.; VETTER, H. (1984): The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in food chains. In: NRIAGU, J. O.: Changing metal cycles and human health. Dahlem, Berlin: Springer-Verlag, S. 113–141, ISBN 978-3-642-69314-4
- [64] KNUDSEN, J.; JENSEN, P.; DAM-JOHANSEN, K. (2004): Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass. Energy & Fuels, Jg. 18, Nr. 5, S. 1385–1399
- [65] KOCHER, B.; BROSE, S.; FEIX, J.; GÖRG, C.; PETERS, A.; SCHENKER, K. (2010): Stoffeinträge in den Straßenseitenraum – Reifenabrieb. Bergisch-Gladbach: Bundesanstalt für Straßenwesen (BAST), Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen – Verkehrstechnik, Heft V 188, 29 Seiten, ISSN 0943-9331, ISBN 978-3-86509-976-1
- [66] KÖLLING, C.; STETTER, U. (2008): Holzasche – Abfall oder Rohstoff? LWF aktuell, Nr. 63, S. 54–56
- [67] KOPSELL; D. E.; KOPSELL D. A. (2007): Copper. In: BAKER A. V.; PILBEAM D. J. (Hrsg.): Handbook of plant nutrition. Boca Raton: CRC-Press, S. 293–328, ISBN 978-0-8247-5904

- [68] KOSTA, L.; ZELENKO, V.; STEGNAR, P.; RAVNIK, V.; DERMELJ, M.; BYRNE, A. R. (1974): Fate and significance of mercury residues in an agricultural ecosystem. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): Proceedings and report of research coordination meetings on „Isotope tracer studies of chemical residues in food and in the agricultural environment“, Wien, 30.10.–10.11.1972, S. 87, ISBN 978-0119603446
- [69] KRÄMER, G. (2012): Scheitholz & Hackschnitzel. AFZ – Der Wald, Jg. 67, Nr. 10/11, S. 79–81
- [70] KUPTZ, D.; SCHULMEYER, F.; HÜTTL, K.; DIETZ, E.; TUROWSKI, P.; ZORMAIER, F.; BORCHERT, H.; HARTMANN, H. (2015): Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel. Berichte aus dem TFZ, Nr. 40. Straubing, Freising-Weihenstephan: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ); Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (LWF), 316 Seiten, ISSN 1614-1008
- [71] LARCHER, W. (2001): Ökophysiologie der Pflanzen. 6. Aufl. Stuttgart: Ulmer Verlag, 408 Seiten, ISBN 978-3825280741
- [72] LEPP, N. W.; DICKINSON N. M. (1994): Fungicide-derived copper in tropical plantation crops. In: ROSS, S. M. (Hrsg.): Toxic metals in soil-plant systems. Chichester: Wiley, S. 367–396, ISBN 978-0-471-94279-5
- [73] LEXMOND, T. M.; HAAN, F. A. M. D.; FRISSEL, M. J. (1976): On the methylation of inorganic mercury and the decomposition of organomercury compounds – a review. Netherlands Journal of Agricultural Science, Jg. 24, S. 79–97
- [74] LINDSTRÖM, E., ÖHMAN, M., BACKMAN, R., BOSTRÖM, D. (2008): Influence of sand contamination on slag formation during combustion of wood derived fuels. Energy & Fuels, Jg. 22, Nr. 4, S. 2216–2220
- [75] LINHARDT, E.; ZARBOK, P. (2005): Geochemischer Atlas natürlicher Haupt-, Neben-, und Spurenelemente der Gesteine Bayerns. Fachberichte, Nr. 24., München: Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), 188 Seiten, ISSN 0932-9269
- [76] MACNICOL, R. D.; BECKETT, P. H. T. (1985): Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. Plant and Soil, Jg. 85, Nr. 1, S. 107–129
- [77] MAJEWSKA, M.; KUREK, E. (2008): Immobilization of cadmium by grass: *Secale cereale* and *Festuca ovina*. In: POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA (Hrsg.): Proceedings of the 10th Symposium of „Trace elements in the environment“, 11.–14.05., Koszalin-Mielno, Polen, S. 244–245
- [78] MARKERT, B. (1991): Multielementanalysis in plant material. In: ESSER, G.; OVERDIECK, D. (Hrsg.): Modern Ecology – Basic and applied aspects. Amsterdam: Elsevier, S. 275–293, ISBN 978-0-444-89183-9
- [79] MARSCHNER, H. (1998): Mineral nutrition of higher plants. 2. Aufl. London: Academic Press, 889 Seiten, ISBN 0-12-473542-8
- [80] MARTIN, H. W.; KAPLAN, D. I. (1998): Temporal changes in cadmium, thallium, and vanadium mobility in soil and phytoavailability under field conditions. Water Air Soil Pollution, Jg. 101, Nr. 1–4, S. 399–410

- [81] MARTIN, W. (2008): Arsen in Böden des Dachauer, Freisinger und Erdinger Moo-
ses. In: BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (LFU) (Hrsg.): Hintergrundwerte in
Böden Bayerns. Umwelt Spezial, S. 50–53
- [82] MATHYS, W. (1977): The role of malate, oxalate and mustard oil glucosides in the
evolution of zinc-resistance in herbage plants. *Physiologia Plantarum*, Jg. 40, Nr. 2,
S. 130–136
- [83] MATTHES, S. (2009): Mineralogie. Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie
und Lagerstättenkunde. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 639
Seiten, ISBN 978-3540782001
- [84] MATSCHULLAT, J. (2000): Arsenic in the geosphere – a review. *The Science of the
total environment*, Jg. 249, Nr. 1–3, S. 297–312
- [85] MATSUMOTO, H.; HIRASAWA, E.; MORIMURA, S.; TAKAHASHI, E. (1976): Localization of
Al in tea leaves. *Plant & Cell Physiology*, Jg. 17, Nr. 3, S. 627–631
- [86] MENGEL, K. (1991): Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze. 7. Aufl., Jena: Gus-
tav-Fischer-Verlag, 466 Seiten, ISBN 3-334-00310-8
- [87] MENGEL, K. (2007): Potassium. In: BAKER, A. V.; PILBEAM, D. J. (Hrsg.): Handbook of
plant nutrition. Boca Raton: CRC-Press, S. 91–120, ISBN 978-0-8247-5904-9
- [88] MERHAUT, D. J. (2007): Magnesium. In: BAKER, A. V.; PILBEAM, D. J. (Hrsg.): Hand-
book of Plant Nutrition. Boca Raton: CRC-Press, S. 145–181, ISBN 978-0-8247-
5904-9
- [89] MEYERS, D. E. R.; AUCHTERLONIE G. J.; WEBB, R. I.; WOOD, B. (2008): Uptake and
localization of lead in the root system of *Brassica juncea*. *Environmental Pollution*,
Jg. 153, Nr. 2, S. 323–332
- [90] MEYER, J. R.; SHEW, H. D.; HARRISON, U. J. (1994): Inhibition of germination and
growth of *Thielaviopsis basicola* by aluminium. *Phytopathology*, Jg. 84, Nr. 6,
S. 598–602
- [91] MIYASAKA, S. C.; HUE, N. V.; DUNN, M. A. (2007): Aluminium. In: BAKER, A. V.;
PILBEAM, D. J. (Hrsg.): Handbook of Plant Nutrition. Boca Raton: CRC-Press, S.
439–497, ISBN 978-0-8247-5904-916
- [92] NEUGEBAUER, G.; STROBL, R. (2007): Dienstleistung, Energieversorgung, Pacht –
Neue Geschäftsfelder der Bayerischen Staatsforsten (BaySF). LWF aktuell, Nr. 56,
S. 22–23
- [93] NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. (1988): Quantitative assessment of worldwide contam-
ination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, Nr. 333, May 12, S. 134–139
- [94] OBERNBERGER, I. (2009): Feste Konversionsrückstände und deren Verwertung. In:
KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (HRSG.): Energie aus Biomasse.
Grundlagen, Techniken und Verfahren. 2. Aufl. Dordrecht, Heidelberg, London,
New York: Springer-Verlag, S. 442–462, ISBN 978-3-540-85094-6
- [95] OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T (2015): Advanced characterisation methods for solid
biomass fuels. International Energy Agency (IEA); Report of the IEA Bioenergy
Task 32 project. Graz: University of Technology, 64 Seiten, ISBN 978-1-910154-
14-4, URL: <http://www.ieabcc.nl> (Stand: Juni 2015)

- [96] ÖHMAN, M.; BOMAN, C.; HEDMAN, H.; NORDIN, A.; BOSTRÖM, D. (2003): Slagging tendencies of wood pellet ash during combustion in residential pellet burners. *Bio-mass and Bioenergy*, Jg. 27, Nr. 6, S. 585–596
- [97] PEGANOVA, S.; EDLER, K. (2004): Zinc. In: MERIAN, E.; ANKE, M.; IHNAT, M.; STOEPPLER, M. (Hrsg.): *Elements and their compounds in the environment*, 2. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, S. 1203–1239, ISBN 978-3-527-30459-2
- [98] PELLET, D. M.; PAPERNIK, L. A.; KOCHIAN, L. V. (1996): Multiple aluminium-resistance mechanisms in wheat: Roles of root apical phosphate and malate exudation. *Plant Physiology*, Jg. 112, Nr. 2, S. 591–597
- [99] PILBEAM, D. J.; DRIHEM, K. (2007): Vanadium. In: BAKER A. V.; PILBEAM, D. J. (Hrsg.): *Handbook of plant nutrition*. Boca Raton: CRC-Press, S. 585–596, ISBN 978-0-8247-5904-9
- [100] PLAZA, S.; BOVET, L. (2008): Cadmium detoxification in plants: Involvement of ABC transporters. In: PRASAD, M. N. V. (Hrsg.): *Trace elements as contaminants and nutrients*, New Jersey: Wiley, S. 449–469, ISBN 978-0-470-18095-2
- [101] PONIZOVKY, A. A.; ALLEN, H. E.; ACKERMANN, A. J. (2007): Copper activity in soil solutions in calcareous soils. *Environmental Pollution*, Jg. 145, Nr. 1, S. 1–6
- [102] PRECIADO, H. F.; LI, L. Y.; WEIS, D. (2007): Investigation of past and present multi-metal input along two highways of British Columbia, Canada, using lead isotopic signature. *Water Air Soil Pollution*. Jg. 184, Nr. 1, S. 127–139
- [103] RADEMACHER, P. (2005): Nährelementgehalte in den Kompartimenten wichtiger Wirtschaftsbaumarten und deren Bedeutung für die Reststoffverwertung. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Jg. 63, Nr. 4, S. 285–296
- [104] RADEMACHER, P. (2005): Schwermetallgehalte in den Kompartimenten wichtiger Wirtschaftsbaumarten und deren Bedeutung für die Reststoffverwertung. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Jg. 63, Nr. 3, S. 220–230
- [105] RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; CURTIS, H. (1988): *Biologie der Pflanzen*. 4. Aufl., Berlin: de Gruyter, 764 Seiten, ISBN 978-3-11-018531-7
- [106] RÖMHELD V.; NIKOLIC M. (2007): Iron. In: BAKER, A. V.; PILBEAM, D. J. (Hrsg.): *Handbook of plant nutrition*. Boca Raton: CRC-Press, S. 329–350, ISBN 978-0-8247-5904-916
- [107] RÖSLER, H. J.; LANGE, H. (1976): *Geochemische Tabellen*. 2. Aufl., Stuttgart: Enke, 674 Seiten, ISBN 978-3432885827
- [108] RUFTY JR., T. W.; MACKOWN, D. T.; LAZOF, D. B.; CARTER, T. E. (1995): Effects of aluminium on nitrat uptake and assimilation. *Plant Cell & Environment*, Jg. 18, Nr. 11, S. 1325–1331
- [109] SAUTER, U. H.; SIEMES, P. (2007): Energieholznutzung aus Starkholz. *FVA-Einblick*, Nr. 3, S. 2–4
- [110] SCHACHTSCHABEL, P.; BLUME, K.-P.; HARTGE K.-H.; SCHWERTMANN, U. (1982): *Lehrbuch der Bodenkunde; Anorganisches Ausgangsmaterial*. 13. Aufl., Stuttgart: Enke, 491 Seiten

- [111] SCHLEE, D. (1992): Ökologische Biochemie. 2. Aufl., Jena: Gustav-Fischer-Verlag, 517 Seiten, ISBN 978-3334603932
- [112] SCHNABEL, H. (1980): Anionenmetabolismus in stärkehaltigen und stärkefreien Schließzellenprotoplasten. Berlin: Deutsche Botanische Gesellschaft. Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft, Nr. 93, S. 595–605
- [113] SCHÖN, C.; HARTMANN, H.; SCHWABL, M.; FELDMIEIER, S.; DAHL, J.; RATHBAUER, J. (2014): New evaluation strategies regarding slag prediction in pellet boilers. In: ÖSTERREICHISCHER BIOMASSE-VERBAND (ÖBV), LANDWIRTSCHAFTSKAMMER STEIERMARK, BIOENERGY 2020+ GMBH UND KLIMA- UND ENERGIEFONDS (Hrsg.): Tagungsband der 4. Mitteleuropäische Biomassekonferenz (CEBC). Graz, 15.–18.01. Wien: Österreichischer Biomasse-Verband (ÖBV), S. 238
- [114] SCHRÄGELE, R. (2010): Nutzung von Holzaschen stark reglementiert. Holz-Zentralblatt, Nr. 27, Ausgabe vom 9. Juli 2010, S. 683–686
- [115] SCHUBERT, R. (1991): Lehrbuch der Ökologie. 3. Aufl., Jena: Gustav-Fischer-Verlag, 657 Seiten, ISBN 978-3334004036
- [116] SIMS, J. T. (1984): Soil pH-effects on the distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. Soil Science Society of America, Jg. 50, Nr. 2, S. 367–373
- [117] SKIBA, S. (1993): Abstract of Special report 93-23 (U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory). In: CHRISTIE, S. J.; MARTIN, J. (Hrsg.): Proceedings of the International Symposium on the Ecological Effects of Arctic Airborne Contaminants, Reykjavik, Island, Hotel Saga, 4.–8. Oktober. Washington, D. C.: Government Printing Office (GPO), microfiche
- [118] SNYDER, G. H.; MATICHENKOV, V. V.; DATNOFF, L. E. (2007): Silicon. In: BAKER, A. V.; PILBEAM, D. J. (Hrsg.): Handbook of plant nutrition. Boca Raton: CRC-Press, S. 551–567, ISBN 978-0-8247-5904-9
- [119] SOMMERSACHER, P.; BRUNNER, T.; OBERNBERGER, I. (2012): Fuel indexes: A novel method for the evaluation of relevant combustion properties of new biomass fuels. Energy & Fuels, Jg. 26, Nr. 1, S. 380–390
- [120] STETTER, U.; ZORMAIER, F. (2010): Verwertung und Beseitigung von Holzaschen. LWF aktuell, Nr. 74, S. 28–30
- [121] STOREY, J. B. (2007): Zinc. In: BAKER A. V.; PILBEAM, D. J. (Hrsg.): Handbook of plant nutrition. Boca Raton: CRC-Press, S. 411–435, ISBN 978-0-8247-5904-9
- [122] STREIT, B.; STUMM, W. (1993): Chemical properties of metals and process of bioaccumulation in terrestrial plants. In: MARKERT, B. (Hrsg.): Plants as biomonitors – Indicators for heavy metals in terrestrial plants. Weinheim: VHC, S. 31–62, ISBN 3-527-30001-5
- [123] TERRY, N. (1979): Physiology of trace element toxicity and its relation to iron stress. In: BERRY, W. L.; WALLACE, A. (Hrsg.): Proceedings of the International Symposium of trace element stress in plants, Los Angeles, 06.–09.11., Los Angeles: Laboratory of Nuclear Medicine and Radiation Biology, University of California, Los Angeles, S. 50

- [124] TLUSTOS, P.; BALIK, J.; SZÁKOVÁ, J.; PAVLIKOVÁ, D. (1998): The accumulation of arsenic in radish biomass when different forms of As were applied in the soil. *Rostilna Vyroba*, Jg. 44, Nr. 1, S. 7–13
- [125] TREHAN, S. P.; SEKHON, G. S. S. (1977): Effect of clay, organic matter and CaCO_3 content on zinc absorption by soils. *Plant Soil*, Jg. 46, Nr. 2, S. 329–336
- [126] TRUMAN R. A.; HUMPHREYS, F. R.; RYAN, P. J. (1986): Effect of varying solution ratios of Al to Ca and Mg on the uptake of phosphorus by *Pinus radiata*. *Plant Soil*, Jg. 96, Nr. 1, S. 109–123
- [127] WEINBERG, E. D. (1977): *Microorganisms and minerals*. New York: Marcel Dekker, 492 Seiten, ISBN 978-0824765811
- [128] WEIS, W.; GÖTTLEIN, A. (2012): Nährstoffnachhaltige Biomassennutzung. *LWF aktuell*, Nr. 90, S. 44–47
- [129] WELCH, R. M.; CARY, E. E. (1975): Concentration of chromium, nickel, and vanadium in plant materials. *Journal of agricultural and food chemistry*, Jg. 23, Nr. 3, S. 479–482
- [130] WITTKOPF, S.; HÖMER, U.; FELLER, S. (2003): Bereitstellungsverfahren für Waldhackschnitzel – Leistung, Kosten Rahmenbedingungen. *Berichte der LWF*, Nr. 28. Freising: Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (LWF), 82 Seiten
- [131] WITTMANN, O. (1983): Standortkundliche Landschaftsgliederung von Bayern – Übersichtskarte 1 : 1 000 000. *Materialien*, Nr. 21, 30 Seiten
- [132] WONG, J. W. C.; LI, K. L.; ZHOU, L. X.; SELVAM, A. (2007): The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge. *Geoderma*, Jg. 137, Nr. 3/4, S. 310–317
- [133] ZAYED, A.; LYTLE, C. M.; QIAN, J.-H.; TERRY, N. (1998): Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops. *Planta*, Jg. 206, Nr. 2, S. 293–299
- [134] ZHOU, L. X.; WONG, J. W. C. (2003): Behaviour of heavy metals in soils: Effect of dissolved organic matter. In: SELIM, H. M.; KINGERY, W. L. (Hrsg.): *Geochemical and hydrological reactivity of heavy metals in soil*. Chelsea: CRC Press, S. 245–269, ISBN 978-1566706230
- [135] ZIMDAHL, R. L. (1975). Entry and movement in vegetation of lead derived from air and soil sources. In: AIR POLLUTION CONTROL ASSOCIATION (APCA) (Hrsg.): *Proceedings of the 68th Annual Meeting and Exhibition, Boston, 15.–20.06.* Boston, Mass.: APCA, Paper Nr. 75-18.3

Anhang – Elementgehalte der Brennstoffproben

Tabelle 23: Mittlerer Aschegehalt (A in m-%), Heizwert (Hu in MJ/kg) und mittlere Elementgehalte der Brennstoffproben in m-% nach Baumart und Sortiment, n = Stichprobenanzahl, sowie der dazugehörige Grenzwert der Anforderungsnorm DIN EN ISO 17225-4 [33]

Sortiment ¹	n	A	Hu	C	H	N	S	O
DIN EN ISO 17225-4		< 3,0	k. A.	k. A.	k. A.	< 1,0	< 0,1	k. A.
Fichte – Wrh	7	2,30	19,15	49,37	6,09	0,38	0,03	41,83
Kiefer – Wrh	4	1,37	19,63	49,93	6,33	0,27	0,02	42,07
Buche – Wrh	4	2,29	18,48	48,11	6,35	0,40	0,04	42,82
Esche – Wrh	1	3,46	18,25	47,91	5,88	0,28	0,04	42,44
Eiche – Wrh	1	1,25	18,09	48,88	6,15	0,29	0,04	43,38
Mischung – Wrh	2	4,14	17,33	48,36	6,04	0,42	0,05	41,00
Nadelholz – Wrh	11	1,96	19,32	49,57	6,18	0,34	0,03	41,91
Laubholz – Wrh	6	2,31	18,38	48,20	6,24	0,36	0,04	42,85
Fichte – Er	10	0,93	18,9	49,33	6,27	0,15	0,01	43,31
Kiefer – Er	4	0,51	19,12	49,54	6,19	0,17	0,01	43,57
Douglasie – Er	1	1,00	18,67	49,60	6,38	0,18	0,02	42,83
Buche – Er	4	1,23	18,14	48,22	6,34	0,23	0,02	43,96
Eiche – Er	1	0,40	18,41	48,24	6,31	0,22	0,02	44,82
Birke – Er	3	0,43	18,59	48,65	6,33	0,21	0,01	44,37
Robinie – Er	1	1,82	18,08	47,55	6,28	0,81	0,05	43,48
Pappel – Er	5	1,14	18,37	48,38	6,21	0,17	0,02	44,08
Nadelholz – Er	15	0,82	18,94	49,41	6,26	0,16	0,01	43,34
Laubholz – Er	14	1,01	18,34	48,32	6,28	0,25	0,02	44,12
Fichte – Vb	1	1,97	18,86	49,57	6,36	0,27	0,02	41,82
Buche – Vb	1	0,64	19,17	49,84	6,75	0,21	0,02	42,56
Pappel – KUP	3	1,58	18,44	48,83	6,34	0,27	0,03	42,94
Weide – KUP	3	2,48	18,42	48,97	6,61	0,45	0,05	41,44
Robinie – KUP	1	1,13	18,35	48,63	6,17	0,47	0,04	43,56
KUP – gesamt	7	1,90	18,42	48,86	6,43	0,38	0,04	42,39
Straße	7	3,44	18,27	48,61	6,23	0,45	0,05	41,22
Trasse	1	2,20	18,18	48,56	6,29	0,26	0,03	42,66
Siedlung – Kette 1	6	3,44	18,14	48,63	6,19	0,40	0,06	41,28
Siedlung – Kette 2	1	4,31	18,13	49,22	6,31	0,44	0,05	39,67
Siedlung – Kette 3	10	13,56	16,71	45,39	5,70	0,77	0,11	35,82
Siedlung – Kette 4	7	7,01	17,56	47,33	5,98	0,42	0,06	39,19
Siedlung – Kette 5	2	5,67	17,64	47,81	6,26	0,37	0,07	39,83
Fichte – Nadeln	3	3,08	19,97	52,02	6,45	1,07	0,07	38,34
Kiefer – Nadeln	3	2,22	20,22	52,13	6,69	0,91	0,07	37,98

¹ Wrh = Waldrestholz, Er = Energierundholz, Vb = Vollbaum, KUP = Kurzumtriebsplantagenmaterial

Tabelle 24: *Mittlere Elementgehalte der Brennstoffproben in mg/kg (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, HF Aufschluss sowie Cl) nach Baumart und Sortiment, n = Stichprobenanzahl, sowie der dazugehörige Grenzwert der Anforderungsnorm DIN EN ISO 17225-4 [33]*

Sortiment ¹	n	Al	Ca	Cl	Fe	K	Mg	Na	Si
DIN EN ISO 17225-4		k. A.	k. A.	< 500	k. A.				
Fichte – Wrh	7	477	3.426	199	307	1.769	499	114	3.653
Kiefer – Wrh	4	385	2.338	97	230	1.331	385	84	2.440
Buche – Wrh	4	354	5.114	129	189	1.853	546	75	2.472
Esche – Wrh	1	442	8.386	72	288	2.385	1.335	65	1.809
Eiche – Wrh	1	57	6.501	48	36	1.253	234	27	57
Mischung – Wrh	2	372	8.711	167	290	1.937	650	101	3.902
Nadelholz – Wrh	11	444	3.031	162	279	1.610	457	103	3.212
Laubholz – Wrh	6	319	5.890	106	180	1.841	625	65	1.959
Fichte – Er	10	131	1.598	89	89	895	258	49	796
Kiefer – Er	4	108	951	93	51	787	260	36	395
Douglasie – Er	1	54	2.699	59	26	712	253	20	217
Buche – Er	4	43	3.181	38	25	1.391	489	28	390
Eiche – Er	1	33	1.823	56	61	1.253	201	18	195
Birke – Er	3	16	200	75	23	788	800	23	209
Robinie – Er	1	28	4.267	113	25	2.829	387	33	200
Pappel – Er	5	36	2.662	34	28	1.772	394	37	191
Nadelholz – Er	15	120	1.499	88	75	854	258	44	651
Laubholz – Er	14	33	2.466	51	28	1.490	365	30	253
Fichte – Vb	1	608	1.848	157	315	1.147	259	67	4.265
Buche – Vb	1	40	1.152	69	28	728	155	30	368
Pappel – KUP	3	34	4.244	34	27	1.874	391	32	225
Weide – KUP	3	38	6.483	59	47	2.019	456	45	268
Robinie – KUP	1	41	3.014	133	27	1.180	143	34	186
KUP – gesamt	7	37	5.028	58	36	1.837	383	38	238
Straße	7	644	6.196	789	410	2.211	702	405	5.554
Trasse	1	325	4.210	500	254	1.198	362	241	2.327
Siedlung – Kette 1	6	543	7.623	222	321	2.473	736	192	3.536
Siedlung – Kette 2	1	430	5.987	660	351	1.860	777	202	3.660
Siedlung – Kette 3	10	4.075	12.937	1.583	2.707	5.241	2.036	803	28.559
Siedlung – Kette 4	7	2.034	9.988	683	1.333	3.059	1.542	451	13.514
Siedlung – Kette 5	2	1.437	8.292	1.100	941	2.738	1.112	426	9.380
Fichte – Nadeln	3	150	2.614	390	181	2.963	757	74	6.899
Kiefer – Nadeln	3	259	1.660	640	540	2.612	551	77	751

¹ Wrh = Waldrestholz, Er = Energierundholz, Vb = Vollbaum, KUP = Kurzumtriebsplantagenmaterial

Tabelle 25: *Mittlere Schwermetallgehalte (HF-Aufschluss, Abschnitt 5.2.1) der Hack-schnitzelproben in mg/kg geordnet nach Sortiment sowie der dazugehörige Grenzwert der Anforderungsnorm DIN EN ISO 17225-4 [33]*

Sortiment ¹	n	As	Cd	Cr*	Cu*	Ni*	Pb	V	Zn
DIN EN ISO 17225-4		≤ 1	≤ 2,0	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	k. A.	≤ 100
Fichte – Wrh	7	0,10	0,25	18,31*	3,61	7,94*	1,45	0,79	33,10
Kiefer – Wrh	4	0,07	0,28	24,99*	2,16	10,81*	0,65	0,27	21,88
Buche – Wrh	4	0,08	0,05	8,36*	3,09	3,19*	0,79	0,58	16,52
Esche – Wrh	1	0,11	0,01	12,06*	3,22	4,32*	1,00	0,95	17,76
Eiche – Wrh	1	0,02	0,05	1,39*	2,38	1,12*	0,48	0,09	8,40
Mischung – Wrh	2	0,11	0,07	16,32*	3,94	5,69*	1,31	0,75	26,19
Nadelholz – Wrh	11	0,09	0,26	20,74*	3,08	8,98*	7,83	0,60	29,02
Laubholz – Wrh	6	0,07	0,04	7,81*	3,00	3,03*	9,61	0,56	15,37
Fichte – Er	10	0,05	0,14	3,29*	2,10	1,66*	0,48	0,16	19,54
Kiefer – Er	4	0,02	0,14	2,25*	1,54	1,04*	1,01	0,07	11,15
Douglasie – Er	1	0,06	0,09	1,59*	1,84	1,00*	0,21	0,05	8,36
Buche – Er	4	0,02	0,04	1,48*	1,97	0,65*	0,32	0,10	8,33
Eiche – Er	1	0,01	0,04	1,51*	1,73	0,99*	0,45	0,04	5,81
Birke – Er	3	0,03	0,12	2,84*	1,77	1,17*	0,76	0,02	32,43
Robinie – Er	1	0,01	0,01	2,18*	3,25	1,03*	0,50	0,02	5,77
Pappel – Er	5	0,03	0,20	1,59*	2,17	0,92*	0,33	0,02	22,18
Nadelholz – Er	15	0,04	0,14	2,90*	1,93	1,45*	3,65	0,13	16,56
Laubholz – Er	14	0,02	0,11	1,86*	2,07	0,91*	5,13	0,05	18,08
Fichte – Vb	1	0,46	0,25	19,05*	3,27	8,79*	1,47	0,83	30,21
Buche – Vb	1	0,11	0,19	2,40*	2,02	1,36*	0,92	0,04	30,86
Pappel – KUP	3	0,02	0,15	1,26*	2,78	0,71*	0,17	0,05	30,22
Weide – KUP	3	0,02	1,54	2,20*	4,02	1,62*	0,26	0,04	78,71
Robinie – KUP	1	0,02	0,01	0,22*	0,98	0,28*	0,10	0,07	3,22
KUP – gesamt	7	0,02	0,72	1,51*	3,05	1,04*	8,97	0,05	47,14
Straße	7	0,23	0,13	15,80*	5,07	6,57*	0,73	1,02	24,22
Trasse	1	0,10	0,12	20,20*	2,91	8,80*	0,77	0,48	23,00
Siedlung – Kette 1	6	0,16	0,16	7,50*	4,08	3,18*	0,74	0,95	24,51
Siedlung – Kette 2	1	0,15	0,07	14,91*	5,37	5,31*	0,90	1,25	19,89
Siedlung – Kette 3	10	1,16	0,16	89,45*	16,84	33,13*	4,64	6,04	44,02
Siedlung – Kette 4	7	1,48	0,18	30,78*	8,34	12,00*	2,89	3,47	35,93
Siedlung – Kette 5	2	1,09	0,1	28,53*	6,94	11,41*	1,8	2,47	31,2
Fichte – Nadeln/Zweige	3	0,13	0,09	21,15*	4,83	12,72*	0,51	0,11	34,63
Kiefer – Nadeln/Zweige	3	0,14	0,16	146,94*	4,53	69,27*	0,26	0	22,9

¹ Wrh = Waldrestholz, Er = Energierundholz, Vb = Vollbaum, KUP = Kurzumtriebsplantagenmaterial; * Kontamination durch Probenaufbereitungsverfahren möglich

Tabelle 26: *Elementgehalte der Brennstoffproben in mg/kg (Ba, Be, Bi, B, Co, Mo, P) nach Baumart und Sortiment analysiert mittels HF-Aufschluss*

Sortiment ¹	n	Ba	Be	Bi	B	Co	Mo	P
Fichte – Wrh	7	44,77	0,02	0,01	4,18	0,79	0,47	302
Kiefer – Wrh	4	15,44	0,02	0,01	2,47	1,32	0,28	179
Buche – Wrh	4	20,55	0,01	0,01	4,64	0,59	0,31	286
Esche – Wrh	1	13,36	0,01	0,01	3,01	0,56	0,49	137
Eiche – Wrh	1	14,35	0,01	0,00	4,71	0,15	0,07	229
Mischung – Wrh	2	69,12	0,02	0,01	4,59	0,36	0,58	300
Nadelholz – Wrh	11	34,10	0,02	0,01	3,56	0,99	0,40	257
Laubholz – Wrh	6	18,32	0,01	0,01	4,38	0,51	0,30	252
Fichte – Er	10	24,41	0,01	0,00	1,84	0,42	0,14	113
Kiefer – Er	4	12,11	0,01	0,00	1,69	0,25	0,07	109
Douglasie – Er	1	7,58	0,00	0,00	3,07	0,13	0,07	143
Buche – Er	4	25,62	0,00	0,00	3,68	0,36	0,15	195
Eiche – Er	1	16,38	0,01	0,00	3,25	0,26	0,07	99
Birke – Er	3	13,40	0,00	0,00	2,08	0,29	0,08	142
Robinie – Er	1	13,30	0,00	0,00	10,79	0,19	0,14	492
Pappel – Er	5	12,29	0,01	0,00	3,88	0,58	0,07	243
Nadelholz – Er	15	20,01	0,01	0,00	1,89	0,36	0,12	114
Laubholz – Er	14	16,70	0,00	0,00	3,88	0,40	0,10	215
Fichte – Vb	1	34,44	0,03	0,01	1,60	0,46	1,23	196
Buche – Vb	1	14,78	0,00	0,00	2,91	0,14	0,33	183
Pappel – KUP	3	8,78	0,00	0,00	6,33	0,14	0,07	543
Weide – KUP	3	13,92	0,00	0,00	6,19	0,22	0,17	803
Robinie – KUP	1	2,42	0,00	0,00	3,47	0,02	0,30	190
KUP – gesamt	7	10,07	0,00	0,00	5,87	0,15	0,14	604
Straße	7	15,89	0,03	0,02	6,85	0,29	1,16	595
Trasse	1	19,55	0,02	0,00	4,89	0,32	1,07	243
Siedlung – Kette 1	6	13,79	0,03	0,01	6,87	0,26	0,62	505
Siedlung – Kette 2	1	16,40	0,02	0,01	8,71	0,35	0,81	481
Siedlung – Kette 3	10	57,37	0,17	0,07	11,27	1,78	4,70	960
Siedlung – Kette 4	7	32,81	0,07	0,02	6,99	0,76	2,17	593
Siedlung – Kette 5	2	26,60	0,06	0,02	5,52	0,67	2,11	441
Fichte – Nadeln	3	17,33	0,05	0,01	12,02	0,66	0,75	567
Kiefer – Nadeln	3	6,19	0,02	0,01	6,91	0,75	1,60	522

¹ Wrh = Waldrestholz, Er = Energierundholz, Vb = Vollbaum, KUP = Kurzumtriebsplantagenmaterial

Tabelle 27: *Elementgehalte der Brennstoffproben in mg/kg (Ru, Sb, Sn, Sr, Th, Ti, Ur) nach Baumart und Sortiment analysiert mittels HF-Aufschluss*

Sortiment ¹	n	Ru	Sb	Sn	Sr	Th	Ti	Ur
Fichte – Wrh	7	8,08	0,05	0,12	20,38	0,02	37,7	0,04
Kiefer – Wrh	4	4,38	0,03	0,08	5,68	0,05	15,7	0,02
Buche – Wrh	4	4,62	0,02	0,06	10,39	0,01	21,3	0,02
Esche – Wrh	1	2,02	0,03	0,08	20,69	0,01	21,3	0,05
Eiche – Wrh	1	1,12	0,01	0,01	10,19	0,01	5,2	0,00
Mischung – Wrh	2	4,78	0,04	0,07	25,43	0,01	23,7	0,02
Nadelholz – Wrh	11	6,74	0,04	0,10	15,03	0,03	29,71	0,03
Laubholz – Wrh	6	3,60	0,02	0,05	12,08	0,01	18,63	0,02
Fichte – Er	10	1,87	0,01	0,03	5,10	0,01	11,0	0,01
Kiefer – Er	4	1,87	0,01	0,02	3,46	0,01	3,6	0,00
Douglasie – Er	1	0,43	0,01	0,01	11,74	0,00	4,0	0,00
Buche – Er	4	6,30	0,00	0,01	8,16	0,00	2,8	0,00
Eiche – Er	1	0,93	0,01	0,01	4,33	0,00	3,4	0,00
Birke – Er	3	1,66	0,00	0,01	3,26	0,00	2,42	0,00
Robinie – Er	1	0,44	0,00	0,01	24,35	0,00	1,4	0,00
Pappel – Er	5	0,86	0,00	0,02	13,93	0,01	1,7	0,00
Nadelholz – Er	15	1,77	0,01	0,02	5,10	0,01	8,55	0,01
Laubholz – Er	14	2,56	0,00	0,02	10,05	0,00	2,29	0,00
Fichte – Vb	1	3,41	0,06	0,10	8,12	0,01	56,3	0,03
Buche – Vb	1	0,85	0,01	0,01	4,62	0,00	3,8	0,00
Pappel – KUP	3	1,11	0,00	0,01	14,79	0,00	3,1	0,00
Weide – KUP	3	1,09	0,01	0,02	26,70	0,01	3,5	0,00
Robinie – KUP	1	0,42	0,01	0,01	3,97	0,00	3,8	0,00
KUP – gesamt	7	1,00	0,01	0,01	18,35	0,01	3,36	0,00
Straße	7	3,10	0,09	0,14	17,33	0,01	62,6	0,03
Trasse	1	2,77	0,03	0,05	14,24	0,01	31,1	0,02
Siedlung – Kette 1	6	4,06	0,04	0,08	19,93	0,01	46,7	0,04
Siedlung – Kette 2	1	4,43	0,05	0,10	19,47	0,01	36,4	0,04
Siedlung – Kette 3	10	13,80	0,24	0,56	40,19	0,04	349,0	0,31
Siedlung – Kette 4	7	7,19	0,18	0,32	27,98	0,02	169,4	0,15
Siedlung – Kette 5	2	5,67	0,19	0,24	22,27	0,01	126,6	0,12
Fichte – Nadeln	3	14,65	0,05	0,10	7,28	0,00	9,8	0,01
Kiefer – Nadeln	3	8,37	0,04	0,10	5,47	0,01	7,3	0,00

¹ WRh = Waldrestholz, Er = Energierundholz, Vb = Vollbaum, KUP = Kurzumtriebsplantagenmaterial

Berichte aus dem TFZ

Bisher erschienene Ausgaben der Schriftenreihe des Technologie- und Förderzentrums:

1	Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich Projektphase 1: Erhebung der Ölqualität und Umfrage in der Praxis
2	Erprobung der Brennwerttechnik bei häuslichen Holzhackschnitzelheizungen mit Sekundärwärmetauscher
3	Daten und Fakten zur dezentralen Ölgewinnung in Deutschland
4	Untersuchungen zum Feinstaubausstoß von Holzzentralheizungsanlagen kleiner Leistung
5	Qualität von kaltgepresstem Rapsöl als Speiseöl und Festlegung eines Qualitätsstandards
6	Entwicklung einer Prüfmethode zur Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff
7	Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Rapsöl als Kraftstoff und dem Motorenöl in pflanzenöлтаuglichen Motoren
8	Wärmegewinnung aus Biomasse – Begleitmaterialien zur Informationsveranstaltung
9	Maize as Energy Crop for Combustion – Agricultural Optimisation of Fuel Supply
10	Staubemissionen aus Holzfeuerungen – Einflussfaktoren und Bestimmungsmethoden
11	Rationelle Scheitholzbereitstellungsverfahren
12	Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich Technologische Untersuchungen und Erarbeitung von Qualitätssicherungsmaßnahmen
13	Getreidekörner als Brennstoff für Kleinfeuerungen – Technische Möglichkeiten und Umwelteffekte
14	Mutagenität der Partikelemissionen eines mit Rapsöl- und Dieselmotoren betriebenen Traktors

15	Befragung von Betreibern dezentraler Ölsaatenverarbeitungsanlagen
16	Schnellbestimmung des Wassergehaltes im Holzsplit
17	Untersuchungen zum Einsatz rapsölbetriebener Traktoren beim Lehr-, Versuchs- und Fachzentrum für Ökologischen Landbau und Tierhaltung Kringell
18	Miscanthus als nachwachsender Rohstoff – Ergebnisse als bayerischen Forschungsarbeiten
19	Miscanthus: Anbau und Nutzung – Informationen für die Praxis
20	Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Erzeugung
21	Kleine Biomassefeuerungen – Marktüberlegungen, Betriebsdaten, Kosten und Wirtschaftlichkeit
22	Partikelemissionen aus Kleinfeuerungen für Holz und Ansätze für Minderungsmaßnahmen
23	Bewertung kostengünstiger Staubabscheider für Einzelfeuerstätten und Zentralheizungskessel
24	Charakterisierung von Holzbriketts
25	Additivierung von Rapsölkraftstoff – Auswahl der Additive und Überprüfung der Wirksamkeit
26	Status quo der dezentralen Ölgewinnung – bundesweite Befragung
27	Entwicklung einer Siloabdeckung aus nachwachsenden Rohstoffen
28	Sorghumhirse als nachwachsender Rohstoff – Sortenscreening und Anbauvarianten
29	Sorghum als Energiepflanze – Optimierung der Produktionstechnik
30	Ethanol aus Zuckerhirse – Gesamtkonzept zur nachhaltigen Nutzung von Zuckerhirse als Rohstoff für die Ethanolherstellung
31	Langzeiterfahrungen zum Einsatz von Rapsölkraftstoff in Traktoren der Abgasstufe I und II
32	Pflanzenöltaugliche Traktoren der Abgasstufe IIIA – Prüfstandsuntersuchungen und Feldeinsatz auf Betrieben der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft

33	Betriebs- und Emissionsverhalten eines pflanzenölsauglichen Traktors mit Rapsöl, Sojaöl und Sonnenblumenöl
34	Dezentrale Ölsaatenverarbeitung 2012/2013 – eine bundesweite Befragung
35	Additivierung von Rapsölkraftstoff – Projektphase 2: Langzeit- und Prüfstandsuntersuchungen
36	Nutzer- und Brennstoffeinflüsse auf Feinstaubemissionen aus Kleinfeuerungsanlagen
37	Screening und Selektion von Amarantsorten und -linien als spurenelementreiches Biogassubstrat
38	Untersuchung der Praxistauglichkeit eines Elektrofilters für Kleinfeuerungsanlagen
39	Eignung von Buchweizen und Quinoa als späte Zweitfrüchte für die Biogasnutzung
40	Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel
41	Qualitätssicherung bei der dezentralen Herstellung von Rapsölkraftstoff nach DIN 51605
42	Weiterentwicklung einer Siloabdeckung auf Basis nachwachsender Rohstoffe
43	Brennstoffqualität von Holzpellets – Europaweites Holzpelletscreening mit Fokus auf den deutschen Pelletmarkt
44	Herstellung und Demonstration der Praxistauglichkeit von Traktoren mit Motoren der Emissionsstufe IV im Betrieb mit Pflanzenöl
45	ExpResBio – Methoden Methoden zur Analyse und Bewertung ausgewählter ökologischer und ökonomischer Wirkungen von Produktsystemen aus land- und forstwirtschaftlichen Rohstoffen
46	Qualität von Holzhackschnitzeln in Bayern – Gehalte ausgewählter Elemente, Heizwert und Aschegehalt



ISSN 1614-1008