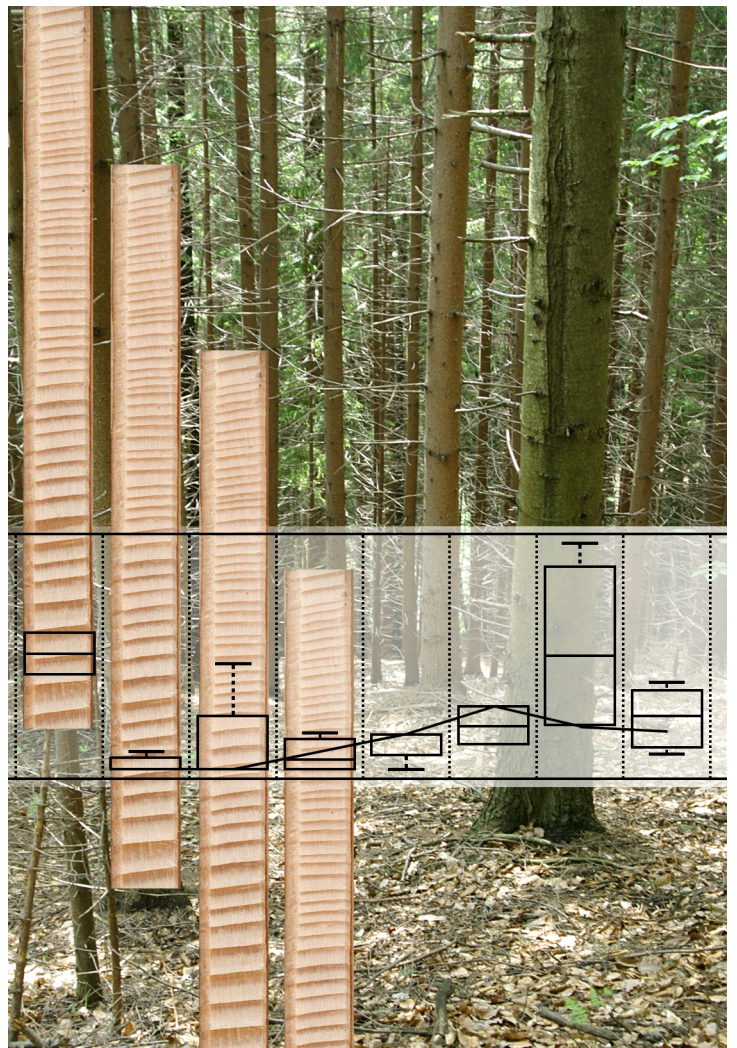


# Metalle und Nährstoffe in Fichtenholz

Entwicklung ab dem 18. Jahrhundert und heutige Situation







# **METALLE UND NÄHRSTOFFE IN FICHTENHOLZ**

Entwicklung ab dem 18. Jahrhundert  
und heutige Situation

Ivo Offenthaler  
Peter Weiss

REPORT  
REP-0173

Wien, 2008



**Projektleitung**

Ivo Offenthaler (Umweltbundesamt)

**Autoren**

Ivo Offenthaler (Umweltbundesamt)

Peter Weiss (Umweltbundesamt)

**unter Mitarbeit von**

Andrea Hanus (Umweltbundesamt)

Monika Denner (Umweltbundesamt)

Harald Hagendorfer (Umweltbundesamt)

Johanna Nurmi-Legat (Umweltbundesamt)

Michael Grabner (Universität für Bodenkultur)

Werner Pölz (Umweltbundesamt)

Alexandra Freudenschuß (Umweltbundesamt)

Erik Obersteiner (Umweltbundesamt)

Maria Uhl (Umweltbundesamt)

**Lektorat**

Maria Deweis (Umweltbundesamt)

**Satz/Layout**

Ute Kutschera (Umweltbundesamt)

**Titelbild**

Bohrkerne von Fichtenholz. Foto: Gröger (Umweltbundesamt), Collage: Offenthaler (Umweltbundesamt).

Folgende Personen und Institutionen haben wertvolle organisatorische und/oder inhaltliche Anregungen und Beiträge geliefert:

J. Bauch (Universität Hamburg); R. A. Blanchette (Universität Minnesota); Z. Breu (Technisches Museum der Stadt Wien); Sylvia Dünser (ÖBf Pongau); P. Hoffmann (Dt. Schiffahrtsmuseum); T. Kühtreiber (ÖAW); H. Malin, B. Maier (Stand Montafon); H. R. Mayer (BOKU Wien); E. Melcher (Universität Hamburg); S. Mohnke; H. Neiss (ÖBf Wienerwald); K. Pröller (Forstamt Innsbruck); P. Rademacher (Universität Göttingen); D. Stöhr (Tiroler LandesforstDION); M. H. Stürmer (ÖBf Inneres Salzkammergut); H. Tritremmel (ÖBf Wienerwald); A. Wieshaider (ÖBf Forschung und Entwicklung); C. Übl (Nationalpark Thayatal GmbH)

Ihnen allen sei an dieser Stelle herzlich gedankt!

Diese Studie wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft durchgeführt.

Weitere Informationen zu Umweltbundesamt-Publikationen unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

**Impressum**

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH  
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

*Diese Publikation erscheint ausschließlich in elektronischer Form auf <http://www.umweltbundesamt.at/>.*

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2008

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 3-85457-971-3



# INHALT

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>ZUSAMMENFASSUNG</b>                                                                    | 5  |
| <b>1 EINLEITUNG</b>                                                                       | 6  |
| <b>2 METHODIK</b>                                                                         | 7  |
| <b>2.1 Probenherkunft</b>                                                                 | 7  |
| 2.1.1 Geographische Lage                                                                  | 7  |
| 2.1.2 Bodenreaktion                                                                       | 8  |
| <b>2.2 Probennahme</b>                                                                    | 8  |
| <b>2.3 Ableitung der Chronologie</b>                                                      | 8  |
| <b>2.4 Bohrkern datierung</b>                                                             | 9  |
| <b>2.5 Probenalter</b>                                                                    | 9  |
| 2.5.1 Proben für aktuelle Gehalte                                                         | 9  |
| 2.5.2 Proben zur Untersuchung der historischen Entwicklung                                | 10 |
| 2.5.3 Proben zur Untersuchung jüngster Veränderungen                                      | 11 |
| <b>2.6 Methodenbeschreibung zur Elementbestimmung in diversen Holzproben</b>              | 12 |
| 2.6.1 Probenvorbereitung                                                                  | 12 |
| 2.6.2 Analysenmethoden                                                                    | 13 |
| 2.6.3 Experimentelles                                                                     | 14 |
| <b>2.7 Statistik</b>                                                                      | 15 |
| 2.7.1 Umgang mit nicht nachweisbaren und nicht bestimmbar<br>Konzentrationen              | 15 |
| 2.7.2 Umfang und Zusammensetzung der Stichproben                                          | 15 |
| 2.7.3 Signifikanzprüfung der Unterschiede zwischen aktuellen und<br>historischen Gehalten | 16 |
| 2.7.4 Signifikanzprüfung der jüngsten Veränderungen                                       | 16 |
| 2.7.5 Prüfung der Probenähnlichkeit anhand der Schwermetallmuster                         | 17 |
| 2.7.6 Lesen eines Boxplots                                                                | 17 |
| <b>3 INTERPRETIERTE ERGEBNISSE</b>                                                        | 18 |
| <b>3.1 Aktuelle Gehalte</b>                                                               | 18 |
| 3.1.1 Übersicht                                                                           | 18 |
| 3.1.2 Elementgehalte und Bodenreaktion                                                    | 19 |
| 3.1.3 Standorte mit auffälligem Holzchemismus                                             | 20 |
| <b>3.2 Vergleich der jüngsten Veränderungen</b>                                           | 22 |
| <b>3.3 Historische Werte</b>                                                              | 26 |
| 3.3.1 Quecksilber                                                                         | 26 |
| 3.3.2 Blei                                                                                | 26 |
| 3.3.3 Arsen                                                                               | 27 |
| 3.3.4 Kadmium                                                                             | 27 |
| 3.3.5 Zink                                                                                | 29 |
| 3.3.6 Eisen                                                                               | 29 |

|                                              |                                                                      |           |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.7                                        | Kupfer .....                                                         | 30        |
| 3.3.8                                        | Nickel .....                                                         | 31        |
| 3.3.9                                        | Chrom .....                                                          | 32        |
| 3.3.10                                       | Mangan .....                                                         | 34        |
| 3.3.11                                       | Antimon .....                                                        | 34        |
| 3.3.12                                       | Schwefel .....                                                       | 34        |
| 3.3.13                                       | Phosphor .....                                                       | 35        |
| 3.3.14                                       | Kalium .....                                                         | 36        |
| 3.3.15                                       | Magnesium .....                                                      | 37        |
| 3.3.16                                       | Kalzium .....                                                        | 37        |
| 3.3.17                                       | Entwicklung ab der industriellen Revolution .....                    | 38        |
| 3.3.18                                       | Zusammenfassung der historischen Veränderungen .....                 | 40        |
| <b>4</b>                                     | <b>ERGEBNISSE DER PROZESSKETTENANALYSE .....</b>                     | <b>42</b> |
| <b>5</b>                                     | <b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>                                    | <b>44</b> |
| <b>ANHANG: GEMIS PROZESSKETTENANALYSE</b>    |                                                                      |           |
| <b>GEGENÜBERSTELLUNG MIT ELEMENTGEHALTEN</b> |                                                                      |           |
| <b>ANDERER BRENNSTOFFE .....</b>             |                                                                      |           |
|                                              |                                                                      | <b>46</b> |
| <b>A.1</b>                                   | <b>Ökobilanz .....</b>                                               | <b>46</b> |
| <b>A.2</b>                                   | <b>GEMIS .....</b>                                                   | <b>46</b> |
| <b>A.3</b>                                   | <b>GEMIS 4.3 – Österreich .....</b>                                  | <b>48</b> |
| <b>A.4</b>                                   | <b>Raumwärmebereitstellung in den Haushalten in Österreich .....</b> | <b>48</b> |
| <b>A.5</b>                                   | <b>Prozessketten-Analyse .....</b>                                   | <b>49</b> |
| <b>A.6</b>                                   | <b>Schlussfolgerung .....</b>                                        | <b>58</b> |
| <b>A.7</b>                                   | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                                    | <b>58</b> |

## ZUSAMMENFASSUNG

### Fragestellung

Ziel der vorliegenden Studie war die Feststellung der Metall- und Nährstoffgehalte von Fichtenholz, einerseits um für Österreich repräsentative Daten zu erhalten, andererseits um chemische Veränderungen im Holz über die letzten 300 Jahre nachzuvollziehen. Die Kenntnis der Holzinhaltsstoffe ist wichtig für die Abschätzung und Bewertung von Stoffflüssen, etwa bei der Schwermetallbelastung von Waldökosystemen oder der energetischen Nutzung nachwachsender Rohstoffe.

Die zeitliche Gegenüberstellung der Elementgehalte von Holz mit technischen und industriellen Entwicklungen der letzten drei Jahrhunderte sollte Aufschluss darüber geben, inwieweit die in heimischen Holzprodukten enthaltenen Metalle und Spurenelemente auf anthropogene Emissionen zurückzuführen sind. Ergänzend sollte eine Prozesskettenanalyse den zur Bereitstellung von Raumwärme erforderlichen Energieaufwand und die durch unterschiedliche Brennstoffe bedingte Schwermetallfreisetzung kumuliert (d. h. von der Gewinnung bis zur Verfeuerung) vergleichen.

***Wieviel Metall enthält heimisches Holz...***

***...und wieviel davon ist anthropogen?***

### Ergebnisse

In Fichtenholz vom Dachstein nahm der Gehalt von Zink, Kadmium und Mangan während der letzten drei Jahrhunderte zu. Die Jahrringe des 20. Jahrhunderts zeigten nochmals einen drastischen Anstieg des Phosphorgehaltes, wofür aber neben einem vermehrten Angebot in der Umwelt auch die Funktionstrennung zwischen Kern- und Splintholz verantwortlich sein kann.

Ab Beginn der Industrialisierung (ab ca. 1850) wurde außerdem eine Zunahme der Nickel- und Schwefelgehalte beobachtet.

Von den vorgenannten Elementen, deren Gehalt im Holz im Lauf der Zeit stieg, war Kadmium das einzige Schwermetall, bei dem Fichtenholz höhere (brennwertbezogene) Gehalte als Kohle aufwies. Bei Kadmium wurde außerdem die Anreicherung im Holz im Laufe der Industrialisierung am deutlichsten. Das Anwachsen der Kadmiumgehalte im Holz ist mit hoher Wahrscheinlichkeit einer anthropogenen Belastung anzurechnen.

Frühe industrielle Einflüsse werden im Holz konserviert. Bei Holzproben vom Dachstein und aus der Umgebung von Schruns traten bemerkenswerte zeitliche Übereinstimmungen zwischen gesteigerten Metallgehalten und historisch belegtem Bergbau- und Hüttenwesen auf. Das verdeutlicht, über welche langen Zeiträume anthropogene Einträge in Waldökosystemen verbleiben können.

Die vorliegenden Untersuchungen verbessern die Datenlage für Österreich (entsprechende österreichische Studien sind selten). Augenfällig wurden Unterschiede zu jenen Literaturwerten, die bislang für einschlägige Studien (z. B. *critical loads* für Waldökosysteme) angesetzt wurden: höhere Kadmium- und deutlich höhere Kupfer- und Chromgehalte, dafür deutlich weniger Blei, Zink und Quecksilber.

***Holz über die letzten drei Jhdte. chemisch verändert...***

***...insbesondere seit Industrialisierung***

***Sonderfall Kadmium***

***Baumholz spiegelt frühen menschlichen Einfluss wider***

***Datenlage verbessert***

## 1 EINLEITUNG

Die vorliegende Untersuchung gilt den Nährstoff- und Metallgehalten von Fichtenholz und deren geschichtlicher Entwicklung. Die gewonnenen Informationen sind unter mehreren Umweltaspekten belangreich:

### ***Holz als Zeuge der Umweltsituation***

Erstens gibt die Konzentration im Holz Hinweise auf das Vorkommen des betreffenden Elements in der Umwelt. Der Konzentrationsverlauf über die Jahrringe lässt – bedingt – auch auf die Veränderungen des Angebots während des Baumwachstums schließen. Diesen Umstand macht sich die Dendrochronologie zunutze, um die Immissionssituation am Wuchsstandort eines Baumes zu rekonstruieren.

### ***Behebung von Datenlücken***

Zweitens füllen die vorliegenden Ergebnisse eine Datenlücke, die bislang bei verschiedenen umweltrelevanten Bilanzrechnungen deutlich wurde. Mangelnde oder nicht gebietsspezifische Information zur Schadstoffkonzentration im Holz kann beispielsweise die Ermittlung von *critical loads* für Waldökosysteme oder die Emissionsabschätzung bei der Energieholznutzung beeinträchtigen.

### ***Ausgangspunkt für ausgewogenere Emissionsbilanzen***

Drittens ist die langfristige Entwicklung der Schwermetallgehalte im Holz auch für eine ausgewogene Beurteilung des Brennstoffes Holz gegenüber fossilen Energieträgern von Bedeutung. Wälder empfangen nämlich, mehr noch als andere Vegetationsformen, Schadstoffeinträge aus der Luft. Gelangen diese Schadstoffe in den Baum, dann schlagen sie bei Emissionsbilanzierungen bei Energieholz zu Buche, sofern die Bilanzierung erst beim Verbrennungsvorgang ansetzt. Bei umfassenderer Betrachtung jedoch – und das ist ein wesentlicher Unterschied zu fossilen Brennstoffen – würde es sich hierbei „nur“ um eine Umwälzung anderweitig freigesetzter Schadstoffe handeln, während Emissionen aus fossilen Energieträgern die Umwelt zusätzlich beaufschlagen. Der Klärung dieser Frage – welcher Anteil der Schwermetallgehalte im Holz ist bereits anthropogen? – dient die genauere Kenntnis der geschichtlichen Entwicklung, wie sie mit dieser Studie angestrebt wurde.



## 2 METHODIK

### 2.1 Probenherkunft

#### 2.1.1 Geographische Lage

Die Bohrkern für die Bestimmung der aktuellen Werte stammten von zwölf österreichischen Standorten (siehe Abbildung 1). Am nordöstlichen Ausläufer des Dachsteinmassivs (Standort DAC in Abbildung 1) wurden außerdem die Proben zur Bestimmung historischer Werte gewonnen.

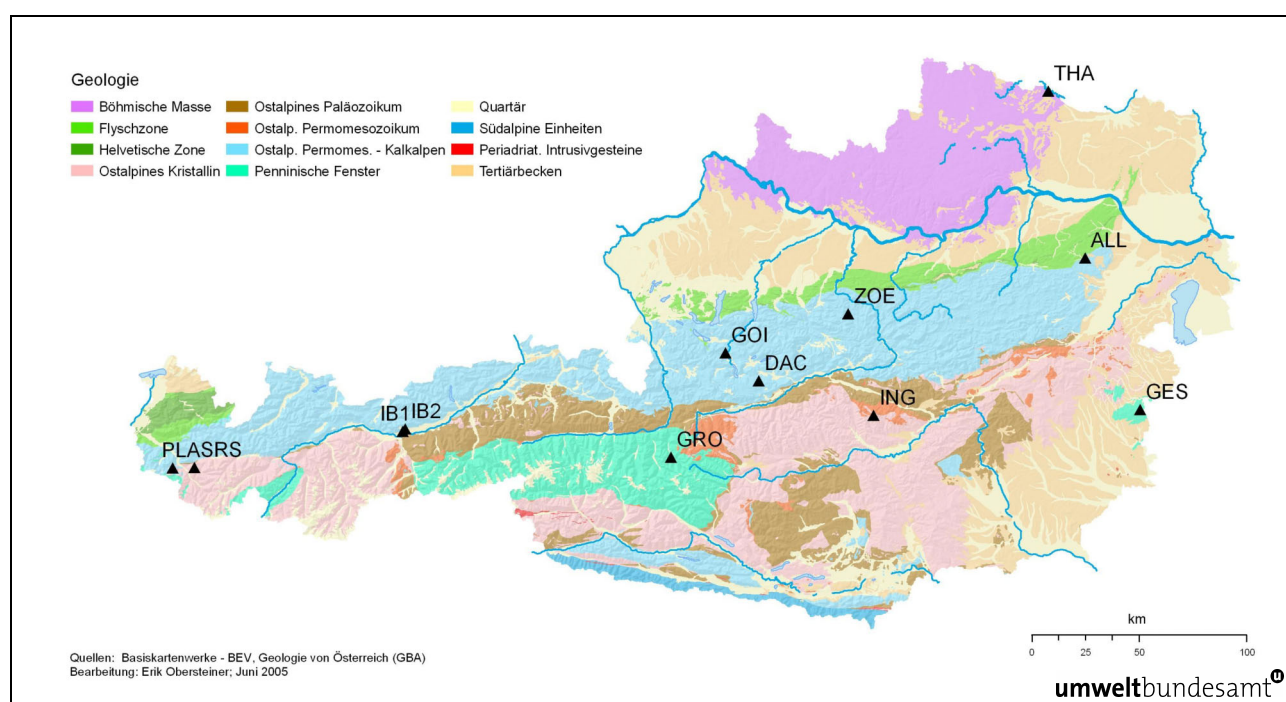


Abbildung 1: Lage und Geologie der Probenstandorte.

Tabelle 1: Kürzel und Lage der Probenstandorte.

|     |                                                    |
|-----|----------------------------------------------------|
| THA | Thayatal bei Hardegg, NÖ                           |
| ALL | Alland, NÖ                                         |
| GES | Geschriebenstein (Günser Berge), Bgld.             |
| GRO | Großarlal, Sbg.                                    |
| ING | Ingering bei Knittelfeld, Stmk.                    |
| ZOE | Zöbelboden bei Großraming, OÖ                      |
| DAC | Schwarzensee (nordöstliche Dachsteinausläufer), OÖ |
| GOI | Weißbach bei Bad Goisern, OÖ                       |
| IB1 | Innsbruck, T                                       |
| IB2 | Innsbruck, T                                       |
| SRS | Schattenwald bei Schruns, Vbg.                     |
| PLA | Platzisalm bei Tschagguns, Vbg.                    |

### 2.1.2 Bodenreaktion

Die Bodenreaktion am Probenstandort wurde entweder vor Ort von den beteiligten Forstfachleuten oder nachträglich anhand des Ausgangsgesteins abgeschätzt, indem der Standort in geologischen Karten (GEOLOGISCHE BUNDESANSTALT 2006) aufgesucht wurde. Zur Geologie siehe auch Abbildung 1.

*Tabelle 2: Aus dem geologischen Untergrund der Standorte abgeleitete Bodenreaktion.*

|          | Untergrund            | Quelle            | Reaktion |
|----------|-----------------------|-------------------|----------|
| THA      | unbestimmt            | pers. Information | –        |
| ALL      | Schotter              | GBA               | basisch  |
| DAC      | Kalk                  | pers. Information | basisch  |
| GOI      | Karbonat              | pers. Information | basisch  |
| GRO      | Dolomit oder Schotter | GBA               | basisch  |
| IN1, IN2 | Kalk                  | pers. Information | basisch  |
| ZOE      | Dolomit               | GBA               | basisch  |
| GES      | Phyllit               | GBA               | sauer    |
| ING      | Seckauer Kristallin   | Hafellner 2002    | sauer    |
| PLA      | kristallin            | pers. Information | sauer    |
| SRS      | Gneis                 | GBA               | sauer    |

GBA...Geologische Bundesanstalt 2006

## 2.2 Probennahme

Die Fichtenbohrkerne wurden mit „Preßler“-Zuwachsbohrern geworben. Vom frischen Bohrkern wurden sofort Borke, Bast und Kambium entfernt. Die Oberfläche der Bohrkern wurde mit Einwegrasierklingen abgezogen (nicht geschabt), danach konnte das Material bis zur Weiterverarbeitung staubgeschützt bei Zimmertemperatur trocknen.

## 2.3 Ableitung der Chronologie

Wie eingangs bemerkt, werden Holzbohrkerne auch verwendet, um einen Einblick in die Immissionsgeschichte eines Standorts zu gewinnen. Das ist ein Zweig der Dendrochronologie, die ganz allgemein aus der Beschaffenheit der Jahrringe Rückschlüsse auf die Umweltbedingungen zieht, die bei der Bildung des jeweiligen Jahrringes vorherrschten. Untersuchungen zeigen aber, dass der Konzentrationsgradient einer Substanz im Bohrkern nur bedingt synchron mit deren Konzentration in der Umwelt verläuft. Vielmehr hängt die Aufnahme vieler Elemente bei gleichem Angebot in der Außenwelt auch von Baumalter und -ernährung ab. Dazu kommen eine aktive Querverlagerung verschiedener Elemente und chemische Unterschiede zwischen Splint- und Kernholz.

Um derartige Verfälschungen zu vermeiden, wurde für die vorliegende Studie ein neuartiger Ansatz verfolgt: anstelle des gesamten Holzradius wurde immer derselbe Wachstumsabschnitt (Mischprobe der innersten Jahrringe 11 bis 50 in Brusthöhe) verschieden alter Individuen analysiert. Das bedeutet, dass identische Altersphasen verschiedener Bäume verglichen wurden, und dass die Proben mit Ausnahme der jüngsten Untersuchungsperiode aus dem toten Kernholz stammten, wo kein nennenswerter Einfluss von Stoffwechsel oder Saffluss auf den Elementgehalt mehr zu erwarten ist. Probenherkunft und -alter sind in Punkt 2.5.2 beschrieben (S. 10). Eine weitere Besonderheit der vorliegenden Untersuchung ist, dass es sich durchwegs um Bohrkern von lebenden Fichten handelt. Der betreffende Standort hat sich schon wiederholt wertvoll für dendrochronologische Studien erwiesen (GRABNER et al. 2001, 2006).

Um für Österreich repräsentativere Werte zu erhalten, wurden Standorte in verschiedenen Bundesländern beprobt. Um die zeitliche Veränderung zumindest grob zu erfassen, wurden von mehreren Bohrkernen ebenfalls Abschnitte zu je 40 Jahrringen getrennt analysiert. Hier muss aber schon mit der Möglichkeit baumeigener Einflüsse auf den Elementgehalt gerechnet werden. Wie bereits angedeutet, fällt beispielsweise der jüngste Bohrkernabschnitt ungefähr mit dem Splintholz zusammen, wobei der nächstältere Abschnitt bereits hauptsächlich Kernholz einschließt. Dies wurde bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt, die in Abschnitt 3.2 (ab S. 22) beschrieben sind.

## **2.4 Bohrkerndatierung**

Die Datierung der Bohrkern erfolgte unter der fachlichen Leitung von Dr. Michael Grabner am Institut für Holzbiologie der Universität für Bodenkultur.

## **2.5 Probenalter**

### **2.5.1 Proben für aktuelle Gehalte**

Bei der Bestimmung aktueller (heutiger) Gehalte wurden Bohrkern aus dem Zeitraum 1906–2005 berücksichtigt (siehe Abbildung 2), um den Altersbereich hiebreifer Fichten abzudecken. Vom Standort Dachstein wurden zehn Proben ab 1922 ausgewählt (grau in Abbildung 2). Um den Standort nicht überzugewichten, wurde mit den mittleren Elementkonzentrationen dieser zehn Proben weitergerechnet. Ebenso wurden die Messwerte der beiden wahrscheinlich immissionsbeeinflussten Innsbrucker Standorte gemittelt.

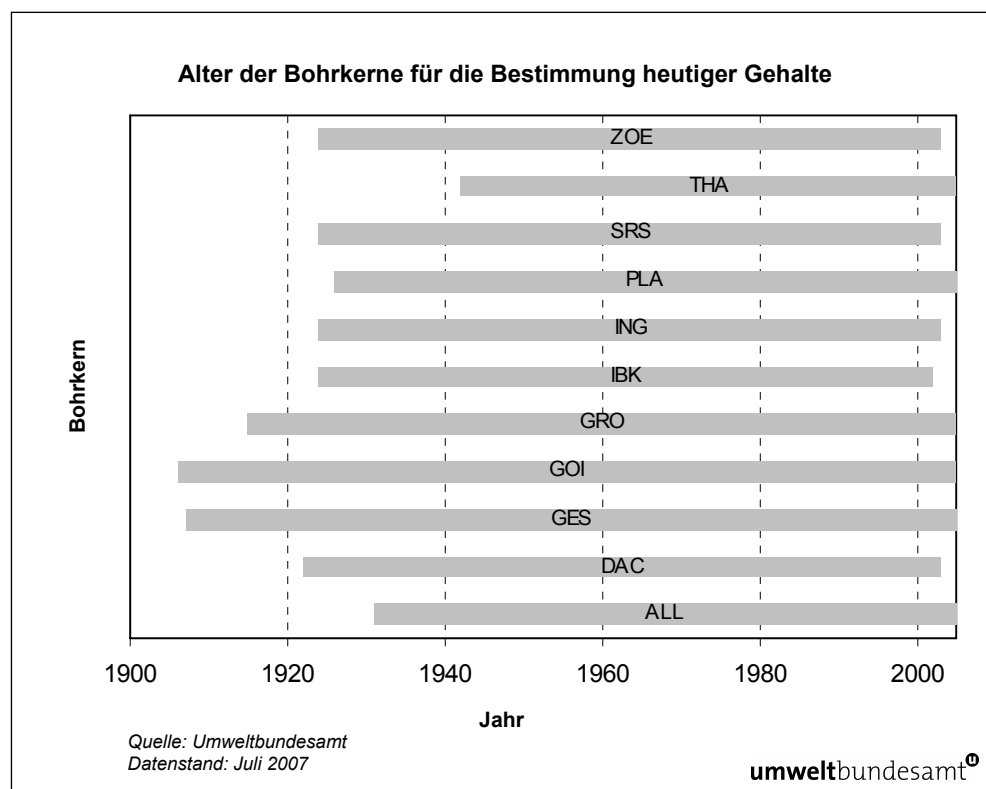


Abbildung 2: Alter der Bohrkerne für die Bestimmung heutiger Gehalte.

### 2.5.2 Proben zur Untersuchung der historischen Entwicklung

Abbildung 3 zeigt, aus welchen Episoden Holzproben für die Untersuchung der historischen Entwicklung zur Verfügung standen. Sämtliche verzeichneten Proben stammten vom Standort Dachstein und deckten – außer den jüngsten Abschnitten – mit den Jahrringen 11–50 jeweils eine Spanne von 40 Jahren ab. Der gesamte Betrachtungszeitraum wurde dementsprechend in 40-Jahres-Sequenzen von 2003 (Probennahmezeitpunkt) rückwärts gegliedert und die Bohrkerne diesen Episoden zugeordnet (in Abbildung 3 ist die Episodenzugehörigkeit der Bohrkerneabschnitte farblich markiert). Aus Vergleichsgründen wurde auch ein Bohrkern desselben Baumes nach Episoden getrennt analysiert (oberster Balken in Abbildung 3) – die übrigen Proben stammen von verschiedenen Individuen.

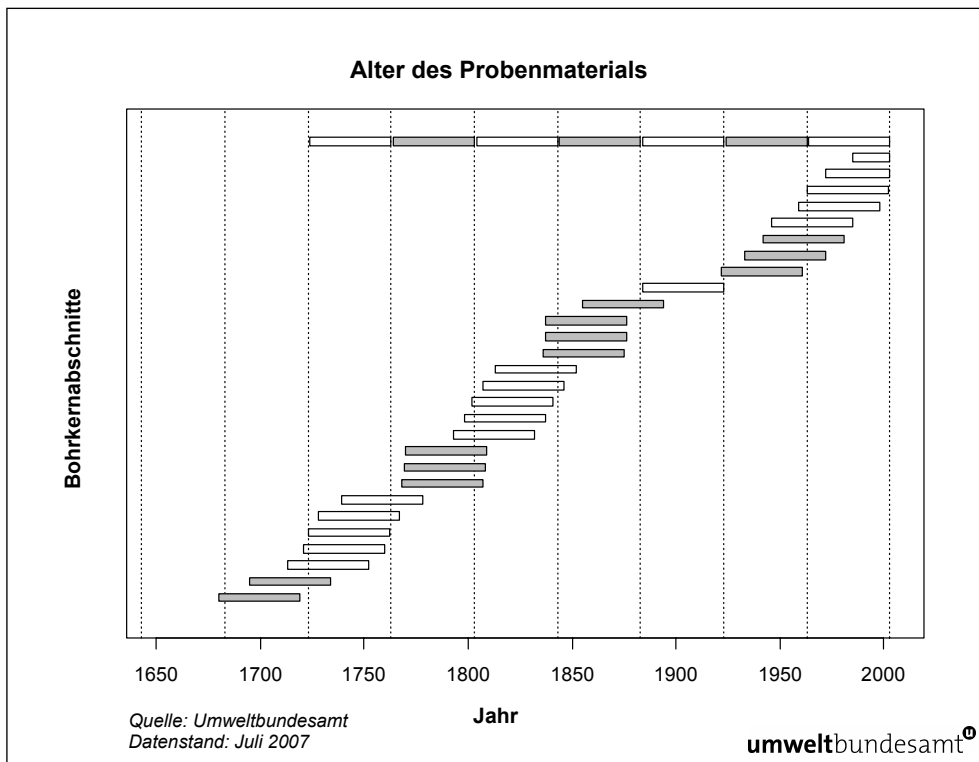


Abbildung 3: Alter des Probenmaterials für die Untersuchung der historischen Entwicklung. Der oberste Balken stellt einen durchgehenden Bohrkern dar, die restlichen Balken symbolisieren Bohrkernabschnitte verschiedener Individuen. Vertikale punktierte Linien trennen die einzelnen 40-Jahr-Episoden.

### 2.5.3 Proben zur Untersuchung jüngster Veränderungen

Zur Untersuchung der jüngsten Veränderungen, das sind Entwicklungen innerhalb des letzten Jahrhunderts, wurden Bohrkern einer 80–120-jährigen Fichte nach 40-Jahres-Abschnitten getrennt analysiert. Das stellt einen wesentlichen Unterschied zur Untersuchung der geschichtlichen Entwicklung dar, der bei der Interpretation zu beachten ist: Hier fließen unterschiedliche Altersphasen desselben Baumes in die Ergebnisse ein, während dort immer der gleiche Wachstumsabschnitt (Jahrringe 11–50) verschieden alter Exemplare verwendet wurde. Hier können also auch Unterschiede zutage treten, die auf eine Radialverlagerung des betrachteten Elements im Stamm zurückgehen (und derart die Chronologie der Aufnahme in den Baum verfälschen).

Die hierfür verwendeten Bohrkern stammten von den Standorten IB1, IB2, ZOE, ING, SRS, und DAC.

## **2.6 Methodenbeschreibung zur Elementbestimmung in diversen Holzproben**

Bearbeiter: Harald Hagendorfer

### **2.6.1 Probenvorbereitung**

Die Probenvorbereitung zählt neben der Probennahme zu einer der größten Fehlerquellen im analytischen Prozess. Eine sachgemäße Probenvorbereitung spielt somit eine entscheidende Rolle bei der Analyse und ist von zentraler Bedeutung für eine Bestimmungsmethode.

#### **2.6.1.1 Reinigen und Homogenisieren der Proben**

Zur dendrochronologischen Untersuchung (am Institut für Holzbiologie, BOKU) wurden die Bohrkern mit einer Rasierklinge geschält und luftgetrocknet. Die Proben wurden danach in einer Schneidmühle mit 750 U/min (SM 2000, Retsch GmbH, Haan, Deutschland) zerkleinert und anschließend mittels Scheibenschwingmühle in Wolframcarbid-Mahlgefäßen analysenfein vermahlen. Im Rahmen der Vorversuche zeigte sich, dass die Verwendung von Achatmahlgefäßen, die wegen des geringeren Kontaminationsrisikos vorzuziehen gewesen wären, zur Erzielung der gewünschten Mahlfeinheit nicht geeignet war. Das Kontaminationsrisiko betrifft Kobalt, da Mahlgefäße, wie die hier verwendeten, in manchen Fällen Kobalt als Bindemittel enthalten. Deswegen sind in dieser Studie keine Werte für Kobalt enthalten.

Eine geringfügige Eisenkontamination des Probengutes in der Schneidmühle ist nicht auszuschließen, worauf auch bei der Darstellung der Ergebnisse verwiesen werden wird.

#### **2.6.1.2 Konzentrationseinheit**

Der weitere Aufschluss erfolgte an (mind. drei Wochen) luftgetrockneten Proben. Die Gehalte der untersuchten Proben sind in Milligramm pro Kilogramm lufttrockener Holzmasse angegeben ( $\text{mg kg}^{-1} \text{ TM}$ ).

Zur Vergleichbarkeit mit Literaturangaben wurden alle aktuellen Gehalte auf ofentrockene Masse umgerechnet. Dazu wurden die betreffenden Proben bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz ( $\pm 0,2 \%$ ) getrocknet. Die an den luftgetrockneten Proben bestimmten Konzentrationen wurden dann mit dem Verhältnis von lufttrockener zu ofentrockener Masse der jeweiligen Probe multipliziert, um die ofentrockenen Gehalte zu bestimmen. Der mittlere Umrechnungsfaktor war  $1,071 \pm 0,005$  (Standardabweichung).

#### **2.6.1.3 Mikrowellenunterstütztes Aufschlussverfahren**

Mikrowellenaufschlüsse zählen heute zu den Standard-Probenvorbereitungsverfahren der Elementbestimmung in der analytischen Chemie. In geschlossenen, mikrowellentransparenten Quarz-Druckgefäßen wird das Probengut mit einer Säuremischung auf typischerweise 200 bis 260 °C erhitzt, vollständig zersetzt und in Lösung gebracht.

Die für diese Studie verwendete Mikrowelle (Paar Multiwave, Anton Paar, Graz, Österreich) hat eine Leistung von 1.000 Watt und fasst sechs Quarzglasgefäße. Bei jeder Serie wurde ein Blindwert und ein der Matrix der Holzbohrkerne angepasstes Referenzmaterial mit zertifizierten Elementgehalten (BCR CRM 101 – Spruce Needles) mit aufgeschlossen. Als optimal für die Holzbohrkerne zeigte sich ein stark oxidativer Aufschluss mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid. Die erhaltenen klaren Lösungen ohne erkennbaren Bodensatz sind ein eindeutiges Indiz für einen vollständigen Aufschluss der Holzproben.

## **2.6.2 Analysenmethoden**

### **2.6.2.1 Induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometer (ICP-MS)**

In den letzten Jahren wurde die induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie aufgrund des sehr großen linearen Bereichs und der ausgezeichneten Robustheit, zur Methode der Wahl in der Spuren- und Ultrapurenanalyse von Schwermetallen. Mit dieser Messmethode sind Nachweisgrenzen im Bereich von ng/kg für die meisten Elemente des Periodensystems möglich.

Die Grundzüge des Verfahrens werden hier in Kürze beschrieben: Die Messlösung (aufgeschlossene Probe) wird zerstäubt und mit Hilfe eines inerten Trägergases in ein Hochfrequenzplasma eingebracht. Im Plasma wird die Probe zunächst verdampft und schließlich ionisiert. Die bei Umgebungsdruck erzeugten positiv geladenen Ionen werden über ein Interface, bestehend aus zwei Konen mit einem Durchmesser von ca. 0,5 mm und einem Linsensystem in einen Hochvakuumbereich extrahiert. Über weitere Linsensysteme werden die Ionen in den Massenanalysator transportiert. In diesem als Quadrupol ausgeführten Massenanalysator werden die Ionen aufgrund ihres Masse- zu Ladungsverhältnisses aufgetrennt und anschließend von einem Detektor (Sekundärelektronenverstärker) detegiert.

### **2.6.2.2 Fließinjektion Quecksilber-Kaltdampf System (FI-MS)**

Quecksilber kommt sowohl in anorganischen (Hg(I)- und Hg(II)) als auch in organischen Verbindungen vor (z. B. Phenylquecksilberacetat, Methylquecksilbersalze, Dimethylquecksilber). Die organischen Hg-Verbindungen werden auch z. B. durch Mikroorganismen im Sediment der Gewässer aus anorganischen Quecksilberverbindungen gebildet. Elementares Quecksilber und seine Verbindungen sind höchst toxisch.

Zur Bestimmung von Quecksilber mit Hilfe der Kaltdampf-Technik wird das ein- oder zumeist zweiwertige Quecksilber im sauren Medium mit Natriumborhydrid zur elementaren Form reduziert und mittels Inertgasstrom als atomares Gas in eine Quarzküvette transportiert. In dieser auf 50 °C beheizten Quarzküvette wird die Absorption von Quecksilber bei einer Wellenlänge von 253,7 nm gemessen.

### **2.6.2.3 Induktiv gekoppeltes Plasma Atom-Emission Spektrometer (ICP-AES)**

Die ICP-AES dient zum Nachweis und zur Bestimmung von Elementen mit Hilfe der Atomemission. Die Probelösung wird wie bei der ICP-MS mittels eines Zerstäubers in ein Aerosol umgewandelt. Dieses wird mit Hilfe eines inerten Trägergases

in das Plasma transportiert, wo die Elemente ionisiert werden und es zur Emission von Strahlung mit spezifischer Wellenlänge (Atom- und Ionenlinien) für jedes Element kommt. Die Beobachtung der Emission erfolgt sowohl axial als auch radial.

Die spektrale Zerlegung des Spektrums erfolgt mittels Echelle-Polychromator. Die Intensitäten der emittierten Atom- und Ionenlinien werden mittels segmentiertem Festphasendetektor SCD (segmented-array charge-coupled device detector) simultan gemessen.

Die Quantifizierung der Elementgehalte erfolgt durch Vergleich mit Bezugslösungen, wobei in einem weiten Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen den Intensitäten der Emissionslinien und den Konzentrationen der Elemente besteht.

### **2.6.3 Experimentelles**

#### **2.6.3.1 Mikrowellenaufschluss**

Mikrowellenunterstützter Druck-Aufschluss von je ca. 0,25 g vorzerkleinertem Probenmaterial mit 5 ml subboiled Salpetersäure (65 %) und 1 ml Wasserstoffperoxid (30 %) in Quarz-Hochdruckgefäßen. Quantitative Überführung der Aufschlusslösung in 50 ml geeichte Quarzmesskolben und Auffüllen bis zur Marke mit Reinstwasser ( $> 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ).

Zur Überprüfung des Aufschlussverfahrens wurde regelmäßig zertifiziertes Referenzmaterial (BCR CRM101 Spruce needles) aufgeschlossen und die Reagenzienblindwerte wurden kontrolliert.

#### **2.6.3.2 ICP-MS**

Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, As, Fe, Mn, und Sb wurden mittels ICP-MS Basisnorm DIN 38406 Teil 29 (modifiziert) bestimmt.

Die Proben wurden unverdünnt gemessen. Als interner Standard wurde jeweils 100 ppb In, Rh, Tl und Au verwendet. Zur Verminderung des Einflusses von Polyatomaren wie isobaren Störungen auf einige Massen wie Cu, Zn, Mn, Fe und Cr wurde die Messung mit Hilfe einer Reaktionszelle und  $\text{NH}_3$  als Reaktionsgas durchgeführt.

#### **2.6.3.3 FI-MS**

Hg wurde nach Reduktion mit Natriumborhydrid mittels Fließinjektions-Kaltdampf-AAS nach Basisnorm ÖNORM EN 1483 (modifiziert) bestimmt.

#### **2.6.3.4 ICP-AES**

Die Nährstoffe S, Ca, P, K und Mg wurden mittels ICP-AES gemäß Basisnorm ÖNORM EN ISO 11885 (modifiziert) bestimmt.

#### **2.6.3.5 Qualitätssichernde Maßnahmen**

Als qualitätssichernde Maßnahmen dienen die regelmäßige Bestimmung der Wiederfindungsraten von dotierten Holzprobenaufschlüssen sowie die Analyse von zertifiziertem Referenzmaterial.



## 2.7 Statistik

### 2.7.1 Umgang mit nicht nachweisbaren und nicht bestimmbaren Konzentrationen

Nicht nachweisbare (n. n.) Konzentrationen, das sind Messwerte unter der analytisch bedingten Nachweisgrenze (NG), wurden für Bilanzierungen durch die NG, für die historische Betrachtung durch die halbe NG ersetzt. Zur Bilanzierung zählen die Inhalte von Abschnitt 3.1, zur historischen Betrachtung die Inhalte der Abschnitte 3.2 und 3.3.

Eben noch nachweisbare Konzentrationen, bei denen der Messfehler aber im Vergleich zum Messwert zu hoch für eine zuverlässige Bestimmung erachtet wurde, wurden als nicht bestimmbar (n. b.) eingestuft. Nicht bestimmbare Konzentrationen wurden bei der Bilanzierung durch die Bestimmungsgrenze (BG) ersetzt. Für die historische Betrachtung wurde der Messwert verwendet.

Bei der Bemessung von n. b. und n. n. zu Bilanzierungszwecken (Beschreibung des gegenwärtigen Zustands und Emissionsabschätzungen) wurde also von einem *worst case* Szenario ausgegangen: Diese pessimistische Abschätzung folgt dem Präventivgedanken.

*Tabelle 3: Anzahl nicht nachweis- oder bestimmbarer Elementkonzentrationen ( $\text{mg kg}^{-1}$  TM lufttrocken) bei den für Bilanzierungen verwendeten Werten.*

|       | As | Sb | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| n. n. | 3  | 4  |    |    |    |    |    |    |
| n. b. | 4  | 6  | 10 | 1  | 7  | 1  | 3  | 5  |

*n. n. ... nicht nachweisbar*

*n. b. ... nicht bestimmbar*

*Tabelle 4: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ( $\text{mg kg}^{-1}$  TM).*

|    | As   | Sb   | Cd   | Pb   | Cr   | Hg   | Ni   | Cu  |
|----|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| NG | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,05 | 0,02 | 0,05 | 0,2 |
| BG | 0,2  | 0,1  | 0,2  | 0,3  | 0,5  | 0,2  | 0,5  | 2   |
|    | Mn   | Fe   | Zn   | Mg   | P    | S    | Ca   | K   |
| NG | 0,2  | 1    | 1    | 2    | 2    | 10   | 20   | 80  |
| BG | 2    | 10   | 10   | 4    | 4    | 20   | 40   | 160 |

*NG ... Nachweisgrenze*

*BG ... Bestimmungsgrenze*

### 2.7.2 Umfang und Zusammensetzung der Stichproben

#### 2.7.2.1 Berechnung aktueller Gehalte

Der Umfang des vorliegenden Probenmaterials war nicht an allen Standorten gleich: fallweise lagen zwei Bohrkerne pro Baum oder Bohrkerne von zwei Bäumen eines Standorts vor. In all diesen Fällen wurden Mischwerte gebildet, d. h. alle

Messwerte desselben Standorts, Elements und Zeitraums wurden gemittelt. Die nachstehende Tabelle gibt Auskunft über die Zahl der vergleichbaren Einzelbeobachtungen pro Standort.

*Tabelle 5: Stichprobenumfang für die Bestimmung aktueller Werte.*

| Standort | Bäume | Bohrkerne* | Teilbohrkerne gesamt* | von  | bis  |
|----------|-------|------------|-----------------------|------|------|
| ALL      | 1     | 3          | 3 × 1                 | 1931 | 2005 |
| DAC      | 1     | 1          | 1                     | 1942 | 1981 |
| DAC      | 1     | 1          | 1                     | 1922 | 1961 |
| DAC      | 1     | 1          | 1 × 2                 | 1924 | 2003 |
| DAC      | 1     | 1          | 1                     | 1946 | 1985 |
| DAC      | 1     | 1          | 1                     | 1933 | 1972 |
| DAC      | 1     | 1          | 1                     | 1972 | 2003 |
| DAC      | 1     | 1          | 1                     | 1985 | 2003 |
| DAC      | 1     | 1          | 1                     | 1959 | 1998 |
| DAC      | 1     | 1          | 1                     | 1963 | 2002 |
| GES      | 1     | 3          | 1 × 3                 | 1907 | 2005 |
| GOI      | 1     | 1          | 1                     | 1906 | 2005 |
| GRO      | 6     | 1          | 6 × 1                 | 1915 | 2005 |
| IB1      | 1     | 1          | 1 × 2                 | 1924 | 2002 |
| IB2      | 1     | 1          | 1 × 2                 | 1924 | 1999 |
| ING      | 2     | 2          | 1 × 1 + 1 × 2         | 1924 | 2004 |
| PLA      | 2     | 2          | 2 × 1                 | 1926 | 2005 |
| SRS      | 1     | 1          | 1 × 2                 | 1924 | 2004 |
| THA      | 3     | 3          | 1 × 3                 | 1942 | 2005 |
| ZOE      | 1     | 1          | 1 × 4                 | 1984 | 2004 |

\* Die Proben der Standorte Thayatal (THA) und Zöbelboden (ZOE) wurden Stammscheiben gefällter Bäume entnommen.

### 2.7.3 Signifikanzprüfung der Unterschiede zwischen aktuellen und historischen Gehalten

Zur Prüfung der Unterschiede zwischen aktuellen und historischen Gehalten auf Signifikanz wurde die Lage der beiden Stichprobenverteilungen verglichen (Mann-Whitney U-Test für ungepaarte Stichproben ungleichen Umfanges, zweiseitig). Als Signifikanzgrenze wurde eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % angenommen.

### 2.7.4 Signifikanzprüfung der jüngsten Veränderungen

Unterschiede zwischen den Bohrkernabschnitten 1–40jähriger Jahrringe und 41–80jähriger Ringe wurden mit dem Wilcoxon-Test für gepaarte Stichproben (zweiseitig, n = 6) auf Signifikanz getestet. Als Signifikanzgrenze galt eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 %.

### 2.7.5 Prüfung der Probenähnlichkeit anhand der Schwermetallmuster

Um auffällige Metallmuster bei den aktuellen Proben zu identifizieren, wurde eine Clusteranalyse durchgeführt. Die Clusteranalyse formt Gruppen (Cluster) von Objekten (hier: Proben) mit ähnlichen Eigenschaften (hier: relative Metallkonzentrationen). Das Metallmuster wurde aus den Anteilen von As, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Sb, Zn an der Gesamtkonzentration dieser Metalle in der Probe gebildet (Mn und Cd wurden wegen ihrer Abhängigkeit vom Bodensäuregrad nicht berücksichtigt). Von den verschiedenen Verfahren der Clusteranalyse wurde hier die „Ward“-Methode gewählt, die sich durch die Bildung möglichst homogener Cluster auszeichnet.

### 2.7.6 Lesen eines Boxplots

Im vorliegenden Bericht wird ausgiebig Gebrauch von sog. *box-and-whiskers plots* gemacht. Das sind Diagramme, die einen guten Überblick über die Verteilung der Messdaten vermitteln. Ein Boxplot umfasst folgende Stichprobenstatistiken: Minimum, Maximum, Median, Bereich vom ersten zum dritten Quartil (Interquartilbereich) und ggf. Extremwerte (siehe Abbildung 4).

Der Median ist ein Zentralwert: 50 % der Stichprobe liegen oberhalb, 50 % unterhalb dieses Wertes. Da die Beobachtungen nur mit ihrer Rangfolge, nicht aber mit ihrem Zahlenwert in die Berechnung eingehen, ist der Median robuster als der Mittelwert gegenüber einzelnen extremen Werten („Ausreißern“) der Stichprobe. Das ist besonders bei kleinen Stichproben wichtig. Unterhalb des 1. Quartils und oberhalb des 3. Quartils liegt jeweils ein Viertel der Messwerte. Zur Klassifizierung und Kennzeichnung eines Wertes als Extremwert gibt es unterschiedliche Vorgangsweisen. Hier sind solche Werte als Extremwert vermerkt, deren Vertikaldistanz von der Box (die sich zwischen erstem und drittem Quartil aufspannt) mehr als die 1,5-fache Boxhöhe beträgt.

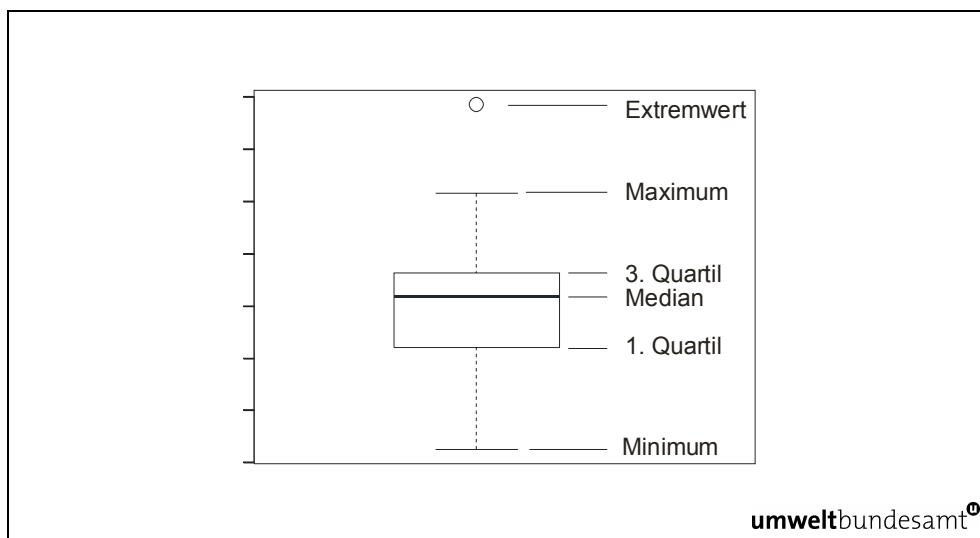


Abbildung 4: Beispiel eines Boxplots.

### 3 INTERPRETIERTE ERGEBNISSE

#### 3.1 Aktuelle Gehalte

##### 3.1.1 Übersicht

Tabelle 6 zeigt, mit welchen Metall- und Nährstoffgehalten im Holz 40–100jähriger österreichischer Fichten (vgl. Abbildung 2) zu rechnen ist. Ausgewertet wurden Proben von 11 Standorten. Zu beachten ist, dass es sich dabei um die Konzentration im Holzkörper handelt, die in der Regel nur einen Bruchteil des Rindengehaltes ausmacht. Bei den angeführten Statistiken handelt es sich um eine pessimistische Schätzung<sup>1</sup>. Das bedeutet, dass die Angaben bei kaum nachweis- oder bestimm- baren Elementen (vor allem Kadmium, Kupfer, Arsen, Antimon) höher als die tat- sächliche Belastung liegen.

*Tabelle 6: Aktuelle Metall- und Nährstoffkonzentrationen (mg kg<sup>-1</sup> ofentrocken) in österreichischem Fichtenholz.*

|     | Min   | Q1    | Median | Mittel | Q3    | Max   |
|-----|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| Ca  | 618   | 750   | 887    | 852    | 928   | 1.064 |
| K   | 197   | 267   | 304    | 360    | 428   | 585   |
| Mg  | 93    | 96    | 103    | 119    | 133   | 192   |
| S   | 36    | 39    | 49     | 53     | 55    | 89    |
| Fe* | 19    | 31    | 41     | 88     | 101   | 407   |
| Mn  | 9     | 18    | 30     | 76     | 93    | 307   |
| Co  | 8     | 22    | 29     | 34     | 39    | 67    |
| P   | 6,5   | 10,2  | 13,4   | 18,7   | 22,7  | 44,3  |
| Zn  | 11    | 11    | 11     | 14     | 16    | 24    |
| Cu  | 2,1   | 2,1   | 2,2    | 5,7    | 4,9   | 30,8  |
| Cr  | 0,6   | 0,9   | 1,1    | 2,4    | 1,9   | 9,1   |
| Ni  | 0,5   | 0,7   | 1,1    | 4,5    | 3,5   | 21,9  |
| Pb  | 0,3   | 0,4   | 0,6    | 1,4    | 2,0   | 4,3   |
| Cd  | 0,213 | 0,215 | 0,307  | 0,933  | 2,141 | 2,147 |
| As  | 0,02  | 0,13  | 0,21   | 0,16   | 0,21  | 0,22  |
| Sb  | 0,01  | 0,04  | 0,11   | 0,43   | 1,07  | 1,07  |
| Hg  | –     | –     | –      | –      | –     | –     |

*Min ... Minimum, Q1 ... erstes Quartil, Mittel ... Mittelwert, Q3 ... drittes Quartil, Max ... Maximum*  
*Quecksilber war in keiner Probe nachweisbar.*

\* *Da eine geringfügige Eisenkontamination während der Probenaufbereitung nicht ausgeschlossen werden kann, können die tatsächlichen Werte niedriger sein.*

<sup>1</sup> Vor Berechnung der Statistiken wurden nicht nachweisbare Konzentrationen durch den Wert der (analytischen) Nachweisgrenze ersetzt. Für nachweisbare Konzentrationen unterhalb der Bestim- mungsgrenze wurde die Bestimmungsgrenze eingesetzt.

Interessant ist der Vergleich der Mediane mit den Angaben einer umfangreichen Literaturstudie (JACOBSEN et al. 2003). Trotz der oben erwähnten pessimistischen Schätzung enthielt das untersuchte Fichtenholz weniger Blei und Zink als aus anderen Studien (zusammengefasst in JACOBSEN a. a. O.) zu erwarten gewesen wäre (siehe Tabelle 7). Dafür war der Kadmiumgehalt höher, der Kupfer- und Chromgehalt sogar deutlich höher als in der Literaturstudie beschrieben.

Tabelle 7: Vergleich der vorliegenden Studie mit Literaturdaten (JACOBSEN et al. 2003).  
Einheit:  $\text{mg kg}^{-1}$  ofentrocken.

|     | Zn |      | Pb  |      | Cd   |      |
|-----|----|------|-----|------|------|------|
|     | 1) | 2)   | 1)  | 2)   | 1)   | 2)   |
| Med | 11 | 17,7 | 0,6 | 1,20 | 0,31 | 0,25 |
| Max | 24 | 36,8 | 4,3 | 36,0 | 2,15 | 2,30 |
| n   | 11 | 25   | 11  | 23   | 11   | 20   |

|     | Cu   |      | Ni   |      | Cr  |      |
|-----|------|------|------|------|-----|------|
|     | 1)   | 2)   | 1)   | 2)   | 1)  | 2)   |
| Med | 2,2  | 1,20 | 1,1  | 1,10 | 1,1 | 0,40 |
| Max | 30,8 | 46,0 | 21,9 | 11,0 | 9,1 | 9,30 |
| n   | 11   | 16   | 11   | 9    | 11  | 9    |

a) vorliegende Studie

b) Derbholz Fichte lt. JACOBSEN et al. (2003)

Med...Median, Max...Maximum, n...Stichprobenumfang

Auch die bislang für die Berechnung der *critical loads* für Schwermetalleinträge in österreichische Waldökosysteme angenommenen Werte (Nadelholz: Pb:  $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$ , Cd:  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ , Hg:  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ : UMWELTBUNDESAMT 2005) weichen von den hier gefundenen Zahlen ab. Die vorliegende Studie ergab nur halb so hohe Bleiwerte und wesentlich niedrigere Quecksilberwerte (alle unter der Nachweisgrenze von  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ ) als bisher für die *critical loads* angesetzt wurden. Dafür waren die Kadmiumgehalte um ein Drittel höher als bisher angenommen.

### 3.1.2 Elementgehalte und Bodenreaktion

Standorte, auf denen vom Ausgangsgestein her eine saurere Bodenreaktion zu erwarten war, zeigten höhere Konzentrationen von Kadmium (Cd), Mangan (Mn), Magnesium (Mg) und Schwefel (S) im Holz. Der Kalziumgehalt (Ca) dagegen war niedriger als auf den basischen Standorten (siehe Abbildung 5; wegen des geringen Stichprobenumfangs sind die einzelnen Messwerte dargestellt).

Die Beobachtungen stimmen mit der besseren Pflanzenverfügbarkeit von Cd und Mn auf sauren Böden überein (BERGMANN 1993). Die basischen Standorten hatten vorwiegend kalziumreiches Ausgangsgestein (vgl. Punkt 2.1.2). Das höhere Kalkangebot ging mit kalziumreicherem Holz einher. Neben dem Einfluss über den Boden-pH zeigen Experimente mit Jungfichten auch eine direkte Hemmung der Anreicherung von Kadmium, Kupfer und Mangan im Holz bei erhöhtem Kalziumangebot (ÖSTERAS 2004).

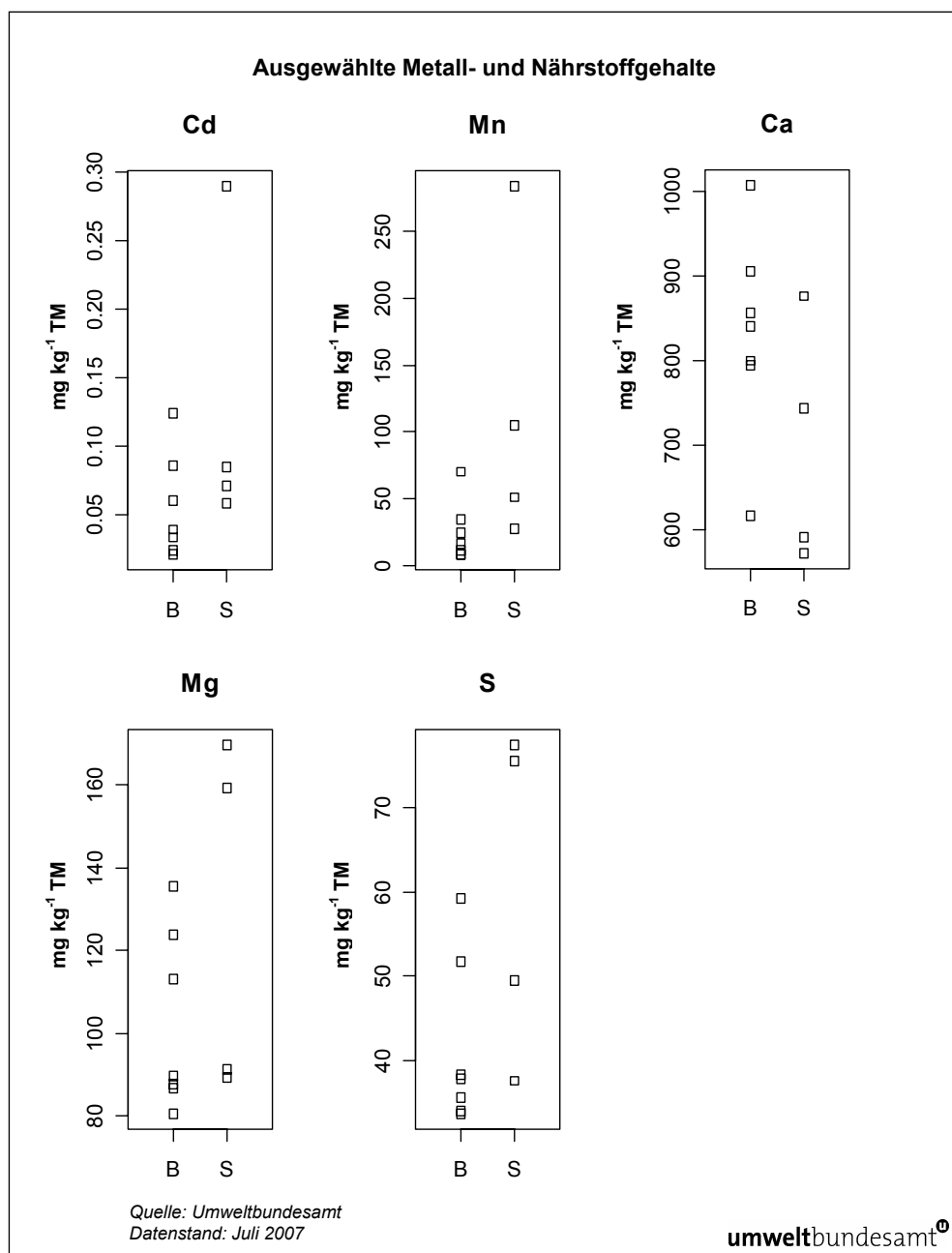


Abbildung 5: Ausgewählte Metall- und Nährstoffgehalte (mg kg<sup>-1</sup> lufttrocken) auf Standorten mit unterschiedlicher Bodenreaktion (B ... basisch, S ... sauer).

### 3.1.3 Standorte mit auffälligem Holzchemismus

Abbildung 6 zeigt die Ähnlichkeit der Holzbohrkerne anhand ihrer Metallkonzentrationen. Die Lage aller beprobten Standorte ist in Abbildung 1 (S. 7) verzeichnet. Die Probe vom Standort Schruns (SRS) war mit ihrem Holzchemismus am isoliertesten, gefolgt von den Standorten Geschriebenstein (GES) und Thayatal (THA).

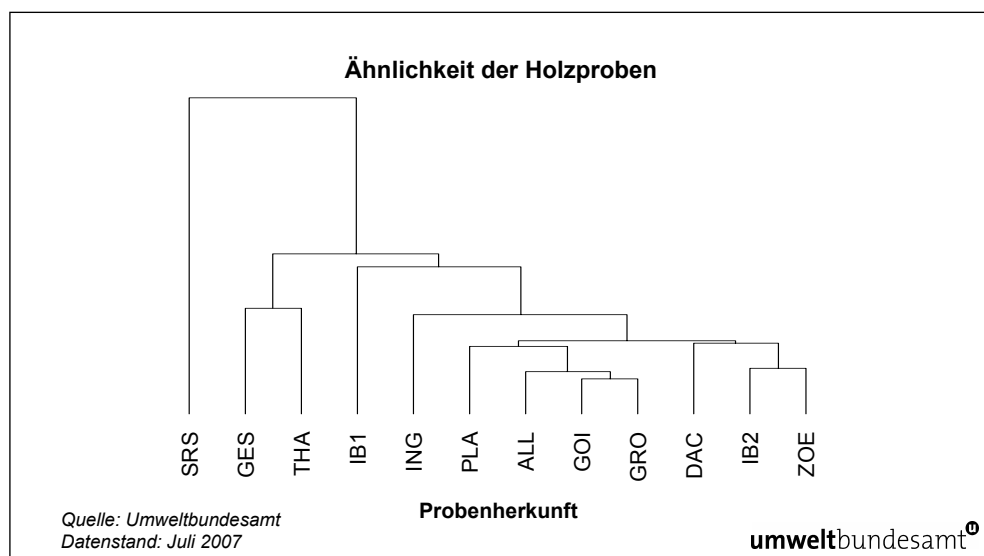


Abbildung 6: Ähnlichkeit der Holzproben anhand ihrer Metallgehalte. Die Ähnlichkeit zweier Proben sinkt mit zunehmender Entfernung im Diagramm.

Der Bohrkern vom Standort Schruns (SRS) zeigte Spitzengehalte einiger Metalle (siehe Tabelle 8). Die Proben von den Standorten Geschriebenstein (GES) und Thayatal (THA) hoben sich durch ihre hohen Kadmium- und Mangangehalte ab. Die Probe Thayatal enthielt außerdem viel Chrom. Ein Innsbrucker Standort (IB1) fiel durch sehr hohe Blei- und Zinkgehalte auf.

Tabelle 8: Elementgehalte einzelner Proben im Vergleich zur Gesamtstichprobe ( $\text{mg kg}^{-1}$  lufttrocken).

|     | Cd   | Cr   | Cu   | Fe    | Mn    | Ni   | Pb   | Sb  | Zn   | S    | P    |
|-----|------|------|------|-------|-------|------|------|-----|------|------|------|
| Med | 0,20 | 1,0  | 2,1  | 36,7  | 30,9  | 1,1  | 0,74 | 0,1 | 10,6 | 42,3 | 11,8 |
| SRS |      | 15,6 | 26,6 | 610,9 |       | 75,3 |      | 1,2 | 26,0 | 77,4 | 30,5 |
| GES | 0,29 |      |      |       | 284,4 |      |      |     |      |      |      |
| THA | 0,29 | 8,7  |      |       | 184,5 |      |      |     |      |      |      |
| IB1 |      |      |      |       |       |      | 7,24 |     |      |      |      |

Med ... Median der Gesamtstichprobe ( $n = 12$ )

Die markant hohen Metallwerte ließen zuerst an eine nachträgliche Kontamination der Probe vom Standort Schruns denken, wenn auch die anderen Bohrkernabschnitte derselben Probenahme in dieser Hinsicht unauffällig waren. Bemerkenswert ist jedoch die bergbauliche Geschichte des Standorts: am Talfuß und an den Gehängen des Standorts befanden sich innerhalb von 2–5 km Luftlinie im 15. und 16. Jahrhundert die drei Zentren des Vorarlberger Erzabbaus (samt Verhüttung) (HEIMATSCHUTZVEREIN MONTAFON 2005). Geschürft wurde v. a. nach Fahlerz, Kupferkies und Eisenspat. Fahlerz enthält Eisen und Kupfer, außerdem Antimon oder Arsen, daneben häufig geringe Anteile an Silber, manchmal Zink. Die im Fichtenholz vom Standort Schruns auffällig angereicherten Elemente (siehe Tabelle 8) kommen nahezu vollzählig in den genannten Erzen vor. Überdies enthalten Fahlerz und Kupferkies als Sulfide Schwefel, und die Probe SRS besaß den höchsten Schwefelgehalt aller aktuellen Proben. Gleichzeitig nahmen die meisten genannten Elemente vom ältesten hin zum jüngsten Bohrkernabschnitt deutlich ab.

(Abbildung 7). In ihrer Gesamtheit legen die genannten Indizien die Hypothese nahe, dass eine Anwehung aus nahe gelegenen Hütten für erhöhte Einträge in den Boden und dadurch zur Anreicherung im Holz gesorgt hat<sup>2</sup>. Die Abnahme der Gehalte hin zu den jüngeren Jahrringen könnte auf abklingende Bodenkonzentrationen im Zeitraum 1884–2004 zurückgehen, aber auch anderweitig beeinflusst sein (z. B. durch altersbedingte Veränderung der Elementaufnahme oder Durchwurzelung neuer Bodenbereiche). Solch ein Effekt wäre ein eindrucksvoller Beleg für den archäologischen Wert von Holzbohrkernen. Obwohl die Sachlage stärker für diese Hypothese als für einen Artefakt durch Verunreinigung des Bohrkerns (s. o.) spricht, würde eine stichhaltige Aussage zusätzliche Nachforschungen über den Standort Schruns erfordern.

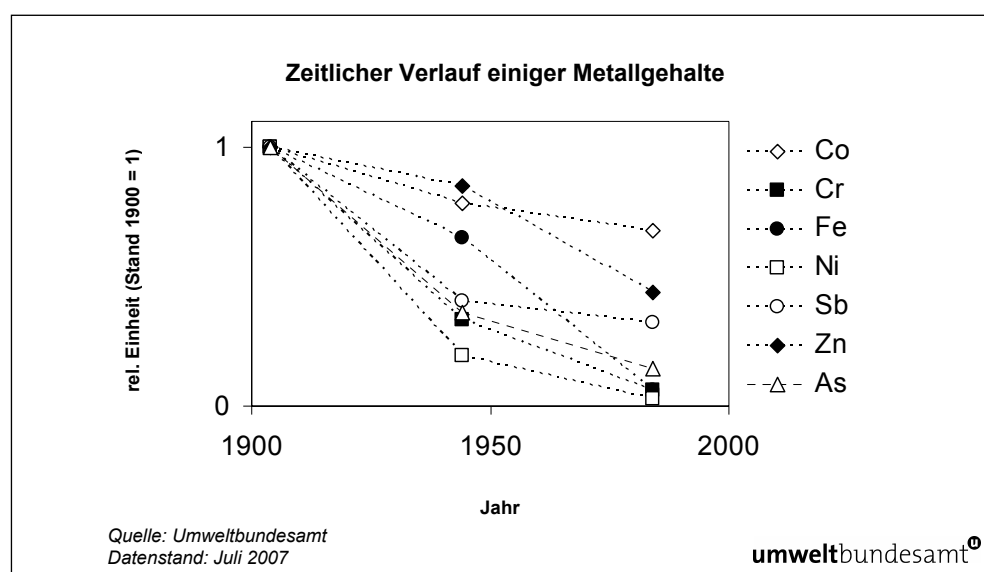


Abbildung 7: Zeitlicher Verlauf einiger Metallgehalte in Fichtenholz vom Standort Schruns, relativ zum Gehalt des ältesten Bohrkernabschnitts. Die drei Punkte entsprechen Bohrkernabschnitten aus den Zeiträumen 1884–1923, 1924–1963 und 1964–2003.

### 3.2 Vergleich der jüngsten Veränderungen

Im Folgenden sind die Veränderungen dargestellt, die sich aus dem Vergleich der jüngsten 40 Jahrringe mit den 41–80 Jahre alten Jahrringen aktueller Proben ergaben. Wie in Punkt 2.5.3 (S. 11) erwähnt, vergleicht diese Vorgangsweise verschiedene Altersphasen desselben Baumes. Zugleich werden Splint- und Kernholz

<sup>2</sup> Geogen erhöhte Bodenkonzentrationen am Standort selbst sind weniger wahrscheinlich, da dieser nicht mehr zu der nördlich gelegenen ergiebigen Grauwackenzone gehört (pers. Mitt. B. Maier 2006). Ob es sich dennoch um einen früheren Haldenstandort handelt, war zum Berichtszeitpunkt noch unklar.



gegenübergestellt<sup>3</sup>. Einmal im Kernholz, werden Elemente dort weder aktiv noch passiv verlagert. Vorgefundene Unterschiede können somit auch physiologisch oder physikalisch bedingt sein und müssen nicht auf ein verändertes Elementangebot in der Umwelt zurückgehen.

Nicht alle Elemente zeigten ausgeprägte oder gar signifikante Unterschiede zwischen den beiden Episoden. Bei ungleicher Verteilung waren die höheren Gehalte aber mit Ausnahme von Phosphor und Schwefel immer im älteren Bohrkernabschnitt zu finden (Abbildung 8). Statistisch signifikant<sup>4</sup> waren die Unterschiede bei Eisen, Chrom, Nickel und Phosphor ( $p$  jeweils 0,03). Höhere Konzentrationen im Kernholz 80–100jähriger Fichten (das ungefähr dem hier herangezogenen älteren Abschnitt entspricht) werden für Kalzium, Magnesium und Zink, übereinstimmend mit den vorliegenden Ergebnissen, von BERNEIKE et al. (1985) berichtet.

Die Gehalte von Antimon, Arsen, Kalium, Kupfer und Mangan unterschieden sich zwischen den beiden Episoden kaum (Abbildung 8).

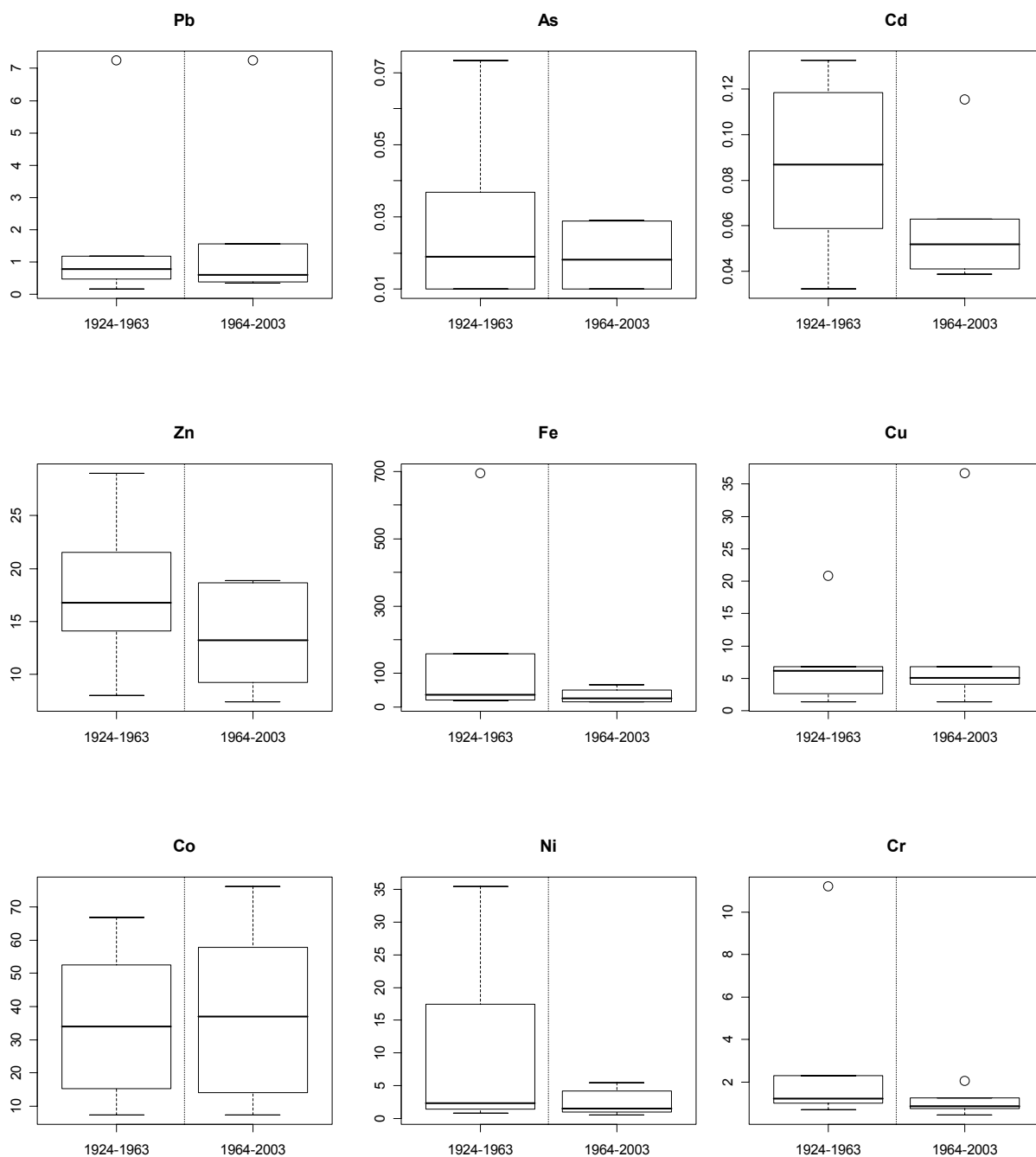
Die Ergebnisse zeigen geringere Konzentrationen verschiedener Elemente (darunter Kadmium, Chrom und Nickel) im Fichtenholz der letzten 40 Jahre als im 40–80 Jahre alten Holz. Damit drängt sich vorerst die Vermutung einer erfreulichen Trendwende hin zu niedrigeren Konzentrationen innerhalb der letzten 80 Jahre auf. Diese Annahme scheint aber anhand der vorliegenden Daten nicht ausreichend belegt. Einerseits muss mit dem Einfluss der oben erwähnten Differenzierung in Splint- und Kernholz gerechnet werden. Beispielsweise ist ein höherer Kalziumgehalt des Splintholzes, wie hier beobachtet, auch experimentell belegt (ÖSTERAS 2004; der dort gefundene höhere Mangangehalt im Kern konnte hier nicht bestätigt werden). Andererseits entsprechen die jeweils verglichenen Bohrkernabschnitte unterschiedlichen Altersstadien desselben Baumes. Der ältere Bohrkernabschnitt deckt bei fast allen Proben die Baumholzphase ab, und altersbedingte Veränderungen der Baumernährung können nicht ausgeschlossen werden. Beispielsweise sind die höheren Phosphorgehalte im Holz der letzten 40 Jahre vermutlich eher auf das Phosphorbedürfnis der lebenden Splintgewebe zurückzuführen als auf eine (etwa durch Intensivierung der landwirtschaftlichen Phosphatausbringung) gestiegene Phosphoraufnahme aus dem Boden.

---

<sup>3</sup> Bei der Fichte nimmt der Splint im unteren Stammbereich durchschnittlich 37 Jahrringe ein (LIESE & DUJESIEFKEN 1986).

<sup>4</sup> Beschreibung der Signifikanzprüfung auf S. 16

### Elementkonzentrationen in aufeinander folgenden Bohrkernabschnitten



Anm.: Eine geringfügige Eisenkontamination während der Aufbereitung (Schneidmühle) kann nicht ausgeschlossen werden. Denkbar, obgleich unwahrscheinlich, ist also eine systematisch stärkere Kontamination der älteren Bohrkern, etwa durch größeren Mahlstand des älteren Holzes.

Quelle: Umweltbundesamt  
Datenstand: Juli 2007

umweltbundesamt<sup>®</sup>

Abbildung 8: Elementkonzentrationen ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) in aufeinanderfolgenden Bohrkernabschnitten zu je 40 Jahrringen.

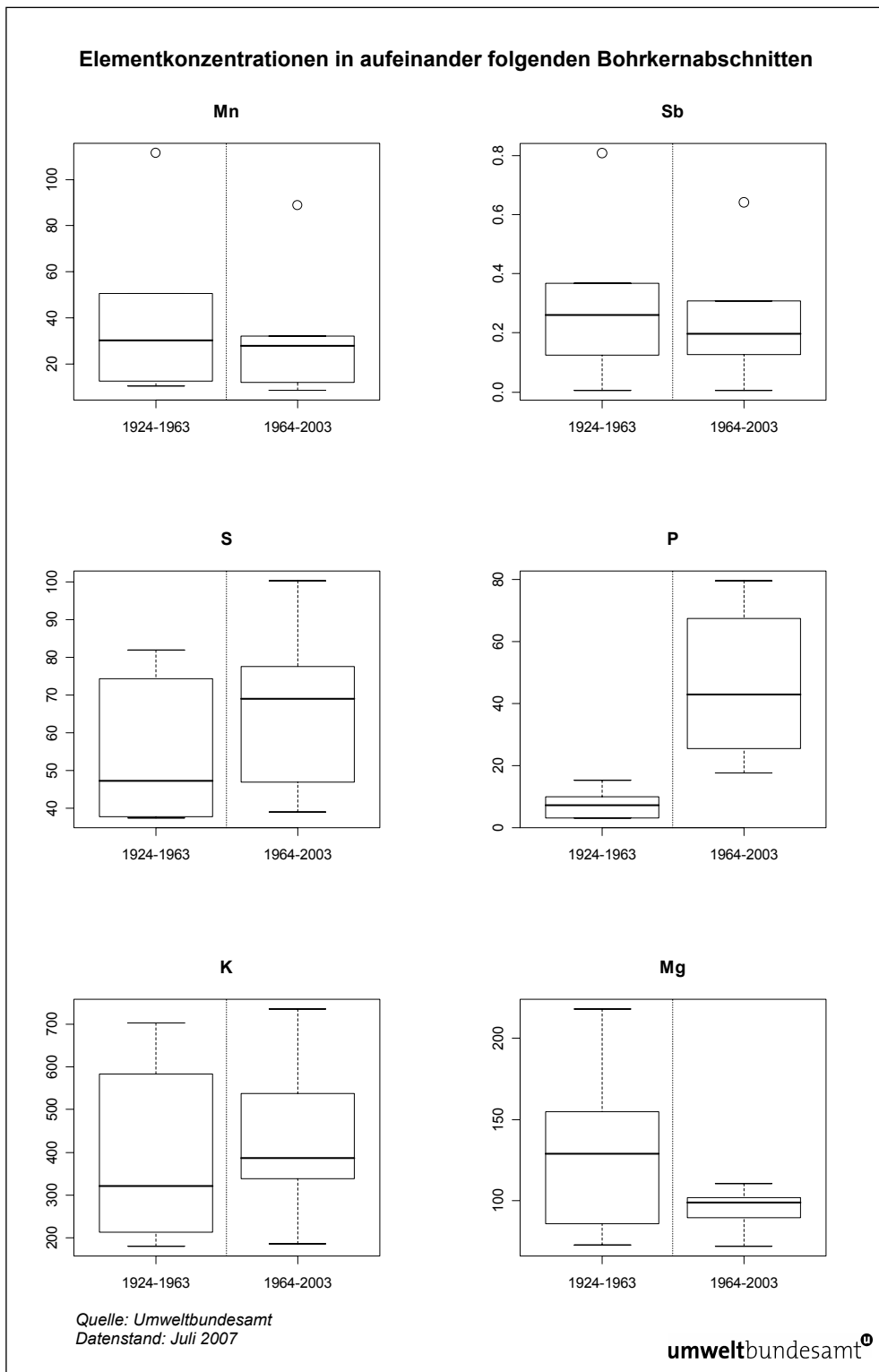


Abbildung 8: Elementkonzentrationen ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) in aufeinanderfolgenden Bohrkernabschnitten zu je 40 Jahrringen (Fortsetzung).

### 3.3 Historische Werte

Nachfolgend ist die Entwicklung verschiedener Elementkonzentrationen im Fichtenholz vom Standort Dachstein dargestellt. Mit diesen Proben konnte eine Zeitspanne von 300 Jahren, gegliedert in Episoden zu 40 Jahren, abgedeckt werden. Einige Metallkonzentrationen deuten auf frühzeitige, regional begrenzte Einflüsse der Erzindustrie hin und sind dementsprechend nicht auf die überregionale Situation übertragbar.

Zum Verständnis der Grafiken: Für jede dargestellte Episode illustriert ein Boxplot die Verteilung der Messwerte (das Lesen solcher Boxplots ist auf S. 17 erklärt). Außerdem findet sich in den Grafiken eine durchgehende Linie: diese verbindet die Messwerte ein- und desselben 280 Jahre alten Bohrkerns. Die Linie entspricht also dem Konzentrationsgradienten über den Stammradius (und damit verschiedenen Altersstadien) einer Fichte. Die Boxplots hingegen geben die Verhältnisse im immer gleichen Wachstumsstadium unterschiedlich alter Individuen wieder.

#### 3.3.1 Quecksilber

Quecksilber war weder in den Holzproben vom Dachstein noch in den Proben der übrigen österreichischen Standorte nachweisbar. Pflanzen nehmen allerdings nur sehr geringe Mengen von Quecksilber aus dem Boden auf, weil das Element stark an die organische Substanz des Bodens gebunden ist und der Transfer in die Pflanze an und in den Wurzeln blockiert wird (BERGMANN 1993).

#### 3.3.2 Blei

Die Chronologie der verkehrsbedingten Bleiemissionen ist zu erhalten ist eines der klassischen Untersuchungsziele der chemischen Dendrochronologie. Die Bleikonzentrationen der 1920–1960er Jahre liegen deutlich über denen der vorangegangenen 40-Jahres-Epoche (Abbildung 9), das stimmt grundsätzlich mit der beginnenden Verwendung von organischen Bleiverbindungen als Kraftstoffzusatz in den 1920er Jahren überein. Auch die markant niedrigeren nachfolgenden Werte stehen im Einklang mit dem Ersatz von Blei in Kraftstoffen.

In Einzelepisoden des 18. und 19. Jahrhunderts traten aber ähnliche oder sogar deutlich höhere Gehalte als in der 1920–60er Episode auf. Dieses vorerst überraschende Ergebnis legt wiederum den Einfluss regionaler Erzverhüttung nahe, wie dies auch bei Nickel (S. 31) und Zink (S. 29) vermutet wird (in Schladming lagern bleihaltige Erze, auch Bleibergbau fand statt). Dies besonders im Hinblick auf die hohen Gehalte von über  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (1764–1803; Medianwert), die im Experiment mit Jungfichten selbst bei hohem Bleiangebot ( $134 \text{ mg kg}^{-1}$  Bodentrockenmasse) nicht erreicht werden (HAGEMeyer & WEINAND 1996).

Aus methodischer Sicht interessant ist die Chronologie aus unterschiedlich alten Sequenzen desselben Bohrkerns (durchgezogene Linie in Abbildung 9) mit dem Verlauf, der sich aus der Betrachtung von Bohrkernen derselben Wachstumsphase unterschiedlich alter Bäume ergab (Boxplots in Abbildung 9). Beide Herangehensweisen zeichnen ab ca. 1850 ein größtenteils recht ähnliches Bild der historischen Entwicklung. Zumindest mit der (groben) zeitlichen Auflösung von 40 Jahren konnte hier also auch die Untersuchung eines einzelnen Bohrkerns einen Eindruck vom

Verlauf der Bleiaufnahme in den Baum geben. Für eine jahresgenaue Chronologie dürfte der Bleigradient entlang der Jahrringe einer einzelnen Fichte dennoch untauglich sein, wie HAGEMeyer & WEINAND (1996) nachweisen.

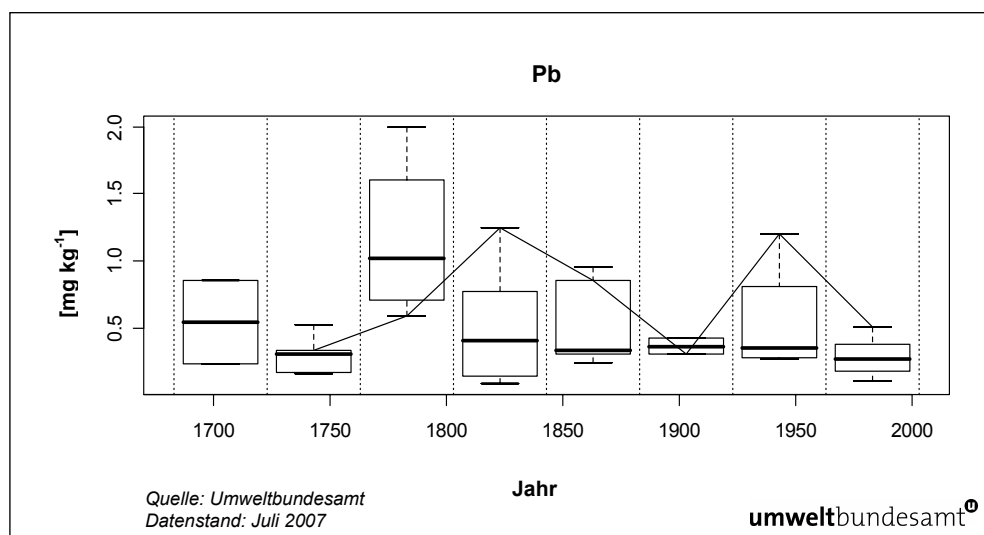


Abbildung 9: Historische Entwicklung des Bleigehaltes (mg kg<sup>-1</sup>).

### 3.3.3 Arsen

Zur Bewertung der Arsengehalte sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sich sämtliche Messwerte des Standorts Dachstein weit unter der analytischen Bestimmungsgrenze (0,2 mg kg<sup>-1</sup> Trockenmasse) befanden: noch die höchsten Arsengehalte lagen unterhalb der halben Bestimmungsgrenze. In diesem Bereich ist die Messunsicherheit so hoch, dass eine weitergehende Interpretation der vorgefundenen Schwankungen nicht angezeigt schien.

Aus Angaben in FÖLZER et al. (1988) lässt sich abschätzen, dass bei der Nickelverhüttung im rund 15 km südwestlich gelegenen Obertal zwischen 1830 und 1880 über 200 t Arsen als Flugstaub freigesetzt wurden<sup>5</sup>. Offensichtlich führte diese Emission aber nicht zu einer erhöhten Arsenaufnahme am Probenstandort.

### 3.3.4 Kadmium

Wie zuvor bei Arsen beschrieben, lagen auch die Kadmiumgehalte fast ausnahmslos unter der Bestimmungsgrenze von 0,2 mg kg<sup>-1</sup> Trockenmasse. Hier waren die Werte aber nicht durchgehend so nahe der Nachweisgrenze, dass dies eine Interpretation von vornherein unvermeidbar gemacht hätte. Abbildung 10 zeigt eine stete Konzentrationszunahme ab dem 18. Jahrhundert, mit einem auffallenden Höchststand um die Mitte des 20. Jahrhunderts. Außerdem stechen die hohen Werte der ältesten untersuchten Episode hervor.

<sup>5</sup> Bei einer Gesamtproduktion von rd. 80 t metallischem Nickel und einer Emission von 2,7 t Arsen-Flugstaub pro Tonne metallischen Nickels.

Als Ursache für steigende Gehalte im Holz kommen sowohl erhöhte Immissionen als auch eine versauerungsbedingte Steigerung der Kadmiumverfügbarkeit im Boden in Frage. Beide Erklärungen scheinen zeitlich plausibel, ebenso wie ein Zusammenwirken dieser Umstände. Das Fehlen einer simultanen Zunahme der Mangangehalte (die auch mit steigendem Bodensäuregehalt anwachsen sollten) spricht jedoch für einen stärkeren Bedeutung des Immissionsfaktors. Hierfür sprechen bspw. auch die Befunde von SHOTYK et al. (2002): während des Großteils der letzten 240 Jahre stieg der depositionsbedingte Kadmiumgehalt in einem Moor im schweizerischen Jura stetig und deutlich an, mit Ausnahme eines (auch bei den Holzproben beobachteten) starken Abfalls in der jüngsten Vergangenheit.

Die hohen Gehalte in der ältesten untersuchten Episode (um 1700) sind vorläufig ungeklärt. Möglicherweise sind sie eine Folge von Pilzbefall an diesen sehr alten Probefichten: erstens reichern einige Stammfäuleerreger Kadmium im Myzel an, zweitens erhöht sich bei pilzbedingter Verringerung der Holzdichte die Elementkonzentration pro Trockenmasse (BÄRNTHALER 1997). Bei visueller Inspektion (Binokular) der Bohrkerns waren allerdings alle Proben mit Anzeichen von Pilzbefall schon vor der Analyse ausgeschieden worden.

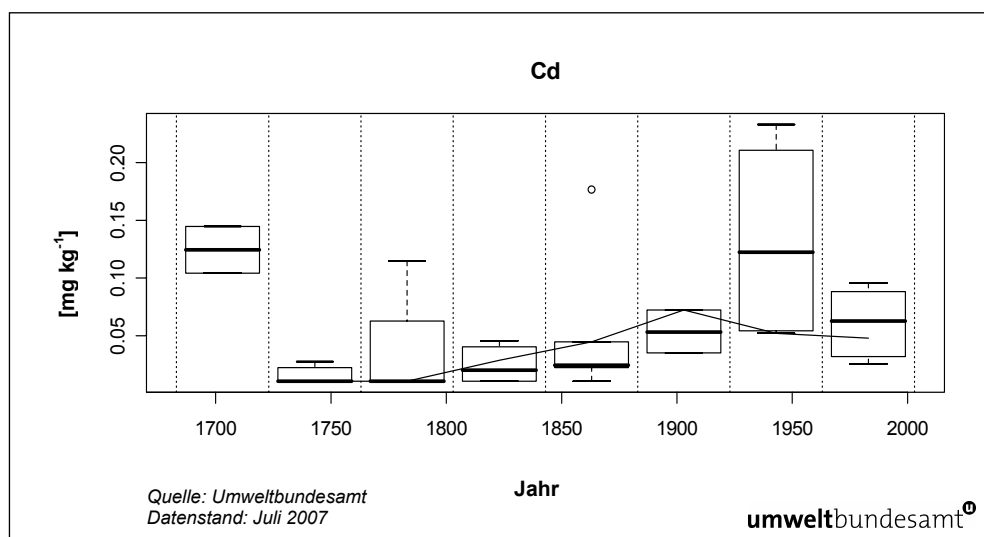


Abbildung 10: Historische Entwicklung des Kadmiumgehaltes (mg kg<sup>-1</sup>).

Die Entwicklung der Kadmiumgehalte ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Zum einen gehört Kadmium zu den toxischsten der hier untersuchten Elemente. Zum anderen ist Kadmium das einzige Metall, bei dem das untersuchte Fichtenholz höhere auf den Brennwert bezogene Gehalte als Kohle aufwies. Zum dritten aber zeigt die Entwicklung, dass die Kadmiumgehalte im Holz wahrscheinlich erst als Folge der industriellen Entwicklung anstiegen.

Wie eingangs erwähnt, verfolgte diese Studie auch das Ziel, den qualitativen Unterschied zwischen Schwermetallgehalten in Holz einerseits und fossilen Brennstoffen andererseits zu verdeutlichen. Werden Schwermetalle beim Einsatz fossiler Brennstoffe freigesetzt, dann bedeutet das eine Neubeaufschlagung der Umwelt. Schwermetalle, die sich im Holz als Folge anthropogener Immissionen wiederfinden, stellen bei deren Freisetzung eine Umwälzung bereits erfolgter Schwermetalleinträge, aber keine Neubeaufschlagung der Umwelt dar. Die in diesem Abschnitt

vorgestellten eigenen und fremden (SHOTYK et al. 2002) Befunde unterstützen die Annahme, dass der Anstieg der Kadmiumgehalte im Holz auf anthropogen erhöhte Kadmiumimmissionen zurückgeht.

### 3.3.5 Zink

Die Zinkgehalte zeigten einen auffälligen Sprung in der Episode 1844–1883 (siehe Abbildung 11). Die nahe gelegenen Schladminger Tauern besitzen zinkreiche Vererzungen und der Zinkabbau in rd. 30 km Entfernung ist historisch belegt. Die hohen Zinkwerte im Holz treten nach Verbreitung dessen hüttenmännischer Nutzbarkeit (vor ca. 170 Jahren, also um 1830: AMT DER STEIERMÄRKISCHEN LANDESREGIERUNG 1985) auf. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts kam es aber auch zum Niedergang großer Teile der steirischen Bergbauindustrie. Beide Ereignisse passen zeitlich zum Verlauf der Zinkwerte im Holz und legen daher eine ursächliche Verbindung zwischen Holzgehalten und regionalem Bergbau-/Hüttenwesen nahe.

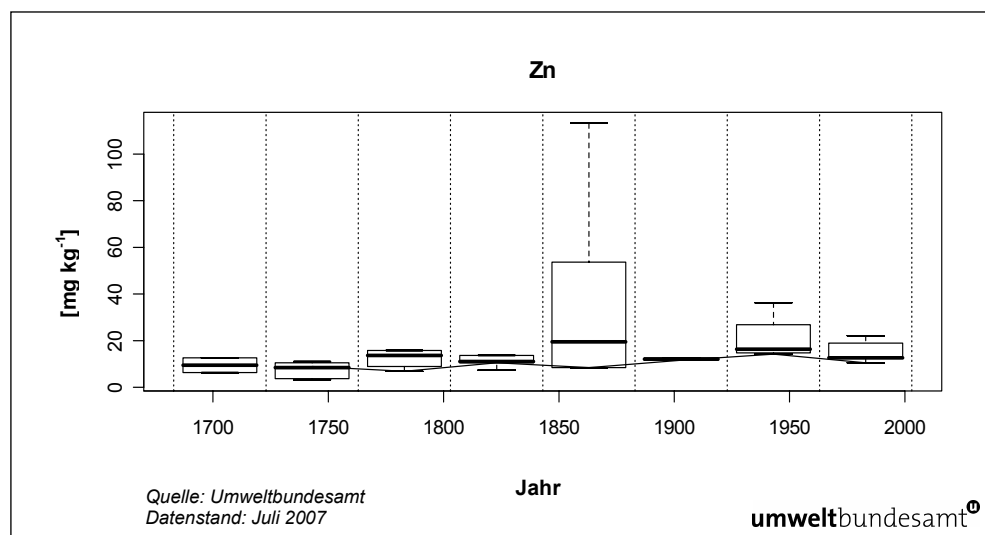


Abbildung 11: Historische Entwicklung des Zinkgehaltes ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

### 3.3.6 Eisen

Wie erwähnt, kann eine geringfügige Eisenkontamination des Probenmaterials beim Zerkleinern in der Schneidmühle nicht ausgeschlossen werden. Zwar sollten die Eisenwerte im Falle einer maßgeblichen Kontamination nicht so deutlich zwischen den Episoden schwanken (Abbildung 12), da die einzelnen Zerkleinerungschargen nicht episodisch gruppiert wurden. Denkbar, aber nicht sehr wahrscheinlich, erscheinen episodische Unterschiede in Holzdichte und eingelagerten Mineralstoffen, die für entsprechende Verschleißunterschiede des Schneidwerks sorgten. Dennoch müssen die Ergebnisse der Eisenbestimmung natürlich mit Vorbehalt bewertet werden.

Unter der Voraussetzung, dass die Probenaufbereitung zu keiner maßgeblichen systematischen Kontamination führte, nahmen die Eisenkonzentrationen in den Proben vom Standort Dachstein von einem Höchstwert in den ältesten Proben bis

hin zur Mitte des 19. Jahrhunderts stetig ab. Danach stiegen sie wieder, mit einer sehr großen Schwankungsbreite in der Episode 1924–1963. Von dort fallen sie zur jüngsten Untersuchungsperiode hin abrupt ab, um den Tiefststand des gesamten Betrachtungszeitraums zu erreichen (siehe Abbildung 12). Obwohl für das Gebiet um Schladming hauptsächlich von Nickel-, Kobalt- und Arsenabbau berichtet wird, suggeriert der ausgeprägte Trend der Eisengehalte auch hier einen Einfluss früherer Montanindustrie.

Falls die stetige und in den jüngsten Episoden drastische Steigerung der Phosphorgehalte im Holz (siehe Abbildung 19 auf S. 36) auf eine entsprechende Erhöhung des Phosphorangebots in der Umwelt zurückgeht, dann könnte das die niedrigen Eisengehalte der jüngsten Proben mitbedingen: Hohe Phosphatkonzentrationen hemmen nämlich Aufnahme und Transport von Eisen (BERGMANN 1993).

Stärker noch als bei Blei (S. 26) hätte die Analyse eines einzelnen Fichtenbohrkerns eine vergleichbare Aussage wie die Untersuchung gleicher Wachstumsabschnitte unterschiedlich alter Exemplare geliefert (vgl. durchgezogene Linie und Boxplots in Abbildung 12). Mit anderen Worten: die Untersuchung von Einzelindividuen dürfte ein zuverlässiges Bild der Eisenchronologie liefern und nicht (wie bei anderen Elementen – vgl. Kupfer auf S. 30 – oder Baumarten) einer nachträglichen Verfälschung durch Verlagerung im Stamm unterliegen. Dieser Befund bezieht sich klarerweise auf eine grobe zeitliche Auflösung von 40-Jahres-Abschnitten.

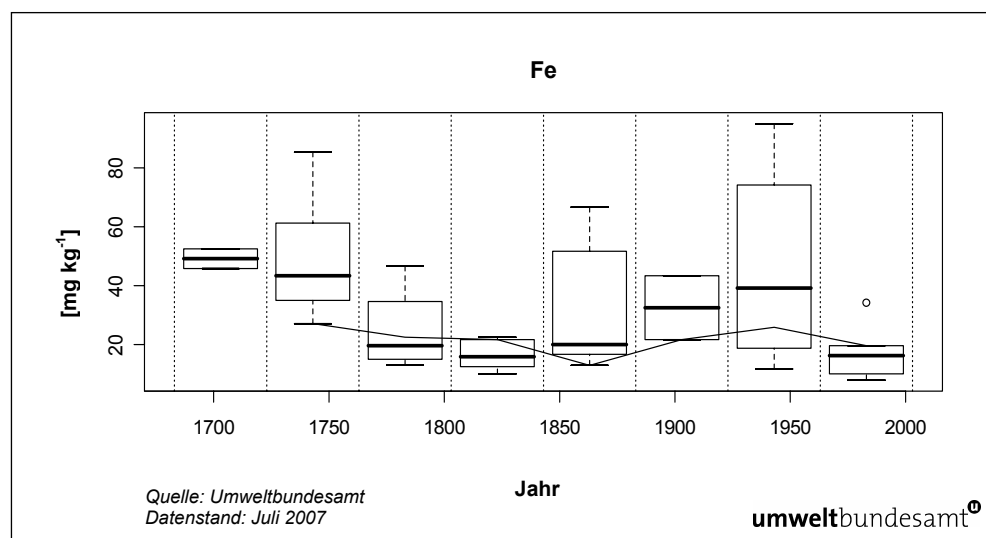


Abbildung 12: Historische Entwicklung des Eisengehaltes (mg kg<sup>-1</sup>).

### 3.3.7 Kupfer

Die Kupfergehalte der Fichtenbohrkerne schwankten stark, sowohl zwischen den untersuchten 40-Jahres-Spannen als auch zwischen den Individuen derselben Epoche (Abbildung 13). Der einzige erkennbare Trend liegt in einer steten Abnahme der Kupfergehalte im vergangenen Jahrhundert.



Im Zusammenhang mit möglichen anthropogenen Einflüssen ist der Bergbau auf Kupfer im Gebiet um Schladming zu nennen, dessen Hochblüte aber bereits Ende des 16. Jahrhunderts ihr Ende fand. Im hier erfassten 18. und 19. Jahrhundert war der regionale Bergbau dagegen von Nickel (S. 31) und Kobalt geprägt.

Die Abnahme der Kupfergehalte kann – wie schon bei Eisen diskutiert (Punkt 5.3.6) – mit einer Phosphoranreicherung des Bodens zusammenhängen (vgl. die Phosphorgehalte im Holz: S. 35). Phosphationen können ebenso wie die Eisenaufnahme auch die Aufnahme von Kupfer in die Pflanze hemmen, zumindest bei niedrigen Kupfergehalten in kalkreichen Böden (BERGMANN 1993; die beprobten Fichten wuchsen über kalkreichem Ausgangsgestein).

Vom methodischen Standpunkt aus betrachtet, liefern die Kupferwerte ein Beispiel dafür, wie die Beschränkung auf Einzelbohrkerne einen ganz anderen Eindruck über die Entwicklung der Kupfergehalte liefert als die Untersuchung vergleichbarer Wachstumsabschnitte unterschiedlich alter Individuen. Dass die Untersuchung von Einzelfichten für eine Chronologie der Kupfergehalte in der Umwelt schlecht tauglich ist, weil von vornherein ein Konzentrationsgradient vom Splint zum Kern vorhanden ist, geht auch aus den Untersuchungen von BÄRNTHALER (1997) und weiteren dort zitierten Studien hervor. Die hier beobachtete Abnahme der Kupferkonzentration zum Kern hin stimmt übrigens mit den erwähnten Werken überein – mit Ausnahme der hier abweichend niedrigen Kupfergehalte im äußersten Holz (Splint) und des nochmaligen Anstiegs gegen das älteste Kernholz hin (dessen Alter aber das der ältesten [123 J.] von BÄRNTHALER 1997 untersuchten Proben übersteigt).

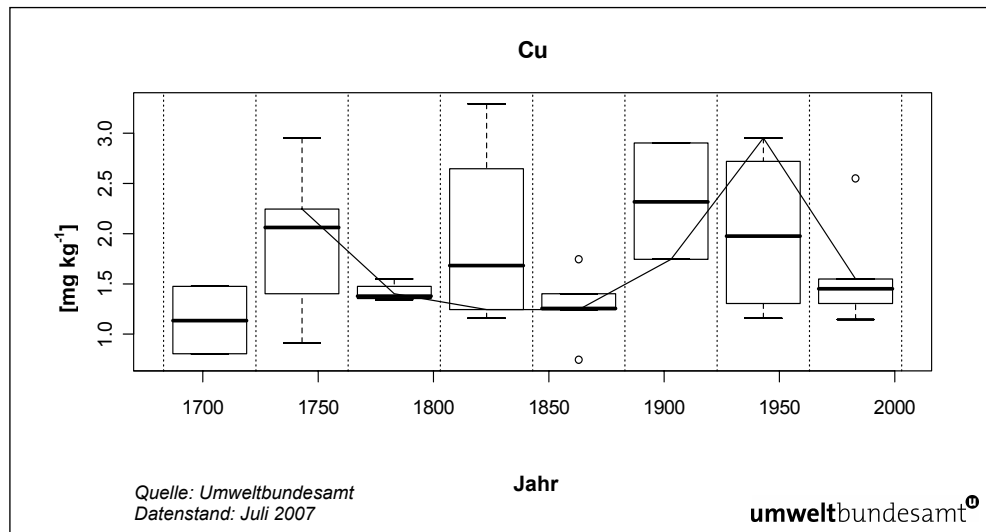


Abbildung 13: Historische Entwicklung des Kupfergehaltes ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

### 3.3.8 Nickel

Ab ca. 1830 löste im Raum Schladming die Nickelgewinnung den zum Erliegen gekommenen Kobaltbergbau ab. Unter anderem befanden sich rd. 20 km südwestlich (Rohrmoos/Hochriesen, Mandling) vom Standort Nickelröstereien, Schmelzöfen und nachgelagerte Industrie. Abbildung 14 zeigt, dass in der zweiten Hälfte des 18. Jhdts. ungewöhnlich hohe Nickelkonzentrationen im Fichtenholz auftreten,

die auch im überregionalen Vergleich auffallen (zum Vergleich: aktuelle Werte österreichischer Standorte liegen um 1,11 mg/kg: Tabelle 6 auf S. 18). Zeitlich eilt dieser Anstieg im Holz allerdings der intensiven Phase der Nickelverhüttung in der Region um einige Jahrzehnte voraus. Außerdem fehlt ein entsprechendes Arsenmuster im Holz (vgl. S. 27), obwohl im Gebiet arsenhaltige Nickelerze vorherrschten, sodass rund die dreifache Masse des bei Schladming gewonnenen reinen Nickels an arsenhaltigem Flugstaub anfiel (vgl. S. 27). Zwar ist die pflanzliche Arsenaufnahme im Vergleich zu Nickel gering (BERGMANN 1993), deswegen könnte auch bei nachweisbarem Anstieg der Nickelgehalte eine merkbare Veränderung der Arsengehalte ausbleiben. Da die historisch belegte Blütephase der regionalen Nickelverhüttung aber erst nach dem Abklingen der hohen Nickelgehalte im Holz erreicht wurde, kommt diese als Verursacher nicht in Frage. Ein Einfluss kleinerer, nicht dokumentierter Anlagen kann dagegen nicht ausgeschlossen werden. Ähnlich wie beim Verlauf der Metallgehalte im Fichtenholz nahe Schruns (vgl. S. 20) wäre das dann eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen Holzchemismus und montanhistorischen Ereignissen, die für den Wert immisionschronologischer Untersuchungen an Holzproben spräche. (Wie bei Eisen und deutlicher als bei Blei stimmten auch hier die aus Einzelbohrkern und Kohorten gleich alter Fichten abgeleiteten Befunde überein: vgl. durchgezogene Linie und Boxplots in Abbildung 14).

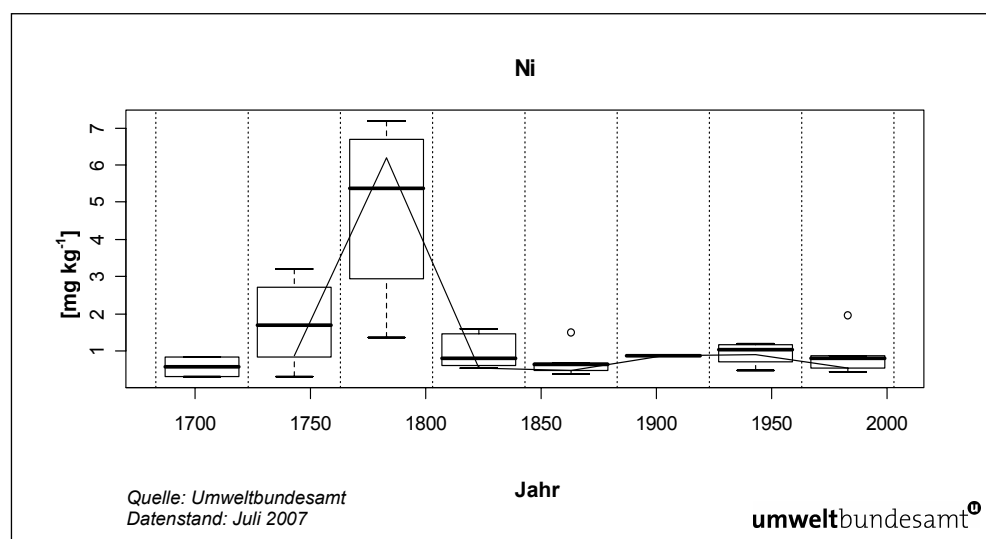


Abbildung 14: Historische Entwicklung des Nickelgehaltes ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

### 3.3.9 Chrom

Die historische Entwicklung der Chromgehalte stimmt sehr eng mit jener der Eisengehalte überein (vgl. nachstehende Abbildung 15 mit Abbildung 12 auf S. 30). Tatsächlich waren die beiden Parameter hochsignifikant korreliert, Abbildung 16 verdeutlicht die Stärke des Zusammenhangs. Diese enge Korrelation von Legierungsmetallen ließ zuerst eine systematische Kontamination bei Probennahme oder Aufbereitung befürchten. Gegen so einen Artefakt spricht aber einerseits die Abwesenheit einer ähnlich ausgeprägten Korrelation mit dem Legierungsbestandteil Mangan (siehe Abbildung 17), andererseits der fehlende Zusammenhang zwischen Bohrkernoberfläche und den besagten Metallen.

Möglicherweise kommt die Kopplung durch ähnliche Aufnahmemechanismen für Eisen- und Chromionen zustande: sowohl Eisen als auch Chrom sind in der Bodenlösung in sehr geringen Mengen vorhanden. Pflanzen scheiden deswegen aktiv Verbindungen aus, um die Verfügbarkeit von Eisen im Nährmedium zu erhöhen (BERGMANN 1993). Chrom kann wegen seiner chemischen Ähnlichkeit Eisen aus solchen Verbindungen verdrängen und so wahrscheinlich den gleichen Eintrittspfad in die Pflanze nehmen.

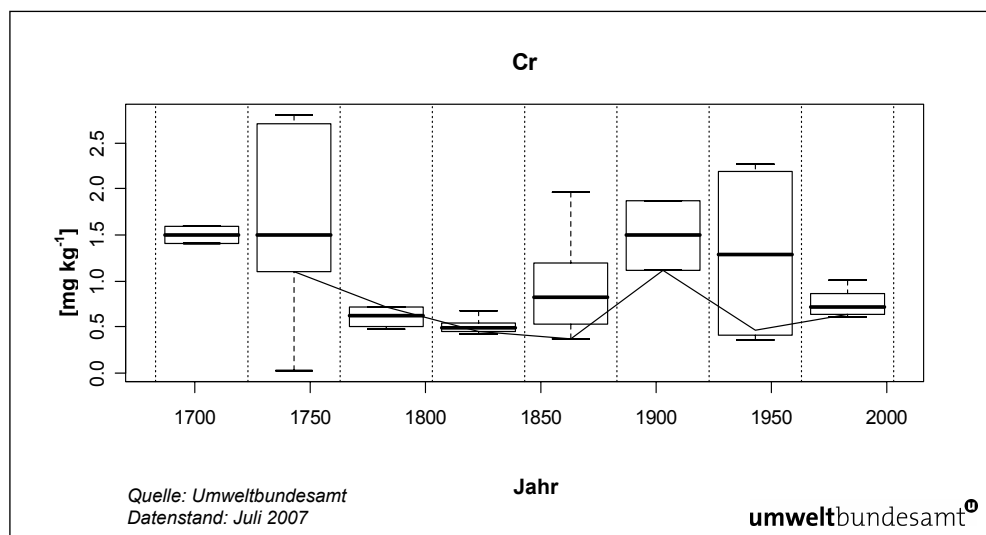


Abbildung 15: Historische Entwicklung des Chromgehaltes ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

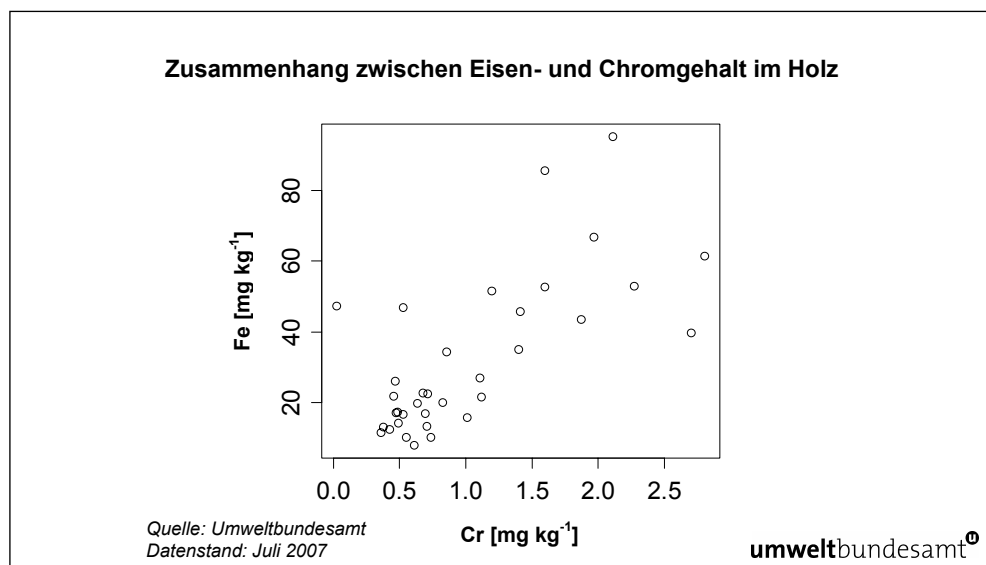


Abbildung 16: Zusammenhang zwischen Eisen- und Chromgehalt ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) im Holz.

### 3.3.10 Mangan

Der Mangangehalt nahm über den Großteil des Betrachtungszeitraums zu (siehe Abbildung 17). Die Manganverfügbarkeit für die Pflanze hängt sehr stark vom pH-Wert des Bodens ab (BERGMANN 1993) und nimmt mit dessen Versauerung zu. Allerdings klangen die Holzwerte am Standort im 20. Jahrhundert wieder ab, obwohl in diese Zeit auch die als „saurer Regen“ bekannt gewordene immissionsbedingte Bodenversauerung fällt.

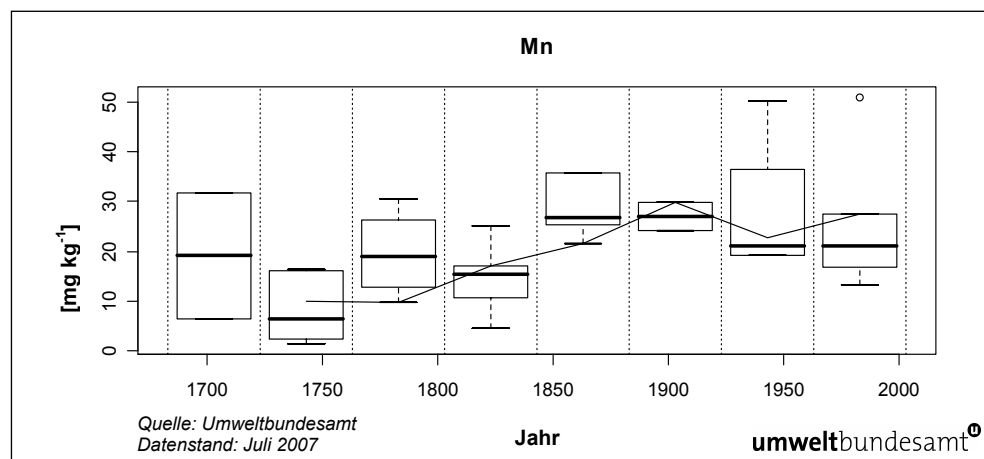


Abbildung 17: Historische Entwicklung des Mangangehaltes ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

### 3.3.11 Antimon

Die Holzproben des Standorts enthielten entweder keine nachweisbaren Antimonmengen, oder so geringe Konzentrationen (weit unter der Bestimmungsgrenze), dass eine Darstellung und Interpretation der zeitlichen Entwicklung nicht gerechtfertigt scheint.

### 3.3.12 Schwefel

Die Schwefelgehalte im Holz verliefen im Beobachtungszeitraum den Kalziumkonzentrationen sehr ähnlich (siehe Abbildung 18 auf S. 38). Für diese Übereinstimmung kann jedoch noch keine plausible pflanzen-, boden- oder immissionsbezogene Erklärung angeboten werden. Vor allem der bei den niedrigen Kalziumgehalten in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts vermutete Zusammenhang mit sauren Immissionen (S. 37) kann hier nicht ins Treffen geführt werden. Da Schwefelverbindungen wesentlich zum so genannten „Saurer Regen“ beitrugen, wäre vielmehr ein Anstieg anstelle des beobachteten Abfalls der Schwefelkonzentration im Holz zu erwarten gewesen. Als Beitrag zu den hohen Schwefelwerten am Beginn des Untersuchungszeitraums wären auch Vulkanausbrüche<sup>6</sup> zu überlegen, die für wesentliche atmosphärische  $\text{SO}_2$ -Emissionen sorgen.

<sup>6</sup> März–Juli 1669: stärkste historisch belegte Eruption des Ätna; 1730–1736 Reihenausbrüche und Vulkanneubildungen auf Lanzarote.

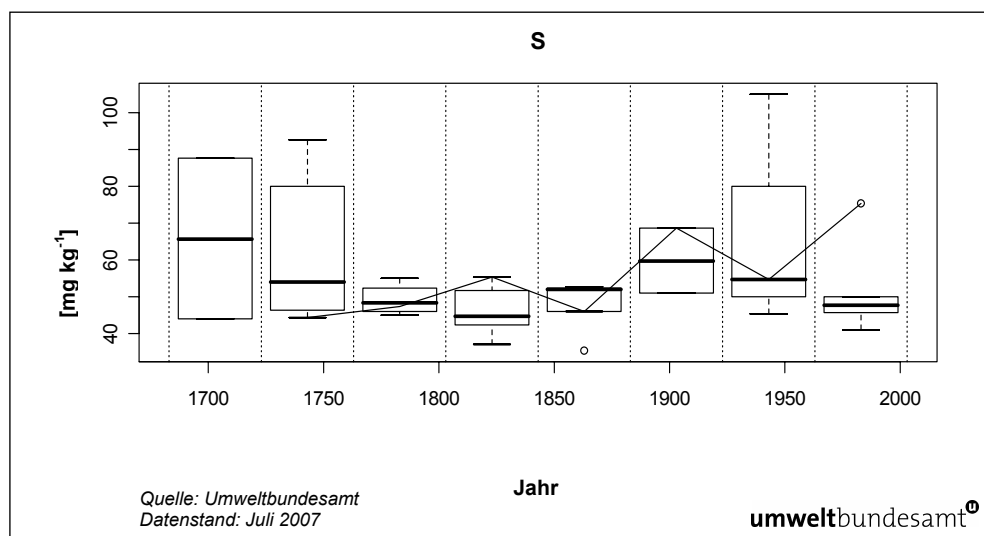


Abbildung 18: Historische Entwicklung des Schwefelgehaltes ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

### 3.3.13 Phosphor

Von allen untersuchten Elementen zeigte Phosphor die ausgeprägteste Entwicklung, und zwar in Form eines drastischen Anstiegs der Gehalte hin zu den jüngsten Proben.

Ein solcher Anstieg wurde neben der langfristigen Entwicklung am Standort Dachstein auch bei anderen österreichischen Proben für den Zeitraum der letzten 80 Jahre festgestellt (S. 22). Dort muss die Veränderung allerdings nicht unbedingt auf ein vermehrtes Phosphorangebot in der Umwelt zurückgehen: Bei Phosphor ist noch stärker als bei anderen Elementen zu berücksichtigen, dass der jüngste Bohrkernabschnitt (ab den 1960er Jahren) auch annähernd dem Splintholz der untersuchten Fichten entspricht (siehe Kapitel 3.2 ab S. 22). In dieser Zone finden sich im Vergleich zum Kernholz noch größere Anteile lebenden Gewebes, in dessen Stoffwechsel Phosphor eine zentrale Rolle spielt. Tatsächlich wird Phosphor (wie auch Kalium) von verschiedenen Autoren als „Marker“ für biologisch aktive Zonen in einem Baum angesehen (zit. in BÄRNTHALER 1997). Deswegen kann der beobachtete Konzentrationssprung zwischen den beiden jüngsten Beobachtungsspannen nicht ohne weiteres auf eine entsprechende Zunahme des Phosphorangebotes im Boden zurückgeführt werden.

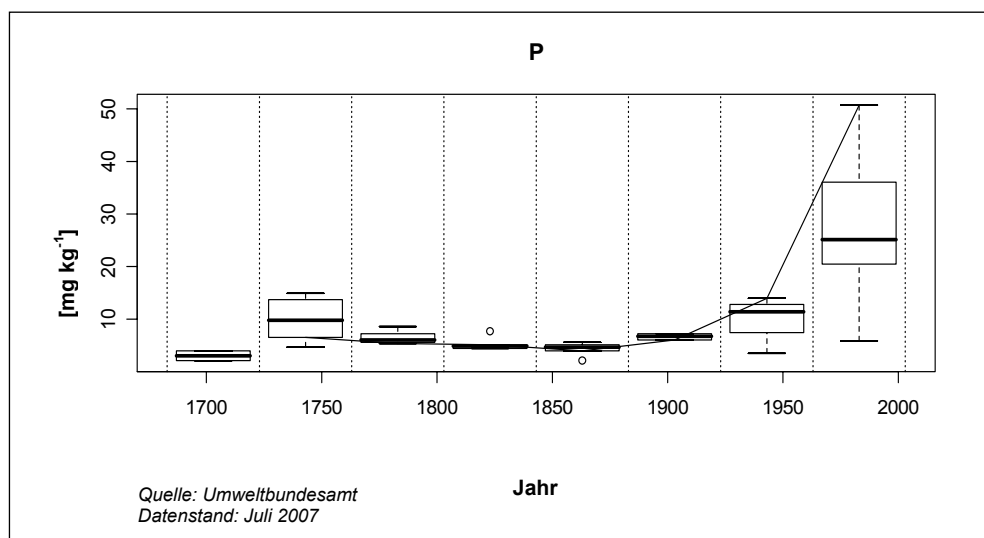


Abbildung 19: Historische Entwicklung des Phosphorgehaltes (mg kg<sup>-1</sup>).

### 3.3.14 Kalium

Kalium gehört zu den Elementen, deren Gehalt über den größten Teil des Beobachtungszeitraums – gemessen an der Variabilität innerhalb derselben Episode – nicht nennenswert schwankte. Das verdeutlicht der Vergleich der Mediane in Abbildung 20.

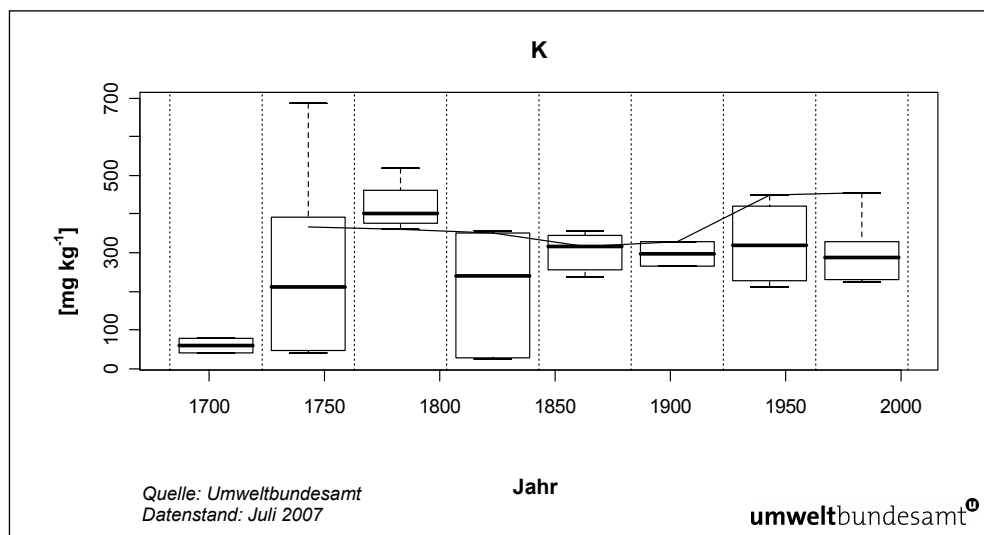


Abbildung 20: Historische Entwicklung des Kaliumgehaltes (mg kg<sup>-1</sup>).

### 3.3.15 Magnesium

Ähnlich wie bei Kalium ist der zeitliche Verlauf der Magnesiumwerte und deren Höhe im Vergleich zu den anderen österreichischen Proben unauffällig (siehe Abbildung 21).

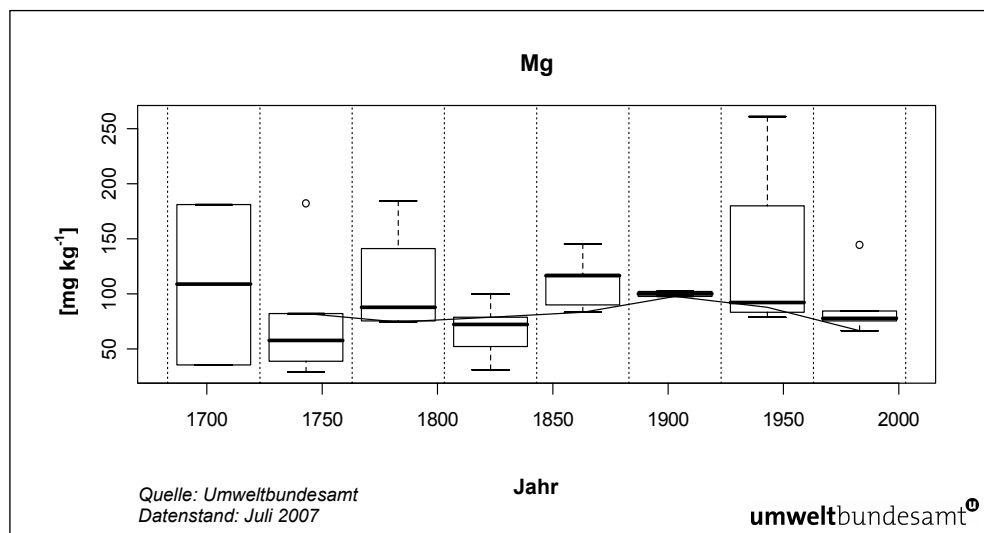


Abbildung 21: Historische Entwicklung des Magnesiumgehaltes ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

### 3.3.16 Kalzium

Die Kalziumgehalte nahmen bis Mitte des 19. Jahrhunderts ab und stiegen dann bis Mitte des 20. Jahrhunderts wieder an, ohne jedoch das Ausgangsniveau wieder zu erreichen. In der Episode nach 1960 ist dann ein nochmaliger starker Einbruch der Kalziumwerte zu verzeichnen (siehe Abbildung 22).

Die Ursache für die hohen ursprünglichen Kalziumwerte kann nur vermutet werden. Die Proben stammen aus einem sehr aufgelockerten Fichtenbestand, möglicherweise wuchsen die ältesten Fichten auf einer noch sehr schwachen Rohhumusdecke an und hatten ein dementsprechend reichliches Kalkangebot aus dem Ausgangsgestein. Im Laufe der Zeit könnte der vom Bestand selbst geschaffene Humuszuwachs und eine gleichzeitige Versauerung (Nadelstreu) der Humusschicht das Kalkangebot im Wurzelraum verknappt und so für eine Abnahme der Werte im Holz gesorgt haben. Allerdings sind die 100 Jahre, innerhalb derer die starke Abnahme stattfand, ein so kurzer Zeitraum für die Bodenbildung, dass dieser Erklärungsansatz wenig überzeugt. Plausibler ließe sich dagegen der Abfall der Kalziumwerte in der letzten Beobachtungsepisode (ab den 1960er Jahren) mit dem Einfluss des „Sauren Regens“ in Form einer verstärkten Kalziumauswaschung aus dem Wurzelraum erklären.

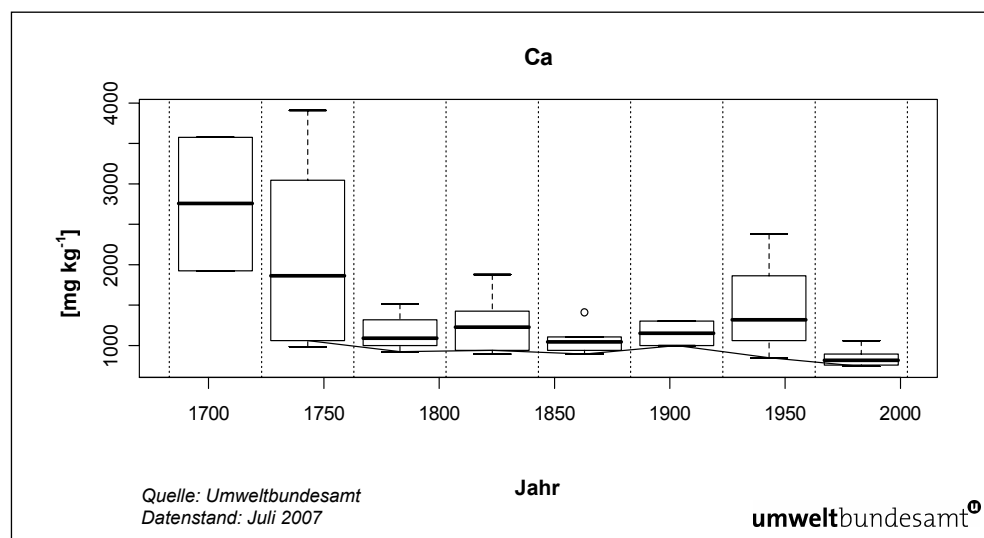


Abbildung 22: Historische Entwicklung des Kalziumgehaltes (mg kg<sup>-1</sup>).

### 3.3.17 Entwicklung ab der industriellen Revolution

Ab Mitte des 19. Jahrhunderts prägte die industrielle Revolution die Entwicklung Deutschlands, gekennzeichnet durch einen rasanten Anstieg der Steinkohlenutzung und eine rapide Entwicklung der Leitbranchen Eisenbahnbau, Metallverarbeitung, Bergbau und Eisen- und Stahlproduktion. Eine gesonderte Betrachtung der Verhältnisse ab der industriellen Revolution ist aus folgenden Gründen sinnvoll: wie unter Punkt 4.4.1 erläutert, waren die Elementgehalte der vorangehenden Periode zumindest vorübergehend von lokalen, wahrscheinlich bergbaulichen, Ereignissen maßgeblich beeinflusst. Solchen lokalen Einflüsse schwächen jedoch die Aussagekraft der Ergebnisse auf die größerräumige Umweltsituation. Im Gegensatz dazu darf ab der industriellen Revolution eine rasche und flächendeckende Ausbreitung technologischer und industrieller Neuerungen samt deren Umweltwirkungen angenommen werden. Unter dieser Annahme kann auch von den ab 1850 beobachteten Elementgehalten eine überregionale Repräsentativität erwartet werden (selbst fortbestehende lokale Emissionen aus Montan- oder Schwerindustrie wären dann repräsentativer für eine europaweite Umwälzung).

Mit Augenmerk auf den Zeitraum ab 1850 lassen sich folgende Entwicklungen feststellen:

**Kadmium:** dieses besonders toxische unter den untersuchten Metallen gehörte zugleich zu den Elementen mit dem ausgeprägtesten Anstieg bereits ab der Periode ab 1804–43. Davor (vor seiner Entdeckung 1817) gab es auch keine gezielte Nutzung dieses Elements, danach fand es bis in die jüngste Vergangenheit vielfältige Verwendung, z. B. in Metallurgie, Elektrotechnik oder Farbstoffherstellung. Wie schon dargelegt (vgl. S. 27) kann nicht endgültig entschieden werden, wieviel der beobachteten Zunahme im Holz auf eine verstärkte Immission und wieviel auf eine mögliche Bodenversauerung mit verstärkter Verfügbarkeit des im Boden enthaltenen Kadmium zurückgeht. Andere Studien belegen jedenfalls eine entsprechende Zunahme der Kadmiumdepositionen. Auf jeden Fall, auch bei einem Einwirken beider Faktoren, ist der beobachtete Anstieg auf menschliche Einflüsse zurückzuführen.



**Blei:** Mit Beginn der industriellen Revolution wurde Blei in großen Mengen für die chemische Industrie gebraucht und war damals das wichtigste Nichteisenmetall. Damit zeitlich übereinstimmend gehörte der Zeitraum 1844–83 zu den Perioden mit den höchsten Bleigehalten (für die vermutlich lokal überprägten Zeit 1764–1804, wurden allerdings noch deutlich höhere Gehalte beobachtet). Später lässt sich eine markante Zunahme von der Periode 1884–1923 zur Periode 1924–1963 und ein anschließender noch deutlicherer Abfall zur Periode 1964–2003 feststellen. Die markante Zunahme stimmt zeitlich mit dem Beginn der Benzinverbleiung 1923 (WICKERN & BRECKLE 1982) überein, die Abnahme hin zur jüngsten Periode mit Ausklang und Verbot von Blei als Kraftstoffzusatz ab den späten 1980er Jahren. Die genannten Übereinstimmungen machen es wahrscheinlich, dass die Bleigehalte im Fichtenholz – und zwar auch jene im Holz, das heutzutage bspw. für Heizzwecke verwendet wird – durch den Menschen verursacht sind.

**Zink, Eisen, Nickel:** Sieht man von den überraschend hohen (und vermutlich lokal verursachten) Zinkgehalten der Periode 1844–83 ab, dann ist – wie auch beim Blei – eine Zunahme der Gehalte ab 1850 zu beobachten, die erst durch die niedrigeren Werte der jüngsten Periode 1964–2003 gebrochen scheint; wie jedoch an anderer Stelle schon erklärt (S. 22), kann diese vermeintliche Trendwende auch eine Folge funktioneller Unterschiede zwischen Kern- und Splintholz sein. Auch hier dürften die Gehalte im Holz die Folge anthropogen erhöhter Umweltkonzentrationen sein. Die Eisenwerte sind unter dem Vorbehalt einer geringfügigen aber nicht ausschließbaren Kontamination bei der Probenaufbereitung zu betrachten.

**Mangan:** Die Mangangehalte im Holz nahmen ab 1850 stetig ab, ohne dass hierfür eine überzeugende Erklärung geboten werden kann – umsoweniger, als die Verfügbarkeit von Kadmium mit fallendem pH-Wert des Bodens ansteigt. Insofern wäre zumindest ein versauerungsbedingter Anstieg, wie er möglicherweise zu den steigenden Kadmiumwerten beitrug (s. o.), zu erwarten gewesen.

**Quecksilber** war in keiner Probe nachweisbar, und die **Arsen-** und **Antimongehalte** waren für eine stichhaltige Interpretation zu gering. Auch bei **Kupfer** scheint eine weitergehende Interpretation angesichts der hohen Variabilität innerhalb derselben Untersuchungsperioden nicht angezeigt.

**Phosphor** zeigte, neben Kadmium, die deutlichste Gehaltszunahme im Holz seit rd. 1800 bis heute. Lediglich die – insgesamt höchsten – Werte der letzten Episode 1964–2003 können auch auf eine verstärkte Phosphoranreicherung im Splintholz zurückgehen. Der seit 1800 steigende Phosphorgehalt im Holz steht zeitlich und sachlich in Einklang mit einem durch Phosphoreinsatz in Landwirtschaft und Industrie vermehrten Phosphorangebot in der Umwelt.

Die höchsten für jede Episode gemessenen Gehalte von **Schwefel** nehmen ab 1850 zu, der Wertebereich in der jüngsten (1964–2003) Episode war jedoch der geringste des gesamten 300jährigen Untersuchungszeitraums. Das kann wiederum eine Folge chemischer Unterschiede zwischen Splint und Kernholz sein. Eine Interpretation der Messdaten als zunehmendes Schwefelangebot seit der industriellen Revolution ist jedoch nicht schlüssig, da von ca. 1850 zurück der Schwefelgehalt mit zunehmendem Probenalter ebenfalls beträchtlich zunimmt und eine Erklärung anhand frühzeitiger Immissionen schwer fällt.

Für **Kalium** und **Magnesium** ist wegen der im Vergleich zur Streubreite geringen Veränderung zwischen den Episoden kein nennenswerter Trend der Gehalte im Holz ableitbar.

Die Gehalte von **Kalzium** im Holz stiegen seit 1850 leicht an, mit einem deutlichen Abfall in der jüngsten Periode (1964–2003), für den aber, wie oben beschrieben wiederum Unterschiede zwischen Kern und Splint verantwortlich sein können.

### 3.3.18 Zusammenfassung der historischen Veränderungen

Die Gehalte von Nickel und Blei (eingeschränkt auch Kadmium, Kalium und Magnesium) zeigten in der Untersuchungsperiode 1764–1804 einen charakteristischen Höhepunkt, der sich schon in der vorangegangenen Episode abzeichnete und in der nachfolgenden Episode abklang. Insgesamt betrifft dies also den Zeitraum von ca. 1730 bis ca. 1840. Historische und sachliche Überlegungen legen nahe, dass die regionale Montanindustrie hierfür mitverantwortlich war. Zur Veranschaulichung seien die Nickelgehalte in Abbildung 23 nochmals dargestellt.

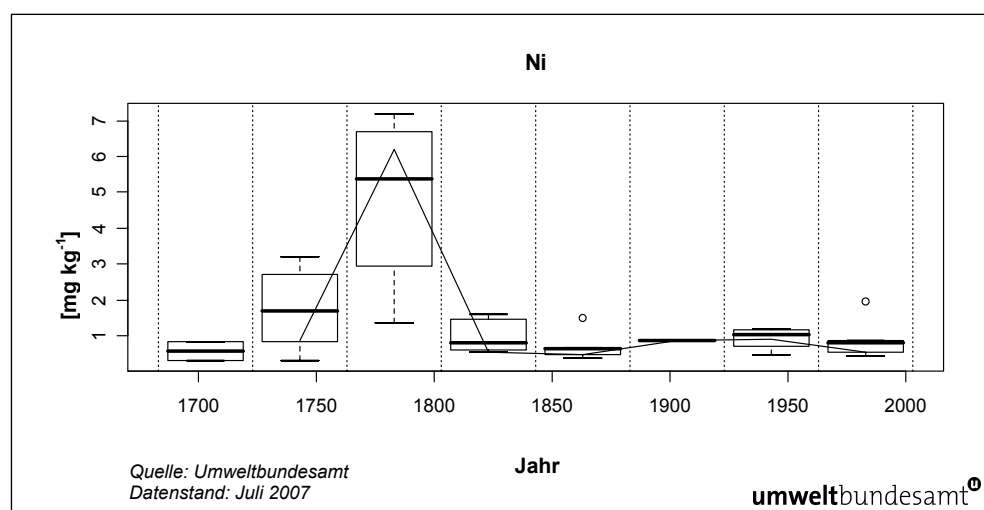


Abbildung 23: Historische Entwicklung des Nickelgehaltes (mg kg<sup>-1</sup>).

Abgesehen von den vorgenannten Elementen wurden, zumindest für den Zeitraum seit der Industrialisierung auch Zunahmen von Zink, Eisen (unter Vorbehalt einer geringfügigen Kontamination bei der Probenaufbereitung) und Nickel und von den Makronährstoffen Phosphor und Schwefel im Holz gemessen. Phosphor zeigte den markantesten Trend aller Elemente (Abbildung 24).

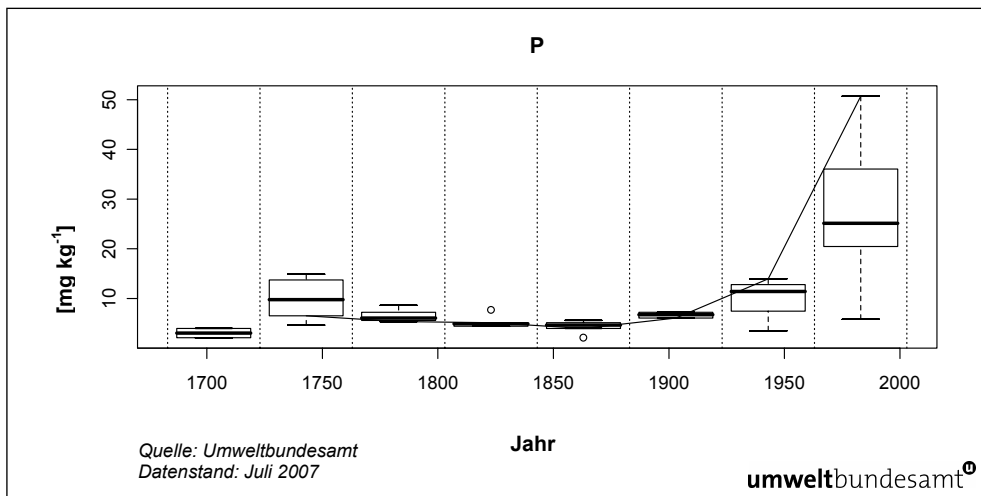


Abbildung 24: Historische Entwicklung des Phosphorgehaltes (mg kg<sup>-1</sup>).

Verallgemeinert bedeuten die vorgenannten Befunde, dass beim Einsatz von Nadelholz in Österreich mit Kadmium-, Blei-, Zink-, Schwefel-, Phosphor- und Nickelgehalten zu rechnen ist, die im Zuge der industriellen Entwicklung in unterschiedlichem Ausmaß akkumuliert wurden. Heimisches Fichtenholz kann also die Spuren anderweitig verursachter Immissionen in sich tragen, und das über Generationen hinweg.

## 4 ERGEBNISSE DER PROZESSKETTENANALYSE

Die GEMIS Prozesskettenanalyse wurde durchgeführt, um Holz mit anderen Brennstoffen unter Berücksichtigung der gesamten vorgelagerten Prozesskette, also aller mit der Bereitstellung des Brennstoffes verbundenen Energieaufwände und Schwermetallemissionen, zu vergleichen. Gegenübergestellt wurden Brennholz, Erdgas, Heizöl Extraleicht und Steinkohle.

Nach Kohle besitzt Holz laut GEMIS den höchsten kumulativen Energieaufwand, das ist der Energieaufwand, der zur Bereitstellung einer Kilowattstunde (kWh) Raumwärme erforderlich ist (Abbildung 25). Den größte Posten, und möglicherweise die meisten Einsparungsmöglichkeiten, stellt hierbei die Gewinnung (Holzernte) dar.

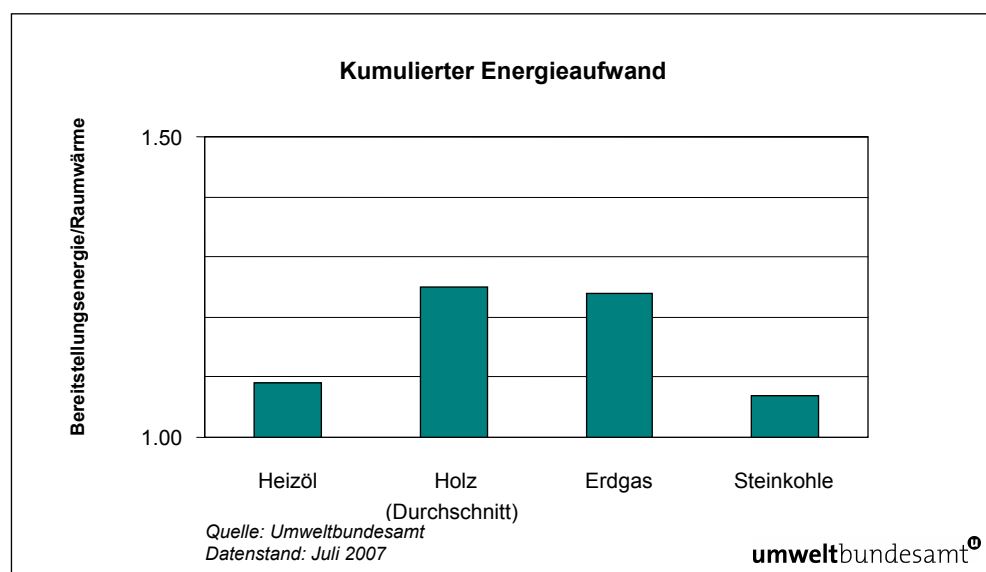


Abbildung 25: Kumulierter Energieaufwand für die Bereitstellung von Wärmeenergie aus verschiedenen Heizmitteln.

Transportbedingte oder andere vorgelagerte Schwermetallemissionen fallen bei keinem der Brennstoffe ins Gewicht, wenn man sie mit der Konzentration in den Brennstoffen selbst vergleicht. Eine Ausnahme bildet Antimon (vorwiegend aus Bremsbelägen emittiert).

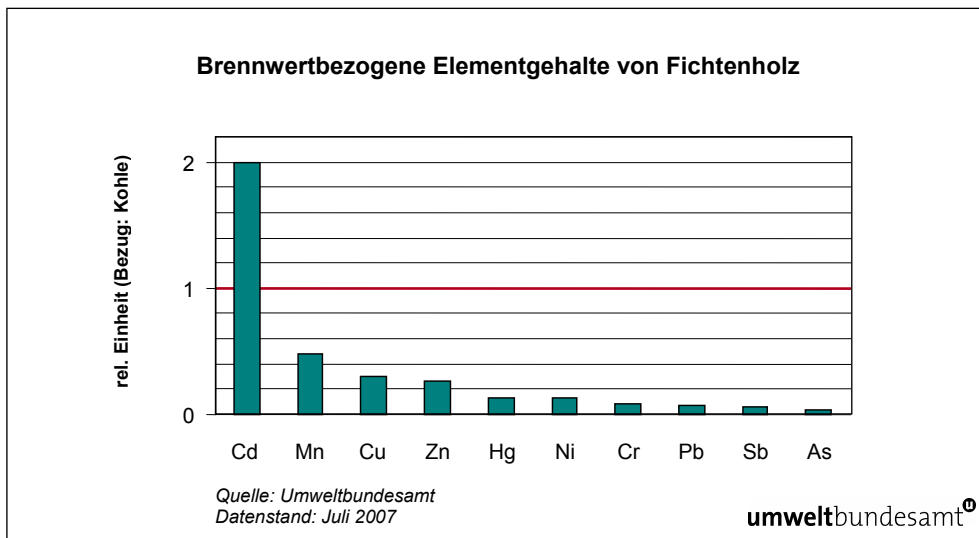


Abbildung 26: Brennwertbezogene Elementgehalte von Fichtenholz relativ zu denen von Kohle. Werte über Eins bedeuten höhere brennwertbezogene Elementgehalte von Fichtenholz.

Kadmium ist einzige Element, bei dem in dieser Studie ein höherer brennwertbezogenem Gehalt als in Kohle gefunden wurde (Abbildung 26). Bei der Verbrennung von Holzbiomasse in Großanlagen findet sich Kadmium fast ausschließlich in der Flugasche wieder und wird dort vom Filter erfasst (UMWELTBUNDESAMT 2005). Auf Einzelfeuerungen im Privatbereich umgelegt, zeigt dies die Notwendigkeit emissionsärmerer Kesseltechnologien bzw. Brennstoffe mit vorteilhafter Verbrennungscharakteristik.

## 5 LITERATURVERZEICHNIS

ANONYMUS (2006): [www.schladming.at/gemeinde/gem-de\\_622.htm](http://www.schladming.at/gemeinde/gem-de_622.htm).

AMT DER STEIERMÄRKISCHEN LANDESREGIERUNG (1985):

[www.abfallwirtschaft.steiermark.at/cms/dokumente/10235637\\_46590/3572dea5/Bergbau\\_gesamt.pdf](http://www.abfallwirtschaft.steiermark.at/cms/dokumente/10235637_46590/3572dea5/Bergbau_gesamt.pdf).

BÄRNTHALER, G. (1997): Radiale Konzentrationsverläufe von K, Mg, Ca, Mn, Cu, Pb und Cd im Stammholz von unbefallenen Fichten, Bruchweiden und Eschen sowie von pilzbefallenen Fichten. Dissertation. Karl-Franzens-Universität, Graz.

BERGMANN, W. (Hg.) (1993): Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen: Entstehung, visuelle und analytische Diagnose. 3. erw. Auflage, G. Fischer, Jena. ISBN 3-334-60414-4.

BERNEIKE, W.; EHLERS, W.; KNOTH, J. & RADEMACHER, P. (1985): Element patterns in healthy and diseased Norway spruce (*Picea abies*) measured by inductively-coupled plasma/atomic emission spectrometry and total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 195. pp.289–297.

FÖLZER, A.; WÜRZINGER, P. & PASCHEN, P. (1988): Die Verhüttung arsenhaltiger Nickelerze aus der Schladminger Bergbauregion im 19. Jahrhundert. *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* Jg. 133 (Heft 7). S.356–364.

HAFELLNER, J. (2002): Zur Diversität lichenisierter Pilze und ihrer Parasiten in den Seckauer Tauern (Ostalpen, Niedere Tauern, Steiermark). *Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark* 132:83–137. [www.uni-graz.at/~nwvst/contents/band132/s083-137.pdf](http://www.uni-graz.at/~nwvst/contents/band132/s083-137.pdf).

HAGEMEYER, J. & WEINAND, T. (1996): Radial distributions of Pb in stems of young Norway spruce trees grown in Pb-contaminated soil. *Tree Physiology* 16. pp.591–594.

HEIMATSCHUTZVEREIN MONTAFON (2005): Bergknappen, Stollen, Erze. Zitiert auf:

[http://montafon.telesis.at/tourismus\\_montafon/abzweigung/bergbau/](http://montafon.telesis.at/tourismus_montafon/abzweigung/bergbau/).

GEOLOGISCHE BUNDESANSTALT (2006): Geologische Karten Online: [geomap.geolba.ac.at](http://geomap.geolba.ac.at).

GRABNER, M.; WIMMER, R.; GINDL, W. & NICOLUSSI, K. (2001): A 3474-year alpine tree-ring record from the Dachstein, Austria. *Proceedings of „Tree Rings and people“*. Davos, 22–26 September 2001. 204–205.

GRABNER, M.; KLEIN, A.; GEIHOFFER, D.; RESCHREITER, H.; BARTH, F.E. & WIMMER, R. (2006): Bronze Age dating of timber from the salt-mine at Hallstatt, Austria. *Dendrochronologia* (accepted).

JACOBSEN, C.; RADEMACHER, P.; MEESENBURG, H. & MEIWES, K. J. (2003): Gehalte chemischer Elemente in Baumkompartimenten. *Literaturstudie und Datensammlung*. Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe B, Bd. 69. Göttingen. ISSN 0939-1339.

LIESE, W. & DUJESIEFKEN, D. (1986): Das Holz der Fichte. In: Schmidt-Vogt, H.: *Die Fichte*. Band II/2, S. 395. Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin. ISBN 3-490-08416-0.

ÖSTERAS, A. H. (2004): Interactions between calcium and heavy metals in Norway spruce. Accumulation and binding of metals in wood and bark. Dissertation. PrintCenter Stockholm University, Stockholm. ISBN 91-7265-821-5.

ÖVGW – Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach (2001): Gasbeschaffenheit nach der Richtlinie G 31, Erdgas in Österreich.

SHOTYK, W., KRACHLER, M., MARTINEZ-CORTIZAS, A., CHEBURKIN, A. K., & H. EMONS (2002): A peat bog record of natural, pre-anthropogenic enrichments of trace elements in atmospheric aerosols since 12 370 14C yr BP, and their variation with Holocene climate change. *Earth Planet. Sci. Letters* 199:21–37.

STATISTIK AUSTRIA (2007): Energieeinsatz in Österreich im Jahr 2005. [www.statistik.at](http://www.statistik.at).

UMWELTBUNDESAMT (2005): OFFENTHALER, I.: Schwermetallentzug durch Holzernte. In: OBERSTEINER, E.; OFFENTHALER, I. & SCHWAIGER, E.: Critical Loads für Schwermetalleinträge in Ökosysteme. Endbericht im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien. Unveröffentlicht.

VEÖ – VERBAND DER ELEKTRIZITÄTSUNTERNEHMEN ÖSTERREICHS (2005): Daten zu Steinkohlen und Ersatzbrennstoffen als Grundlage für die Erarbeitung der Richtlinie über Ersatzbrennstoffe.

WEISS, A. (2002a): Schladming, ein Zentrum der Montantechnologie im 18. Jahrhundert. In: Vom Kobalterz- zum Braunkohlenbergbau. Schladming. S. 1–14.

WEISS, A. (2002b): Beitrag zur Montangeschichte der Niederen Tauern unter besonderer Berücksichtigung des Nickel- und Kobalterzbergbaus. In: Nickel im 19. Jahrhundert. Schladming. S. 14–19.

WEISS, A. (2003): Zur Gewinnung und Verarbeitung von Kobalt- und Nickelerzen in der Steiermark und in Salzburg im 18. und 19. Jahrhundert. *res montanarum* 30. S. 10–18.

Bitte beachten Sie, dass sich die Internetadressen von Dokumenten gelegentlich ändern. In diesem Fall empfehlen wir, die angegebene Adresse auf die Domain (z. B. [www.umweltbundesamt.at](http://www.umweltbundesamt.at)) zu reduzieren und von dort aus das Dokument zu suchen. Die veraltete lange Internetadresse kann Ihnen dabei als Orientierungshilfe dienen.

## **ANHANG: GEMIS PROZESSKETTENANALYSE GEGENÜBERSTELLUNG MIT ELEMENTGEHALTEN ANDERER BRENNSTOFFE**

Bearbeiter: Werner Pölz

### **A.1 Ökobilanz**

Das gestiegene Bewusstsein über die Bedeutung des Umweltschutzes und möglicher Umweltauswirkungen, die mit Produkten im Zusammenhang stehen, hat das Interesse an der Entwicklung von Methoden erhöht, die dem besseren Verständnis und der Berücksichtigung dieser Wirkungen dienen. Eine der dafür entwickelten Methoden ist die Ökobilanz (englisch = Life Cycle Assessment, LCA). Die Methode der Ökobilanz ist sowohl als Instrument des Umweltschutzes wie auch der Produktoptimierung entwickelt worden.

Um die möglichen oder tatsächlichen Auswirkungen eines Produktes auf die Umwelt – oft im Vergleich zu einem anderen, konkurrierenden Produkt – systematisch zu erfassen, wird dessen gesamter Lebensweg „von der Wiege bis zur Bahre“ unter ökologischen Gesichtspunkten analysiert – von der Rohstoffgewinnung über die Herstellung, den Vertrieb und die Anwendung bis zur Entsorgung oder Wiederverwendung.

Eine Ökobilanz-Studie umfasst vier Phasen: Die Phase der Festlegung von Ziel und Untersuchungsrahmen, die Sachbilanz-Phase, die Phase der Wirkungsabschätzung und die Phase der Auswertung. Das Computermodell GEMIS erfüllt diese Anforderungen.

### **A.2 GEMIS**

GEMIS (GesamtEMissionsmodell Integrierter Systeme) umfasst Grunddaten zu

- Bereitstellung von Energieträgern (Prozessketten- und Brennstoffdaten). Neben fossilen Energieträgern (Stein- und Braunkohle, Erdöl und Erdgas), regenerativen Energien, Hausmüll und Uran sind auch so genannte nachwachsende Rohstoffe (schnell wachsende Hölzer, Chinagrass, Raps, Zuckerhirse) sowie Wasserstoff enthalten.
- Technologien zur Bereitstellung von Wärme- und Strom (Heizungen, Warmwasser, Kraftwerke aller Größen und Brennstoffe, Heizkraftwerke, ...).
- Stoffen (vor allem Grundstoffe und Baumaterialien), inklusive deren vorgelagerter Prozessketten (bei Importen auch im Ausland).
- Transportprozessen, d. h. Daten für Personenkraftwagen (für Benzin, Diesel, Strom, Biokraftstoffe), Öffentliche Verkehrsmittel (Bus, Bahn) und Flugzeuge sowie über Prozesse zum Gütertransport (Lastkraftwagen, Bahn, Schiffe und Pipelines).



GEMIS berücksichtigt von der Primärenergie- bzw. Rohstoffgewinnung bis zur Nutzenergie bzw. Stoffbereitstellung alle Schritte und bezieht auch den Hilfsenergie- und Materialaufwand zur Herstellung von Energieanlagen und Transportsystemen mit ein.

Die Datenbasis enthält für alle diese Prozesse Angaben bezüglich:

- Nutzungsgrad, Leistung, Auslastung, Lebensdauer;
- Direkter Luftschadstoffemissionen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , Halogene, Staub, CO);
- Blei, Kadmium, Magnesium, Kupfer, Zink
- Treibhausgasemissionen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  sowie alle FCKW/FKW);
- Fester Reststoffe (Asche, Entschwefelungsprodukte, Klärschlamm, Produktionsabfall, Abraum);
- Flüssiger Reststoffe (z. B. anorganische Salze);
- Flächenbedarf;
- Kumulierter Energieaufwendungen.

Der Kumulierte Energieaufwand (KEA) ist die Summe aller Primärenergieinputs (inklusive der zur Materialherstellung), die für ein Produkt oder eine Dienstleistung aufgewendet werden. Primärenergien sind Ressourcen wie Erdöl, Sonnen- und Windenergie oder auch Uran, aus denen nutzbare Energieträger wie Heizöl, Benzin, Strom oder Fernwärme erzeugt werden. Der KEA wird bestimmt, indem für ein bestimmtes Produkt (z. B. Stahl) oder eine Dienstleistung (z. B. Raumwärme, Transport von Gütern) die gesamte Vorkette untersucht und die jeweilige Energiemenge ermittelt wird. Die Vorketten der Stromerzeugung z. B. sind die Stromtrassen, die Kraftwerke sowie die Aktivitäten (Prozesse), die zum Betrieb der Kraftwerke notwendig sind (Bergbau, Raffinerien usw.). Auch der Aufwand zur Herstellung der jeweiligen Prozesse wird im KEA erfasst.

Kraftwerke und Heizungen, Verkehr und Industrie bewirken eine große Zahl von Umweltwirkungen. Ein erheblicher Teil der Umweltprobleme ist ursächlich mit Energie verbunden. Der Energieaufwand, den ein Produkt oder eine Dienstleistung erfordert, lässt sich relativ genau bestimmen. Die Vielzahl von Umweltwirkungen führt bei Ökobilanzen zu hohem Aufwand bei der Datenermittlung und komplexen Methoden bei der Bewertung. Da ein Großteil der Umwelteffekte aus der Energiebereitstellung und -nutzung resultiert, kann der KEA als Anhaltspunkt zur ökologischen Bewertung verwendet werden. Die erforderlichen Energiedaten können gut ermittelt und standardisiert werden.

Die Bereitstellungsemissionen sind im GEMIS 4.3 mit Länderherkunft versehen und sind somit regional zuordenbar. Dadurch ergibt sich eine genaue Aufteilung in Bereitstellungsemissionen und Emissionen, welche durch den Energieeinsatz vor Ort entstehen.

GEMIS 4.3 unterscheidet zwischen nicht erneuerbaren und erneuerbaren kumulierten Energieaufwendungen und bildet daraus die Summe. Somit können auf einem Blick die Bereitstellungsemissionen für verschiedenste Systeme (z. B. Gasheizung, Holzheizung etc.) analysiert werden.

### A.3 GEMIS 4.3 – Österreich

GEMIS-Österreich beinhaltet im Vergleich zum Basismodell GEMIS eine Weiterentwicklung der Datenbasis, insbesondere österreichspezifische Datensätze, die eine Anwendung des Computermodells für Fragestellungen in Österreich ermöglichen. GEMIS-Österreich kann zudem Kosten analysieren – die entsprechenden Kenndaten der Brenn- und Treibstoffe sowie der Energie- und Transportprozesse (Investitions- und Betriebskosten) sind in der Datenbasis enthalten.

Mit GEMIS-Österreich können die Ergebnisse von Umwelt- und Kostenanalysen auch bewertet werden. Hierbei erfolgt eine Aggregation von klimarelevanten Schadstoffen zu so genannten CO<sub>2</sub>-Äquivalenten und die Ermittlung externer Umweltkosten, die zusammen mit den betriebswirtschaftlichen (internen) Kosten zur Bestimmung der volkswirtschaftlichen Gesamtkosten dienen.

Die Ergebnisse der gegenständlichen Studie können in GEMIS-Österreich eingearbeitet werden. Diese Implementierung der Schwermetallkonzentrationen ergibt eine sinnvolle Erweiterung der GEMIS-Österreich-Datenbank.

### A.4 Raumwärmebereitstellung in den Haushalten in Österreich

Im Jahr 2003 wurden 28,5 % der Haushalte laut einer Mikrozensus-Erhebung der STATISTIK AUSTRIA mit Erdgas und weitere 28,2 % mit Heizöl beheizt.

Weiters werden Fernwärme (16,2 %, inkl. Blockheizungen) Biomasse (14,3 %) und Elektroheizungen (7,2 %) eingesetzt. Den Brennstoffen Kohle, Koks oder Briketts (2,0 %) kommt nur noch eine sehr geringe Bedeutung zu.

Im Zeitvergleich fällt vor allem der deutliche Rückgang bei Kohle, Koks und Briketts auf (1997: 5,8 %; 2003: 2,0 %); auch elektrischer Strom wurde 2003 deutlich weniger (7,2 %) verwendet als noch 1997 (9,8 %). Die kräftigsten Zuwächse verzeichnete die Fernwärme (1997 erst 12,4 %), die 2003 mit 16,2 % erstmals mehr Anteile verbuchte als das Heizen mit Holz. Der Anstieg der fossilen Brennstoffe Erdgas und Heizöl ist im Vergleichszeitraum etwas abgeflacht.

In Wien wird bereits fast jede zweite Wohnung (49 %) mit Erdgas beheizt. Auch in Niederösterreich und Burgenland rangiert Erdgas als wichtigster Brennstoff an oberster Stelle. Ein hoher Anteil für diesen Energieträger zeigt sich ebenfalls in Vorarlberg (35 %), auch wenn dort, wie in ganz West- und Südösterreich, hauptsächlich Heizöl verwendet wird. Besonders dominiert Heizöl in Tirol (59 %) und in Kärnten (43 %). Mit Fernwärme wird bereits rund ein Drittel (31 %) der Wiener Wohnungen versorgt, in Oberösterreich sind es 19 %. Heizen mit Holz ist im Burgenland (27 %) sowie in Kärnten und Niederösterreich (je 23 %) am beliebtesten. Elektroheizungen sind besonders in Salzburg (12 %), im Burgenland und in Kärnten (je 11 %) verbreitet. Kohle, Koks oder Briketts kommen auch in Nieder- und Oberösterreich sowie in der Steiermark nicht über 3 % hinaus.

## A.5 Prozessketten-Analyse

### Holz

Die Prozessketten-Analyse im Zuge einer Ökobilanzerstellung umfasst alle wesentlichen Verarbeitungsschritte für das jeweilige Produkt. Abbildung 27 zeigt die Prozesskette von Holz bis zum Brennholz.

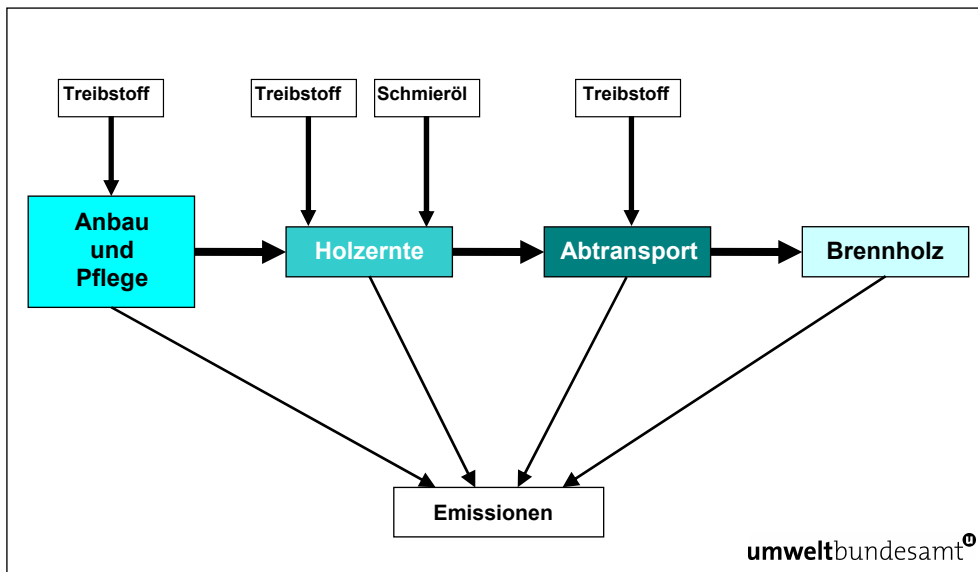


Abbildung 27: Prozesskette für die Brennholzbereitstellung.

Wie Abbildung 27 schon zeigt, sind die einzelnen Prozesskettenglieder erforderlich, um Brennholz vom Wald zum Konsumenten zu bringen. Die Verbrennung ist in dieser Darstellung nicht berücksichtigt, da ausschließlich der Energieaufwand für die Brennholzbereitstellung dargestellt werden soll. Diese Vorgangsweise erweist sich deswegen als sinnvoll, da eine Vergleichbarkeit mit anderen (fossilen) Brennstoffen möglich ist. Die Bereitstellung von Wärme durch Verbrennung der jeweiligen Brennstoffe erfolgt mit Verlusten. Die Umwandlungstechnologien sind abhängig vom jeweiligen Brennstoff (gasförmige Brennstoffe haben ein anderes Verbrennungsverhalten als feste Brennstoffe). Die Betrachtung der kumulierten Energieaufwendungen vor der Verbrennung zeigt ausschließlich den Energieeinsatz bis zum Kessel.

Abbildung 27 verdeutlicht, dass der Energieinput in das System ausschließlich durch Treib- und Schmierstoffe (Benzin, Diesel, Öle) gegeben ist. Aus der Summe sämtlicher Energieinputs resultiert der KEA, der schlussendlich auch für die vorgelagerten Emissionen verantwortlich ist. Im Folgenden werden die Glieder der Prozesskette näher beschrieben und beziffert (Energieeinsatz in kWh pro kg atro erzeugtes Stamm- und Industrieholz):

- a. Anbau und Pflege: berücksichtigt die Energieeinsätze im Wald. Es wird Aufzucht des Waldbestandes für Fichte bilanziert, das beinhaltet: Pflanzung (Setzen der Schösslinge), Kulturpflege, Jungwuchspflege und schematische wie selektive Lässerung. Bis zu diesem Zeitpunkt fällt kein nutzbares Holz an. Die Energieeinsätze bilden den Treibstoffeinsatz in kWh pro kg atro erzeugtes Stamm- und Industrieholz ab. Eine Differenzierung des Standortes ist in GEMIS nicht vorgesehen. Der Energieaufwand für dieses Prozesskettenglied ist als nicht sehr groß zu bewerten. Der Energieeinsatz beträgt bei der Motorsäge

0,00426 kWh/kg. Der Energieeinsatz des Traktors in diesem Prozesskettenglied beträgt 0,0081 kWh/kg. Der bilanzierte Energieeinsatz ist bei der Motorsäge bleifreies 2-Takt-Gemisch, beim Traktor Dieselmotorkraftstoff.

- b. Holzernte: dieser Bilanzschritt beschreibt die Aufwände zur Durchforstung und Endnutzung des Waldbestandes zur Erzeugung von Stamm- und Industrieholz (Schneiden, Fällen, Rücken bis Strasse, ohne Transport). Die Energieeinsätze bilden den Treibstoffeinsatz in kWh pro kg atro erzeugtes Stamm- und Industrieholz ab. Die Holzernte wird in diesem Bilanzierungsschritt mittels Motorsäge und Seilwinde am Traktor beschrieben. Das Holz liegt in Form von nichtgespaltenem 1 Meter langem Holz vor. GEMIS berücksichtigt, dass nicht der gesamte Baum (Äste, Schwachholz, Wurzelstock, etc.) in Brennholz umgesetzt werden kann. Hier wird angenommen, dass 10 % im Wald verbleiben. Auf den KEA hat dies einen Einfluss. Die Aggregation der Energiewerte in den Prozesskettengliedern muss unter Berücksichtigung der Wirkungsgrade erfolgen. Der Energieeinsatz in diesem Prozesskettenglied beträgt bei der Motorsäge 0,07705 kWh/kg. Der Energieeinsatz des Traktors (Seilwinde und Rückung bis zur Waldstrasse) beträgt 0,0994 kWh/kg. Der bilanzierte Energieeinsatz ist bei der Motorsäge bleifreies 2-Takt-Gemisch, beim Traktor Dieselmotorkraftstoff.
- c. Transport: der Transport wird mittels LKW durchgeführt. Als Transportdistanz von der Forststraße zur Weiterverarbeitung wird 50 km angenommen. Die Beladung wird mit 10 Festmeter Fichte (Feuchtegehalt 20 %) festgesetzt. Der LKW hat unter dieser Beladung lt. GEMIS einen Energieeinsatz von rund 2,642 kWh/km, also für 50 km 132,1 kWh. Die leere Rückfahrt wird nicht bilanziert, da nicht immer davon ausgegangen werden kann, dass eine Leerfahrt tatsächlich stattfindet.
- d. Brennholzbereitung: Das vorliegende 1-Meter Brennholz wird gespalten und mit der Kreissäge zumindest einmal durchtrennt. Spalter und Kreissäge werden elektrisch betrieben. Der Stromeinsatz beträgt lt. GEMIS-Österreich 0,07 kWh/kg. Für die Bereitstellung des elektrischen Stromes wird in GEMIS-Österreich der Erzeugungsmix der österreichischen Stromaufbringung angenommen.

Summiert man die obigen Glieder und legt die einzelnen Energieinputs auf den Brennwert 3,81 kWh/kg atro Brennholz um, dann ergibt sich ein geringerer als der in Tabelle 10 angeführte KEA für Holz: Die Energieeinsätze in den jeweiligen Prozesskettengliedern induzieren jeweils wiederum einen kumulierten Energieaufwand. So fallen rund 9 % des Energieeinsatzes bei Treibstoffen noch zusätzlich als kumulierter Energieaufwand an. Zu beachten ist, dass vor allem bei elektrischem Strom, die Umwandlungsverluste hoch und somit der kumulierte Energieeinsatz dementsprechend höher sind. Die ausschließliche Addition der spezifischen Energieeinsätze in den Prozesskettengliedern erweist sich nicht als ausreichend, um den kumulierten Energieaufwand der Prozesskette zu erhalten. Der Grund hierfür ist, dass die einzelnen Energieinputs der Prozesskette (z. B. Strom für die Holzzerkleinerung) selbst schon einen erhöhten KEA (z. B. aus der Stromgewinnung) tragen.

Brennholz hat aus zwei Gründen einen relativ hohen Energieeinsatz zur Bereitstellung (Tabelle 10). Der Brennstoff selbst hat einen geringen Heiz- und Brennwert, somit wirkt sich der Transport, sowohl im Wald als auch auf der Straße, stark auf den Energieinput bezogen auf die Energiedichte aus. Der zweite Punkt sind die Verarbeitungsschritte entlang der Prozesskette. Der KEA von Brennholz unterscheidet sich nicht wesentlich zwischen den Baumarten. Daher wird ein Durchschnittswert von Holz (Weich- und Hartholz, verschiedenste Baumarten) für den Vergleich herangezogen.

Der Energieeinsatz entlang der Prozesskette führt zu kumulierten Emissionen (Treibhausgase, klassische Luftschadstoffe, etc.). Die Berechnungen in GEMIS-Österreich zeigen keine Schwermetallbelastung der Holzbringung entlang der gesamten Prozesskette: in GEMIS wurde das Computermodell „Handbuch der Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs 2.1“ (HBEFA 2.1) implementiert. Damit ist eine detaillierte Berechnung der fahrzeugbezogenen Emissionen (Treibhausgase und Luftschadstoffe) möglich. Dieses Modell bildet die Fahrzeugzusammensetzung und Fahrsituationen, die in Österreich typisch sind, ab. Das Handbuch verfügt über keine Angaben, wie hoch die Schwermetallemissionen der Fahrzeuge selbst sind. Die Abriebverluste aus Reifen und Bremsen und Verschleißanteile aus Katalysatoren können nicht beziffert werden, wenngleich hier Schwermetallemissionen vorhanden sind. Diese fallen allerdings nicht ins Gewicht, wenn man die spärlichen Literaturangaben zu kilometerbezogenen Schwermetallemissionen für eine Abschätzung heranzieht. Der transportbedingter Schwermetallausstoß ist demnach im Vergleich zu den Gehalten im Holz selbst vernachlässigbar (ausgenommen Antimon: Tabelle 9).

**Tabelle 9:** Abschätzung transportbedingter Emissionen im Vergleich zum Holzgehalt [ $\mu\text{g kg}^{-1}$  TM ofentrocken].

|    | Transportemissionen LKW <sup>a)</sup> | Holzgehalt (mindestens) <sup>b)</sup> |
|----|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Cr | 1                                     | 600                                   |
| Cu | 14                                    | 2.100                                 |
| Fe | 173                                   | 19.000                                |
| Sb | 3                                     | 11 (NG)                               |
| Zn | 5                                     | 11.000                                |
| Ni | 0,4                                   | 500                                   |
| Cd | 0,04                                  | 214 (NG)                              |

NG.....Nachweisgrenze der vorliegenden Studie

<sup>a)</sup> bei einem angenommenen LKW-Transport von 25 t Holz (50 % Wassergehalt) über 500 km Distanz; Emissionsfaktoren (Abgas und Materialverschleiss) aus RABL & ZISCHKA (2004)

<sup>b)</sup> die niedrigsten in dieser Studie gemessenen Werte, bei Antimon und Kadmium wurde die Nachweisgrenze angenommen

Die Prozessketten von den Brennstoffen Heizöl, Erdgas und Kohle werden in GEMIS in gleicher Abfolge behandelt. Bei Kohle und Heizöl ist der Energieeinsatz für die Bereitstellung bezogen auf den Energieoutput als niedrig zu bezeichnen. Dies hängt mit der hohen Energiedichte der Brennstoffe und der energieeffizienten Bereitstellung (z. B. Pipeline bei Rohöl, Bahntransport der Kohle) zusammen. Der kumulierte Energieeinsatz bei Erdgas ist jedoch, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, relativ hoch. Als Hauptgrund sind hier die hohen Verluste der russischen Erdgaspipeline anzuführen. Der Transport von Gas in Pipelines unter hohem Druck ist ebenfalls ein energieintensiver Aspekt.

Für die Bereitstellung von 1 kWh aus Heizöl, Erdgas, Steinkohle oder Biomasse (Holz) ist laut GEMIS-Österreich ein zusätzlicher Energieeinsatz von 7 bis 25 % (KEA von 1,07–1,25) erforderlich (siehe Tabelle 10). Das bedeutet, die Bereitstellung von 1 kWh Heizöl (Förderung, Transport, Raffinerie) erfordert zusätzlich noch 0,09 kWh, also rund 9 %, die erbracht werden müssen. Holz, ein Durchschnitt über alle Holzsorten, und Erdgas benötigen für 1 kWh nutzbare Energie rund 0,25 bzw. 0,24 kWh. Kohle erfordert einen zusätzlichen Energieeinsatz für Bringung und Transport von rund 0,07 kWh, also rund 7 % pro kWh nutzbare Energie.

Tabelle 10: Heizwert<sup>7</sup>, Brennwert und Kumulierter Energieaufwand (KEA).

| Brennstoff          | Heizwert (kWh/kg) | Brennwert (kWh/kg) | KEA (kWh/kWh) |
|---------------------|-------------------|--------------------|---------------|
| Heizöl              | 11,90             | 12,75              | 1,09          |
| Holz (Durchschnitt) | 3,36              | 3,81               | 1,25          |
| Erdgas              | 13,54             | 15,02              | 1,24          |
| Steinkohle          | 7,58              | 7,88               | 1,07          |

Entlang der gesamten Prozesskette werden für die Bereitstellung von Brennstoffen die verschiedensten Energieträger und Energieformen eingesetzt. Die Berechnungen in GEMIS-Österreich zeigen, dass die Bereitstellung von Brennstoffen zu keinen zusätzlichen Schwermetallemissionen führt. Die Ursachen dafür liegen in drei Bereichen: Zum einen werden Brennstoffe eingesetzt – wie Heizöl Extraleicht oder Erdgas, die keine Schwermetallkonzentrationen aufweisen. Zum zweiten werden bei großtechnischer Verfeuerung von fossilen oder erneuerbaren Brennstoffen Filtertechnologien eingesetzt, die eine eventuelle Schwermetallemission – wie z. B. bei Kohle – zurückhalten. Zum dritten wird, wie schon erläutert, der Transport von Brennstoffen in GEMIS-Österreich ohne Schwermetallemissionen beziffert, sodass für die Prozesskette keine Schwermetallemissionen aus dem Transport verrechnet werden.

## Kohle

Rund zwei Prozent der Haushalte wurden in Österreich im Jahr 2003 mittels Kohle befeuert. Bezogen auf die Energiebereitstellung bedeutet dies, dass rund 3,6 % des Energieeinsatzes für die Raumwärme in den Haushalten mittels Kohle bereitgestellt wurde (STATISTIK AUSTRIA 2007). Dieser Beitrag ist als sehr gering zu bewerten und ist in den letzten Jahren massiv zurückgegangen.

Tabelle 11: Elementkonzentrationen (jeweils häufigster Wert in mg/kg Trockensubstanz) unterschiedlicher Kohleherkünfte (VEÖ 2005).

|    | Steinkohle (27 verschiedene<br>Herkünfte), verfeuert in bun-<br>desdeutschen Kraftwerken | Steinkohlen aus<br>der Bundesrepublik<br>Deutschland | Steinkohle (29 verschiedene<br>Herkünfte), verfeuert in eu-<br>ropäischen Kraftwerken |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Be | 1,6                                                                                      | 1,1                                                  | 0                                                                                     |
| B  | 31                                                                                       | 0                                                    | 0                                                                                     |
| F  | 141                                                                                      | 0                                                    | 0                                                                                     |
| P  | 315                                                                                      | 0                                                    | 0                                                                                     |
| V  | 75                                                                                       | 30                                                   | 48                                                                                    |
| Cr | 26,5                                                                                     | 0                                                    | 26,3                                                                                  |
| Mn | 125                                                                                      | 0                                                    | 131,9                                                                                 |
| Co | 46,7                                                                                     | 8                                                    | 8,4                                                                                   |

<sup>7</sup> Heizwert ( $H_u$ ) ist die bei der vollständigen Oxidation (Verbrennung) eines Brennstoffs frei werdende Energiemenge ohne die Verdampfungswärme für entstehenden Wasserdampf. Der Brennwert ( $H_o$ ) ist die bei der vollständigen Oxidation (Verbrennung) eines Brennstoffs frei werdende Energiemenge inklusive der Verdampfungswärme für entstehenden Wasserdampf.

|    | <b>Steinkohle (27 verschiedene<br/>Herkünfte), verfeuert in bun-<br/>desdeutschen Kraftwerken</b> | <b>Steinkohlen aus<br/>der Bundesrepublik<br/>Deutschland</b> | <b>Steinkohle (29 verschiedene<br/>Herkünfte), verfeuert in eu-<br/>ropäischen Kraftwerken</b> |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ni | 45                                                                                                | 22                                                            | –                                                                                              |
| Cu | 33                                                                                                | 20                                                            | 14,6                                                                                           |
| Zn | 81                                                                                                | 35                                                            | 80,3                                                                                           |
| As | 13,6                                                                                              | 4                                                             | 12                                                                                             |
| Se | 1,9                                                                                               | 0                                                             | 2,4                                                                                            |
| Br | 10,3                                                                                              | 0                                                             | 0                                                                                              |
| Sr | 53                                                                                                | 35                                                            | 0                                                                                              |
| Mo | 13,8                                                                                              | 2                                                             | 2,8                                                                                            |
| Ag | 0,45                                                                                              | 0                                                             | 0                                                                                              |
| Cd | 0,3                                                                                               | 0,15                                                          | 0,3                                                                                            |
| Sb | 0,9                                                                                               | 0                                                             | 3,3                                                                                            |
| Te | 0,5                                                                                               | 0                                                             | 0                                                                                              |
| J  | 2,5                                                                                               | 0                                                             | 0                                                                                              |
| Ba | 168                                                                                               | 70                                                            | 0                                                                                              |
| Hg | 0,2                                                                                               | 0,15                                                          | 0,3                                                                                            |
| Tl | 0,3                                                                                               | 0                                                             | 0                                                                                              |
| Pb | 68                                                                                                | 14                                                            | 22                                                                                             |
| Th | 3                                                                                                 | 0                                                             | 3,9                                                                                            |
| U  | 1                                                                                                 | 0,8                                                           | 2,1                                                                                            |

Wie in Tabelle 11 ersichtlich, schwanken die Schwermetallkonzentration stark mit der Herkunft der Kohle. Grundsätzlich kann beim Einsatz von Kohle von für Brennstoffe hohen Schwermetallkonzentrationen ausgegangen. Die Schwermetallkonzentrationen liegen teilweise deutlich über Holzproben, die in diesem Projekt analysiert wurden (Tabelle 13). Kohle wird im Haushaltssektor in Kleinanlagen ohne Filtertechnologie nach wie vor für die Raumwärmebereitstellung verbrannt. Dementsprechend sind aus der Kohlefeuerung Schwermetallemissionen zu erwarten.

Laut GEMIS-Österreich führt die Bereitstellung von Kohle (Abbau, Transport etc.) zu keinen zusätzlichen Schwermetallemissionen.

### Heizöl Extraleicht (OMV 2003)

Heizöl Extraleicht wurde auch Ofenheizöl (OH) oder Gasöl für Heizzwecke genannt und ist in der ÖNORM C 1109 qualitätsmäßig festgehalten. Heizöl Extraleicht ist ein Destillat – das einzig genormte Heizöl – welches nach der Produktion als klare, durchsichtige Flüssigkeit anfällt.

Die in der ÖNORM C 1109 festgelegten Anforderungen und Prüfungen sind auf Heizöl Extraleicht und Heizöl Extraleicht-Schwefelarm anzuwenden. Bezüglich des Schwefelgehaltes werden in dieser Norm zwei Qualitäten festgelegt (Heizöl Extraleicht und Heizöl Extraleicht-Schwefelarm). Heizöl Extraleicht-Schwefelarm ist nur für den Einsatz in solchen Brenner-Systemen geeignet, für die eine entsprechende Freigabe der Brenner-Hersteller vorliegt. In bestimmten Anlagen darf nach Vorgabe der Hersteller oder nach Vorgabe lokaler Abwasserregelungen allein Heizöl Extraleicht-schwefelarm eingesetzt werden.

Laut GEMIS-Österreich führt die Bereitstellung von Heizöl (Abbau, Transport, Raffinerie etc.) zu keinen zusätzlichen Schwermetallemissionen.

Bei Heizöl Extraleicht und Heizöl Leicht kann von einem schwermetallfreien Brennstoff ausgegangen werden.

### Heizöl Schwer (OMV 2003)

Aus wirtschaftlichen Gründen kommt (bis auf wenige Ausnahmen) in Großfeuerungsanlagen nur Heizöl Schwer zum Einsatz. Der zulässige Schwefelgehalt von Heizöl Schwer ist in Österreich seit 31.12.1991 mit 1 % begrenzt. In Kraftwerken mit entsprechender Rauchgasentschwefelung können aber auch schwefelreichere Heizöle eingesetzt werden (LRF-K; BGBl. II Nr. 1997/324). So liegt der höchstzulässige Schwefelgehalt von Heizöl Schwer für den Einsatz in österreichischen Kraftwerken bei 3,5 %. Heizöle mit derart hohen S-Gehalten sind zwar billig, aber am Markt relativ schwer erhältlich, so dass der tatsächlich eingesetzte Brennstoff meist einen Schwefelgehalt um 2 % aufweist.

In der folgenden Tabelle werden Parameter einer qualifizierten Stichprobe von Heizöl Schwer verschiedener Herkunft wiedergegeben. Für die Feuerungstechnik wichtige Parameter sind u. a. die Viskosität und der Heizwert, während für die Emissionen vor allem der Gehalt an Schwefel und Schwermetallen (insbesondere Nickel, Vanadium und Quecksilber) von Bedeutung sind.

Tabelle 12: Elementkonzentrationen von Heizöl Schwer (UMWELTBUNDESAMT 2003).

|             | Prüfnorm       | Anforderung nach<br>ÖN 1108-HS1 | Einheit | Ergebnis |
|-------------|----------------|---------------------------------|---------|----------|
| Kohlenstoff | ÖN C 1.072     |                                 | %       | 87,83    |
| Wasserstoff | ÖN C 1.072     |                                 | %       | 9,26     |
| Schwefel    | ÖN C 1.071     | max. 2,0                        | %       | 2,03     |
| Stickstoff  | ÖN C 1.073     |                                 | %       | 0,39     |
| Chlorid     | DIN 51.577/IC  |                                 | ppm     | 273      |
| Natrium     | DIN 51.797/ICP |                                 | ppm     | 12       |
| Nickel      | DIN 51.797/ICP | max. 60                         | ppm     | 38       |
| Vanadium    | DIN 51.790/ICP | max. 90                         | ppm     | 58       |
| Zink        | DIN 51.797/ICP |                                 | ppm     | 2        |

Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass Heizöl Schwer ausschließlich in Anlagen verbrannt wird, die über eine geeignete Filtertechnologie verfügt. Zusätzliche Schwermetallemissionen aus der Verbrennung von Heizöl Schwer sind somit auszuschließen.

### Kohle und Holz im Vergleich

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Elementkonzentrationen der analysierten Holzproben im Vergleich zu durchschnittlichen Werten in Kohlen in Europa. Kohle hat bei allen erhobenen Schwermetallen einen deutlich höheren Wert als die Holzpro-



ben. Ausnahmen bilden hier lediglich Nickel und Kadmium. Die Kadmiumgehalte im Fichtenholz entsprechen Durchschnittswerten von Steinkohle. Gerade beim besonders umweltrelevanten Kadmium muss aber auf die große Schwankungsbreite der Gehalte in Steinkohle hingewiesen werden: so kam beispielsweise in einem österreichischen Kraftwerk Steinkohle mit 3 mg Cd/kg TS, also dem Zehnfachen des in Tabelle 13 angeführten Durchschnittswerts zum Einsatz (UMWELTBUNDESAMT 2005).

Die Verbrennung von Kohle ohne geeignete Filteranlagen führt zu höheren Schwermetallemissionen als jene Fichtenholzproben, die in dieser Studie analysiert wurden. Zu ergänzen ist allerdings, dass die Schwermetallgehalte von Rinden üblicherweise ein Mehrfaches der Holzgehalte betragen und Holzprodukte für Heizzwecke im Regelfall Rindenanteile enthalten.

*Tabelle 13: Elementkonzentrationen (mg/kg TM ofentrocken) von Fichtenholz (ohne Rinde) und Kohle.*

|    | <b>Fichtenholz ohne Rinde<br/>(diese Studie)</b> | <b>durchschnittliche Kohlewerte<br/>aus 29 Kraftwerken in Europa<br/>(VEÖ 2005)</b> |
|----|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Ca | 887                                              | k. A.                                                                               |
| K  | 304                                              | k. A.                                                                               |
| Mg | 103                                              | k. A.                                                                               |
| S  | 49                                               | k. A.                                                                               |
| Fe | 41                                               | k. A.                                                                               |
| Mn | 30                                               | 131,9                                                                               |
| P  | 13,4                                             | 0                                                                                   |
| Zn | 11                                               | 80,3                                                                                |
| Cu | 2,2                                              | 14,6                                                                                |
| Ni | 1,1                                              | 10–25 <sup>a)</sup>                                                                 |
| Cr | 1,1                                              | 26,3                                                                                |
| Pb | 0,6                                              | 22                                                                                  |
| Cd | 0,31                                             | 0,3                                                                                 |
| As | 0,21                                             | 12                                                                                  |
| Sb | 0,11                                             | 3,3                                                                                 |
| Hg | 0,02                                             | 0,3                                                                                 |

<sup>a)</sup> UMWELTBUNDESAMT 2003

Tabelle 13 bezieht sich auf die Trockensubstanz. Für die Vergleichbarkeit der Tabellenwerte ist der Bezug auf den Heizwert relevant. Der Heizwert für den trockenen Brennstoff wurde in dieser Studie vereinfacht mit dem Brennwert angenommen (Steinkohle: 7,88 kWh/kg, Holz: 3,81 kWh/kg TS). Tabelle 14 zeigt die brennwert-bezogenen Elementgehalte.

*Tabelle 14: Brennwertbezogene Elementgehalte (mg/kWh) von Fichtenholz (ohne Rinde, ofentrocken) und Kohle.*

|    | <b>Fichtenholz ohne Rinde<br/>(diese Studie)</b> | <b>durchschnittliche Kohlewerte aus 29<br/>Kraftwerken in Europa (VEÖ 2005)</b> |
|----|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Mn | 7,87                                             | 16,74                                                                           |
| P  | 3,52                                             | 0,00                                                                            |
| Zn | 2,89                                             | 10,19                                                                           |
| Cu | 0,58                                             | 1,85                                                                            |
| Ni | 0,29                                             | 1–3 <sup>a)</sup>                                                               |
| Cr | 0,29                                             | 3,34                                                                            |
| Pb | 0,16                                             | 2,79                                                                            |
| Cd | 0,08                                             | 0,04                                                                            |
| As | 0,06                                             | 1,52                                                                            |
| Sb | 0,03                                             | 0,42                                                                            |
| Hg | 0,01                                             | 0,04                                                                            |

<sup>a)</sup> berechnet nach (UMWELTBUNDESAMT 2003)

## Erdgas

Mit der Richtlinie G 31 (ÖVGW 2001) werden die Erfordernisse und Qualitätsanforderungen an Erdgas in Österreich definiert. Die Qualitätsspezifikationen stammen aus bestehenden Verträgen. Im Kapitel 3 der Richtlinie werden die Anforderungen an die Gasbeschaffenheit festgeschrieben. Abschnitt 3.2.7 der Richtlinie spezifiziert:

*„Fest- und Flüssigbestandteile*

*Die Anforderung „technisch frei“ bedeutet, dass Kondensate, Nebel und Staub soweit entfernt werden, dass der Betrieb von Gasgeräten und gastechnischen Einrichtungen, normgerechter oder üblicher Konstruktion, sichergestellt ist.*

*Das Vorkommen von Nebel (Öl, Glykol oder anderen schwerflüchtigen Flüssigkeiten) im Gas ist von den angewandten Aufbereitungsverfahren abhängig. Auch Kompressoranlagen können u. U. Ölnebel im Gas verursachen.*

*Da Nebel und Staub bei Produktion und Aufbereitung anfallen können und korrosionsbedingte Staubbildung in den Rohrleitungen nicht völlig vermeidbar ist, müssen Maßnahmen zur nachträglichen Abscheidung oder Bindung im notwendigen Umfang vorgesehen werden.“*

Somit legt die Richtlinie G 31 fest, dass sämtliche Verunreinigungen, also auch Schwermetalle, im Erdgas in Österreich nicht vorkommen dürfen. Daher kann von einem schwermetallfreien Erdgas ausgegangen werden.

Laut GEMIS-Österreich führt die Bereitstellung von Erdgas (Abbau, Transport, Raffinerie etc.) zu keinen zusätzlichen Schwermetallemissionen.

## Aufteilung des KEA verschiedener Brennstoffe auf die Glieder der Prozesskette

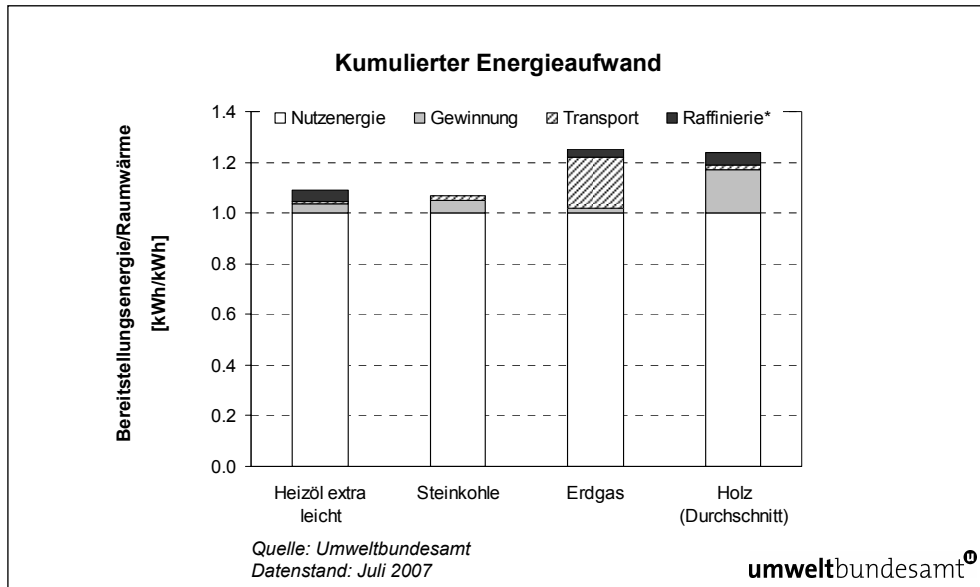


Abbildung 28: Kumulierter Energieaufwand (KEA) in kWh pro kWh. Raffinerie: je nach Energieträger wird hier die Veredelung des Brennstoffs subsumiert.

Abbildung 28 zeigt die jeweiligen Beiträge zum kumulierten Energieaufwand der betrachteten Brennstoffe. Der Nutzenergie wird bei sämtlichen Brennstoffen mit 1 kWh berücksichtigt. Bei Heizöl extra leicht haben die Rohöl-Gewinnung (rund 0,035 kWh) und die Veredelung vom Rohöl zum Heizöl extra leicht in der Raffinerie (rund 0,045 kWh) etwa einen gleich hohen Anteil. Hingegen nimmt der Transport von Rohöl in Supertankern oder mittels Pipeline mit rund 0,01 kWh eine untergeordnete Rolle beim kumulierten Energieaufwand ein. Bei Steinkohle weist die Gewinnung (Abbau) der Steinkohle einen kumulierten Energieaufwand von rund 0,05 kWh aus. Der Transport auf der Schiene führt zu einem relativ geringen Energieaufwand von rund 0,02 kWh. Die Bereitstellung des Brennstoffes Kohle den geringsten kumulierten Energieaufwand nach sich.

Der höchste Anteil des kumulierten Energieaufwandes bei Erdgas stammt mit rund 0,20 kWh/kWh Nutzenergie vom Transport in den Pipelines. Dafür sind der erforderliche Gasdruck verantwortlich, der in Verdichterstationen hergestellt und gewährleistet werden und Leitungsverluste, die vor allem bei russischen Gaslieferungen in GEMIS-Österreich berücksichtigt werden. Die Anteile der Veredelung (0,03 kWh) und die Gewinnung (0,02 kWh) zum kumulierten Energieaufwand sind beim Brennstoff Erdgas in etwa gleich hoch. Die Bringung (Gewinnung) des Brennstoffes Holz aus dem Wald ist mit rund 0,17 kWh der höchste Anteil am kumulierten Energieaufwand. Der Transport mittels LKW (Annahme 50 km) zieht einen Energieaufwand von rund 0,02 kWh nach sich. Die Spaltung und Durchschneiden des Holzes, damit es brennfertig vorliegt, was in diesem Fall unter Raffinerie (Veredelung) zu verstehen ist, führt zu einem kumulierten Energieaufwand von rund 0,05 kWh.

## A.6 Schlussfolgerung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass weder bei Erdgas noch bei Heizöl Extraleicht mit Schwermetallemissionen zu rechnen ist. Diese Aussage bezieht sich sowohl für die direkte Verbrennung als auch lt. Ökobilanz-Modell GEMIS auf die vorgelagerten Prozesse wie Transport oder Förderung.

Die Analysewerte zeigen, dass Holz und Kohle weit mehr Schwermetalle enthalten als Erdöl oder -gas, wobei wiederum die Schwermetallgehalte von Kohle fast durchwegs höher, oft wesentlich höher als bei Holz (ohne Rinde) sind (Tabelle 14). Diese werden bei der Verbrennung in die Umwelt freigesetzt, wenn die Verbrennung ohne Filteranlagen stattfindet.

## A.7 Literaturverzeichnis

ÖVGW – Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach (2001): Gasbeschaffenheit nach der Richtlinie G 31, Erdgas in Österreich.

OMV (2003): Heizöle der OMV, technische Informationsmappe, Wien.

RABL P. & ZISCHKA, M. (2004): F+E-Vorhaben: Messung von kfz-bedingten Edelmetall-Immissionen in verkehrsnahen Bereichen (MEDIV). Tunnel-Immissionsmessungen zur Bewertung Kfz-spezifischer Emissionen (TIBE). Abschlussbericht. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz 2004.

STATISTIK AUSTRIA (2006): Mikrozensus-Erhebung der STATISTIK AUSTRIA im Jahr 2006. [www.statistik.at](http://www.statistik.at).

STATISTIK AUSTRIA (2007): Energieeinsatz in Österreich im Jahr 2005. [www.statistik.at](http://www.statistik.at).

UMWELTBUNDESAMT (2003): Böhmer, S., Schindler, I. & Szednyj, I. : Stand der Technik bei kalorischen Kraftwerken – Großfeuerungsanlagen in Österreich. Monographien, Bd. M-162. Umweltbundesamt, Wien.

UMWELTBUNDESAMT (2005): Winter, B., Szednyj, I., Reisinger, H., Böhmer, S. & Janhsen, T.: Abfallvermeidung und -verwertung: Aschen, Schlacken und Stäube in Österreich. Reports, Bd. REP-0003. Umweltbundesamt, Wien.

VEÖ – Verband der Elektrizitätsunternehmen Österreichs (2005): Daten zu Steinkohlen und Ersatzbrennstoffen als Grundlage für die Erarbeitung der Richtlinie über Ersatzbrennstoffe.

Bitte beachten Sie, dass sich die Internetadressen von Dokumenten gelegentlich ändern. In diesem Fall empfehlen wir, die angegebene Adresse auf die Domain (z. B. [www.umweltbundesamt.at](http://www.umweltbundesamt.at)) zu reduzieren und von dort aus das Dokument zu suchen. Die veraltete lange Internetadresse kann Ihnen dabei als Orientierungshilfe dienen.





**Umweltbundesamt GmbH**

Spittelauer Lände 5  
1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04

Fax: +43-(0)1-313 04/5400

[office@umweltbundesamt.at](mailto:office@umweltbundesamt.at)

[www.umweltbundesamt.at](http://www.umweltbundesamt.at)

Das Umweltbundesamt analysierte Bohrkernproben von Fichten, um das Vorkommen und die geschichtliche Entwicklung von Metall- und Nährstoffgehalten durch eine neuartige Methode weitgehend fehlerfrei zu bestimmen. Durch die Wahl der Standorte und die Altersstruktur der Bäume sind die erhobenen Werte für Österreich repräsentativ. Dabei zeigte sich bei den Proben aus der Dachsteinregion, dass während der letzten drei Jahrhunderte der Gehalt von Schwermetallen wie Mangan und Kadmium in Fichtenholz deutlich zunahm. Seit dem Beginn der Industrialisierung wurde das Holz außerdem nickel- und schwefelreicher.

Die Ergebnisse der Studie schließen die Erhebungslücke der Elementgehalte für diese Hauptbaumart des heimischen Waldes und liefern damit Daten und eine wichtige Grundlage für umweltrelevante Massenbilanzen und Modellierungen.