

Quecksilber in der Umwelt Infoblatt

Quecksilber ist ein chemisches Element, das in der Umwelt natürlich vorkommt. Quecksilberverbindungen sind sehr giftig für alle Organismen, also auch für Menschen, insbesondere ungeborene Kinder und Säuglinge. In der Umwelt kommt Quecksilber in verschiedenen Formen vor. Am schädlichsten wirkt es als Methylquecksilber, ein Produkt mikrobieller Aktivität. Methylquecksilber sammelt sich in Nahrungsnetzen an und ist am höchsten in Fischen konzentriert, durch deren Verzehr die meisten Menschen belastet werden. In der Schweiz ist die Verwendung, Freisetzung und Vermarktung von quecksilberhaltigen Produkten durch mehrere Verordnungen [1, 2] streng geregelt. In der EU stehen Quecksilber und Quecksilberverbindungen auf der Prioritätenliste der Wasser-Rahmenrichtlinie und müssen daher überwacht und reduziert werden. Auf internationaler Ebene hat die Schweiz die Minamata-Konvention [3] ratifiziert, die Emissionen und anthropogene Freisetzungen von Quecksilber und Quecksilberverbindungen reduzieren möchte, um die menschliche Gesundheit und die Umwelt zu schützen. Die Minamata-Konvention zu Quecksilber trat am 16. August 2017 in Kraft, und die erste Konferenz der Vertragsparteien fand im September 2017 in Genf statt [4].

Verwendung und Emissionen

Quecksilber wird als Pestizid, als Desinfektionsmittel und in Messgeräten (z.B. Thermometern), Batterien, Zahnfüllungen sowie verschiedenen industriellen Prozessen eingesetzt. In mehreren Ländern wird Quecksilber immer noch intensiv genutzt, vor allem für den handwerklichen und kleinräumigen

Goldbergbau (artisanal and small-scale gold mining, ASGM). Die menschengemachten Emissionen von Quecksilber in die Atmosphäre werden weltweit auf 1670 t/Jahr geschätzt und stammen hauptsächlich aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe - meist Kohle - zur Stromerzeugung und in geringerem Mass aus der Metallgewinnung und aus Industrieprozessen wie der Zementherstellung. Die natürlichen Emissionen liegen im Bereich von 500-900 t/Jahr [5]. Sie stammen aus der terrestrischen geologischen Aktivität (Vulkane) und aus der Verdunstung von Zonen, die auf natürliche Weise mit Quecksilber angereichert sind.

Nach Angaben des Bundesamts für Umwelt werden in der Schweiz jährlich 660 kg Quecksilber in die Luft und 70 kg ins Wasser abgegeben ([6], Daten für 2015). Dabei tragen die Verbrennung fossiler Brennstoffe und die Müllverbrennung (44%), die industrielle Verbrennung vor allem in der Zementindustrie (27%) und industrielle Prozesse (12%) am meisten zur Abgabe an die Atmosphäre bei. In Oberflächengewässern stammen schätzungsweise 15% des Quecksilbers aus Punktquellen wie kommunalen Kläranlagen und der Industrie und 85% aus diffusen Quellen wie atmosphärischer Deposition und Bodenerosion. Die Freisetzung von Quecksilber in die Umwelt hat in der Schweiz zwischen 1985 und 2003 stark abgenommen (ca. 85%), ist aber seitdem auf einem konstanten Niveau geblieben [7].

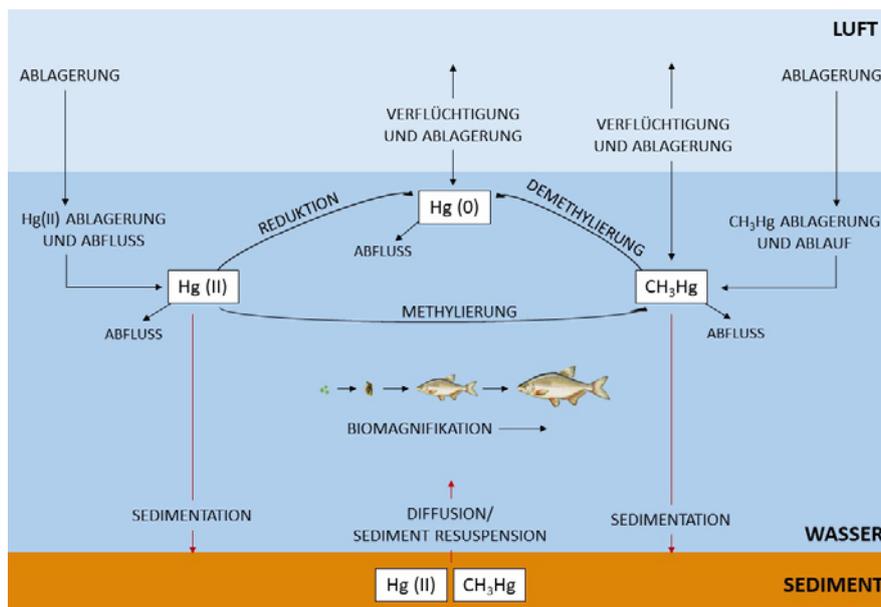


Abb. 1: Quecksilberkreislauf in Gewässern. Angepasst von: Mercury pollution: Integration and Synthesis. Lewis Publishers, CRC Press.

Quecksilber in der Umwelt

Quecksilber kommt in der Natur in magmatischem Gestein sowie in Rohöl, Kohle und Schiefer vor. Es gibt mehr als ein Dutzend quecksilberhaltige Mineralien, aber nur wenige sind weitverbreitet. Das wichtigste ist Zinnober oder Quecksilbersulfid, das einen Massenanteil von 86% Quecksilber enthält. Quecksilber liegt in der Umwelt in **drei Formen** vor, die ineinander überführt werden können (Abb. 1): (1) Als elementares Quecksilber $Hg(0)$, das einzige Metall, das bei Atmosphärentemperatur und -druck flüssig ist. In der Luft liegt Quecksilber hauptsächlich als $Hg(0)$ vor und kann über grosse Entfernungen transportiert werden. Quecksilber hat eine begrenzte Wasserlöslichkeit; in Sedimenten ist elementares Quecksilber typischerweise ein kleiner Anteil des Gesamt-Quecksilbers und für Organismen nicht direkt bioverfügbar. (2) Als anorganisches Quecksilber (meist Hg^{2+}). Hg^{2+} ist hochreaktiv und bildet leicht Komplexe mit Chlorid/organischen Liganden oder adsorbiert an Partikel. Hg^{2+} ist die am häufigsten vorkommende Hg -Form in belasteten Sedimenten. (3) Als organisches Quecksilber, wobei Quecksilber an ein Kohlenstoffatom bindet. Organische Quecksilberverbindungen werden leicht von Organismen aufgenommen, da sie fettlöslich sind. Sie sind bioakkumulativ und biomagnifizierend (d.h. die Konzentration nimmt mit jeder Stufe der Nahrungskette zu). Die wichtigste organische Quecksilberverbindung ist Methylquecksilber, das durch mikrobielle Aktivität in Gewässern entsteht.

Quecksilber gelangt hauptsächlich durch atmosphärische Ablagerung in Gewässer, aber auch durch den Abfluss von Quecksilberablagerungen in Boden und Gestein. Die Quecksilberkonzentrationen in der Umwelt können je nach Geologie stark variieren. Die natürlichen Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern sind im Allgemeinen niedriger als $0,1 \mu\text{g/L}$. Höhere Quecksilberkonzentrationen können in unterirdischen Gewässern, heissen Quellen und Dampf aus Fumarolen auftreten. Die hohe Affinität von Quecksilber für organische Liganden an Partikeln bedeutet, dass Quecksilber dazu neigt, an verschiedene Materialien zu sorbieren. Partikel im Wasser und in Sedimenten enthalten daher höhere Quecksilberkonzentrationen als das Wasser selbst [9]. Sedimente stromabwärts von Quecksilbererzablagerungen oder quecksilberbelasteten industriellen Einleitungen können Konzentrationen von einigen Hundert $\mu\text{g/kg}$ bis zu mehreren Hunderttausend $\mu\text{g/kg}$ enthalten. In Sedimenten kommt am häufigsten anorganisches Quecksilber vor, obwohl Bakterien das Quecksilber zu einem geringen Grad methylieren. Im Durchschnitt enthält Boden etwa $100 \mu\text{g/kg}$ Quecksilber. Die Quecksilberkonzentrationen in der Schweiz in landwirtschaftlichen, Wiesen- und Waldböden reichen von $30 \mu\text{g/kg}$ bis $290 \mu\text{g/kg}$. Im städtischen Boden sind die Werte höher: 2008 wurden in Winterthur $220 \mu\text{g/kg}$ Quecksilber und in Lugano $390 \mu\text{g/kg}$ gemessen [8].

Anreicherung und Toxizität in Organismen

Wie viele Umweltschadstoffe bioakkumuliert auch Quecksilber: Da es von Organismen schneller aufgenommen wird, als ihr Körper es beseitigen kann, sammelt sich das Quecksilber im Laufe der Zeit an. Die Quecksilberkonzentration in aquatischen Wirbellosen aus derselben Umgebung kann um

den Faktor fünf bis zehn variieren und Muscheln sind diejenigen Wirbellosen, die Quecksilber am effizientesten speichern. Die Umwandlung von anorganischem Quecksilber in Methylquecksilber durch Bakterien in Meer- und Süswasser ist aus zwei Gründen wichtig: (1) Methylquecksilber ist viel giftiger als anorganisches Quecksilber, und (2) Organismen brauchen viel länger, um Methylquecksilber zu eliminieren als Quecksilber. Die höchsten Gewebekonzentrationen von Quecksilber finden sich durch die Biomagnifikation in Fischen und in Räubern an der Spitze des Nahrungsnetzes wie Vögeln und Säugetieren. So kann beispielsweise Fischgewebe bis zu sechs Grössenordnungen höhere Konzentrationen von Methylquecksilber enthalten als das umgebende Wasser [10]. Quecksilber wird von Menschen hauptsächlich durch den Verzehr von Fischen und Meeresfrüchten aufgenommen. Bei Menschen kann etwa die Hälfte der Körperbelastung mit Quecksilber innerhalb von 70 Tagen beseitigt werden, wenn in dieser Zeit kein weiteres Quecksilber aufgenommen wird [11]. Bei kontinuierlicher Exposition und Akkumulation können jedoch toxische Effekte auftreten.

Quecksilber ist neurotoxisch. Nach Angaben der Weltgesundheitsorganisation gehört es zu den zehn problematischsten Chemikalien für die öffentliche Gesundheit. Eine Quecksilbervergiftung kann durch die Exposition gegenüber wasserlöslichen Formen wie Quecksilberchlorid oder Methylquecksilber entstehen, durch Einatmen von Quecksilberdampf oder durch Einnahme jeder Form von Quecksilber. Wie die Gesundheit durch die Quecksilberexposition beeinflusst wird, hängt von einer Reihe von Faktoren ab, wie z.B. der Quecksilberform, der Höhe und dem Weg der Exposition (Menge, Dauer, Atmung, Ernährung, Hautkontakt) sowie dem Alter und der Gesundheit der exponierten Person (am stärksten sind Föten gefährdet). Eine Belastung durch metallisches Quecksilber kann auftreten, wenn dieses durch Verschütten der Luft ausgesetzt ist. Die bedenklichste Exposition entsteht durch das Verbrennen von Hg im Goldabbau.

Die am besten dokumentierte Quecksilbervergiftung ereignete sich von 1932 bis 1968 in Minamata in Japan. Dort leitete ein Chemieunternehmen Abfälle, die hohe Konzentrationen an Methylquecksilber enthielten, in die Bucht ein. Viele Menschen ernährten sich von den Fischen und Schalentieren der Bucht und lange Zeit erkannte niemand, dass die Fische mit Quecksilber belastet waren. Mindestens 50 000 Menschen wurden vergiftet und mehr als 2000 Fälle von Minamata-Krankheit diagnostiziert, wobei bei schweren Fällen Hirnschäden, Lähmungen, inkohärentes Reden und Delirium auftraten [12].

In Europa legt die Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) eine akute und chronische Umweltqualitätsnorm für Oberflächengewässer (MAC- und AA-EQS) von $0,07$ bzw. $0,05 \mu\text{g/l}$ fest. Die einzelnen Länder können auch Umweltqualitätsnormen für Biota zu entwickeln, die mindestens das gleiche Schutzniveau gewährleisten. Die WRRL legt in Fischen einen maximalen Quecksilbergehalt von $20 \mu\text{g/kg}$ Feuchtgewicht fest, um Räuber vor einer sekundärer Vergiftung zu schützen. Der Schwellenwert für den menschlichen Verzehr liegt bei $500\text{-}1000 \mu\text{g/kg}$ Nassgewicht. Bei der Überwachung der

Quecksilberkonzentrationen in Fischen in ganz Europa zwischen 2007 und 2013 wurden Konzentrationen zwischen 15,9 und 251 µg/kg Feuchtgewicht gefunden.

Die Minamata-Konvention für Quecksilber

Im Jahr 2003 entschied der Verwaltungsrat des Umweltprogramms der Vereinten Nationen (UNEP), dass es genügend Beweise für signifikant schädliche globale Auswirkungen von Quecksilber und seinen Verbindungen gibt, um internationale Massnahmen zur Verringerung der Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt zu rechtfertigen [3]. Wegen des globalen Transports von Quecksilber in die Umwelt sind globale Massnahmen erforderlich, und die Regierungen wurden aufgefordert, mit Unterstützung des UNEP Ziele für die Verringerung der Quecksilberemissionen und -freisetzung festzulegen. 2009 verabschiedete der UNEP-Rat die Minamata-Konvention für Quecksilber. Seitdem haben 128 Länder und 86 Vertragsparteien das Abkommen unterzeichnet, das am 16. August 2017 in Kraft getreten ist [13].

Ziel der Konvention sind der Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt vor anthropogenen Emissionen und Freisetzung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen. Sie verbietet neue Quecksilberminen und legt Ausstiegsdaten für bestehende Minen fest. Das Übereinkommen enthält Massnahmen zur Kontrolle der Versorgung und des Handels mit Quecksilber sowie zur schrittweisen Einstellung und Reduktion der Verwendung von Quecksilber in bestimmten Prozessen und Produkten wie Lampen, Batterien oder Messgeräten bis 2020. Es sind auch Massnahmen zur umweltgerechten Lagerung von Quecksilber und quecksilberhaltigen Abfällen sowie zu Altlasten enthalten. Die Vertragsparteien müssen Kontrollmassnahmen für Luftemissionen (z.B. aus Kohlekraftwerken oder Müllverbrennungsanlagen) durchführen, und der informelle ASGM-Sektor soll geregelt werden. Auch der Einsatz von Zahnamalgame soll reduziert werden. Die Minamata-Konvention unterstreicht die Notwendigkeit einer repräsentativen Überwachung des Gehalts an Quecksilber und Quecksilberverbindungen in gefährdeten Populationen und Umweltmedien wie Fischen, Meeressäugern, Meeresschildkröten und Vögeln sowie der Auswirkungen von Quecksilber und Quecksilberverbindungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt.

Was unternimmt die Schweiz im Zusammenhang mit der Minamata-Konvention?

Die Schweiz hat die Minamata-Konvention am 26. Mai 2016 ratifiziert. Die bestehenden nationalen Gesetze zum Gewässer- und Umweltschutz sowie zum Chemikalieneinsatz stellen sicher, dass die Schweiz die meisten Anforderungen der Konvention erfüllt. Die Chemikalien-Risikoreduktionsverordnung (ChemRRV) hat das Inverkehrbringen und die Verwendung von quecksilberhaltigen oder Quecksilber-verwendenden Produkten bereits eingeschränkt oder verboten. Dazu gehören Thermometer und andere Messgeräte, Dentalamalgame, Pflanzenschutzmittel, Biozidprodukte, Farben, Lacke und die Verwendung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen sowie quecksilberhaltigen Zubereitungen als Hilfsstoffe in der chemischen Synthese im industriellen Massstab [1]. Im Hinblick auf die Wasserqualität regelt die

Gewässerschutzverordnung (GSchV) die Anforderungen und legt die maximalen Quecksilberkonzentrationen für die Einleitung aus bestimmten Industriezweigen wie der chemischen Industrie, der Oberflächenbehandlung und Galvanik sowie für öffentliche Versorgungsunternehmen und Abfallentsorgungsanlagen wie Müllverbrennungsanlagen und Anlagen zur Verarbeitung quecksilberhaltiger Abfälle in Gewässer und die öffentliche Kanalisation fest [2]. Die GSchV legt eine Konzentration von 0,03 µg/l Hg (gesamt) und 0,01 µg/l Hg (gelöst) fest, die in Oberflächengewässern zum Schutz vor schädlichen Auswirkungen nicht überschritten werden sollte. Die Altlastenverordnung (Altlastenverordnung, kurz AltIV), die sicherstellen soll, dass belastete Standorte saniert werden, wenn sie schädliche Auswirkungen oder Belästigungen verursachen (oder eine Gefahr dazu besteht), befasst sich mit der Erfassung, Überwachung und Sanierung von Altlasten. Um das Gesamtziel der Konvention zu erreichen sind seit dem 31. Dezember 2017 zusätzliche Massnahmen in Kraft. Dazu gehören das Verbot von elementarem Quecksilber für die Chlor-Alkali-Elektrolyse und ein Verbot von elementarem Quecksilber, Quecksilberverbindungen und Zubereitungen, die Quecksilber enthalten, als Hilfsstoffe für chemische Synthesen im industriellen Massstab, wenn nach dem derzeitigen Stand der Technik eine Alternative ohne quecksilberhaltige Hilfsstoffe zur Verfügung steht.

Screening von Quecksilber in Schweizer ARA

Nach der Erhebung von 2014 stammten 34% der 9 kg Quecksilber, die in der Schweiz in Oberflächengewässer entlassen wurden, aus Abwasserreinigungsanlagen (ARA) und 64% aus Industriequellen. ARA spielen eine wichtige Rolle für die Reduktion der Schadstoffbelastung in Oberflächengewässern, aber über das Auftreten und das Schicksal von Quecksilber in ARA ist wenig bekannt. Um diese Wissenslücke zu schliessen hat das BAFU 2017 zusammen mit der Eawag und anderen Partnern ein Projekt zur Überwachung von Quecksilber im Klärschlamm von 25 Schweizer ARA gestartet. Ziel ist es, die abwasserbedingten Quecksilberflüsse in der Schweiz zu quantifizieren und in Kombination mit geografischen Informationen über die Einzugsgebiete Quellen-Hotspots zu identifizieren. Darüber hinaus wird die Effizienz der Quecksilberentfernung während des Behandlungsprozesses mit Hilfe von Massenbilanzen berechnet. Anorganische und organische Quecksilberverbindungen und Quecksilberkomplexe können in die ARA gelangen und in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten und ihrer Toxizität variieren. Die Quecksilberspezifizierung wird bestimmt, um die Mobilität von Quecksilberverbindungen im Abwasser zu bewerten und das Risiko einer möglichen Remobilisierung während der Behandlung zu bewerten. Kontakt: Michael Berg m.berg@eawag.ch.

Quecksilberbelastung im Grossgrundkanal

2010/2011 wurde festgestellt, dass die Böden an mehreren Standorten zwischen Visp und Nidgesteln mit Quecksilber belastet waren. Eine historische Abklärung ergab, dass Chemie- und Pharmaunternehmen Lonza zwischen 1930 und den 1970er Jahren 50-60 Tonnen Quecksilber in den Grossgrundkanal eingeleitet hatte. Der Kanal wurde perio-

disch für die Instandhaltung ausgebaggert und die ausgehobenen Sedimente bis Anfang der 90er Jahre auf Landwirtschaftsflächen und Gärten abgelagert oder als Füllmaterial verwendet. Bisher wurde Quecksilber in kommunalen Einleitungen, Kanalsedimenten und Böden in Wohn- und Landwirtschaftsgebieten gefunden. Mehrere Studien wurden

durchgeführt, um geeignete Massnahmen für die umweltgerechte Bewirtschaftung der belasteten Standorte auszuarbeiten. Die Sanierung der Böden begann 2017 und umfasste zunächst bewohnte Flächen, dann landwirtschaftliche Flächen und schließlich den Kanal. Kontakt: Yves Degoumois, yves.degoumois@admin.vs.ch

Literatur

Nützliche Zusammenfassung

Tackling mercury pollution in the EU and worldwide http://ec.europa.eu/environment/integration/research/newsalert/pdf/tackling_mercury_pollution_EU_and_worldwide_IR15_en.pdf, EC, Science for Environment Policy, In-Depth Report 15, November 2017

Links

- [1] Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung <https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20021520/index.html>
- [2] Gewässerschutzverordnung <https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/19983281/index.html>
- [3] Minamata- Konvention zu Quecksilber <http://www.mercuryconvention.org>
- [4] <https://www.bafu.admin.ch/bafu/en/home/topics/international-affairs/dossiers/fight-against-mercury.html>
- [5] Siehe UNEP Quecksilber-Beurteilung (<http://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/7984>); wird bald aktualisiert (siehe: <http://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/21553> [tech background doc])
- [6] Ritscher, A., von Arx, U., Bouchex-Bellomie, H., Buser, A. (2018) Verwendung, Entsorgung und Umwelteinträge von Quecksilber. Übersicht über die Situation in der Schweiz. Bundesamt für Umwelt, Bern. Umwelt-Zustand Nr. 1832. <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/chemikalien/publikationen-studien/publikationen/verwendung-entsorgung-umwelteintraege-quecksilber.html>
- [7] Bundesamt für Umwelt, Schadstoffglossar <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/chemikalien/schadstoffglossar/quecksilber.html>
- [8] Reiser, R., Meuli, R. (2013) Quecksilber in Böden: Herleitung eines Prüfwertes gemäss VBBo für Nutzungen mit möglicher direkter Bodenaufnahme. Bericht im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)
- [9] Die beste Abschätzung ist, dass Partikel in belasteten Gebieten fünf- bis 25mal so viel Quecksilber enthalten wie das umgebende Wasser. US Geological Survey (1970) Mercury in the Environment. Geological survey professional paper 713 (<https://pubs.usgs.gov/pp/0713/report.pdf>)
- [10] Luoma, S., Rainbow, P. (2008) Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management. Cambridge University Press , New York, U.S.A.
- [11] Krabbenhoft, D.P., Rickert, D.A. (1995) Mercury contamination of aquatic ecosystems. US Geological Survey. Fact Sheet FS-216-95.
- [12] Faktenblatt der Weltgesundheitsorganisation <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/en/>
- [13] <http://www.mercuryconvention.org/Countries/tabid/3428/language/en-US/Default.aspx>, Zugriff am 1/19/2018.
- [14] Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten (Altlasten-Verordnung, AltIV) <https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/19983151/index.html>

Ansprechperson

Dr. Carmen Casado-Martinez, tel +41 21 693 0896, Carmen.casado@centreecotox.ch

Carmen Casado, Anke Schäfer, Januar 2019