

Auf Spurensuche

- a *Wie und woher kommt Quecksilber in den Gewerbemüll?*
- b *Fahrlässige oder kriminelle Entsorgung von Quecksilberabfall in den Gewerbemüll lässt sich durch sorgfältige Analyse der Einsatzbereiche eingrenzen.*
- c *Quecksilber im Gewerbemüll: Fahrlässige oder kriminelle Erzeuger lassen sich durch sorgfältige Analyse der Einsatzbereiche aufspüren.*
- d *Quecksilber wird kaum noch verwendet und bleibt dennoch eine Belastung für den Haus- und Gewerbemüll.*

.....Quecksilber im Gewerbemüll.....

Von Verena Gabske und Udo Meyer, ATUS GmbH

In Hamburgs Müllverbrennungsanlagen wurden von 1997 an über eine längere Zeitspanne erhöhte Quecksilbereinträge festgestellt. Die Ergebnisse der Rauchgas- und Rückstandsanalysen ergaben, daß es sich um periodisch auftretende, punktuelle Einträge von 2 bis 6 Kilogramm, gelegentlich von bis zu 25 Kilogramm Quecksilber handelte. Dies führte in einer der Hamburger Müllverbrennungsanlagen jedesmal zu erheblichen Überschreitungen des Reingas-Grenzwertes sowie zur Kontamination sonst verwertbarer Rauchgasreinigungsrückstände.

Einträge dieser Größenordnung können nur durch Fehlentsorgung gewerblichen, quecksilberhaltigen Sondermülls zustande kommen. Die Hamburger Umweltbehörde, die für die Überwachung der Abfallerzeuger zuständig ist, hatte daraufhin in Zusammenarbeit mit der Stadtreinigung Hamburg und den Betreibern der Hamburger Müllverbrennungsanlagen die Suche nach der Quelle der Einträge aufgenommen. Es mußte der Kreis möglicher Verursacher eingegrenzt werden, um die Voraussetzung für gezielte und damit erfolgversprechende Überwachungsaktionen zu schaffen. Dazu wurde die ATUS GmbH • Berater • Gutachter • Ingenieure mit der Charakterisierung quecksilberhaltiger Abfälle und Sondierung potentieller Erzeugergruppen beauftragt. Im Folgenden werden exemplarisch einige Erkenntnisse der Recherchen vorgestellt. Vor dem Hintergrund der erheblichen Reduktion des Quecksilbereinsatzes in den vergangenen 20 Jahren wird ein aktuelles Bild verbleibender Einsatzgebiete gezeichnet sowie Herkunft und Quecksilbergehalt der heute anfallenden Altprodukte beschrieben.

Festgestellt werden konnten die punktuellen Quecksilbereinträge in die Hamburger Verbrennungsanlagen und die dadurch bedingten zeitweiligen Emissionserhöhungen mit Hilfe der installierten, kontinuierlich arbeitenden Quecksilber-Meßgeräte. Diese Ausstattung ist bei Müllverbrennungsanlagen noch nicht der Regelfall. Die Hamburger Ereignisse unterstreichen jedoch die Bedeutung dieser Technik für die Überwachung von Anlagen und Erzeugern.

Nachdem die Größenordnung der Einträge ermittelt und eine gewisse Regelmäßigkeit beobachtet worden war, lag der Schluß nahe, daß sie nur durch bewußte oder unabsichtliche Fehlentsorgung von quecksilberhaltigen Sondermüll aus dem Gewerbe zustande kommen konnten. Die ersten Untersuchungen, die von der Hamburger Umweltbehörde durchgeführt wurden, hatten deshalb zum Ziel, die Quelle der Schadstoffeinträge enger einzugrenzen. Es gelang dabei, die Einträge der Systemabfuhr zuzuordnen und auf bestimmte Abfuhrbezirke einzugrenzen. Die Systemabfuhr, das heißt

die übliche Restmüllabfuhr, leert in Hamburg Behälter einer Größe von maximal 1,1 Kubikmeter, wobei Gewerbebetriebe mitunter mehrere dieser Behälter nutzen. Es war daher anzunehmen, daß die fraglichen Abfälle hohe Quecksilber-Konzentrationen aufweisen, das heißt bis zu 25 Kilogramm in einem oder wenigen Kubikmetern.

Um den Kreis möglicher Erzeuger weiter eingrenzen zu können, wurde das Hamburger Consulting-Unternehmen ATUS GmbH mit der Durchführung umfassender Detailrecherchen beauftragt. Dabei galt es insbesondere folgende Sachverhalte aufzuklären:

- * Mit welchen Hg-haltigen Abfällen oder Altprodukten ist in Hamburg grundsätzlich zu rechnen und in welchen Branchen fallen sie an?
- * In welchen Produkten/Geräten ist mit Quecksilber zu rechnen? Wieviel ist jeweils darin enthalten? In welcher Verbindungsform? Wieviel des Produkts ergibt die oben genannte Quecksilbermenge?
- * Wie ist der Bestand beziehungsweise die Aufkommensentwicklung des Hg-haltigen Produktes/Abfalls? (Zum Beispiel: Ist das fragliche Produkt verboten aber eventuell noch als Restbestand vorhanden?)
- * Anhand welcher Merkmale kann man das Hg-haltige Produkt oder den Abfall bei Kontrollen erkennen?

In den folgenden Ausführungen werden exemplarisch einige Erkenntnisse der Recherchen zusammengestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Darstellung von Aufkommenscharakteristik und Zusammensetzung von quecksilberhaltigen Produkten.

Werkstoffliche Eigenschaften von Quecksilber

Quecksilber ist das einzige Metall, das bei Raumtemperatur flüssig ist. Dies in Verbindung mit seiner guten elektrischen Leitfähigkeit sowie seiner zwischen 0 und 100 Grad Celsius weitgehend linearen Wärmeausdehnung prädestiniert es für ein breites technisches Anwendungsfeld, insbesondere in der Elektro- und Meßtechnik. Chemisch sticht es durch die Fähigkeit heraus, mit anderen Metallen sehr leicht Amalgame (eine Art von Legierung) zu bilden, was in der Zahnheilkunde, bei der Edelmetallgewinnung und für analytische Nachweise genutzt wird.

Quecksilber und nahezu alle seine Verbindungen (Ausnahme HgS und Kalomel) sind für Menschen und Säugetiere giftig sowie stark wassergefährdend.

Das Raumgewicht ist mit 13,5 g/cm³ ausgesprochen hoch.

Verwendungsbereiche von Quecksilber

Der größte Anteil des ehemals in Deutschland verarbeiteten Quecksilbers wurde in der Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren eingesetzt. Diese Anwendung ist nach Rauhut (1996) inzwischen vollständig aufgegeben.

Derzeit wird *Quecksilber in metallischer Form* vor allem für Batterien und andere elektrische und elektronische Bauteile verwendet, zum Beispiel für Neigungsschalter, Schaltröhren und Relais sowie Leuchtstoff- bzw. "Neonröhren". Quecksilber ermöglicht ein geräuschfreies Schalten beziehungsweise Kontakten auch großer Stromstärken. In der Lampentechnik wird es vor allem aufgrund der hohen Leuchtintensität und der weißen Lichtfarbe geschätzt.

Daneben findet metallisches Quecksilber in Meßgeräten Verwendung, insbesondere in Baro-, Thermo- und Manometern, aber auch als Sperrflüssigkeit für Gase in Laborgeräten.

Von den *Quecksilberverbindungen* sind zum einen die Amalgame hervorzuheben, von denen in Deutschland nahezu ausschließlich das Plombenamalgam (Zahnheilkunde) eingesetzt wird; andere Amalgame kommen

in der präparativen und analytischen Chemie vor.

Eine sehr geringe Bedeutung haben Quecksilberverbindungen als Desinfektions- und Konservierungsmittel in Kosmetik und Gesundheitswesen. Als Biozid in der Farbenindustrie (unter anderem Antifoulingfarben), Pflanzen- oder Holzschutzmittel ist es seit geraumer Zeit durch das Chemikaliengesetz und die ihm vorangegangenen Regelungen (zum Beispiel Arbeitsstoff-Verordnung) verboten bzw. stark limitiert. Diese Anwendungsbereiche werden daher hier nicht vertieft.

Ansonsten fanden und finden Quecksilberverbindungen als chemische Reagenzien in der analytischen Chemie (Labore) sowie als Katalysatoren in der präparativen Chemie Verwendung.

Die folgende Tabelle 1 zeigt die Relationen des Quecksilbereinsatzes in diesen Bereichen. Die Daten stammen aus der deutschen Quecksilberbilanz des Jahres 1993. Zur Verdeutlichung der Entwicklung wurden die Mengen von 1986 (alte Bundesländer) mit aufgenommen.

Hg-haltige Schädlingsbekämpfungsmittel wurden bereits 1986 nicht mehr eingesetzt.

*: Anstieg aufgrund Einrechnung der Neuen Bundesländer, ansonsten leichte Reduktion

Tabelle 1: Quecksilbereinsatz und -verbleib in Deutschland (Nach Rauhut (1996))

Entsorgungswege und Kosten von Quecksilberabfall

Hinsichtlich der Entsorgung, insbesondere der Kosten, sind Abfälle, die metallisches Quecksilber enthalten, von Abfällen zu unterscheiden, die Quecksilberverbindungen enthalten.

Für die erstgenannten gibt es in Deutschland mehrere Recycling-Anlagen, die gebrauchtes Quecksilber aufarbeiten beziehungsweise es aus Hg-gefüllten oder -kontaminierten Materialien destillativ rückgewinnen. Im Spezialbereich "Leuchtstoffröhrenrecycling" ist eine größere Zahl von Unternehmen aktiv.

Für die letztgenannten Abfälle sind nur im Einzelfall, das heißt eher bei sortenreinen Großmengen oder Chemikalienresten Recyclingmöglichkeiten verfügbar. In der Regel müssen diese Stoffe als quecksilberhaltiger Abfall oder als Chemikalienabfall beseitigt werden.

Die zu erwartenden Behandlungs- oder Beseitigungskosten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die tatsächlichen Kosten richten sich ganz wesentlich nach dem zusätzlichen Sammel- und Transportaufwand und der Menge pro Anfallstelle.

*: Die Preise verstehen sich je nach Anlage zzgl. Bearbeitungs- und SEN-Pauschalen, die bei kleinen Mengen den Endpreis erheblich beeinflussen können.

Tabelle 2: Entsorgungskosten für quecksilberhaltige Abfälle (frei Anlage)

ZÜ Quecksilber im Abfall - Herkunftsbereiche

Entsprechend den technischen Einsatzgebieten von Quecksilber sind verschiedene Produktgruppen beziehungsweise Abfallherkünfte hinsichtlich ihres möglichen Quecksilbereintrags in den Gewerbemüll zu betrachten. In Tabelle 3 sind die wesentlichen Produkt- beziehungsweise Abfallherkunftsbereiche zusammengefaßt.

Tabelle 3: Untersuchte Einsatz- und Verwendungsbereiche von Quecksilber

ZZÜ Quecksilber in elektr(on)ischen Geräten

In der elektrotechnischen Industrie werden Quecksilber und seine Verbindungen in elektrotechnischen Bauteilen, Leuchtstoffröhren und Trockenbatterien verwendet.

ZZZÜ Elektrotechnische Bauteile

Bei den quecksilberhaltigen elektrotechnischen Bauteilen sind nach dem Bau- und Funktionsprinzip im wesentlichen die folgenden zu unterscheiden:

- * elektrische Schalter, darunter Relais, Intervallschalter und Thermostatschalter, Neigungsschalter (auch Neigungssensor genannt, darunter fallen auch die Airbag- und Gurtstraffersensoren in PKW)
- * elektronische Röhren, wie Schaltröhren, Gleichrichter, Senderöhren
- * IR-Sensoren

ZZÜ Elektrische Quecksilberschalter

Elektrische Quecksilberschalter (Horizontal- oder Kippschaltröhren = Neigungsschalter) bestehen in der Regel aus einer evakuierten Glasröhre, in die einseitig die beiden Kontakte eingeschmolzen sind, und die mit einem Tropfen (oder mehr) metallischem Quecksilber gefüllt sind.

Diese Schaltertypen waren früher sehr weit verbreitet; eingesetzt wurden sie unter anderem:

- * als neigungsabhängiger Licht- oder Sicherheitsschalter in Küchengeräten (Klapptüren von Kühltruhen und Waschmaschinen) sowie in Fahrzeugen (Kofferraumtür, Laderampe von LKW)
- * als Auslöseschalter für Airbag- und Gurtstraffersysteme in PKW
- * als Thermostatschalter in Elektroöfen, Kaffeemaschinen, Föhen und anderen Haushaltskleingeräten sowie in gewerblichen Maschinen und Apparaturen
- * als Intervall- beziehungsweise Zeitschalter für Treppenhausbeleuchtung und Heizungsanlagen (übliche Heizungsthermostate arbeiten aber nach anderem Prinzip)
- * als Not-Aus-Schalter in Kranen und ähnlichen Geräten
- * als Schwimmerschalter für den automatisierten Pumpenbetrieb

Seit circa 20 Jahren wurden diese Schalter jedoch in zunehmendem Maße durch quecksilberfreie Alternativen wie Bimetallfedern und Neigungsschalter mit Ersatzflüssigkeit ersetzt. In den Quecksilberbilanzen für Deutschland zeigt RAUHUT (1996) die Mengenentwicklung von Quecksilber auf, das in Form elektr(on)ischer Bauteile im Inland verbleibt (vgl. Tabelle 4). Dabei ist zu beachten, daß diese Bilanz sich auf die alten Bundesländer bezieht.

Tabelle 4: Quecksilberverbleib (alte Bundesländer)

Die *Menge des Quecksilbers*, die in Schalteranwendungen verwendet wird, beträgt zum Beispiel bei einem Airbagsensor (1 Sensor schaltet Airbag *und* Gurtstraffer) und bei einem Ladebordwandsensor jeweils 1 Gramm. Eine moderne Schaltröhre enthält zwischen 0,5 und 25 Gramm, eine Schaltröhre älterer Bauart zwischen 20 und 500 Gramm. Von Bedeutung sind auch einzelne frühere Anwendungen. So enthielten zum Beispiel in der DDR produzierte Kaffeemaschinenthermostate bis zu 10 Gramm Quecksilber, die Deckel von Kühltruhen 3 bis 5 Gramm, Heizungsregler bis zu 7 Gramm und Treppenhauslicht-Zeitschalter rund 25 Gramm.

Relais

Relais führen Schaltvorgänge auf elektrische Impulse hin aus. Sie werden besonders in automatisierten Schalt- und Steuersystemen sowie in Kommunikationssystemen eingesetzt. Die Mehrzahl der Relais ist quecksilberfrei.

In quecksilberhaltigen Relais wird der Schaltvorgang mittels einer mit Quecksilber benetzten Metallzunge ausgeführt, nicht wie bei den Quecksilber-Schaltern durch einen beweglichen Hg-Körper. Die Quecksilbermengen, die in diesen Relais verwendet werden, sind dementsprechend gering und liegen unter 1 Gramm.

Elektronische Röhren

Elektronenstrahlröhren wurden früher zu Schaltzwecken, aber unter anderem auch als Verstärker, Sender, Empfänger und Gleichrichter eingesetzt. Röhren bestehen aus einer Glasröhre, in der ein durch ionisierten Quecksilberdampf getragener Strom geschaltet beziehungsweise gesteuert wird. Die Quecksilbergehalte sind dabei wesentlich höher als bei den Hg-Neigungsschaltern. Im Bodensatz ist Quecksilber zu erkennen.

Diese Bauteile wurden in der Produktion schon seit längerem nahezu vollständig durch Halbleiterbauteile wie zum Beispiel Transistoren ersetzt, tauchen jedoch auch heute noch bei ostdeutschen Quecksilber-Verwertern auf.

Ein Einsatzfeld, das bis in jüngste Zeit von Quecksilberrohren abgedeckt wurde, sind Strom-Gleichrichter für Straßenbahnen und andere elektrisch betriebene Schienenfahrzeuge. Solche Gleichrichter werden benötigt, wenn die Schienenfahrzeuge mit Gleichstromantrieb ausgestattet sind, ihre Energie jedoch aus einem Wechselstromnetz beziehen. Nach Auskunft eines Unternehmens, das auf die Wartung und Reparatur von Bahnanlagen spezialisiert ist, wurden vor einigen Jahren von der Deutschen Bundesbahn und anderen Bahngesellschaften jedoch sämtliche quecksilberhaltigen Gleichrichter durch quecksilberfreie Alternativgeräte ersetzt und die Altgeräte ordnungsgemäß verwertet. Neugeräte sind durchweg quecksilberfrei. Über einen bestimmten Zeitraum hinweg können gegebenenfalls noch Altgeräte anfallen, zum Beispiel bei Bahngesellschaften, die das Ende der Geräte-Lebensdauer abwarten. Pro Gleichrichter beträgt die Quecksilbermenge bis zu 13,5 Kilogramm

Die großen Gleichrichter werden in der Regel von den Bahnbetrieben oder von spezialisierten Wartungsunternehmen ausgetauscht. Fehlentsorgungen aus Versehen, Bequemlichkeit oder Unkenntnis sind damit unwahrscheinlich. Sonstige Quecksilber-Röhren können - soweit noch vorhanden - mit dem Geräteschrott in den Restmüll gelangen, wahrscheinlicher ist jedoch eine Entsorgung über den Schrottpfad.

Infrarot-Sensoren

Das Halbleitermaterial Quecksilber-Cadmium-Tellurid ($\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$) ist nach Sass et al. (1994) Bestandteil mancher **Infrarot-Sensoren**, Infrarot-Laser und Gamma-Strahlen-Detektoren. Es kommt - wie für Halbleiter typisch - in den Bauteilen als dünne kristalline Schicht vor.

Nach Auskunft eines in Deutschland ansässigen Herstellers für Infrarotsensoren werden diese Halbleiterelemente hauptsächlich in den USA produziert. Sie werden nur für sehr spezielle Anwendungsbereiche genutzt, da sie zum einen sehr teuer sind und zum anderen aufwendige Randbedingungen wie zum Beispiel eine Kühlung erfordern.

Die in der Sicherheits- und Haustechnik verbreiteten IR-Sensoren basieren dagegen in der Regel auf einem pyroelektrischen (Hg-freien) Meßprinzip.

Die Quecksilber-Menge pro Sensor beträgt weniger als 1 Gramm.

Leuchtstoffröhren

Da Leuchtstoffröhren wesentlich langlebiger und energieeffizienter sind sowie wesentlich leuchtstärker gebaut werden können als Glühlampen, stellen sie im gewerblichen und zunehmend auch im privaten Bereich die meistverwendete Lichtquelle dar. Leuchtstoffröhren werden zur Raum-, Straßen- und Außenanlagenbeleuchtung eingesetzt, aber auch für als lichtstarke Spotbeleuchtung etwa bei Autoscheinwerfern, Flutlicht, Leuchttürmen, Studiolampen (Fernsehaufnahmen) und Projektionsgeräten verwendet.

Leuchtstoffröhren werden in verschiedene Bautypen eingeteilt, die jeweils unterschiedliche Quecksilber-Gehalte und auch Einsatzgebiete aufweisen (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5: Einsatzgebiete und Hg-Gehalte verschiedener Bautypen von Leuchtstoffröhren

-
- 1: Mittlg. Fa. Höhn
 - 2: früherer Gehalt
 - 3: Fa. Daimler-Benz+Bosch
 - 4: Fa. Hermetiko
 - 5: Rauhut (1996)

Tabelle 6 a: Details zum Einsatzgebiet elektr(on)ischer Geräte (ohne Lampen und damit bestückte Geräte)

-
- 1: Rauhut (1996)
 - 2: Mittlg. Fa. Sharp
 - 3: Mittlg. Fa. Osram
 - 4: Fachverband Elektr. Lampen

Anmerkung: 400 mg/kg Hg bedeutet, daß 5 kg Hg in 12,5 t Lampenbruch enthalten sind.

Tabelle 6b: Details zum Einsatzgebiet von Entladungslampen

4.2 Quecksilber in Batterien

In Batterien wird Quecksilber hauptsächlich für Quecksilberoxid-Knopfzellen eingesetzt. Diese weisen ein sehr günstiges Kapazitäts-Volumen-Verhältnis auf und finden daher zum Beispiel in Hörgeräten, Armbanduhren und Herzschrittmachern Verwendung. Daneben enthalten auch viele andere Batterietypen geringe Anteile Quecksilber. 1996 wurden in Deutschland 5 Millionen Quecksilberoxid-Knopfzellen sowie 851 Millionen andere Trockenbatterietypen verkauft.

Der Einsatz von Quecksilberoxid-Zellen und der Quecksilbergehalt in sonstigen Batterien wird schon seit längerem kontinuierlich reduziert. Mit der Batterieverordnung, die am 27. März 1998 in Kraft trat, ist nun der Hg-Gehalt in Alkali-Mangan-Rundzellen auf 0,025 Prozent begrenzt. Bei Quecksilberoxid-Knopfzellen ist jedoch mit bis zu 30 Gewichtsprozent Quecksilber zu rechnen.

Während die kostenlosen Rücknahmeangebote des Handels für schadstoffhaltige Batterien bis vor kurzem nur etwa 36 Prozent der verkauften Menge erfaßten, soll durch die Batterieverordnung die Recyclingquote nun beträchtlich erhöht werden, so daß ab 1999 der von Batterien verursachte

Quecksilber-Eintrag in den Hausmüll erheblich sinken wird. Zudem haben sich die Hersteller freiwillig verpflichtet, ab 1999 keine Quecksilberoxid-Batterien mehr in den Handel zu bringen.

Eine Frachtenberechnung zeigt, daß für 5 Kilogramm Quecksilber circa 20 Tonnen "quecksilberfreier" Trockenzellen (mit 0,025 Prozent) oder aber 17 kg HgO-Knopfzellen (ca. 400-600 Stück) bzw. 280 kg Knopfzellengemisch (ca. 8.000 Stück) zusammen kommen müssen.

4.3 Quecksilber in Meß- und anderen Geräten

Meßgeräte wie Fieberthermometer und Blutdruckmeßgeräte, Thermo- und Manometer, Diffusionspumpen und -vakuumeter gehören ebenfalls zu den quecksilberhaltigen Produkten.

Meßgeräte im medizinischen Bereich

Quecksilberhaltige **Fieberthermometer** wurden zunächst insbesondere im privaten Bereich von flüssigkeitsgefüllten Thermometern abgelöst. Restbestände in einem Umfang von maximal einem Thermometer pro Haushalt sind jedoch zu erwarten. Im klinischen und Pflegebereich wurden diese Instrumente in jüngster Zeit jedoch wiederum durch elektronische Thermometer abgelöst, die fast berührungsfrei und in kurzer Zeit messen, so daß die Umstellung allein aus Gründen der Zeitersparnis und der Annehmlichkeit für die Patienten lohnend ist.

Ein haushaltsübliches Fieberthermometer enthält nach Rauhut (1996) ca. 1,5 g Quecksilber.

An **Blutdruckmeßgeräten** gibt es Hg-freie und Hg-haltige Typen. Zu erstgenannten gehören die leichten, mobilen Geräte, die auch für den privaten Gebrauch im Handel sind ebenso wie die meisten Klinik-Geräte. Hg-haltige Typen sind durchweg groß, schwer und für den stationären Einsatz gedacht. Sie werden in geringerem Umfang als früher auch heute noch in Deutschland, überwiegend aber ins Ausland verkauft. Es ist nicht einschätzbar, wie viele derartige Geräte pro Klinik (noch) im Einsatz sind. Ein solches Blutdruckmeßgerät ist mit 60-80 g Quecksilber gefüllt.

Meßgeräte für Industrieanwendungen

Quecksilberhaltige Thermo-, Mano- und Barometer werden zur Kontrolle zahlreicher industrieller Prozesse eingesetzt, unter anderem in der organischen Chemie, in Kraftwerken und in der Mineralölverarbeitung. Dabei decken sie in der Regel Spezialbereiche ab, die Mehrzahl der Meßaufgaben wird schon seit 10 bis 20 Jahren von quecksilberfreien Geräten übernommen.

Unter den industriell angewandten **Thermometern** unterscheidet man Maschinen-, Zeiger- und Chemiethermometer, die elektronisch, auf Edelgas- oder auf Flüssigkeitsbasis arbeiten. Die Lebensdauer dieser Geräte beträgt 5 bis 10 Jahre. Quecksilberhaltige Flüssigkeitsthermometer werden fast nur noch bei Maschinenthermometern eingesetzt und decken dort den Temperaturbereich oberhalb 200 Grad Celsius ab. Zudem gelten sie als unübertroffen genau und zuverlässig; Defekte sind erkennbar, was bei elektronischen Geräten nicht der Fall ist. Sie sind metallumhüllt, so daß kaum Bruchgefahr besteht. Dennoch werden heute hauptsächlich elektronische Prozeßthermometer eingesetzt, da diese eine automatische Prozeßüberwachung erlauben.

Quecksilberhaltige Industriethermometer können zwischen 4 und 70 g des Metalls enthalten.

Für die quecksilberhaltigen **Manometer** gilt im Prinzip das gleiche wie für die Thermometer: Sie stellen schon länger ein untergeordnetes Marktsegment dar, das sich nur in spezifischen Bereichen behauptet. Die Regel sind die weitaus preiswerteren mechanischen und elektronischen Manometer. Flüssigkeitsmanometer werden zur Messung sehr kleiner Drücke beziehungsweise Druckunterschiede

zum Beispiel im Labor oder in der Chemie eingesetzt, sind aber in der Regel quecksilberfrei. Hg-haltige Elemente werden für den Hochdruckbereich gekauft, dies jedoch durchaus in größerer Stückzahl (10-20 Stück) pro Kunde. Die Manometer werden leer gekauft und beim Anwender gefüllt. Die Füllung beträgt zwischen 120 und 1200 g Quecksilber pro Stück.

Auch **Barometer** (Luftdruckmeßgeräte) finden industriell Verwendung, zum Beispiel in der Autoindustrie für Abgasmessungen und in der Wägetechnik. Auch hier gibt es preiswertere Alternativen, die Hg-basierten Geräte werden nur bei sehr hohen Genauigkeitsansprüchen verwendet. Der Quecksilberinhalt liegt bei diesen Geräten im Bereich von 700 g pro Stück.

Ein weiterer Spezialanwendungsbereich von Quecksilber in der Industrie waren **Quecksilber-Diffusionspumpen** zur Erzeugung eines Hochvakuums. Sie wurden dort eingesetzt, wo die verbreiteteren Öldiffusionspumpen aufgrund des unvermeidbaren Öldampfes im Vakuumraum nicht verwendbar waren, das heißt hauptsächlich in der Lampenindustrie, in der Röhren- und Halbleitertechnik, im Meßgerätebau sowie in der Forschung (zum Beispiel DESY). Heute gibt es bessere, wenn auch teurere Hg-freie Alternativen, die sogenannten Turbo-Molekularpumpen.

Die namhaften Hersteller dieser Pumpen haben die Hg-haltigen Geräte schon seit mehreren Jahren mangels Nachfrage nicht mehr im Programm, bei den meisten Anwender-Firmen wurden sie komplett ausgetauscht. Es ist jedoch nach Ansicht der ehemaligen Hersteller nicht ausgeschlossen, daß finanzschwächere Anwender wie kleinere Glasbläser, Lampenhersteller und der Wissenschaftsbereich noch immer mit diesen Geräten arbeiten beziehungsweise sie auch noch produzieren. Die Geräte werden leer verkauft und sind durch den Anwender mit Quecksilber zu füllen. Die Füllmenge reicht von 0,04 Liter bis hin zu mehreren Litern. Je nach Art der Nutzung kann es zu Verunreinigungen kommen, die einen gelegentlichen Hg-Wechsel beziehungsweise eine Hg-Aufarbeitung erfordern.

In demselben industriellen Anwenderbereich sowie bei Pumpenherstellern/-Reparaturwerkstätten wurden Hg-gefüllte Kompressions-Vakuummeter (Druckmeßgeräte für den Feinvakuumbereich) verwendet. Auch hierfür gibt es heute Alternativen, zum Beispiel thermoelektrische Verfahren. Es gibt jedoch ein deutsches Unternehmen, das die Hg-basierten Geräte nach wie vor herstellt. Sie enthalten 500 bis 13.500 g des Schwermetalls.

Wetterstationen

Bei Wetterstationen werden des öfteren noch quecksilberhaltige Thermo- und Barometer eingesetzt, insbesondere dort, wo es auf die unübertroffene Genauigkeit und/oder auf methodische Konstanz in langjährigen Meßreihen ankommt, beispielsweise beim Deutschen Wetterdienst. Weitere Verwender sind zum Beispiel Flughäfen. Die Geräte sind deutlich teurer als die schon seit langem verfügbaren Hg-freien Alternativprodukte, die ausschließlich für den privaten Bereich verkauft werden. Die Quecksilbergehalte entsprechen den oben aufgeführten Industriethermo- und Barometern. Die Geräte haben eine sehr lange Haltbarkeit und werden bei Defekt in der Regel dem Hersteller zugesandt und repariert.

Tabelle 7: Details zum Einsatzgebiet Meß- und andere Geräte

4.4 Quecksilbereinsatz in Produktionsverfahren

Im technischen Maßstab verarbeitet wird Quecksilber zum einen bei der Fertigung quecksilberhaltiger

Produkte, das heißt in den Branchen Lampenindustrie, Meßgerätebau und Elektronik (Herstellung elektrotechnischer Bauteile).

Zum anderen wurde Quecksilber bei einigen chemischen Produktionsverfahren als Hilfsstoff eingesetzt, von Bedeutung waren:

- * Chlor-Alkali-Elektrolyse: Im Amalgamverfahren wurde metallisches Quecksilber als Flüssigelektrode eingesetzt, die Produktionsabfälle und -abwässer sind daher mit Quecksilber verunreinigt.
- * Azetylen-Chemie: Zur Herstellung von Vinylchlorid und anderen chemischen Grundstoffen aus Azetylen wurde Quecksilber als Katalysator benötigt. Diese Produktionstechnik wurde hauptsächlich zu Zeiten des zweiten Weltkriegs und noch einige Zeit danach angewandt. Heute werden dieselben Grundstoffe nach anderen Verfahren aus Ethylen (Erdölchemie) hergestellt.
- * Goldgewinnung nach dem Amalgamverfahren (nicht in Europa)
- * Aufbereitung von Wasser: diese Verfahren sind durch die Gefahrstoffverordnung seit mind. 1986, verboten.

In der Literatur sind weitere chemische Verfahren genannt, die Quecksilber als Katalysator benötigen, die aber nach Auskunft der Arbeitsgruppe Quecksilber des VCI derzeit keine technische Bedeutung haben, zum Beispiel Hg-katalysierte Oxidationsverfahren für Olefine sowie Cope-Umlagerungen.

Darüber hinaus fällt Hg-haltiger Abfall dort an, wo Hg-haltige Roh- oder Altstoffe verarbeitet werden, dies sind im wesentlichen die Bereiche

- * Erdgasgewinnung,
- * Metallerzeugung und Elektronikschrottreycling, darunter insbesondere Lampenaufbereitung,
- * Altlastensanierung und Abfallbehandlung.

Bei diesen Gewerbezweigen wie auch den oben genannten Branchen können neben spezifischen quecksilberhaltigen Abfällen auch Hg-belastete Filterstäube, Aktivkohlefilter, Sorptionsmittel oder Ionenaustauscher aus der Reinigung der Abluft- und Abwasserströme anfallen. Deren Quecksilbergehalt ist in der Regel erzeuger- oder chargenabhängig und kann nur in wenigen Bereichen allgemein angegeben werden, so zum Beispiel bei der Lampenaufbereitung: hier fallen zum Teil Hg-haltiger Glasbruch und Hg-haltiger Leuchtmittelstaub an (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Quecksilbergehalt in Abfällen bei der Lampenaufbereitung

Die bei der Erdgasgewinnung anfallenden Hg-befrachteten Aktivkohlefilter weisen nach Auskunft der Firma BEB im Mittel Quecksilber-Gehalte von 0,5 Gramm pro Kilogramm auf.

Die Abfälle aus Abluft- und Abwasserreinigung der genannten Branchen und Prozesse wurden als Quelle der hier beschriebenen Hamburger Gewerbeabfallbelastungen jedoch aus verschiedenen Gründen als eher unwahrscheinlich eingestuft. Lediglich die bei der Elektroschrott-Shredderung anfallenden, potentiell Hg-haltigen Stäube blieben als Verdachtsmoment bestehen.

Ebenfalls denkbar war, daß in Industriebetrieben verschüttetes und mit Sorptionsmittel wieder aufgenommenes Quecksilber fehlentsorgt wird. Auf diese Weise wären hohe Konzentrationen erklärbar. Hierfür kämen sowohl Hg-Verarbeiter als auch der Quecksilberhandel (wenn Umfüllung erfolgt) in Frage. In diesem Fall ist jedoch keine Regelmäßigkeit dieser Fehlentsorgung zu erwarten.

Tabelle 9: Details zum Einsatzgebiet Produktionsverfahren

4.5 Sonstige Anwendungsbereiche

Sonstige Einsatzgebiete von Quecksilber und seinen Verbindungen beziehungsweise Vorkommen von Hg-haltigem Abfall sind in Tabelle 10 aufgelistet.

-
- 1: Rauhut, mündl. Mittlg.
 - 2: Usenet, Diskussion dieser Anwendung in einer Waffen-Newsgrupp
 - 3: Deutsches Leder- u. Pelzinstitut, mündl. Mittlg.

Tabelle10: Sonstige Anwendungsgebiete oder Vorkommen von Quecksilber

Die Einsatzbereiche Munitionstechnik und Pyrotechnik (Sylvesterartikel) entfallen als Quelle heutigen Quecksilbereintrags in den Abfall, da sie seit längerer Zeit unter Verbot stehen und das Quecksilber bei Gebrauch der Produkte als Luftemission frei wird. Darüber hinaus ist eine regelmäßige Entsorgung des gegebenenfalls entgegen dem Verbot eingeführten/hergestellten Produkts (ungebraucht) äußerst unwahrscheinlich.

Die Einsatzbereiche Augenkosmetik und Photographie entfallen allein aufgrund der sehr geringen Mengen, die hier eingesetzt werden. Für die Photographie wurden von der auf SW-Photographie spezialisierten Herstellerfirma Tetenal, Norderstedt, vor Einstellung der Produktion vor 10 bis 15 Jahren europaweit nur circa 500 Gramm Quecksilber-Jodid/a verkauft. Darüber hinaus wäre als Verbleibspfad dieser Produkte das Abwasser weitaus wahrscheinlicher als der Abfall.

Die Einsatzgebiete Kaltgießerei, Galvanoplastik und Altkompassse können nach Angaben von RAUHUT (mündl. Mittlg.) und den entsprechenden Fachverbänden wohl als Kuriositäten gelten, die in der derzeitigen gewerblichen Praxis nicht vorkommen.

Die Erdgasförderung und -verarbeitung setzt zwar kein Quecksilber ein, es fällt jedoch als Spurenelement des Erdgases bei den Gasreinigungsverfahren an. Die Menge hängt hierbei von der Lagerstätte ab. Während in Westdeutschland das Quecksilber schon an den Förderanlagen durch Sonden (Aktivkohle) aus dem Gas entfernt wird (Auskunft der BEB, Hannover), erfolgte dies in der DDR zum Teil erst bei der zentralen Aufbereitung (Entschwefelung). Dadurch kam es dort zu Hg-Kontaminationen des Leitungsnetzes (Hg bindet sich an Legierungsbestandteile von Stahl o. Guß), die in Form von Hg-kontaminiertem Schrott als Entsorgungsproblem literaturkundig wurden.

5. Eingrenzung potentieller Erzeuger anhand der ermittelten Informationen

Eine wichtige Spur zur potentiellen Erzeugerschaft liegt in der Art des fehlentsorgten Abfalls. Hinsichtlich der Beschaffenheit des fraglichen Abfallstoffs, stand fest, daß das eingetragene Quecksilber in relativ hoher Konzentration enthalten sein mußte: Der Abfall mußte trotz eines isolierten Quecksilbergehaltes von bis zu 25 Kilogramm in einem oder wenigen Müllgroßbehältern, das heißt in wenigen Kubikmetern Platz finden.

Es wurden daher diejenigen Abfallstoffe herausgefiltert, die von der Zusammensetzung her diesem Quecksilber-Volumen-Verhältnis in etwa entsprechen. Sie sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Die nach diesem Kriterium bereits nicht mehr in Frage kommenden Abfallstoffe werden anschließend genannt

(Tabelle 13). Es zeigt sich, daß von der Zusammensetzung her vor allem auf (reine) Chemikalien, Batterien, Amalgam, Thermometer und Druckmeßgeräte sowie ausgebaute elektrische Quecksilber-Schaltkomponenten besonders zu achten wäre.

Tabelle 11: Produkte/Abfall mit passendem Quecksilber-Volumen-Verhältnis

Die in Tabelle 12 aufgeführten Produktabfälle weisen zwar ausreichend konzentrierte Quecksilbergehalte auf, die Produkte werden jedoch schon seit langem quecksilberfrei hergestellt, so daß nur noch sehr vereinzelt Restbestände denkbar sind.

Tabelle 12: Ausschlußkriterium veraltete Produktion

Die in Tabelle 13 angeführten Produktabfälle entfallen, da das Volumen, das 5 Kilogramm Quecksilber enthält, bei weitem zu hoch ist, um in Umleerbehältern Platz zu finden:

Tabelle 13: Ausschlußkriterium Volumen

Eine Reihe weiterer vorher erwähnter Abfälle wird hier nicht aufgenommen, da sie für die heutige Zeit bedeutungslos sind.

Anhand des somit in Frage kommenden Abfallspektrums, der ermittelten Anfallcharakteristik und der Randbedingungen für die Entsorgung konnte die Quecksilberquelle auf bestimmte Betriebstypen bzw. andere Konstellationen krimineller Natur eingegrenzt und somit eine Art Suchraster entwickelt werden.

6. Schlußfolgerungen

Da mit dem Abschluß der Studie und ersten gezielten Überwachungsaktivitäten der Umweltbehörde die massiven Quecksilber-Einträge aufhörten, konnte der konkrete Abfallerzeuger nicht mehr aufgespürt werden. Dennoch soll die Darstellung deutlich machen, daß gute Aussichten bestehen, über derartige Recherchen die in Frage kommenden illegal entsorgenden Betriebe ausfindig zu machen. Vorbedingung ist allerdings, daß die Meßtechnik der jeweiligen Behandlungsanlage geeignet ist, punktuelle Einträge des in Frage kommenden Stoffes zu registrieren. Des weiteren wird deutlich, daß der Einsatz von gefährlichen Stoffen eine schwere Hypothek bildet, die auch nach bereits seit längeren Zeiten erfolgten Produktions- und Produktänderungen noch abzutragen ist.

Literatur und Anmerkungen

Rauhut A.: „Eintrag von Blei, Cadmium und Quecksilber in die Umwelt - Bilanzen über Verbrauch und Verbleib - Band 2 Quecksilber“, Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes (Forschungsbericht Nr. 106 01 047), Mai 1996

Sass B., Salem M., Smith L., Randall P.: „Mercury Usage and Alternatives in the Electrical and Electronics Industries“, EPA-Report Nr. EPA/600/14, 1994

Dipl.-Biol. Verena Gabske ist Handlungsbevollmächtigte, Dipl.-Ing. Udo Meyer ist Geschäftsführer der ATUS GmbH • Berater • Gutachter • Ingenieure. Adresse: ATUS GmbH • Berater • Gutachter • Ingenieure, Spadenteich 4-5, D-20099 Hamburg, Tel. 040/ 280155-0, Fax 280155-25, eMail: ATUS.HH@T-online.de