



Quecksilbermessungen an ausgewählten Standorten in Baden-Württemberg

 Endbericht zu den Ergebnissen des Sondermessprogramms –
Quecksilberimmissionen und Quecksilberdepositionen 2018 – 2020



Quecksilbermessungen an ausgewählten Standorten in Baden-Württemberg

 Endbericht zu den Ergebnissen des Sondermessprogramms –
Quecksilberimmissionen und Quecksilberdepositionen 2018 – 2020

HERAUSGEBER	LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg Postfach 10 01 63, 76231 Karlsruhe, www.lubw.de
BEARBEITUNG	Referat 33 – Luftqualität, Immissionsschutz
DATENGRUNDLAGE	Referat 62 – Betrieb Messnetze, Zentrale Logistik Referat 64 – Labor für Luftmessungen und stofflichen Verbraucherschutz
BEZUG	https://pd.lubw.de/10273
STAND	Dezember 2021

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit Zustimmung des Herausgebers unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

ZUSAMMENFASSUNG		6
1	EINLEITUNG	7
1.1	Anlass	7
1.2	Allgemeines zu Quecksilber	8
2	MESSKONZEPT UND MESSVERFAHREN	10
2.1	Großräumige Standortfindung	10
2.2	Kleinräumige Standortfindung	10
2.2.1	Standortfindung Kehl	11
2.2.2	Standortfindung Mannheim	12
2.2.3	Standortfindung Heidenheim-Mergelstetten	12
2.3	Hintergrundstandorte	12
2.4	Übersicht Standorte	12
2.5	Analyseverfahren	14
2.5.1	Quecksilberimmission	15
2.5.2	Quecksilberdeposition	16
2.5.3	Berechnung von Kenngrößen	16
2.6	Grenzwerte / Richtlinien	16
3	ERGEBNISSE UND BEWERTUNG	17
3.1	Ergebnisse der Quecksilberimmissionsmessungen	17
3.1.1	Überblick	17
3.1.2	Ergebnisse an den einzelnen Emittenten	18
3.1.3	Betrachtung der Zeitreihen, der Windrichtung und der Windgeschwindigkeit	19
3.1.4	Jahreszeitlicher Verlauf	22
3.2	Ergebnisse der Quecksilberdepositionsmessungen	24
4	FAZIT	28
4.1	Ergebnisse	28
4.2	Konsequenzen für weitere Messungen	28
5	ANHANG	30
5.1	Literatur	30
5.2	Konzentrationsverläufe Quecksilber-Immission	31
5.3	Messstellendokumentation	33
5.3.1	Raum Kehl	33
5.3.2	Raum Mannheim	34
5.3.3	Raum Heidenheim	35
5.3.4	Hintergrundstandorte	36

Zusammenfassung

Im Koalitionsvertrag Baden-Württemberg von 2016 wurde von den Regierungsparteien u. a. vereinbart, die Emissionen von Quecksilber im Land zu mindern. Im Rahmen dieser „Quecksilberstrategie Baden-Württemberg“ hat das Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (UM) die LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg beauftragt, in den Jahren 2018 bis 2020 die Quecksilberbelastung im Umfeld von drei ausgewählten Emittenten aus den Sektoren Industrie und Kraftwerke zu untersuchen.

Für das Quecksilber-Sondermessprogramm wurden auf Grundlage des Emissionskatasters Baden-Württemberg 2014 drei der größten Quecksilberemittenten im Land ermittelt: die Badischen Stahlwerke in Kehl, das Großkraftwerk in Mannheim und das Zementwerk in Heidenheim-Mergelstetten. Die Messungen im Umfeld der drei Emittenten wurden an jeweils 3 Standorten (2 Standorte in den Bereichen mit höchster zu erwartender Zusatzbelastung durch den betrachteten Emittenten und einem Standort im lokalen Hintergrund) durchgeführt. Zusätzlich wurden Quecksilbermessungen an 2 bestehenden Standorten des Luftmessnetzes zur Erfassung der Hintergrundkonzentrationen durchgeführt, am Standort Schwäbische Alb als ländliche Hintergrundmessstation und am Standort Tübingen als städtische Hintergrundmessstation. Die Messungen umfassten sowohl die Ermittlung der Quecksilberdepositionen (das sind insbesondere die wasserlöslichen Quecksilberverbindungen) als auch der Immissionen gasförmigen (d. h. elementaren, nicht-wasserlöslichen) Quecksilbers.

Die in den Jahren 2018 bis 2020 im Umfeld der Emittenten festgestellten Quecksilberimmissionen lagen im Mittel zwischen $1,3 \text{ ng/m}^3$ und $2,0 \text{ ng/m}^3$. An den beiden Hintergrundstationen Schwäbische Alb und Tübingen lagen die Jahresmittelwerte zwischen $1,5 \text{ ng/m}^3$ und $1,7 \text{ ng/m}^3$ und damit im Bereich der nordhemisphärischen Hintergrundbelastung [UBA 2021]. Die Standorte im Umfeld der Badischen Stahlwerke Kehl und dem Großkraftwerk Mannheim zeigten Werte zwischen $1,6 \text{ ng/m}^3$ und $2,0 \text{ ng/m}^3$, der höchste Jahresmittelwert wurde dabei in allen Jahren an der städtischen Hintergrundstation in Kehl gemessen. Dieser Standort liegt nicht in den Bereichen mit der höchsten zu erwartender Zusatzbelastung durch den betrachteten Emittenten, spiegelt jedoch die Belastung in diesem auch industriell geprägten Raum wider. Die geringsten Quecksilberimmissionen wurden in Heidenheim im Umfeld des Zementwerks Mergelstetten gemessen. Hier lagen die Konzentrationen noch unter denen an der ländlichen Hintergrundstation Schwäbische Alb.

Die Messwerte der Quecksilberdepositionen lagen größtenteils unterhalb der Nachweisgrenze, die Jahresmittelwerte lagen auch bei konservativer Berechnung bei maximal $16 \text{ ng}/(\text{m}^2 \times \text{d})$. Die Quecksilberdepositionen lagen somit deutlich unter dem Immissionswert der TA Luft von $1 \text{ } \mu\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{d})$ (in den hier verwendeten Einheiten: $1000 \text{ ng}/(\text{m}^2 \times \text{d})$).

Die Ergebnisse bestätigen für Baden-Württemberg, dass die heute in der Umwelt festzustellenden Quecksilberkonzentrationen nicht nur auf lokale, aktuelle Emissionen, sondern auch globale Emissionen, natürliche Freisetzungen und sogenannte Re-Emissionen aus historischen Quecksilberdepots (z. B. von Böden oder Sedimenten, global auch aus Ozeanen) zurückzuführen sind.

1 Einleitung

1.1 Anlass

Nach der Landtagswahl 2016 haben die Regierungsparteien im Koalitionsvertrag unter dem Punkt „Luftqualität verbessern“ folgende Vereinbarung getroffen [GRÜNE/CDU 2016, S. 56]:

Verbrennungsprozesse in Großfeuerungsanlagen, Abfallverbrennungs- und -mitverbrennungsanlagen, aber auch in mittleren Feuerungsanlagen und Kleinfeuerungsanlagen (z. B. Hausbrand) tragen erheblich zur Belastung von Luft, Wasser und Boden mit Schadstoffen wie Feinstaub, Quecksilber und Stickstoffoxiden bei. Dies gilt in ähnlicher Weise für Emissionen aus Tierhaltungsanlagen (z. B. Ammoniak). Um die Luftqualität für alle zu verbessern und Gesundheitsrisiken für die Menschen zu senken, werden wir uns dafür einsetzen, dass die nationalen und EU-Emissionsgrenzwerte den fortschrittlichen Stand der Technik widerspiegeln. Darüber hinaus wollen wir als innovatives Forschungs- und Industrieland Impulse für die Weiterentwicklung des Stands der Technik und die innovationsfördernde Anwendung des bestverfügbaren Stands der Technik setzen.

Innerhalb der Landesregierung liegt die Zuständigkeit für die Umsetzung des im Koalitionsvertrags formulierten Ziels, die Quecksilberemissionen im Land zu mindern, beim Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (UM). Das UM hat die LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg

in der Folge mit der Erstellung mehrerer entsprechender Stellungnahmen sowie der Veranstaltung eines 2-tägigen Workshops zum Thema Quecksilber für alle Bundesländer im UM beauftragt. Die LUBW wurde außerdem gebeten, ein Konzept für die Messung der Quecksilberbelastung in Baden-Württemberg zu erstellen. Da der Koalitionsvertrag eine Minderung der luftseitigen Quecksilbereinträge aus Anlagen im Land thematisiert, sollte das neue Messkonzept einen Bezug zu quecksilberemittierenden Industrieanlagen aufweisen.

In der Vergangenheit war der Umweltschadstoff Quecksilber von der LUBW messtechnisch hauptsächlich hinsichtlich seiner Depositionen beobachtet worden. Hierfür wurden die im Rahmen des Depositionsmessnetzes gesammelten Proben aus Trichter-Flasche-Sammlern auf ihre Quecksilberkonzentration untersucht. Die Untersuchungen wurden bis 2011 an 6, bis 2014 an noch 5 über das gesamte Landesgebiet verteilten Messstandorten durchgeführt (vgl. Abbildung 1.1 links und Tabelle 1.1). Im Jahr 2015 wurden Messungen der Quecksilberdeposition an 8 Messstandorten in der nördlichen Hälfte Baden-Württembergs durchgeführt (vgl. Abbildung 1.1 rechts), im Folgejahr (2016) wurden die Messungen vorläufig eingestellt. Hinsichtlich der Depositionsmessungen sollte das neue Messkonzept weiteren Umständen, insbesondere

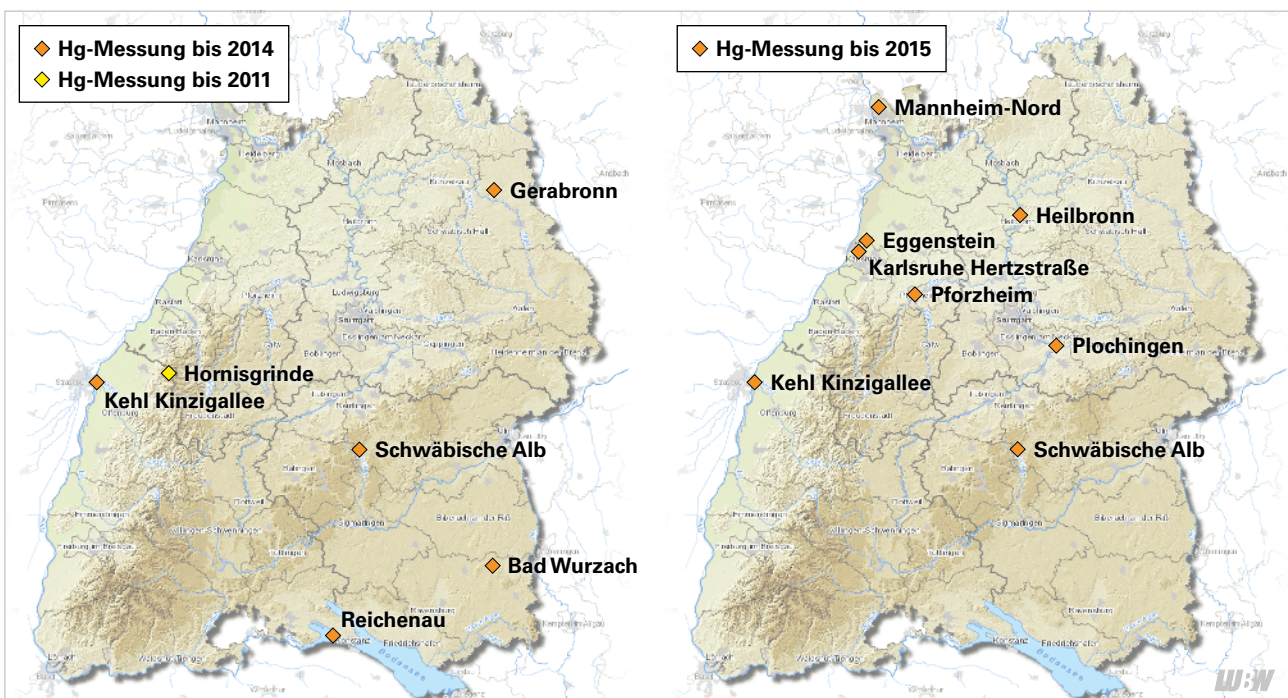


Abbildung 1.1: Umfang der Quecksilberdepositionsmessungen bis 2014 (links) und im Jahr 2015 (rechts)

Tabelle 1.1: Übersicht über den Umfang der Quecksilbermessungen im Depositionsmessnetz Baden-Württemberg von 2007 bis 2017

Station	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Bad Wurzach	X	X	X	X	X	X	X	X			
Gerabronn	X	X	X	X	X	X	X	X			
Hornisgrinde	X	X	X	X	X						
Kehl Kinzigallee	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Reichenau	X	X	X	X	X	X	X	X			
Schwäbische Alb	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Eggenstein									X		
Heilbronn									X		
Karlsruhe Hertzstraße									X		
Mannheim-Nord									X		
Pforzheim									X		
Plochingen									X		



technologischen Weiterentwicklungen von Depositionsmessverfahren, einer Neuausrichtung bei der Auswahl der Messstellen sowie der Umstellung der Messungen auf mit dem Bundesmessnetz kompatible Messgeräte, Rechnung tragen. Außerdem sollte das Messkonzept Messungen nicht nur der Quecksilberdepositionen, sondern auch der Quecksilberimmissionen umfassen.

1.2 Allgemeines zu Quecksilber

Quecksilber (chemisches Symbol: Hg) ist ein natürlich vorkommendes chemisches Element. Es ist das einzige Metall, das unter Normalbedingungen flüssig ist und aufgrund seines hohen Dampfdruckes auch bei Raumtemperatur in nicht unerheblichen Mengen verdampft. Quecksilber kommt in der Natur hauptsächlich mineralisch gebunden vor, meist in Form von Sulfiden (insbesondere als Zinnober, HgS) [HOLLEMAN-WIBERG 1995].

Das mineralisch gebundene Quecksilber kann über verschiedene Wege in die Umwelt freigesetzt werden. Zum einen sind dies natürliche Quellen wie Erosion, Vulkanausbrüche, Geysire oder bei der Verbrennung von Biomasse (z. B. Wald- oder Steppenbrände), zum anderen setzt der Mensch durch Verbrennung fossiler Brennstoffe für die Energieerzeugung (hauptsächlich Kohle) sowie den Abbau und die Nutzung von Quecksilber (z. B. für Zahn amalgam, Chloralkalielektrolyse oder für die Goldgewinnung) zusätzlich Quecksilber frei. Das in die Atmosphäre freigesetzte Quecksilber kann in mehreren Formen vorliegen, die sich auch ineinander umwandeln können und sich hinsichtlich ihres Verhaltens unterscheiden:

- **Elementares, gasförmiges Quecksilber (Hg⁰)** ist nahezu wasserunlöslich und reagiert kaum mit anderen Stoffen. Es kann deshalb vergleichsweise lange (bis zu einem Jahr) in der Erdatmosphäre verbleiben und macht deshalb auch den Hauptteil (> 90 %) des atmosphärischen Gesamt-Quecksilbers aus. Mit den Luftströmungen wird es in diesem Zeitraum über Landesgrenzen und Kontinente hinweg transportiert und kann mehrmals den Globus umrunden. Dabei wird es weitläufig und mehr oder weniger gleichmäßig verteilt.
- **Gasförmige Quecksilberverbindungen** sind oft wasserlöslich und gelangen deshalb recht schnell mit dem Niederschlag auf die Erdoberfläche. Dieser Vorgang heißt nasse Deposition.
- **Feste Quecksilberverbindungen** sind an Staubpartikel gebunden, ihre atmosphärische Lebensdauer entspricht deshalb derjenigen der Feinstaubpartikel und liegt im Bereich einiger Tage. Partikel sinken im Laufe der Zeit auf die Erdoberfläche und werden dort deponiert. Neben diesem als trockene Deposition bezeichneten Vorgang ist auch die nasse Deposition von Bedeutung.

Durch die nasse und trockene Deposition gelangen die verschiedenen Quecksilberverbindungen aus der Atmosphäre auf die Erdoberfläche. Quecksilber kann in der Umwelt viele und komplexe Stoffkreisläufe zwischen den Umweltmedien Luft, Wasser und Boden durchlaufen, ehe es in tiefen Sedimentschichten eingeschlossen wird oder stabile mineralische Verbindungen eingeht und so schließlich nicht weiter verteilt wird. Dadurch handelt es sich bei

Quecksilber um einen ausgesprochen mobilen Schadstoff. Eine Übersicht über die global wichtigsten Prozesse im Quecksilberkreislauf ist in Abbildung 1.2 gezeigt. Aus toxikologischer/ökotoxikologischer Sicht besonders problematisch ist die Aufnahme des Quecksilbers in Biota, wo eine Umwandlung des elementaren Quecksilbers in für Ökosysteme und die menschliche Gesundheit hochtoxische Spezies erfolgt (insbesondere Biomethylierung von Quecksilber zum hochtoxischen Methylquecksilber, CH_3Hg^+). Dieses ist gesundheitlich weit bedenklicher als elementares Quecksilber und zudem bioakkumulierbar (insbesondere in Fischen), was zu einer hohen Quecksilberbelastung von Lebewesen (incl. des Menschen) führt, die viel Fisch verzehren. (Methyl-)Quecksilber wirkt sich insbesondere auf die Entwicklung der Gehirne ungeborener und kleiner Kinder aus und kann erhebliche Entwicklungsverzögerungen nach sich ziehen [WHO 2021]. Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Quecksilbers und dem Verteilungsverhalten sind die heute in der Umwelt festzustellenden Quecksilberkonzentrationen nicht nur auf lokale, aktuelle Emissionen, sondern auch globale Emissionen, natürliche Freisetzungen und sogenannte Re-Emissionen

aus historischen Quecksilberdepots (z. B. von Böden oder Sedimenten, global auch aus Ozeanen) zurückzuführen.

Nach Aussagen des UBA, das sich auf Modellrechnungen des internationalen Luftüberwachungsprogramms EMEP stützt, gelangten in Deutschland im Jahr 2010 insgesamt 5,4 Tonnen Quecksilber aus der Luft auf den Boden (d. h. wurden deponiert) [UBA 2021]. Davon stammten 3,2 Tonnen Quecksilber (das entspricht 62 %) aus direkten anthropogenen, also menschengemachten Emissionen aus der EMEP-Region (d. h. Europa; davon stammen 2,1 Tonnen aus Deutschland), die restlichen 2,2 Tonnen Quecksilber stammten aus natürlichen, globalen und historischen Emissionsquellen (das heißt 38 % der Gesamtdeposition).

Aufgrund seiner herausragenden gesundheitlichen Bedeutung (gerade für Länder mit einem hohen Fischkonsum) erfährt Quecksilber global große Aufmerksamkeit und wird von der WHO als eine der zehn wichtigsten Chemikalien oder Gruppen von Chemikalien angesehen, die für die öffentliche Gesundheit von besonderer Bedeutung sind [WHO 2017].

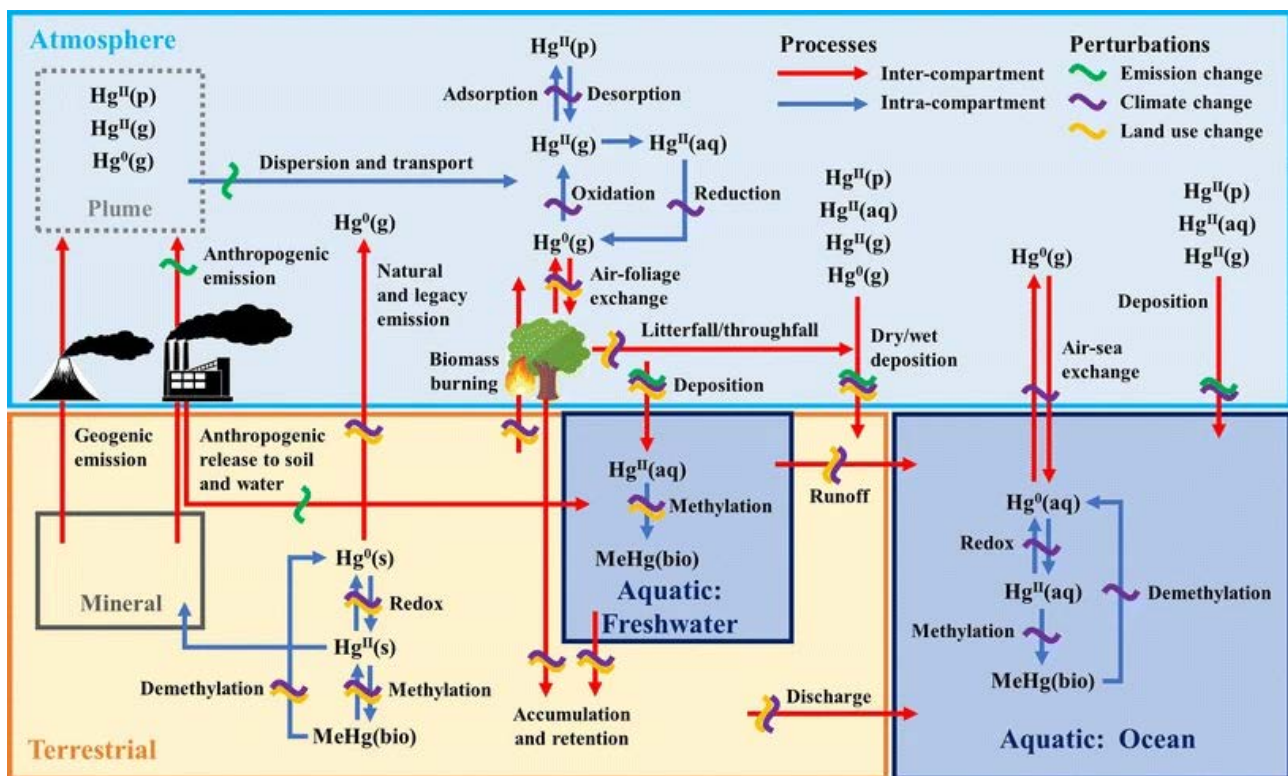


Abbildung 1.2: Übersicht über die global wichtigsten Prozesse im Quecksilberkreislauf [OBRIST 2018] (CC BY 4.0)

2 Messkonzept und Messverfahren

2.1 Großräumige Standortfindung

Für den Aufbau des Quecksilber-Sondermessprogramms wurden zunächst auf Grundlage des Emissionskatasters Baden-Württemberg 2014 sowie der Berichterstattung nach PRTR für 2015 die größten Quecksilberemittenten im Land ermittelt. Demnach wurden in Baden-Württemberg im Jahr 2015 insgesamt 688 kg Quecksilber freigesetzt. Der weitaus größte Anteil der Emissionen (601 kg, entspricht 87 % der Gesamtemissionen) stammte aus industriellen Quellen (vgl. Abbildung 2.1 innen). Hiervon wiederum stammen 46 % aus den 5 Kohlekraftwerken des Landes, etwa 30 % aus den Badischen Stahlwerken in Kehl, 19 % aus den 6 Zementwerken und 5 % aus der Abfallbeseitigung und sonstigen industriellen Quellen.

Die beiden größten Einzelemittenten für Quecksilber im Land sind die Badischen Stahlwerke in Kehl und das Großkraftwerk Mannheim. Es wurde deshalb beschlossen, die Quecksilbermessungen im Umfeld dieser beiden Anlagen durchzuführen. Um auch die Emittentengruppe der Zementwerke abzudecken und einen Eindruck von der Immissionsituation in der östlichen Landeshälfte zu bekommen, wurde das Zementwerk im Heidenheimer Stadtteil Mergelstetten als dritter Standort ausgewählt.

2.2 Kleinräumige Standortfindung

Im Umfeld jedes Emittenten wurden jeweils 3 konkrete Messstandorte ausgewählt:

- 1 Standort im lokalen Hintergrund sowie
- 2 Standorte in den Bereichen mit höchster zu erwartender Zusatzbelastung durch den betrachteten Emittenten.

Die Orte der höchsten Belastung wurden jeweils mithilfe von Ausbreitungsrechnungen ermittelt. Diese wurden mit der Software Austal2000 auf Grundlage der emittierten Quecksilbermengen sowie weiterer relevanter Einflussgrößen (insbesondere die Kaminhöhe und die lokalen Windverhältnisse) in einer Auflösung von 150 m durchgeführt. Die Informationen zu den emittierten Quecksilbermengen stammen aus dem Fachmodul der Berichtspflicht nach 11. BImSchV (Emissionserklärungs-VO) in der betrieblichen Umweltdaten-Berichterstattung (BUBE) des Messjahres 2016. Die Rechnungen wurden sowohl für die Immission von elementarem, gasförmigen („luftgetragenen“) Quecksilber (Hg^0) als auch für die Depositionen von wasserlöslichen Quecksilberverbindungen sowie von elementarem Quecksilber durchgeführt. Die Depositionen von

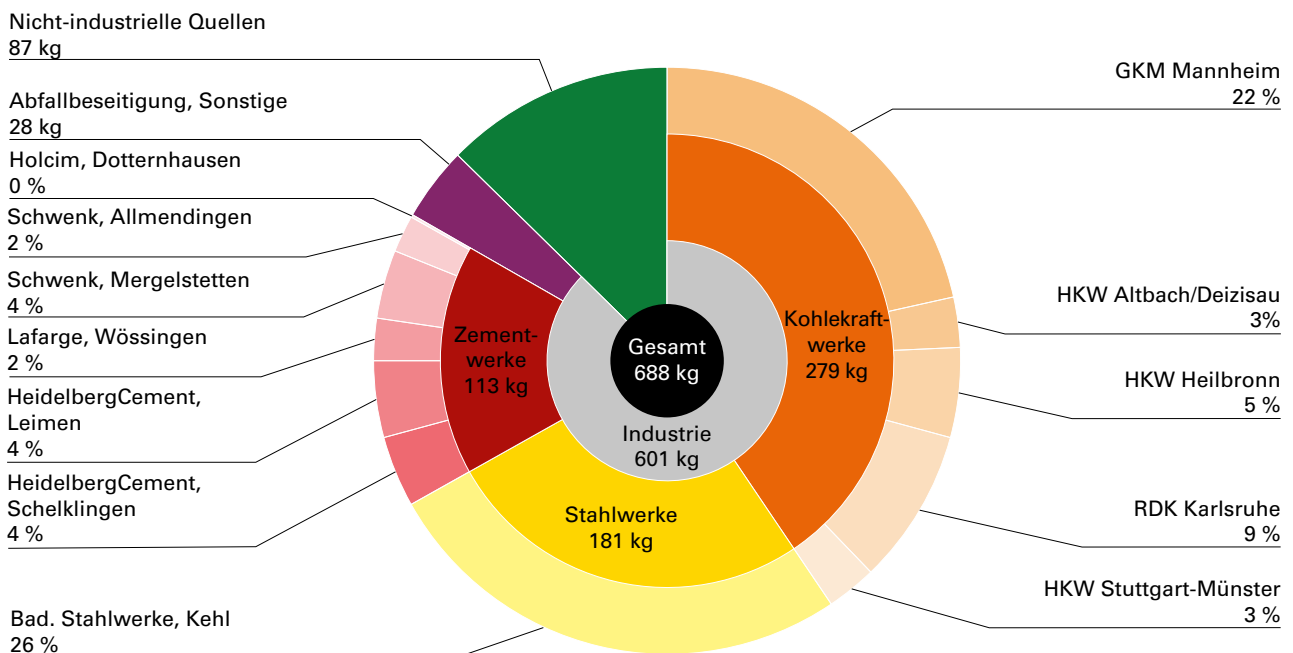


Abbildung 2.1: Quecksilberfreisetzung in Baden-Württemberg im Jahr 2015 (GKM = Großkraftwerk Mannheim, HKW = Heizkraftwerk, RDK = Rheinhafen-Dampfkraftwerk Karlsruhe)

elementarem Quecksilber waren vernachlässigbar niedrig, so dass für die Entscheidung zur Lage der Messstandorte nur die Modellergebnisse der Immission von elementarem Quecksilber sowie der Deposition von wasserlöslichen Quecksilberverbindungen herangezogen wurden. Die konkreten Messstandorte wurden so nahe wie möglich am Maximum der zu erwartenden Zusatzbelastung aufgestellt. Hierbei ist zu beachten, dass die modellierte, auf den lokalen Emittenten zurückzuführende zusätzliche Quecksilber-Belastung an allen drei untersuchten Anlagen deutlich unter der Hintergrundbelastung liegen.

2.2.1 Standortfindung Kehl

Im Umfeld der Badischen Stahlwerke in Kehl wurden folgende Messstellen eingerichtet (vgl. Abbildung 2.2):

- **Kehl-Leutesheim Grundschule:** dieser Standort liegt in ca. 4,1 km Entfernung beim erwarteten nördlichen Maximum der Quecksilberdeposition
- **Kehl Luftmessstation:** dieser Standort liegt in ca. 2,9 km Entfernung beim erwarteten südlichen Maximum der Quecksilberdeposition

- **Kehl Kleingartensiedlung „Gartenfreunde Kinzig“:** bei diesem ca. 4,2 km entfernten Standort wurde davon ausgegangen, dass er durch den Emittenten nicht bzw. kaum beeinflusst wird.

Zu beachten ist, dass zumindest bei den beiden südlich gelegenen Standorten eine Beeinflussung durch die Müllverbrennungslage (MVA) Strasbourg (frz. *Unité de valorisation énergétique des ordures ménagers résiduels*, UIOM) denkbar ist. Bei der nördlich gelegenen Station dürfte dieser Einfluss aufgrund der größeren Distanz geringer sein. Da die Emissionen der MVA aber lediglich rund 1 kg pro Jahr betragen (im Jahr 2016, vgl. [SÉNERVAL 2021]) und damit um ein Vielfaches unterhalb derjenigen der Badischen Stahlwerke (181 kg pro Jahr) liegen, dürfte der Einfluss der MVA vernachlässigbar sein. Hinzu kommt, dass die Anlage zwischen 2014 und Mitte 2019 umfassend saniert wurde und deshalb während des Messzeitraums 2018 – 2020 nicht durchgängig in Betrieb war.

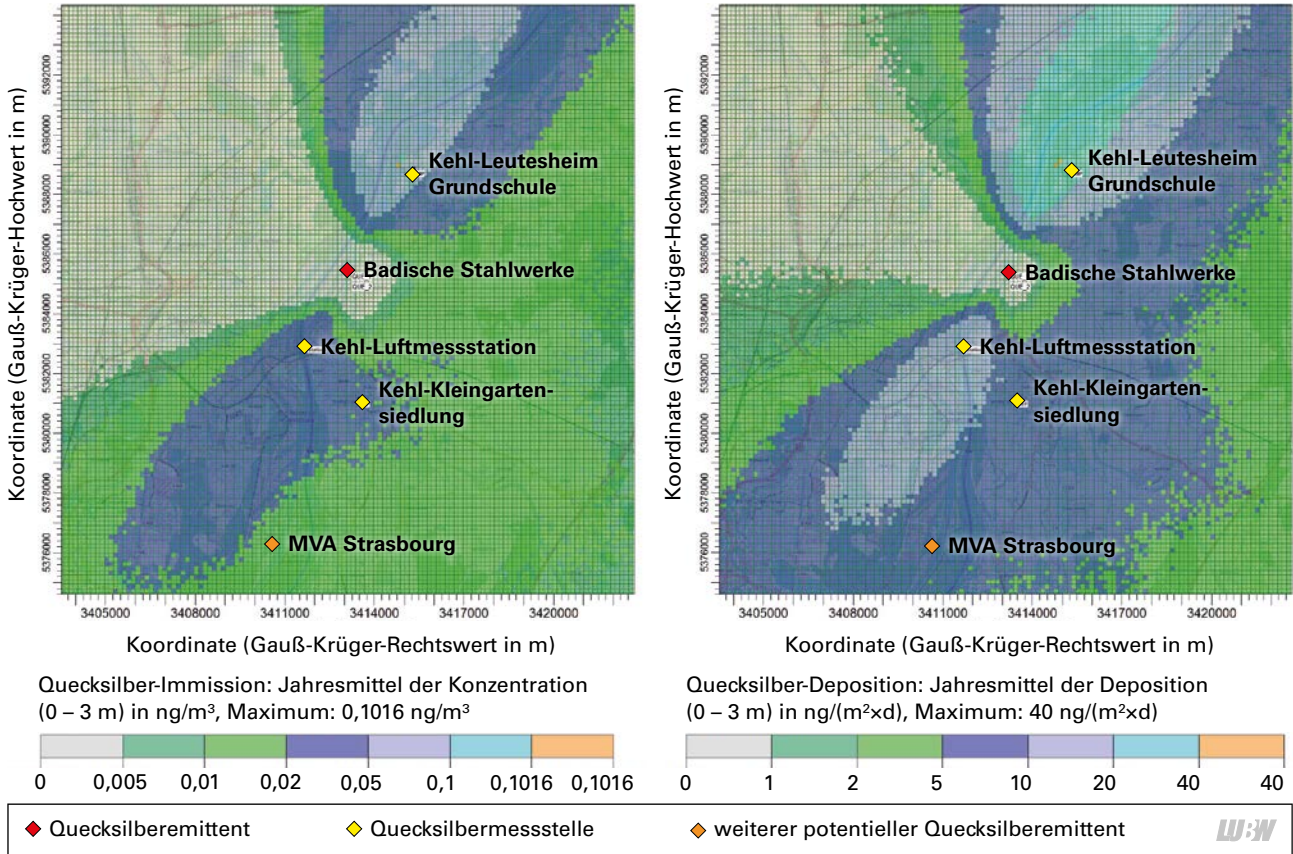


Abbildung 2.2: Ergebnis der Ausbreitungsrechnungen für die Immission von elementarem Quecksilber (links) sowie die Deposition von wasserlöslichen Quecksilberverbindungen (rechts), jeweils mit Lage der Emittenten und der Quecksilbermessstellen in Kehl

2.2.2 Standortfindung Mannheim

Im Umfeld des Großkraftwerks Mannheim wurden folgende Messstellen eingerichtet (vgl. Abbildung 2.3):

- **Mannheim Hauptfriedhof Gutenbergstraße:** dieser Standort liegt in ca. 5,5 km Entfernung beim erwarteten nördlichen Maximum der Quecksilberdeposition
- **Brühl Fahrradweg:** dieser Standort liegt in ca. 6,3 km Entfernung beim erwarteten südlichen Maximum der Quecksilberdeposition
- **Mannheim Rheingoldhalle:** bei diesem ca. 2,5 km entfernten Standort wurde davon ausgegangen, dass er durch den Emittenten nicht beeinflusst wird.

Es liegen keine Informationen bezüglich weiterer, die Standorte evtl. beeinflussenden Emittenten vor.

2.2.3 Standortfindung Heidenheim-Mergelstetten

Im Umfeld des Zementwerks Heidenheim-Mergelstetten wurden folgende Messstellen eingerichtet (vgl. Abbildung 2.4):

- **Heidenheim Robert-Koch-Straße/Paradiesstraße:** dieser Standort liegt in ca. 2,7 km Entfernung beim erwarteten nördlichen Maximum der Quecksilberdeposition
- **Herbrechtingen Franz-Liszt-Weg:** dieser Standort liegt in ca. 1,8 km Entfernung beim erwarteten südlichen Maximum der Quecksilberdeposition

- **Heidenheim Stäffeleswiesen:** bei diesem ca. 0,6 km entfernten Standort wurde davon ausgegangen, dass er durch den Emittenten nicht beeinflusst wird.

Es liegen keine Informationen bezüglich weiterer, die Standorte evtl. beeinflussenden Emittenten vor.

2.3 Hintergrundstandorte

Um auch die städtischen und ländlichen Hintergrundkonzentrationen erfassen zu können, wurden zusätzlich Quecksilbermessungen an zwei bestehenden Standorten des Luftmessnetzes etabliert:

- am Standort Schwäbische Alb als ländliche Hintergrundmessstation
- am Standort Tübingen als städtische Hintergrundmessstation.

2.4 Übersicht Standorte

Die Lage aller 11 Standorte, an denen im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen Quecksilbermessungen durchgeführt wurden, ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Die Messungen wurden jeweils in den Jahren 2018 bis 2020 durchgeführt. Weitere Informationen zu den Standorten finden sich im Anhang ab Seite 33.

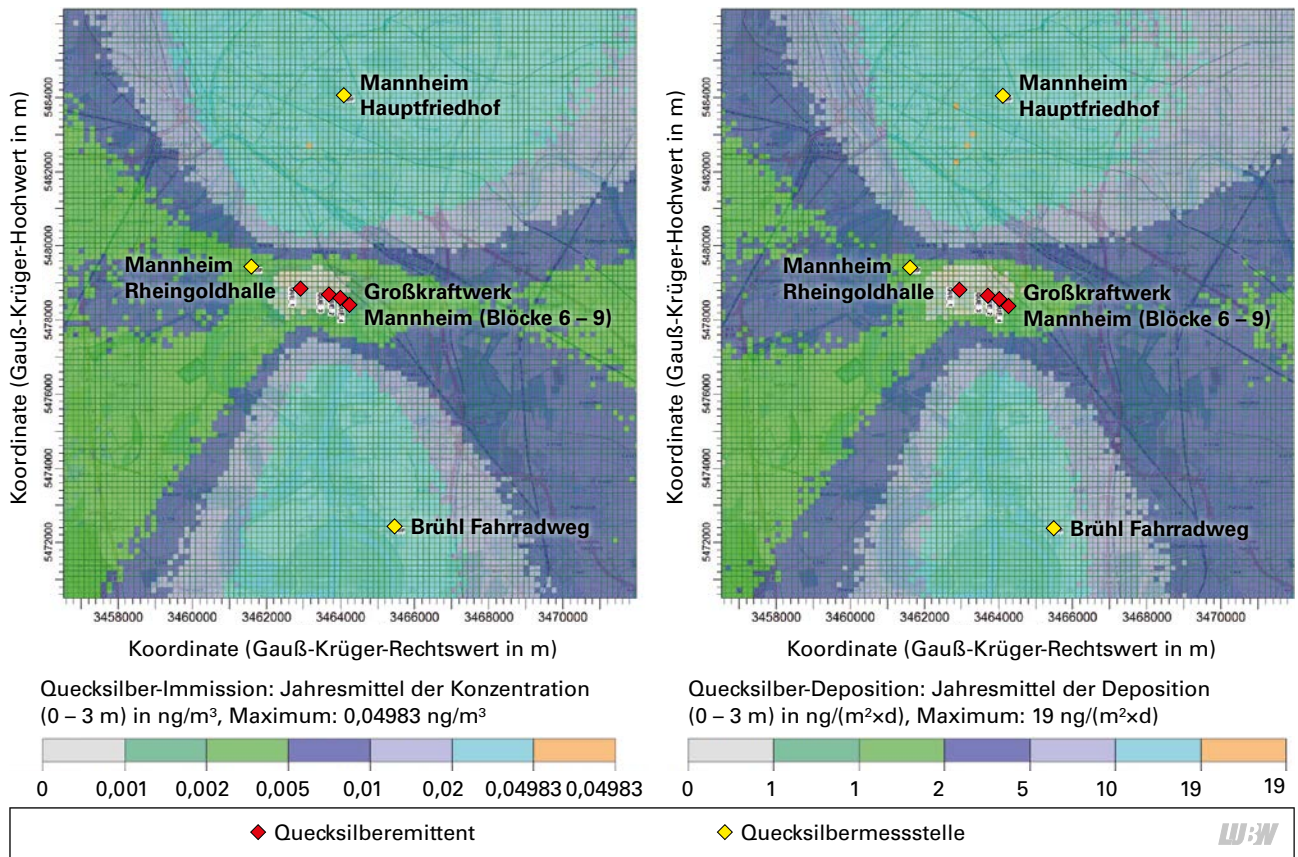


Abbildung 2.3: Ergebnis der Ausbreitungsrechnungen für die Immission von elementarem Quecksilber (links) sowie die Deposition von wasserlöslichen Quecksilberverbindungen (rechts), jeweils mit Lage der Emittenten und der Quecksilbermessstellen in Mannheim

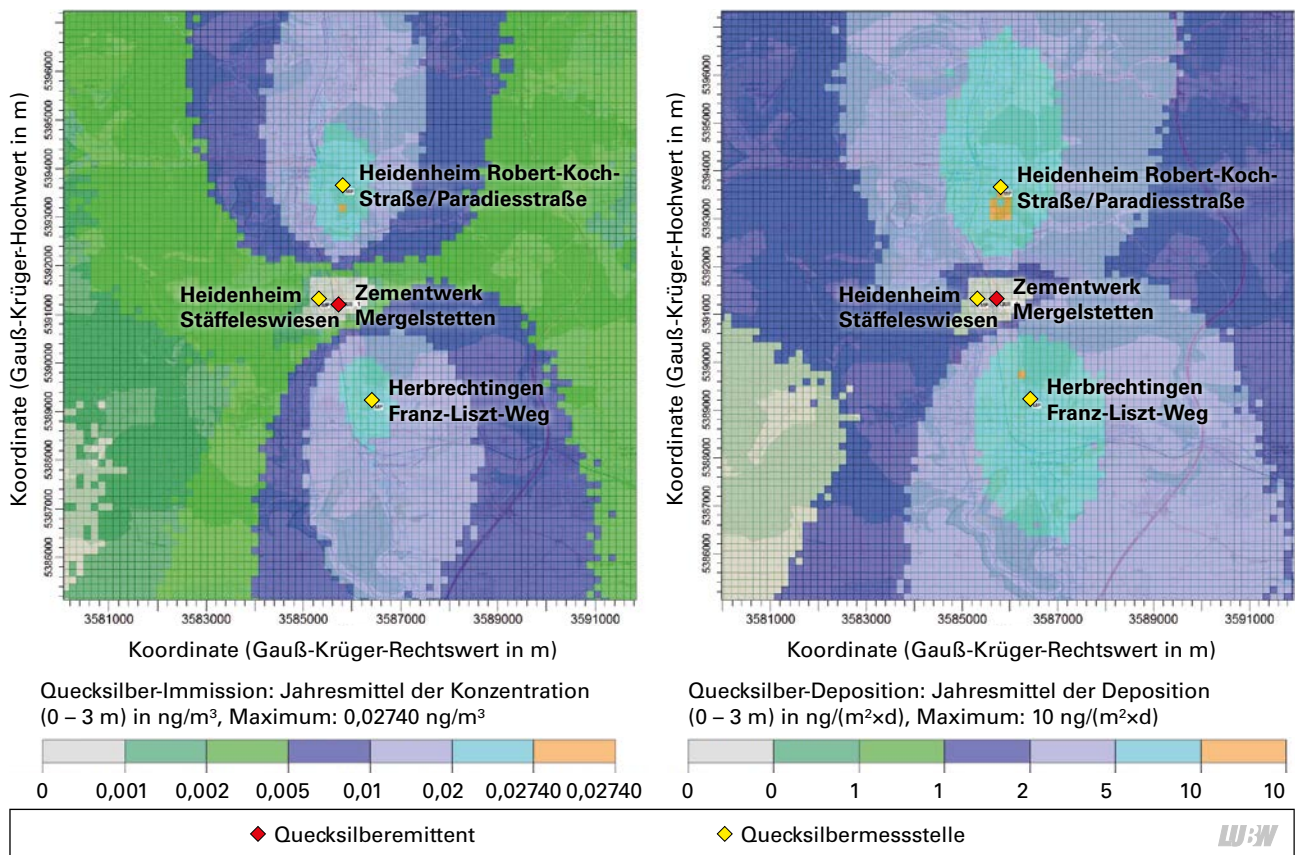


Abbildung 2.4: Ergebnis der Ausbreitungsrechnungen für die Immission von elementarem Quecksilber (links) sowie die Deposition von wasserlöslichen Quecksilberverbindungen (rechts), jeweils mit Lage der Emittenten und der Quecksilbermessstellen in Heidenheim

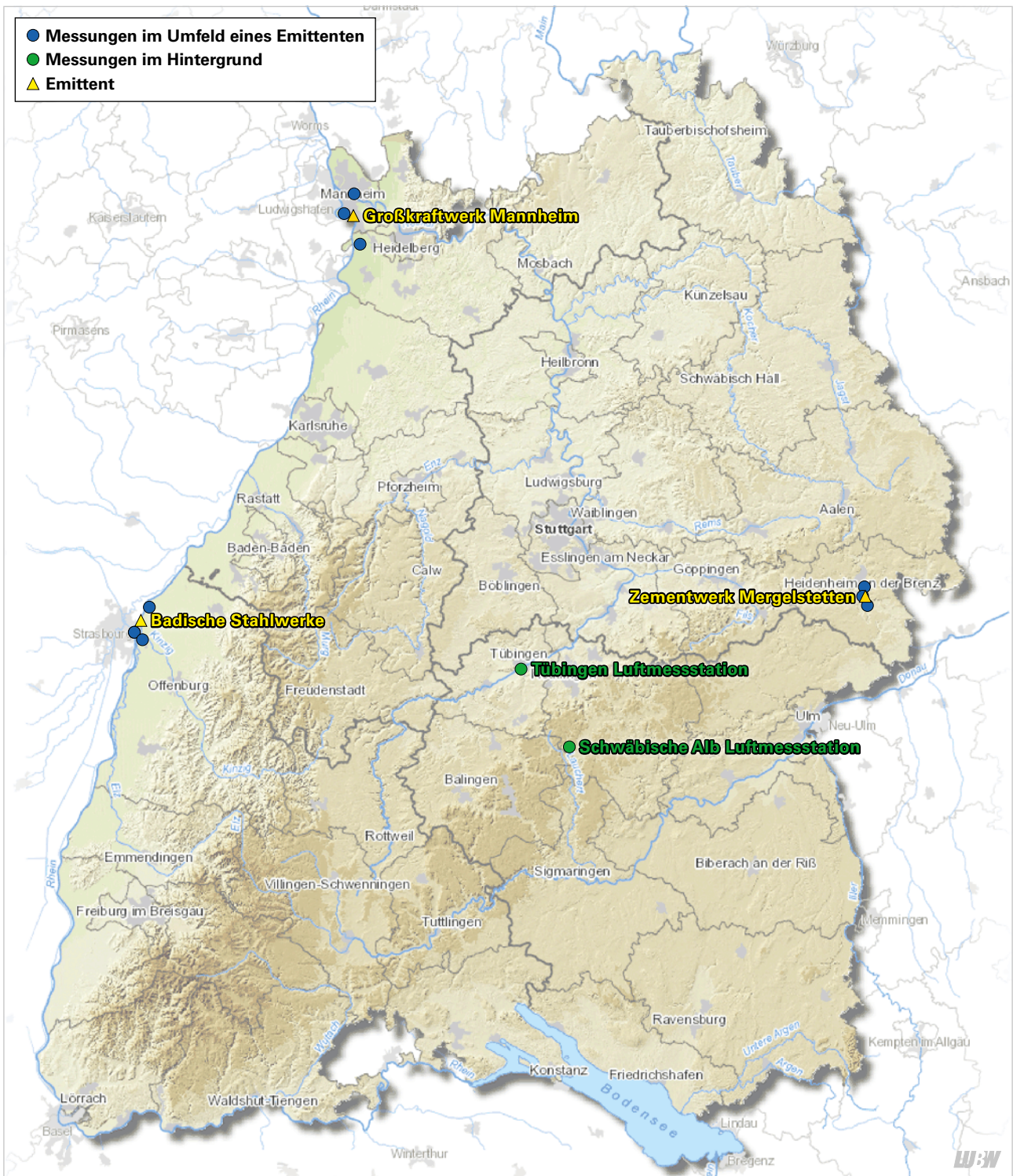


Abbildung 2.5: Übersicht über die Quecksilbermessungen in Baden-Württemberg in den Jahren 2018 bis 2020

2.5 Analyseverfahren

An allen 11 Stationen wurden sowohl die Anteile des *luftgetragenen, elementaren (nicht-wasserlöslichen) Quecksilbers* in der Atmosphäre (im Bericht als „Quecksilberimmission“ bezeichnet) als auch die Deposition des *gasförmigen wasserlöslichen sowie des staubgebundenen Quecksilber-Anteils* (im Bericht zusammen als „Quecksilberdeposition“ bezeichnet)

messtechnisch erfasst. Wie in Kapitel 1.2 (ab Seite 8) erläutert, beziehen sich die beiden Messgrößen „Quecksilberimmission“ und „Quecksilberdeposition“ also auf unterschiedliche Substanzgruppen, die ein unterschiedliches Verhalten zeigen und zwischen denen deshalb klar unterschieden werden muss.

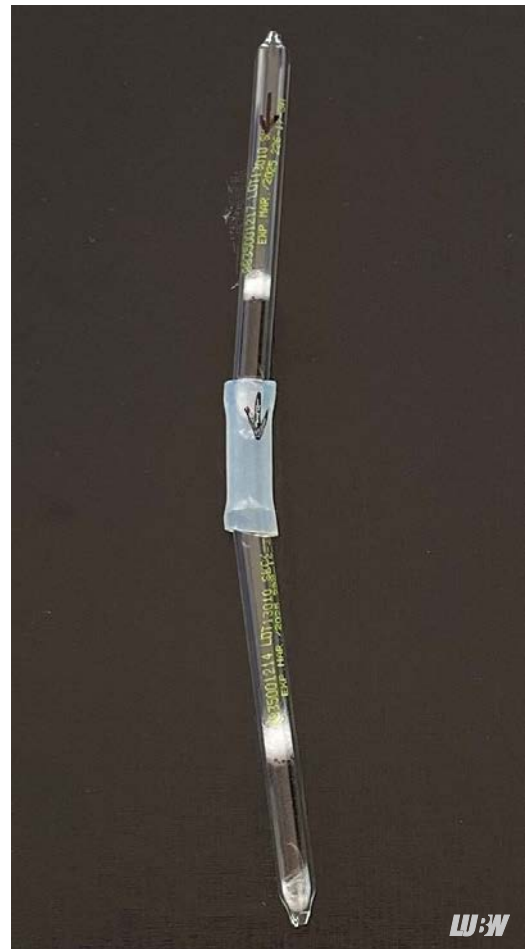


Abbildung 2.6: Adsorptionsröhrchen für die Sammlung von Quecksilber in Umgebungsluftproben. Links: Röhrchen im Transportgefäß, rechts: entnommenes Röhrchen. Um Probendurchbrüche zu vermeiden, werden zwei Röhrchen hintereinander geschaltet

2.5.1 Quecksilberimmission

Die Bestimmung der Immissionen elementaren, gasförmigen Quecksilbers wird in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2267 Blatt 4 VE („Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft – Messen der Konzentration des gesamten gasförmigen Quecksilbers nach manueller Probenahme“) durchgeführt. Mit Hilfe einer durchflussstabilisierten Probenahmepumpe wird ein definiertes Luftvolumen (250 ml/min) durch ein mit Hopcalit (einer Mischung aus Kupfer- und Manganoxiden) gefülltes Sammelröhrchen gesaugt (vgl. Abbildung 2.6). Dabei werden in der Luft vorkommende Quecksilberdämpfe (d. h. elementares Quecksilber) an Hopcalit adsorbiert.

Für die anschließende Laboranalytik ist keine gesonderte Probenaufarbeitung erforderlich. Das mit Quecksilber belegte Hopcalit wird nach der Entnahme aus dem Sammelröhrchen in ein Quarzschiffchen überführt und entsprechend einem vorgegebenen Temperaturprogramm ausgeheizt. Nach Überleiten über einen Katalysator zur Reduktion vorhandener Quecksilberverbindungen wird das dabei freigesetzte elementare Quecksilber auf einer

Goldfalle gesammelt. Anschließend wird das Quecksilber in die Messzelle überführt und mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) analysiert. Die quantitative Bestimmung erfolgt anhand einer 10-Punkt-Kalibrierung unter Verwendung von Quecksilber-Kalibrierlösungen.

Die Probenahmedauer je Röhrchen betrug in den Jahren 2018 und 2019 zunächst 2 Wochen (entsprechend einem beprobten Luftvolumen von 5 m³). Aufgrund der sehr niedrigen Konzentrationen in den ersten beiden Messjahren wurde die Probenahmedauer im letzten Messjahr (2020) auf 4 Wochen erhöht.

Die Nachweisgrenze des Verfahrens beträgt 0,3 ng/m³. Das bedeutet, dass ab einer Konzentration von 0,3 ng/m³ die *Anwesenheit* von Quecksilber (im Sinne einer Ja-oder-Nein-Entscheidung) analytisch sicher nachgewiesen werden kann. Daraus folgt eine Bestimmungsgrenze von 0,9 ng/m³, d. h. oberhalb von 0,9 ng/m³ kann auch die *Konzentration* von Quecksilber (im Sinne eines Zahlenwertes) angegeben werden. Die Messunsicherheit, die ein Maß

für die Genauigkeit der Messwerte ist, beträgt $0,4 \text{ ng/m}^3$ für den Einzelwert und ca. $0,1 \text{ ng/m}^3$ für den aus den Einzelwerten berechneten Jahresmittelwert.

2.5.2 Quecksilberdeposition

Die Probenahme und Analyse der Quecksilberdeposition (d. h. der gasförmigen, wasserlöslichen Quecksilberverbindungen sowie der partikelgebundenen Quecksilberverbindungen) erfolgt gemäß der DIN EN 15853 („Außenluftbeschaffenheit – Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung der Quecksilberdeposition“). Die Verfahrensbeschreibung beinhaltet die Probenahme der Deposition (Gesamtdeposition als Summe von nasser und trockener Deposition) mit Trichter-Flasche-Sammlern und die Quecksilberanalyse aus den gesammelten Regen- und/oder Staubproben mit der Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CVAAS) oder der Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CVAFS). Die Probenahmedauer beträgt 4 Wochen bei einer Nachweisgrenze von $10 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (bezogen auf den Einzelwert).

Im Vergleich zu den Quecksilberdepositionsmessungen in den Vorjahren (2007 – 2015), bei denen das Quecksilber aus den Depositionsproben im Labor auf Amalgamröhrchen überführt und anschließend analog der Immissionsprobe analysiert wurde, wurde für das vorliegende Projekt

ein neues Analysengerät angeschafft. Dieses ermöglicht eine direkte Analyse der Depositionsproben (aus der Flüssigkeit) ohne vorherige Überführung auf Amalgamröhrchen. Dadurch wird die Analyse genauer als dies in den Analysen bis 2015 der Fall war.

2.5.3 Berechnung von Kenngrößen

Aus den Messdaten für Immission und Deposition wurden zunächst Jahresmittelwerte berechnet. Hierbei wurde die zum Teil unterschiedliche Länge der Proben-Exposition durch eine entsprechende Wichtung des Messwerts berücksichtigt. Aus den auf diese Weise ermittelten Jahresmittelwerten wurden anschließend die mittleren Belastungen als 3-Jahres-Mittelwerte berechnet.

2.6 Grenzwerte / Richtlinien

Für Quecksilber finden sich in der einschlägigen Rechtssetzung die folgenden Grenzwerte:

- TA Luft (24. Juli 2002): Immissionswert für die Deposition, bezogen auf das Jahr: $1 \text{ } \mu\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{d})$
- Arbeitsplatzgrenzwerte gemäß TRGS 900 für luftgetragenes Quecksilber:
 - elementares Quecksilber: $0,02 \text{ mg/m}^3$
 - anorganische Quecksilberverbindungen: $0,02 \text{ mg/m}^3$ (bezogen auf die einatembare Fraktion)

3 Ergebnisse und Bewertung

3.1 Ergebnisse der Quecksilberimmissionsmessungen

3.1.1 Überblick

Die mittleren Immissionsbelastungen mit gasförmigem Quecksilber an den 11 untersuchten Standorten sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Werte liegen im Mittel über

die 3 Messjahre 2018 – 2020 zwischen 1,3 und 2,0 ng/m³. Zur Einordnung der Messwerte ist auch die Höhe der analytischen Bestimmungsgrenze (0,9 ng/m, vgl. Abschnitt 2.5.1 auf Seite 15) sowie die Messunsicherheit des 3-Jahres-Mittelwertes dargestellt. Die einzelnen Jahresmittelwerte sowie die Datenverfügbarkeiten finden sich in Tabelle 3.1

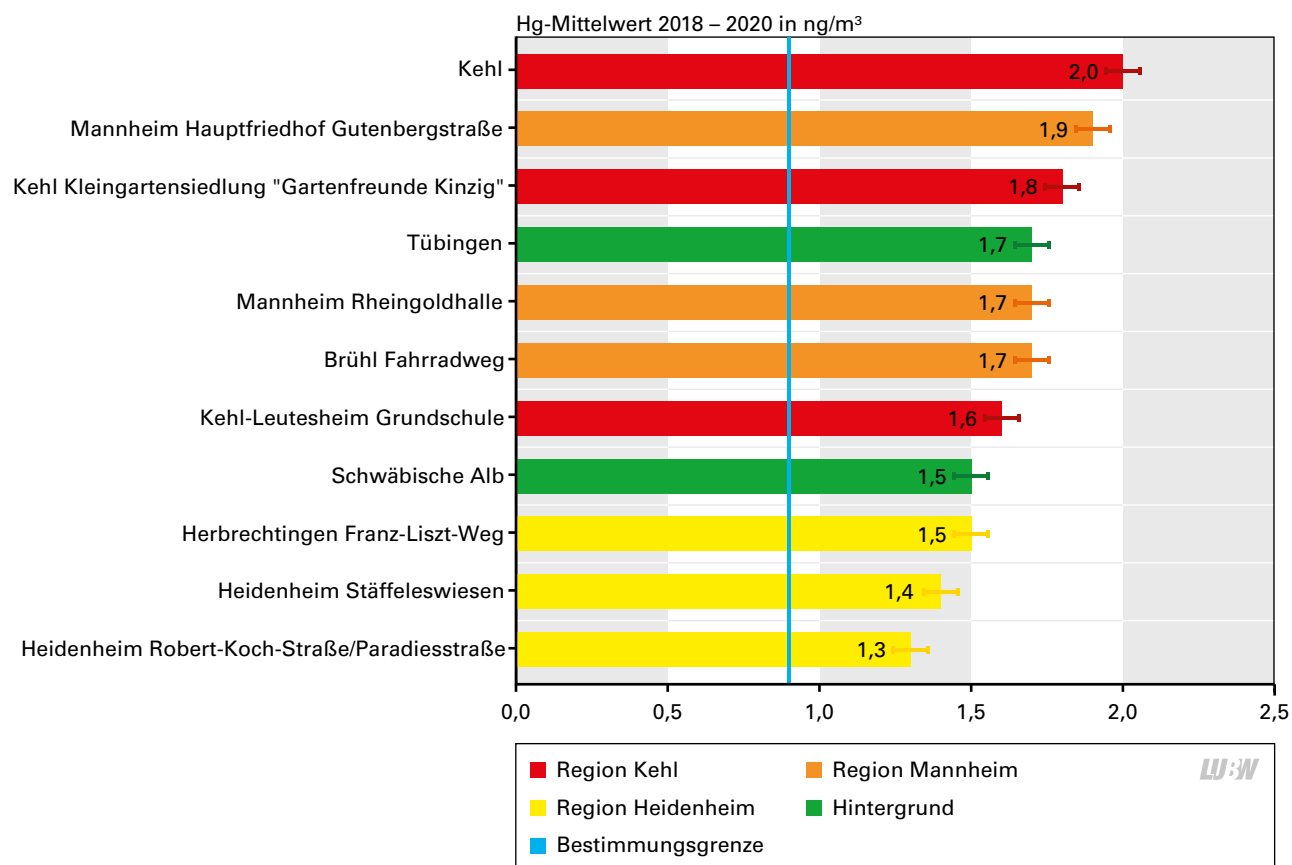


Abbildung 3.1: Übersicht über die Immissionen mit gasförmigen (elementarem) Quecksilber an den 11 untersuchten Standorten als Mittelwert über die 3 Messjahre 2018 – 2020

An den beiden Hintergrundstationen Schwäbische Alb und Tübingen liegen die Jahresmittelwerte zwischen 1,5 ng/m³ und 1,7 ng/m³. Die Quecksilberbelastung entspricht damit genau der Hintergrundbelastung in der Nordhemisphäre, die nach Angaben des UBA sowie nach [SPROVIERI ET AL. 2016] bei etwa 1,5 – 1,7 ng/m³ liegt (in der Südhemisphäre sind die Konzentrationen mit Werten von 1,0 – 1,3 ng/m³ etwas niedriger). Auch die Immissionen an den vier Hintergrundstationen des Umweltbundesamtes liegen in diesem Bereich [UBA 2021], ebenso die Belastung in weiten Teilen

Europas [EMEP 2020]. Von den betrachteten Standorten wurden im Umfeld der Badischen Stahlwerke Kehl und dem Großkraftwerk Mannheim die höchsten Werte beobachtet. Die höchste Belastung wurde dabei an der Luftmessstation in Kehl mit im Mittel 2,0 ng/m³ gemessen. Die geringsten Quecksilberimmissionen wurden in Heidenheim im Umfeld des Zementwerks Mergelstetten gemessen. Hier lagen die Konzentrationen sowohl unter denen an der ländlichen Hintergrundstation Schwäbische Alb als auch unter der nordhemisphärischen Hintergrundbelastung.

Tabelle 3.1: ermittelte Jahresmittelwerte der Konzentration von gasförmigem (elementarem) Quecksilber in den einzelnen Messjahren

Station	Typ	Jahresmittelwert der Quecksilberkonzentration in ng/m ³			Datenverfügbarkeit*		
		2018	2019	2020	2018	2019	2020
Region Kehl							
Kehl-Leutesheim	nördl. Max.	1,6	1,6	1,8	92 %	100 %	99 %
Kehl Luftmessstation	südl. Max.	1,9	2,0	2,1	99 %	96 %	100 %
Kehl Kleingartensiedlung	unbeeinflusst	1,7	1,7	2,0	95 %	99 %	92 %
Region Mannheim							
Mannheim Hauptfriedhof	nördl. Max.	1,8	1,8	2,0	95 %	100 %	99 %
Brühl Fahrradweg	südl. Max.	1,8	1,5	1,8	99 %	100 %	99 %
Mannheim Rheingoldhalle	unbeeinflusst	1,6	1,6	1,9	99 %	100 %	99 %
Region Heidenheim							
Heidenheim Robert-Koch-Straße	nördl. Max.	1,4	1,3	1,3	95 %	96 %	99 %
Herbrechtingen Franz-Liszt-Weg	südl. Max.	1,5	1,4	1,6	99 %	100 %	99 %
Heidenheim Stäffeleswiesen	unbeeinflusst	1,3	1,4	1,6	95 %	100 %	99 %
Hintergrund							
Schwäbische Alb	Hintergrund	1,5	1,5	1,6	92 %	98 %	100 %
Tübingen	Hintergrund	1,7	1,7	1,7	99 %	88 %	100 %

* Anteil der durch Messungen abgedeckten Tage



Insgesamt sind die Immissionen von Quecksilber in Baden-Württemberg, verglichen mit anderen Luftschadstoffen, relativ homogen verteilt. So zeigt die höchstbelastete Station, Kehl, eine Hg-Belastung, die nur 50 % höher liegt als die der am niedrigsten belasteten Station (Heidenheim Robert-Koch-Straße). Bei anderen Luftschadstoffen sind die Konzentrationsunterschiede innerhalb von Baden-Württemberg deutlich größer, beispielsweise betragen die Konzentrationsunterschiede beim Stickstoffdioxid (NO₂, kontinuierliches Messverfahren) im Jahr 2020 über 1100 %, bei Partikeln PM₁₀ (Feinstaub) knapp 230 %. Dies bestätigt nochmals die vergleichsweise homogene Verteilung des Quecksilbers.

Die Quecksilberimmissionen in Baden-Württemberg sind – trotz der vergleichsweise hohen Bevölkerungsdichte und des hohen Grades der Industrialisierung im Land – im weltweiten Vergleich unauffällig. Dennoch belegen die Messungen eine etwas höhere Immissionsbelastung in den Regionen Kehl und Mannheim, weshalb im Folgenden weitere Auswertungen gezeigt werden, um das Immissionsgeschehen an den einzelnen Standorten besser zu verstehen.

3.1.2 Ergebnisse an den einzelnen Emittenten

In **Kehl** wurde in der Ausbreitungsrechnung (vgl. Kapitel 2.2.1) eine auf die Badischen Stahlwerke zurückzuführende zusätzliche Belastung durch elementares Quecksilber in Höhe von maximal rund 0,1 ng/m³, festgestellt. Die erwartete Zusatzbelastung liegt damit um gut den Faktor 10 unterhalb der nordhemisphärischen Hintergrundkonzentration (1,5 – 1,7 ng/m³). In den Messungen spiegelt sich die erwartete Konzentrationsverteilung nicht wider – beispielsweise wurde festgestellt, dass an dem auf Basis der Ausbreitungsrechnungen vermeintlich am höchsten belasteten Standort (Kehl-Leutesheim Grundschule) tatsächlich die niedrigsten Quecksilberimmissionen gefunden wurden (Abbildung 3.2 links). Die gemessenen Konzentrationsunterschiede zwischen den Standorten in Kehl sind insgesamt nicht erklärbar und wahrscheinlich auf die Messungenauigkeit zurückzuführen.

In **Mannheim** war die Belastung, wie erwartet, am nördlichen Standort am höchsten (Abbildung 3.2 Mitte). Allerdings fällt auf, dass diese Zusatzbelastung in Höhe von

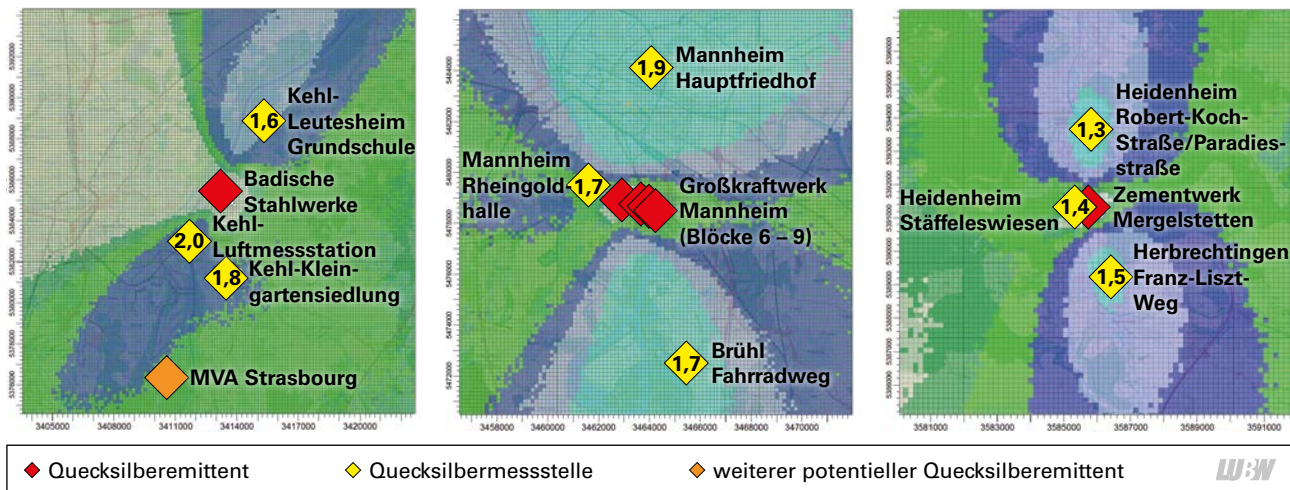


Abbildung 3.2: Übersicht über die Quecksilber-Immissionen (3-Jahres-Mittelwerte der Quecksilberkonzentration in ng/m^3) im Umfeld der 3 untersuchten Emittenten; dargestellt auf der jeweiligen Hintergrundkarte der Immissionen (entsprechend dem jeweils linken Teil von Abbildung 2.2, Abbildung 2.3 und Abbildung 2.4)

$0,2 \text{ ng}/\text{m}^3$ am Messpunkt Hauptfriedhof im Vergleich zum Messpunkt Rheingoldhalle deutlich größer ist als die in der Ausbreitungsrechnung gefundene Zusatzbelastung in Höhe von maximal rund $0,05 \text{ ng}/\text{m}^3$ (vgl. Abbildung 2.3). Insofern (und vor dem Hintergrund der Ergebnisse aus Kehl) ist fraglich, in welchem Ausmaß die ermittelten Konzentrationsunterschiede tatsächlich auf die Emissionen des GWK zurückzuführen sind.

In **Heidenheim-Mergelstetten** zeigte sich, ähnlich wie in Kehl, dass am Standort mit der höchsten erwarteten Belastung (Heidenheim Robert-Koch-Straße/Paradiesstraße) tatsächlich die niedrigsten Werte gemessen wurden (Abbildung 3.2 rechts). Die auf das Zementwerk zurückzuführende zusätzliche Quecksilberbelastung wurde hier mit maximal rund $0,03 \text{ ng}/\text{m}^3$ berechnet (vgl. Abbildung 2.4). Vor dem Hintergrund der niedrigen Immissionsbelastung in Heidenheim, die unterhalb des nordhemisphärischen Hintergrundes und auch unterhalb der Messwerte an der Schwäbischen Alb liegt, ist davon auszugehen, dass das Zementwerk Mergelstetten keine signifikanten Auswirkungen auf die Quecksilberimmissionen in der Umgebung haben. Die gemessenen Konzentrationsunterschiede dürften auch in Heidenheim hauptsächlich auf die Messgenauigkeit zurückzuführen sein.

3.1.3 Betrachtung der Zeitreihen, der Windrichtung und der Windgeschwindigkeit

Um die oben dargestellten 3-Jahres-Mittelwerte an den einzelnen Stationen sowie die zeitlichen Verläufe der Quecksilberkonzentrationen besser verstehen zu können, wurde zusätzlich untersucht, inwiefern die Messwerte durch die in den einzelnen Expositionszeiträumen vorherrschende Windrichtung beeinflusst werden. Hierzu wurde auf Windmessungen an den Stationen des Luftmessnetzes zurückgegriffen – in Kehl konnten direkt die Winddaten der Luftmessstation Kehl verwendet werden, in Mannheim diejenigen der nahegelegenen Station Mannheim-Nord. Für den Raum Heidenheim wurden die Winddaten der rund 20 km nördlich gelegenen Station Aalen verwendet. Die Windrosen der drei Stationen im Mittel über die 3 Messjahre sind in Abbildung 3.3 gezeigt.

Für jeden der pro Station ca. 65 Expositionszeiträume der Quecksilbersammler wurde anschließend überprüft, ob die Quecksilberkonzentrationen am Immissionsort erhöht sind, wenn der Wind aus Richtung der Emissionsquelle kommt. Hierfür wurden aus den Gauß-Krüger-Koordinaten des Emittenten und des Immissionsortes zunächst die exakten Himmelsrichtungen als Winkelangabe ermittelt

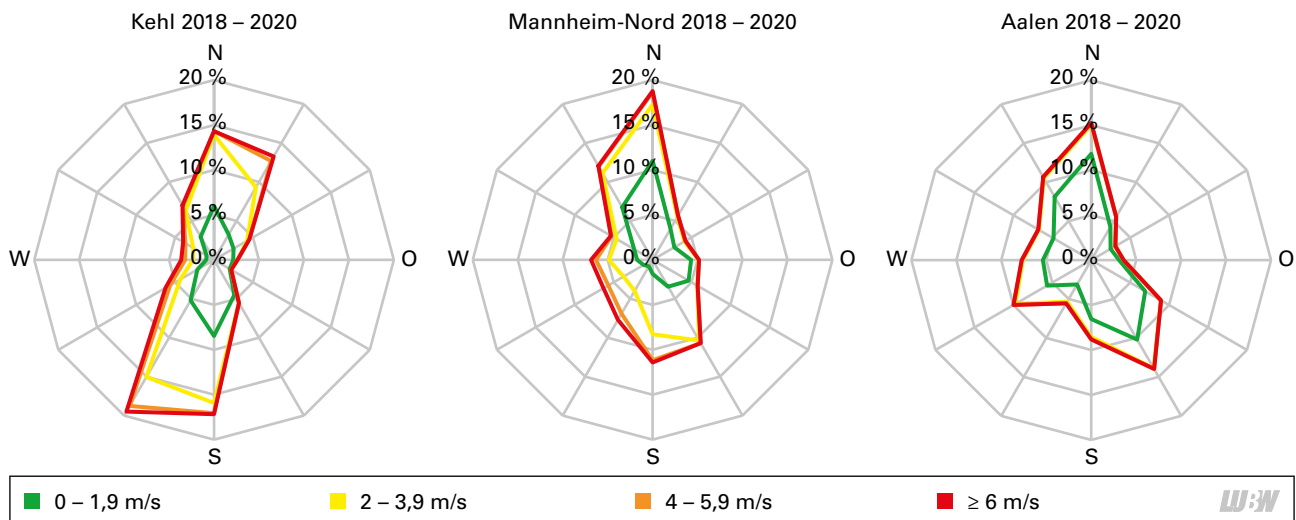


Abbildung 3.3: Windrosen der den Quecksilber-Messstellen nächstgelegenen Luftmessstationen im Messzeitraum 2018 – 2020

Tabelle 3.2: Lage des Emittenten aus Sicht der einzelnen Immissionsorte; 0° ≙ Nord, 90° ≙ Ost, 180° ≙ Süd, 270° ≙ West

Stationstyp*	Bad. Stahlwerke Kehl	GKM Mannheim	Zementwerk Mergelstetten
Station im nördl. Maximum (●)	Kehl Leutesheim	211° Mannheim Hauptfriedhof	181° Heidenheim Robert-Koch-Straße
Station im südl. Maximum (●)	Kehl Luftmessstation	32° Brühl Fahrradweg	346° Herbrechtingen Franz-Liszt-Weg
Station im Minimum (●)	Kehl Kleingartensiedlung	356° Mannheim Rheingoldhalle	110° Heidenheim Stäffeleswiesen

* Farbgebung wie in Abbildung 3.4

LUBW

(vgl. Tabelle 3.2). In einem nächsten Schritt wurde für jeden Expositionszeitraum bestimmt, welcher Anteil der als Halbstundenmittelwerte vorliegenden Winddaten aus der Richtung des Emittenten ($\pm 20^\circ$) kommt. Dieser Anteil wurde mit den im gleichen Zeitraum gemessenen Quecksilberkonzentrationen korreliert. Durch die Verwendung halbstündlich aufgelöster Winddaten konnte der Zeitpunkt des Probenwechsels an der jeweiligen Station exakt berücksichtigt werden.

Das Ergebnis ist in Abbildung 3.4 gezeigt. An einigen Standorten zeigt sich eine schwache Korrelation zwischen der Windrichtung und der Höhe der Quecksilberbelastung – so nehmen beispielsweise am Standort Herbrechtingen Franz-Liszt-Weg die Quecksilberkonzentrationen tendenziell zu, wenn der Wind aus Richtung des Zementwerks (in diesem Fall: aus Richtung Nord) kommt. Auch die Standorte Kehl Kleingartensiedlung und Kehl Luftmessstation zeigen eine schwach positive Korrelation. An vielen anderen Standorten, beispielsweise Mannheim Hauptfriedhof, sind die Korrelationen hingegen negativ,

d. h. die Konzentrationen nehmen ab, wenn der Wind aus Richtung des Emittenten weht. Das Bestimmtheitsmaß (R^2 , ein Maß für die Güte der Korrelation) liegen im Mittel über alle Stationen bei lediglich 9 %. Insgesamt scheinen die an den einzelnen Stationen gemessenen Quecksilberkonzentrationen deshalb nur unwesentlich durch die jeweilige lokale Quelle beeinflusst zu sein. Um die zwar unwahrscheinliche, aber denkbare Beeinflussung des Standortes Kehl durch die MVA Strasbourg zu untersuchen, wurde die Auswertung in Kehl auch für diesen Emittenten separat durchgeführt (Abbildung 3.4 links unten). Auch hier war kein Einfluss nachweisbar.

Neben dem Einfluss der Windrichtung wurde auch der Einfluss der Windgeschwindigkeit überprüft (Abbildung 3.5). Hierbei zeigte sich, dass die Quecksilberimmissionen an den Stationen in Kehl und Mannheim bei höheren Windgeschwindigkeiten tendenziell leicht zurückgehen. Im Raum Heidenheim wird ein solcher Effekt nicht beobachtet.

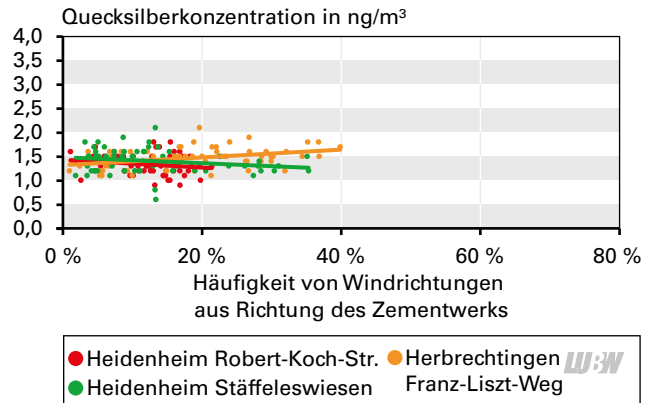
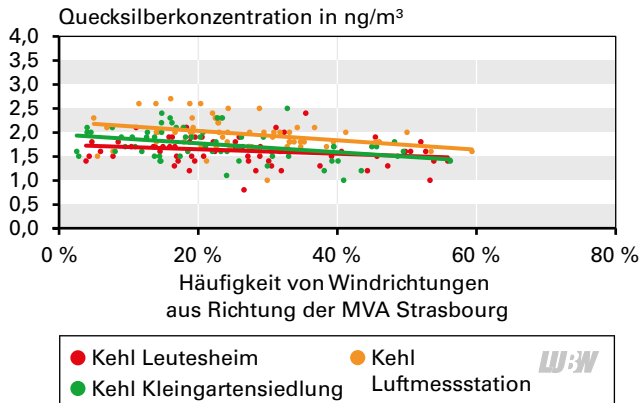
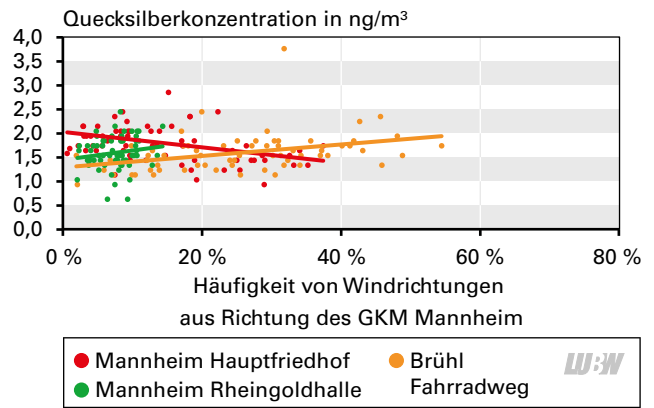
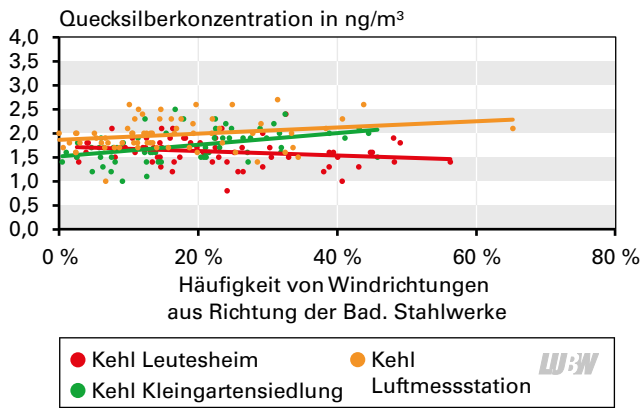


Abbildung 3.4: Korrelation zwischen der Höhe der Quecksilberkonzentration und dem Anteil der Windrichtungen aus Richtung des Emittenten ($\pm 20^\circ$) im Raum Kehl (links oben und links unten), im Raum Mannheim (rechts oben) sowie im Raum Heidenheim (rechts unten). Jeder Punkt entspricht einem Expositionszeitraum.

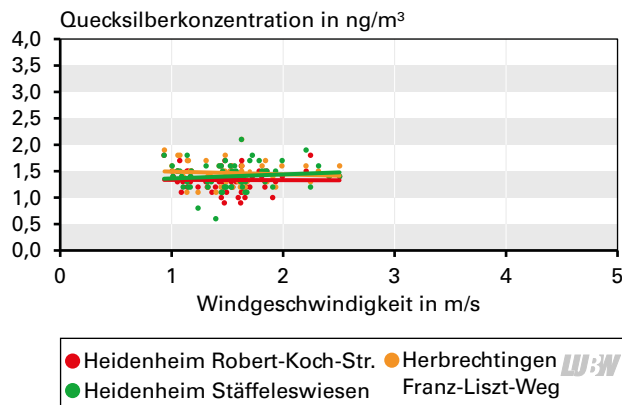
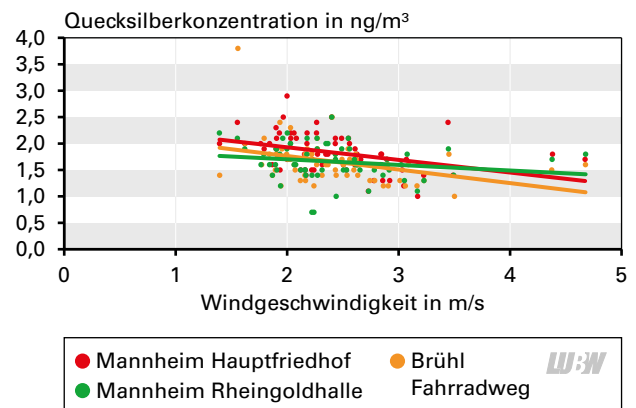
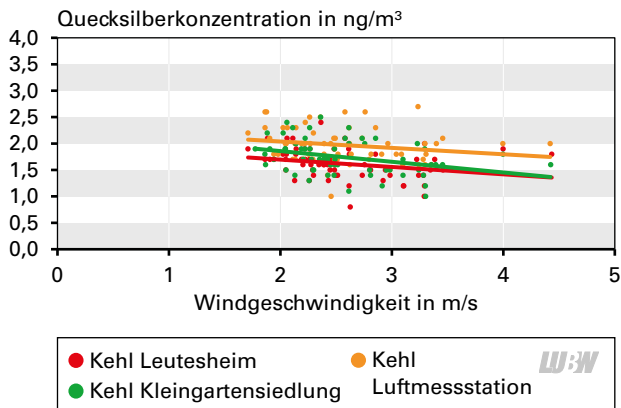


Abbildung 3.5: Korrelation zwischen der Höhe der Quecksilberkonzentration und der Windgeschwindigkeit im Raum Kehl (links oben), im Raum Mannheim (rechts oben) sowie im Raum Heidenheim (unten). Jeder Punkt entspricht einem Expositionszeitraum.

3.1.4 Jahreszeitlicher Verlauf

An mehreren Standorten wurde eine Schwankung der gemessenen Quecksilberimmission mit der Jahreszeit beobachtet (vgl. Beispiel in Abbildung 3.6; die Verläufe der anderen Stationen können dem Anhang 5.2 ab Seite 31 entnommen werden). Im Mittel über alle Stationen lagen die Konzentrationen im Sommerhalbjahr (April – September) um 14 % über denen des Winterhalbjahres. Da alle untersuchten potentiellen Emittenten vermutlich ganzjährig aktiv sind, kann davon ausgegangen werden, dass der Jahresgang keine anthropogenen Ursachen hat.

Der Jahresgang zeigte sich bei den Stationen in unterschiedlichem Ausmaß – an den Stationen Kehl Kleingartensiedlung und Mannheim Hauptfriedhof waren die Konzentrationsunterschiede zwischen Sommer und Winter besonders groß (je 25 %), an den Hintergrundstationen Schwäbische Alb und Tübingen am niedrigsten (je 3 %). Die Ursache für die Konzentrationsschwankungen ist un-

klar. Eine zunächst vermutete Korrelation zwischen der Intensität des Jahresganges und der Höhe der Quecksilberbelastung an der Station hat sich nicht bestätigt (vgl. Abbildung 3.7; $R^2 = 5\%$). Auffällig ist die große Variation des Jahresganges bei den Kehler Stationen – während die Station Kehl fast keinen Jahresgang zeigt (Konzentrationsunterschied Sommer/Winter beträgt hier 6 %), ist der Jahresgang an der (ähnlich hoch belasteten) Station Kehl Kleingartensiedlung mit 25 % sehr ausgeprägt¹. An den Mannheimer Stationen ist der Jahresgang hingegen an allen drei Stationen sehr ähnlich, die Abweichung Sommer/Winter liegt hier zwischen 22 % und 25 % und unterscheidet sich somit kaum. Auch im Raum Heidenheim unterscheidet sich die Intensität des Jahresganges (10 – 17 %) weniger als in Kehl.

Um den Einfluss der Temperatur noch weiter zu untersuchen, wurden, in Analogie zu den zuvor gezeigten Auswertungen, Korrelationen zwischen der Höhe der Quecksilberbelastung und der Temperatur durchgeführt. Die

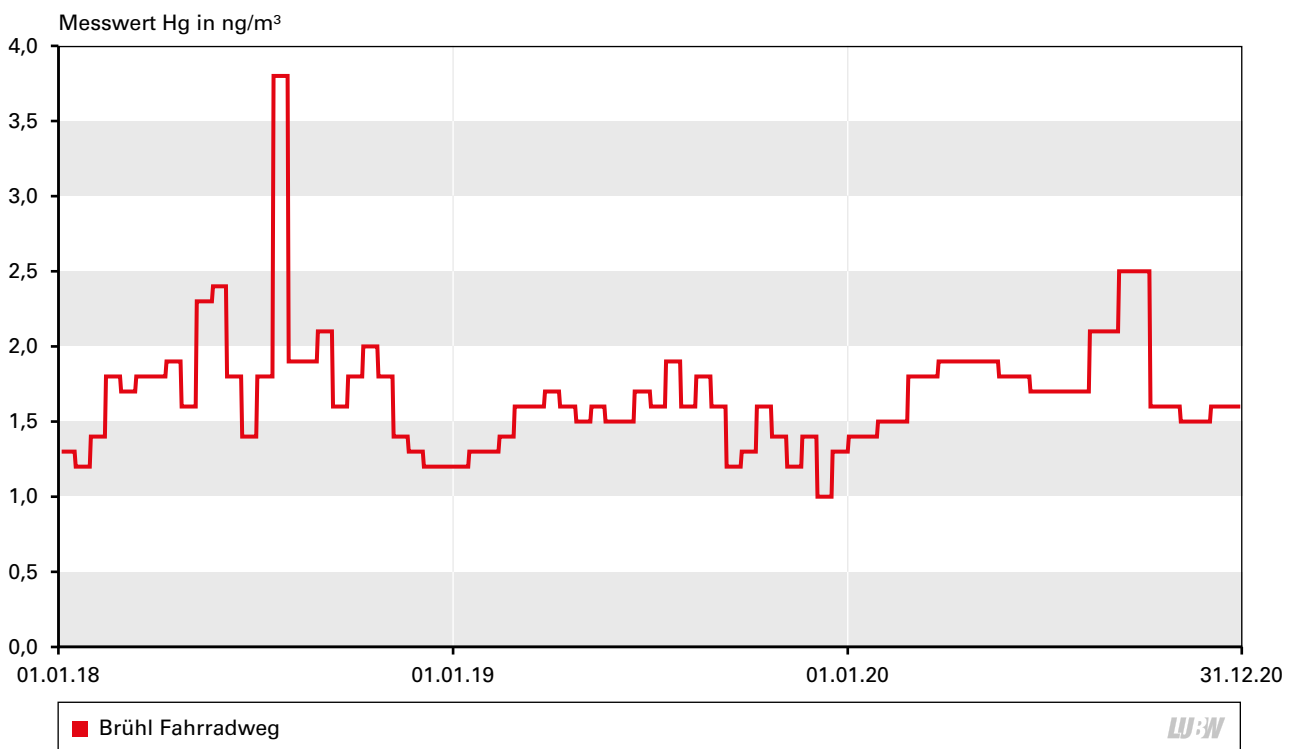


Abbildung 3.6: Zeitlicher Verlauf der Quecksilberimmissionen am Standort Brühl Fahrradweg.

¹ Bei den Kehler Stationen ist zu beachten, dass die Quecksilberemissionen der Badischen Stahlwerke nicht kontinuierlich erfolgen, da die Elektroschmelzöfen im Chargenbetrieb arbeiten. Das Quecksilber stammt dort ursprünglich aus dem wieder eingeschmolzenem Stahlschrott, insbesondere alten Fahrzeugkarosserien samt der darin verbauten, quecksilberhaltigen Schaltern älterer Airbag-Auslöser. Somit gibt es Chargen ohne Quecksilber und Chargen mit Quecksilber, so dass die Emissionen nicht kontinuierlich, sondern stoßweise erfolgen. Es ist aber davon auszugehen, dass sich die Zusammensetzung des eingeschmolzenen Stahlschrotts in den Badischen Stahlwerken im Jahresverlauf nicht signifikant ändert, so dass auch die Emissionen über das Jahr weitgehend konstant sein dürften. Außerdem ist der beschriebene Jahresgang auch an den anderen Stationen sichtbar, so dass nicht davon auszugehen ist, dass der beobachtete Jahresgang auf den Chargenbetrieb der Badischen Stahlwerke zurückzuführen ist.

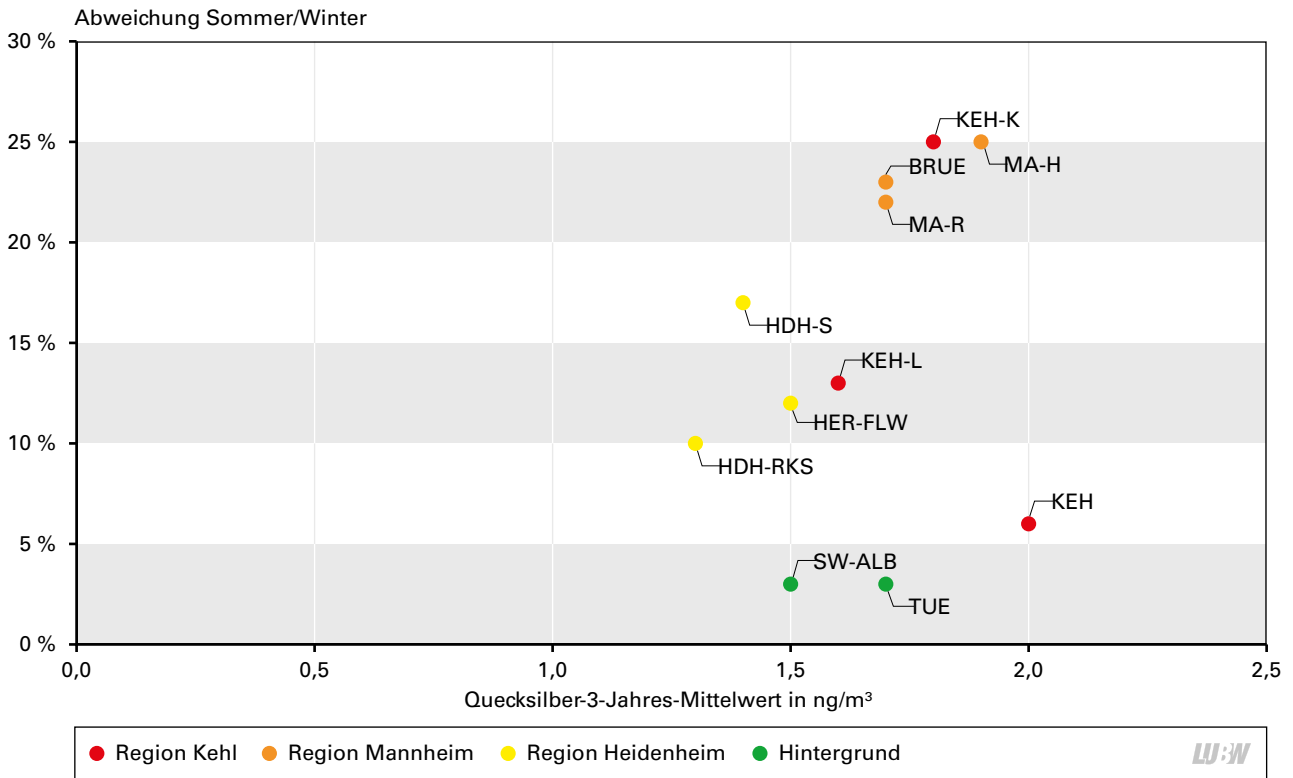


Abbildung 3.7: Korrelation der Intensität der unterjährigen Konzentrationsschwankungen mit der Quecksilberbelastung (3-Jahres-Mittelwert)

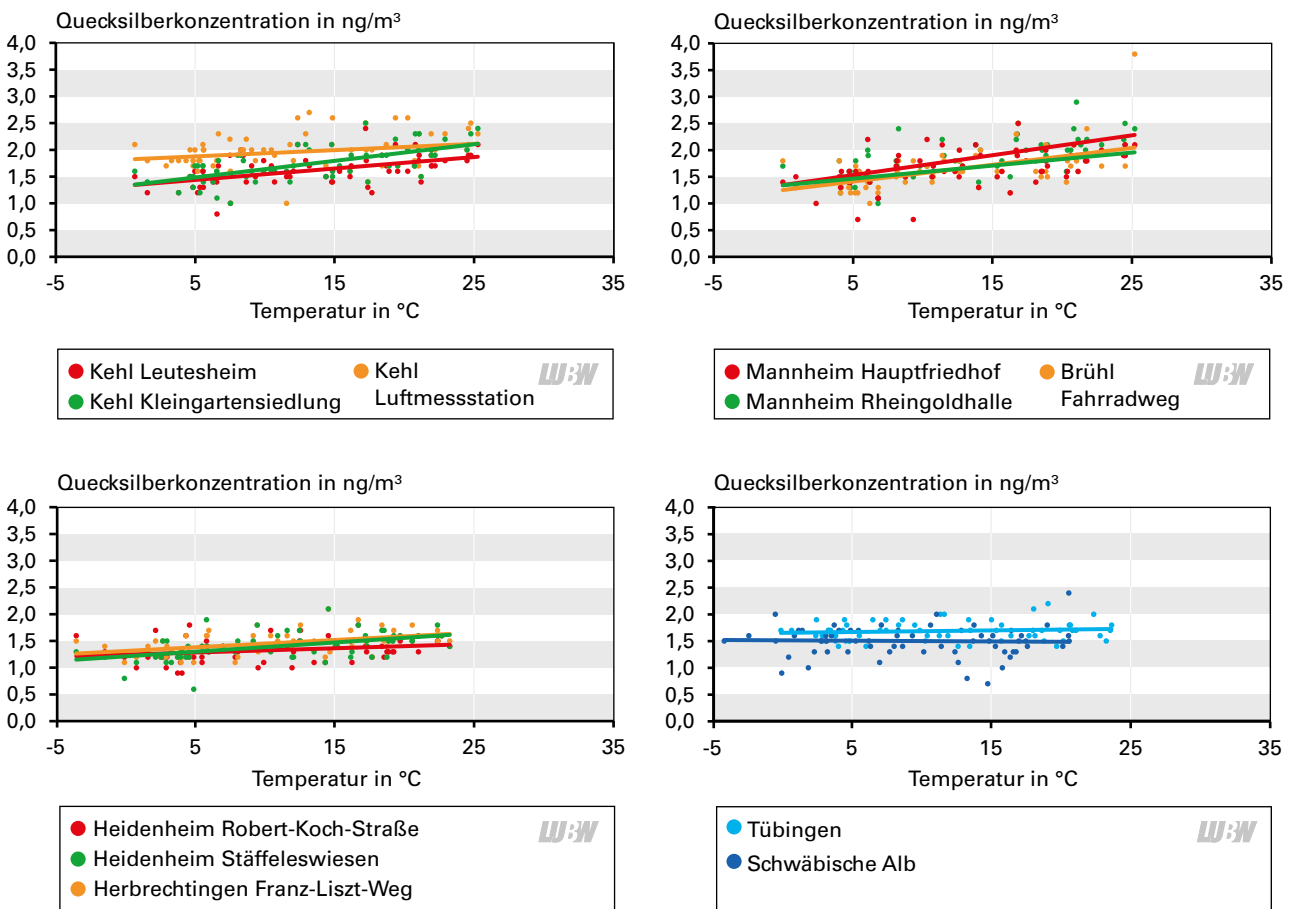


Abbildung 3.8: Korrelation zwischen der Höhe der Quecksilberkonzentration und der Temperatur im Raum Kehl (links oben), im Raum Mannheim (rechts oben), im Raum Heidenheim (links unten) sowie an den Hintergrundstationen (rechts unten). Jeder Punkt entspricht einem Expositionszeitraum

Auswertungen erfolgten auf Basis von Tagesmittelwerten der Temperatur, aus denen die mittlere Temperatur je Expositionszeitraum berechnet wurde. Das Ergebnis zeigt, dass – mit Ausnahme der Station Schwäbische Alb – an allen Stationen ein positiver Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Quecksilberbelastung gefunden wurde (vgl. Abbildung 3.8). Der Zusammenhang war an der Station Mannheim Rheingoldhalle am stärksten – hier nimmt die Quecksilberbelastung im Schnitt um $0,19 \text{ ng/m}^3$ zu, wenn die Temperatur um 5°C steigt. Das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt im Mittel über alle Stationen bei 21 %. Die Quecksilberkonzentrationen korrelieren mit der Temperatur somit deutlich besser als mit der Windrichtung. Auch wenn unklar bleibt, wieso die Korrelationen (bzw. die zuvor beschriebenen Intensitäten der Jahresgänge) an den einzelnen Stationen z. T. so deutlich voneinander unterscheiden, so kann zumindest vermutet werden, dass der Jahresgang und die positive Korrelation mit der Temperatur auf die Flüchtigkeit von Quecksilber zurückzuführen sind. Es ist plausibel, anzunehmen, dass der flüchtige Schadstoff Quecksilber bei den im Sommer höheren Temperaturen bevorzugt freigesetzt wird (z. B. aus historischen Quecksilberdepots), während im Winter tendenziell geringere (Re-)Emissionen erfolgen. Inwiefern die aufgrund des Klimawandels tendenziell zunehmenden Temperaturen zukünftig ggf. zu einer (leichten) Zunahme der Quecksilberbelastung in Baden-

Württemberg führen, war nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Bemerkenswert ist, dass andere Studien – auch in Europa – zu einem umgekehrten Ergebnis kommen: hier sind die Quecksilberkonzentrationen im Winter höher als im Sommer [UNEP 2019 S. 4 – 3].

3.2 Ergebnisse der Quecksilberdepositionsmessungen

Abbildung 3.9 zeigt beispielhaft den Verlauf der Quecksilberdeposition an einer der Kehler Stationen. Es fällt auf, dass ein Großteil der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG), teils sogar unterhalb der Nachweisgrenze (NWG) liegt. Auch an den anderen Stationen lag die große Mehrheit der gemessenen Quecksilberdepositionen unterhalb der Nachweisgrenze (Abbildung 3.10). In diesen Proben konnte somit kein Quecksilber nachgewiesen werden. Rund ein Drittel der Messwerte lagen zwischen der Nachweis- und der Bestimmungsgrenze – in diesen Proben lag die Quecksilberbelastung damit also so weit über dem Grundrauschen der verwendeten Messmethode, dass die Anwesenheit geringer Mengen Quecksilber zwar nachweisbar war, die Analytik aber keine verlässliche Aussage über die Höhe der Quecksilberdeposition in Form eines Zahlenwertes erlaubte. Lediglich in 11 der über 400 Pro-

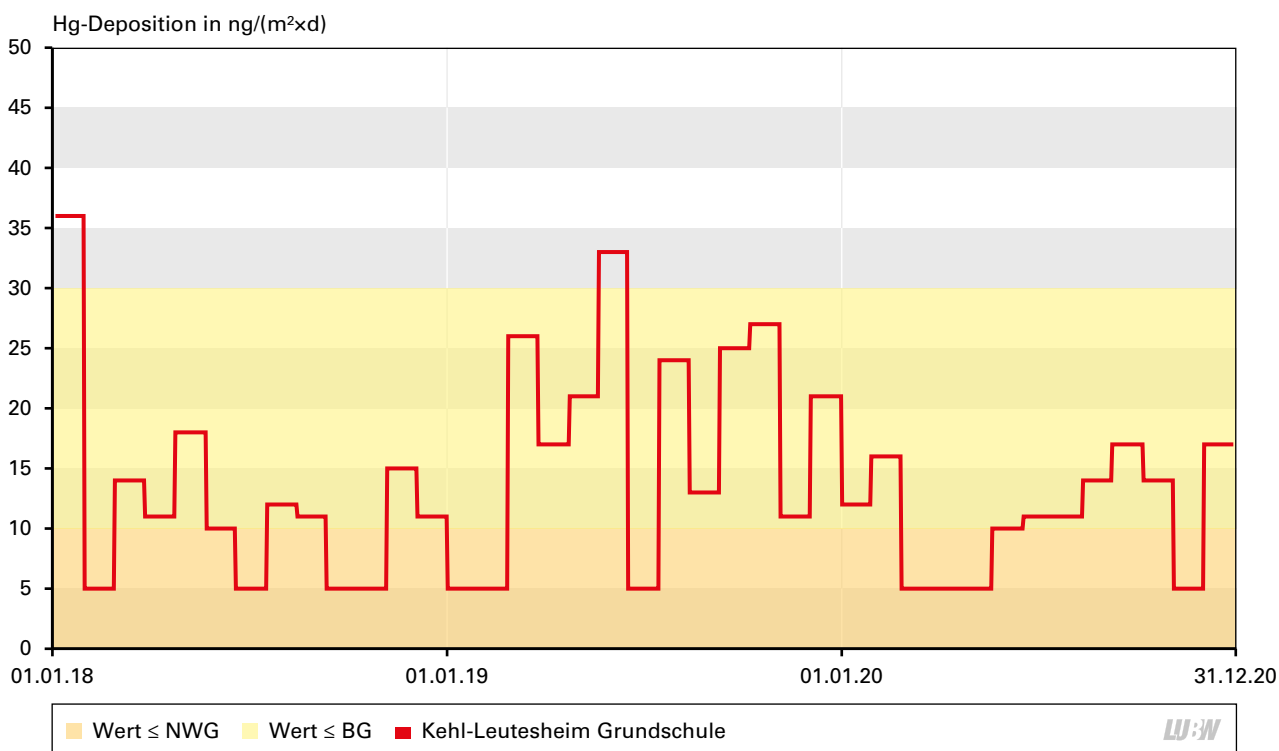


Abbildung 3.9: Zeitlicher Verlauf der Quecksilberdeposition am Standort Kehl-Leutesheim Grundschule. Für Werte unterhalb der Nachweisgrenze wurde behelfsweise ein Wert in Höhe der halben Nachweisgrenze dargestellt.

ben, d. h. in weniger als 3 % der Fälle, wurde eine Quecksilberdeposition über der Bestimmungsgrenze ermittelt. Nur für diese Proben lag die Quecksilberbelastung ausreichend hoch über dem Rauschen, um eine analytisch gesicherte Aussage über die Höhe der Deposition (im Sinne eines Zahlenwertes) zu treffen.

Angesichts der hohen Zahl an Messwerten, die unter der Bestimmungs- und sogar unter der Nachweisgrenze liegen, ist die Berechnung von Kenngrößen, insbesondere die Berechnung von Jahresmittelwerten, nur eingeschränkt sinnvoll. Sollen dennoch Jahresmittelwerte berechnet werden (beispielsweise, um einen Vergleich mit den Ergebnissen anderer Messkampagnen zu ermöglichen), so müssen weitere Annahmen getätigt werden. So wurde für die Berechnung der im Folgenden dargestellten jahresmittleren Quecksilberdepositionen angenommen, dass die Quecksilberkonzentration in denjenigen Proben, deren Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze lag, der halben Nachweisgrenze entspricht (d. h. für alle Proben mit dem Messwert „<NWG“ wurde pauschal ein Wert von 5 ng/(m²×d) angesetzt). Unter dieser Voraussetzung ergeben sich die in Abbildung 3.11 in den dunklen Farbtönen dargestellten 3-Jahres-Mittelwerte. Es ist zu beachten, dass die Höhe der hier dargestellten Wer-

te ganz wesentlich von der für die Berechnung getroffenen Annahme abhängt – wird hierbei für die Werte unterhalb der Nachweisgrenze statt der halben im Sinne eines konservativen Ansatzes die ganze Nachweisgrenze angesetzt, so nehmen die Zahlenwerte deutlich zu (helle Farbtöne in Abbildung 3.11). Diese Zahlenwerte sind als Maximalabschätzung zu verstehen.

Die auf diese Weise berechneten Quecksilberdepositionen an den 11 untersuchten Stationen liegen deutlich unter 20 ng/(m²×d) und damit allesamt weit unterhalb des maximal zulässigen Immissionswerts der TA Luft in Höhe von 1 µg/(m²×d) (was in den hier verwendeten Einheiten 1000 ng/(m²×d) entspricht). Die Gesamtdepositionen in den erwarteten nördlichen und südlichen Maxima liegen auch unterhalb der in den Ausbreitungsrechnungen berechneten Werte (vgl. den jeweils rechten Teil von Abbildung 2.2, Abbildung 2.3 und Abbildung 2.4) – dort wurden zusätzliche, auf den jeweiligen Emittenten zurückzuführende Quecksilber-Depositionen von bis zu 40 ng/(m²×d) (Kehl), 20 ng/(m²×d) (Mannheim) bzw. 10 ng/(m²×d) (Heidenheim) berechnet. Diese hohen Zusatzdepositionen haben sich messtechnisch nicht bestätigt. Die Depositionen lagen auch deutlich unterhalb der im Rahmen von

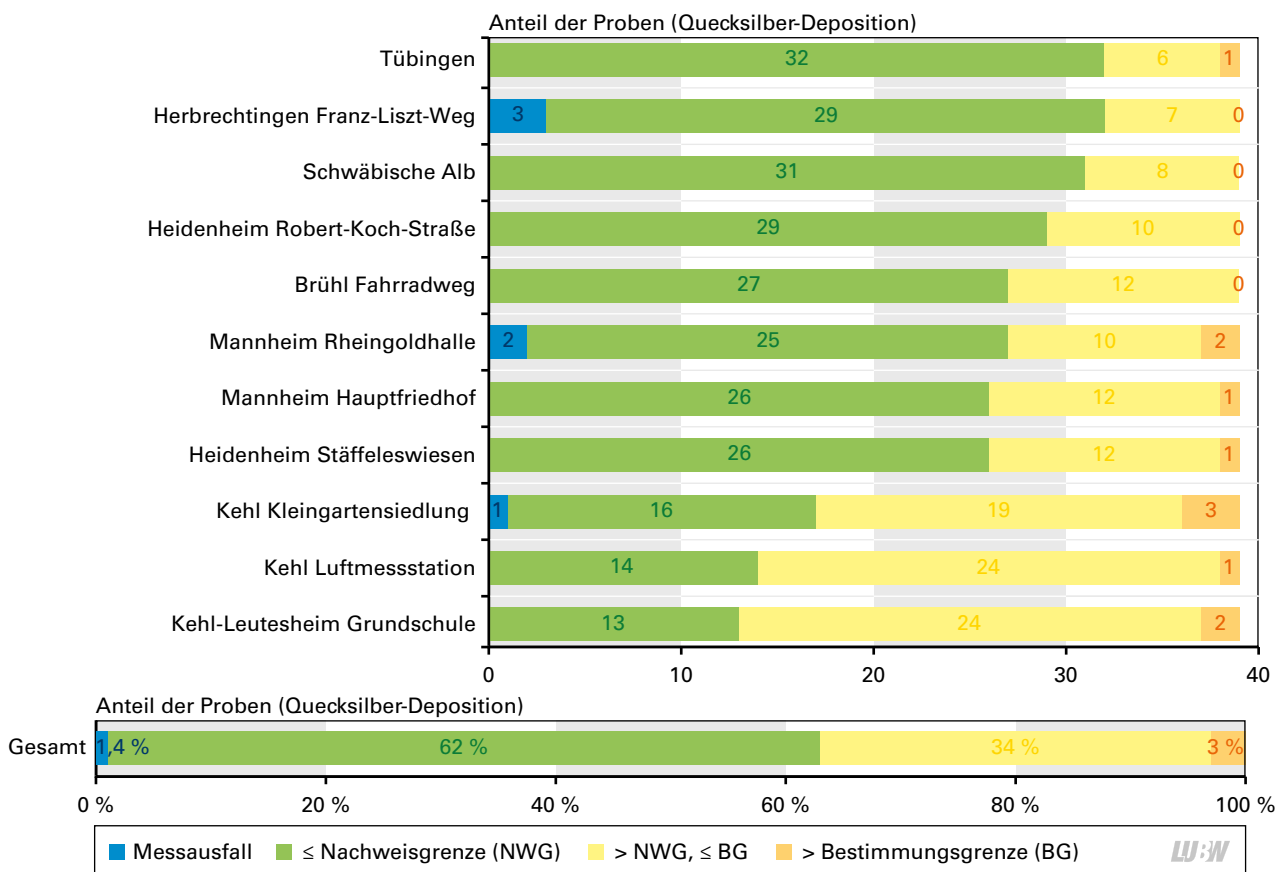


Abbildung 3.10: Übersicht über die Ergebnisse der Quecksilberdepositions-messungen

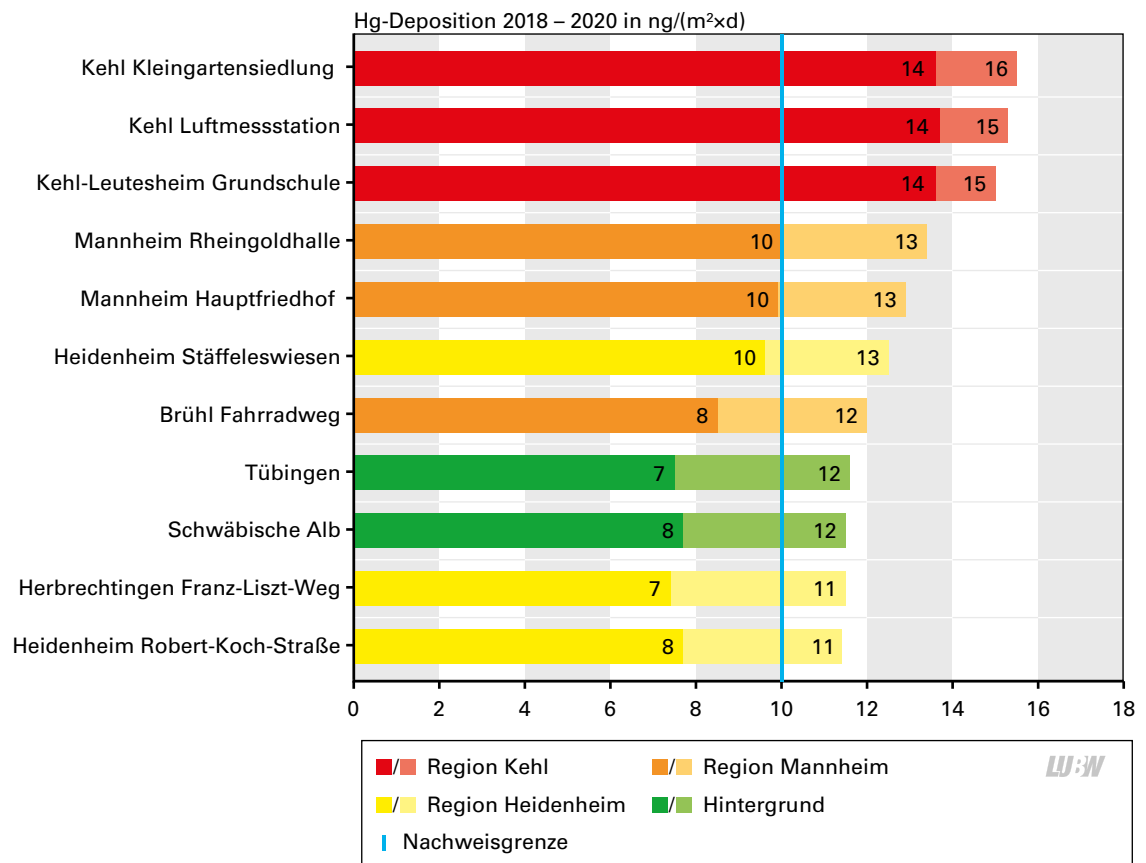


Abbildung 3.11: Spannweite der ermittelten Quecksilberdepositionen; dunkel: für Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze wurde pauschal die halbe Nachweisgrenze angesetzt; hell: für Messwerte oberhalb der Nachweisgrenze wurde die Nachweisgrenze angesetzt.

EMEP für Mitteleuropa ermittelten Depositionen, die mit rund 40 ng/(m²×d) angegeben werden (vgl. Abbildung 3.12 rechts). In einem aktuellen, umfangreichen Projekt wurde für Augsburg eine Quecksilberdeposition in Höhe von 21 ng/(m²×d) (Median, 2017) gefunden, was ein für Bayern typischer Wert ist; im Alpenraum (Garmisch-Partenkirchen und Zugspitze) lag die Quecksilberdeposition höher (41 bzw. 47 ng/(m²×d) [ÖST. UBA 2020]). In Deutschland lagen die Quecksilberdepositionen nach Angaben des UBA im Jahr 2010 größtenteils im Bereich von 33 bis 82 ng/(m²×d), die höchsten Depositionen (ca. 110 bis 121 ng/(m²×d)) traten dabei in Westdeutschland (NRW), die niedrigsten Depositionen (ca. 22 bis 33 ng/(m²×d)) vorwiegend in Norddeutschland auf [UBA 2021]. Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung für Baden-Württemberg gefundenen Quecksilberdepositionen liegen somit unterhalb der in benachbarten Regionen gefundenen Depositionen. Sie liegen auch unterhalb der in der Vergangenheit in Baden-Württemberg gefundenen Depositionen (vgl. Abbildung 3.13), möglicherweise auch bedingt durch

das inzwischen zum Einsatz kommende genauere Analyseverfahren (vgl. Kapitel 2.5.2 auf Seite 16) sowie der weiterhin rückläufigen Quecksilberemissionen im Land. Ein weiterer Grund für die niedrigen Quecksilber-Depositionen im vorliegenden Projekt könnte in der geringeren nassen Deposition aufgrund der im Messzeitraum – im Vergleich zu den Vorjahren – deutlich zurückgegangenen Niederschlagsmengen liegen. Beim Vergleich von Depositionsmessdaten (wie z. B. auch in Abbildung 3.13) ist grundsätzlich zu beachten, dass die Höhe der Deposition wasserlöslicher Substanzen (also auch der hier diskutierten wasserlöslichen Quecksilberverbindungen) ganz wesentlich von der Menge der Niederschläge in den einzelnen Jahren bzw. an den unterschiedlichen Messstandorten abhängt. Aufgrund der im vorliegenden Projekt sehr niedrigen Quecksilberdepositionen, die überwiegend unter der Nachweisgrenze liegen, und der damit einhergehenden Unsicherheit wird auf eine weitergehende Interpretation der Daten (z. B. Korrelation der Deposition mit der Niederschlagsmenge) bewusst verzichtet.

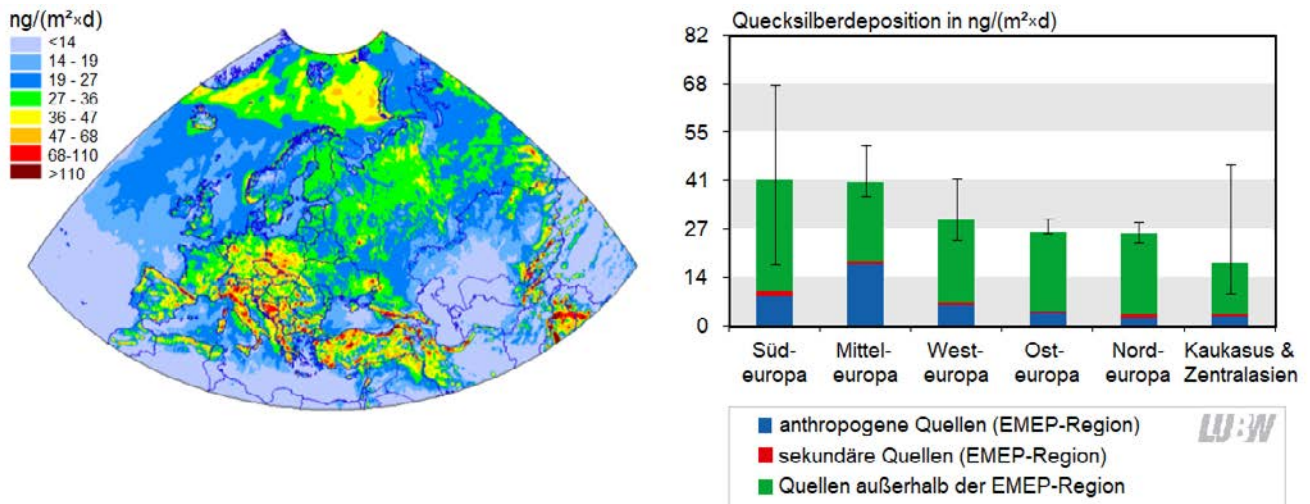


Abbildung 3.12: Räumliche Verteilung der Quecksilberdeposition in Europa (links) und mittlere Quecksilberdeposition in einzelnen Regionen (rechts). Daten bezogen auf 2018. Abbildung entnommen und modifiziert aus [EMEP 2020, S. 56].

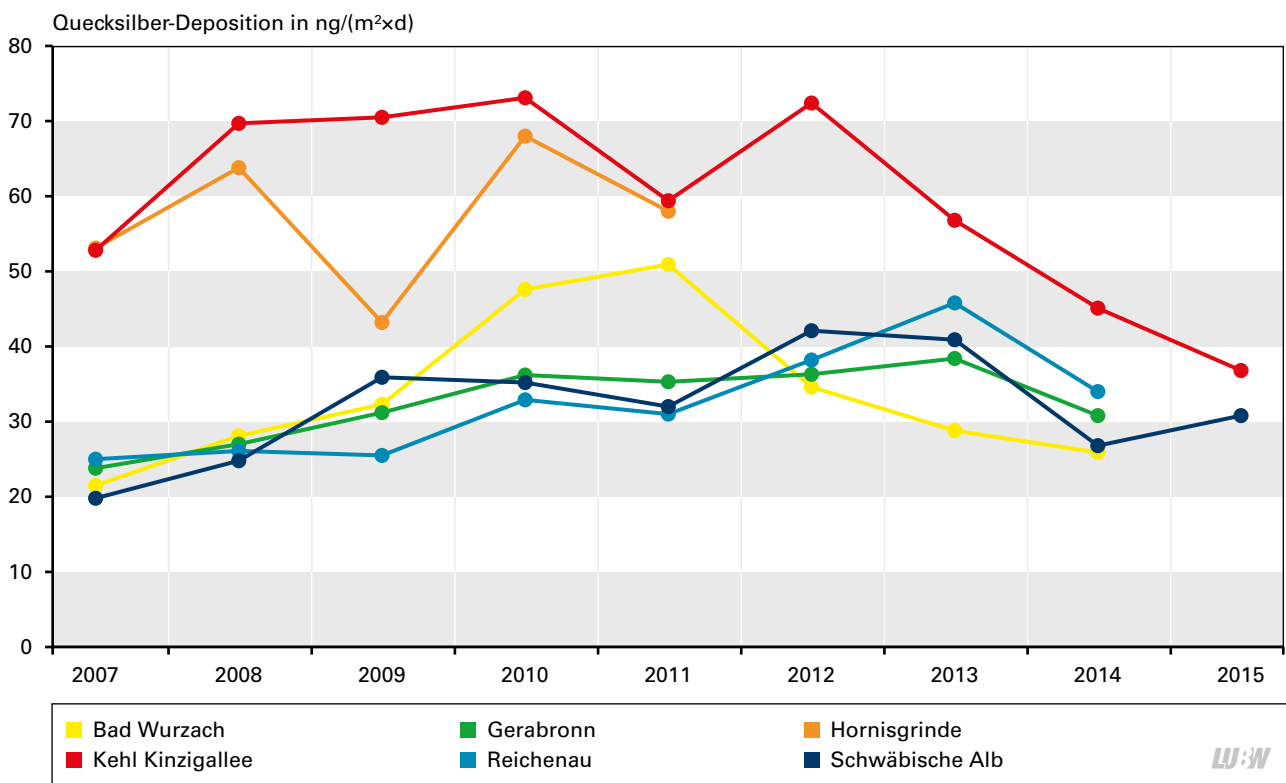


Abbildung 3.13: Räumliche Verteilung der Quecksilberdeposition in Europa (links) und mittlere Quecksilberdeposition in einzelnen Regionen (rechts). Daten bezogen auf 2018. Abbildung entnommen und modifiziert aus [EMEP 2020, S. 56].

4 Fazit

4.1 Ergebnisse

Für das luftgetragene, elementare Quecksilber zeigten die emittentennahen Messungen in den Jahren 2018 bis 2020 eine Quecksilberbelastung, die sich nur in Kehl und Mannheim geringfügig von der nordhemisphärischen Hintergrundbelastung abhebt. Die Unterschiede zwischen den Quecksilberbelastungen an den einzelnen Standorten sind, verglichen mit anderen Luftschadstoffen, gering und die Emittenten scheinen kaum zur Konzentrationsverteilung in ihrem Umfeld beizutragen. Diese Befunde sind insofern sowohl mit den Ergebnissen der vorab durchgeführten Ausbreitungsrechnungen, als auch mit der bisherigen Forschungslage konsistent, derzufolge Quecksilber wegen seiner Langlebigkeit als global weitgehend gleichverteilter Schadstoff gilt, bei dem keine größeren Konzentrationsunterschiede auftreten. Die Messungen in Baden-Württemberg belegen, dass die Quecksilberemissionen an den drei untersuchten Emittenten nicht zu lokal erhöhten Quecksilberkonzentrationen führen. Allerdings tragen die Emittenten in Baden-Württemberg zu den globalen Quecksilberemissionen bei und haben dadurch auch Anteil an den global durch Quecksilber verursachten Umwelt- und Gesundheitsschäden. Aus Sicht des Gesundheitsschutzes ist angesichts der Bedeutung von Quecksilber als hochtoxischer Schadstoff deshalb jegliche Minderung der Quecksilberemissionen uneingeschränkt zu begrüßen.

Bei den Depositionsmessungen (d. h. der Deposition gasförmiger wasserlöslicher sowie an Partikeln gebundener Quecksilberverbindungen) lagen die Messwerte zum größten Teil unterhalb der Nachweisgrenze und damit weit unter dem Immissionswert der TA-Luft von $1 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{d})$. Die Ergebnisse der Depositionsmessungen der Jahre 2007 bis 2015 an weiteren Standorten in Baden-Württemberg zei-

gen, dass sich die Quecksilbereinträge in Baden-Württemberg schon seit vielen Jahren auf sehr niedrigem Niveau bewegen.

4.2 Konsequenzen für weitere Messungen

Nach Abschluss der vorliegenden Untersuchungen zum anlagenbezogenen Monitoring der Quecksilberimmissionen und -depositionen und vor dem Hintergrund der Quecksilberstrategie des Landes werden die Messungen auf ein flächenhaftes Konzept umgestellt, um die landesweite Belastungssituation in der Fläche beurteilen zu können. Ab dem Jahr 2021 werden Immissionsmessungen der Quecksilberkonzentration deshalb an insgesamt 9 bestehenden, über das Land verteilten Messstationen des Luftmessnetzes Baden-Württemberg durchgeführt (vgl. Abbildung 4.1). Die Messungen an der bisher am höchsten belasteten Messstation Kehl sowie an den beiden Hintergrundstationen Tübingen (städtischer Hintergrund) und Schwäbische Alb (ländlicher Hintergrund) werden dabei fortgeführt und durch weitere Stationen des städtischen Hintergrundes ergänzt. Die Messungen werden zunächst für 2 Jahre durchgeführt (2021 – 2022). Das Konzept erlaubt sowohl die Beurteilung der Belastungssituation in der Fläche als auch die Überwachung größerer Emittenten (z. B. mit den Messstationen in Kehl und Mannheim-Nord). Die Verteilung der Stationen an den westlichen und östlichen Landesgrenzen ermöglicht es auch, eventuelle Ferntransporte zu erfassen.

Die Messungen der Quecksilberdepositionen werden aufgrund der niedrigen gefundenen Werte nicht fortgeführt. Auf Bundesebene findet weiterhin ein Monitoring der Quecksilberdeposition an ausgewählten Standorten des UBA-Messnetzes statt.

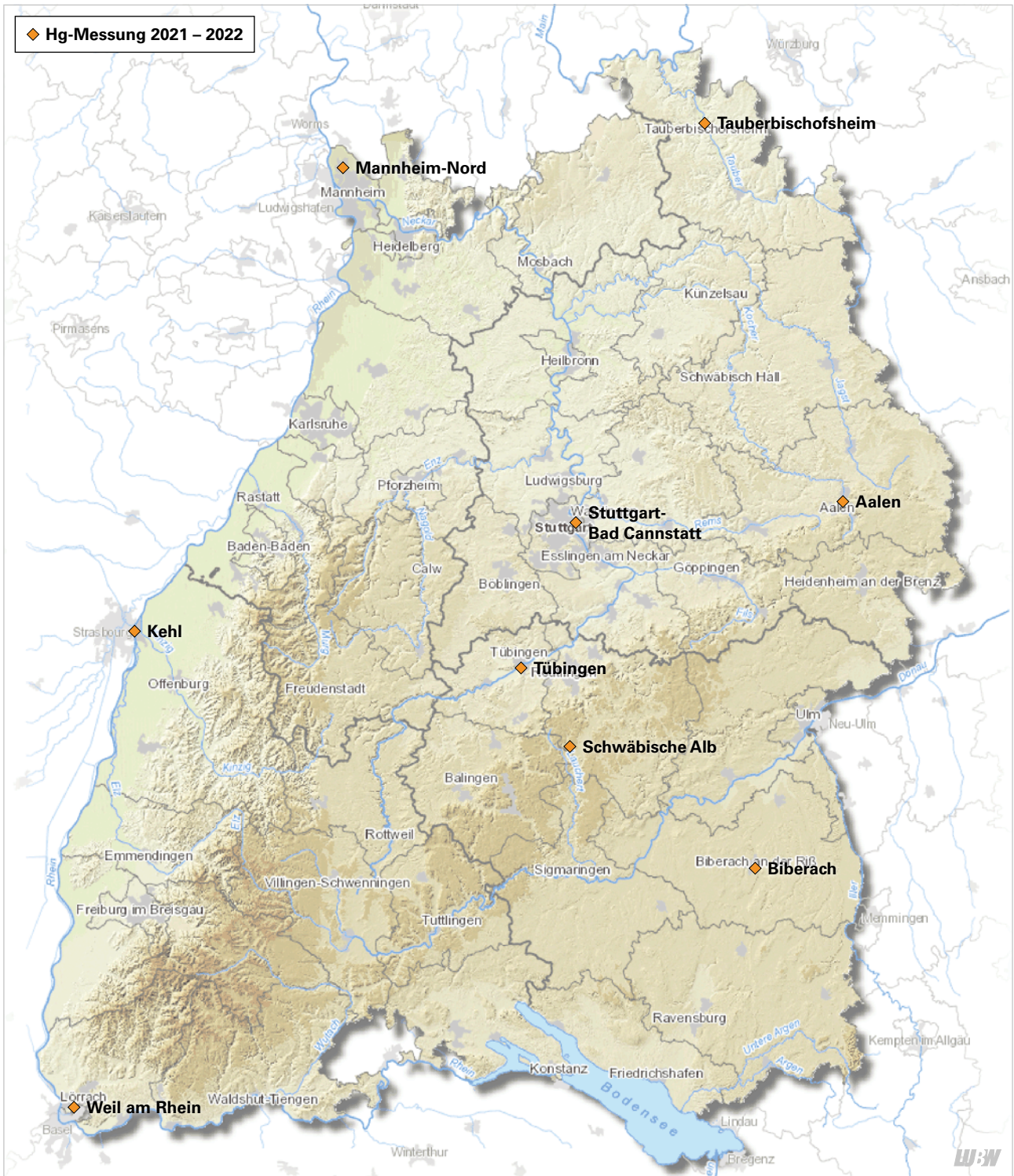


Abbildung 4.1: Umfang der Quecksilberimmissionsmessungen ab dem Jahr 2021

5 Anhang

5.1 Literatur

EMEP (2020):

The co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe („European Monitoring and Evaluation Programme“, EMEP): *EMEP Status Report 2/2020: Assessment of transboundary pollution by toxic substances: Heavy metals and POPs* (https://en.msceast.org/reports/2_2020.pdf), Moskau (Russland), Kjeller (Norwegen) und Wien (Österreich) 2020, letzter Zugriff am 10.05.2021.

GRÜNE/CDU (2016):

Bündnis/Die Grünen Baden-Württemberg, CDU-Landesverband Baden-Württemberg: *Baden-Württemberg gestalten: Verlässlich. Nachhaltig. Innovativ. Koalitionsvertrag zwischen Bündnis 90/Die Grünen Baden-Württemberg und der CDU Baden-Württemberg 2016 – 2021* (https://www.baden-wuerttemberg.de/fileadmin/redaktion/dateien/PDF/160509_Koalitionsvertrag_B-W_2016-2021_final.PDF), Stuttgart 2016, letzter Zugriff am 25.05.2021.

HOLLEMAN-WIBERG (1995):

F. W. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, deGruyter, Berlin 1995.

OBRIST ET AL. (2018):

Daniel Obrist, Jane L. Kirk, Lei Zhang, Elsie M. Sunderland, Martin Jiskra, Noelle E. Selin: *A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use* (<https://doi.org/10.1007/s13280-017-1004-9>), *Ambio* 47 (2018), S. 116 – 140; Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

ÖST. UBA (2020):

Umweltbundesamt Österreich: *PureAlps 2016 – 2020 Abschlussbericht* (https://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00166.htm), Wien 2020, letzter Zugriff am 17.05.2021.

SÉNERVAL (2021):

Sénerval, ein Unternehmen der Gruppe Séché Environnement: *Überwachung der Luftemissionen* (<https://www.senerval.eu/de/indikatoren/uberwachung-der-luftemissionen/>), Changé (Frankreich) 2021, letzter Zugriff am 29.04.2021.

SPROVIERI ET AL. (2016):

Francesca Sprovieri, Nicola Pirrone, Mariantonia Bencardino, Francesco D'Amore, Francesco Carbone, Sergio Cinnirella, Valentino Mannarino, Matthew Landis, Ralf Ebinghaus, Andreas Weigelt, Ernst-Günther Brunke, Casper Labuschagne, Lynwill Martin, John Munthe, Ingvar Wängberg, Paulo Artaxo, Fernando Morais, Henrique de Melo Jorge Barbosa, Joel Brito, Warren Cairns, Carlo Barbante, María del Carmen Diéguez, Patricia Elizabeth Garcia, Aurélien Dommergue, Helene Angot, Olivier Magand, Henrik Skov, Milena Horvat, Jože Kotnik, Katie Alana Read, Luis Mendes Neves, Bernd Manfred Gawlik, Fabrizio Sena, Nikolay Mashyanov, Vladimir Obolkin, Dennis Wip, Xin Bin Feng, Hui Zhang, Xuewu Fu, Ramesh Ramachandran, Daniel Cossa, Joël Knoery, Nicolas Maruschak, Michelle Nerentorp, Claus Norstrom: *Atmospheric mercury concentrations observed at ground-based monitoring sites globally distributed in the framework of the GMOS network* (<https://doi.org/10.5194/acp-16-11915-2016>), *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (2016), S. 11915 – 11935.

UBA (2021):

Umweltbundesamt: *Häufige Fragen zu Quecksilber* (<https://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/umwelteinfluesse-auf-den-menschen/chemische-stoffe/haeufige-fragen-zu-quecksilber>), Dessau 2021, letzter Zugriff am 22.03.2021.

UNEP (2019):

United Nations Environment Programme/Arctic Monitoring and Assessment Programme: *Technical Background Report to the Global Mercury Assessment 2018* (https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/29831/gma_tech.pdf?sequence=1&isAllowed=y), Châteline (Schweiz) und Tromsø (Norwegen) 2019, letzter Zugriff am 17.05.2021.

WHO (2017):

World Health Organization: *Mercury and health* (<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>), Genf (Schweiz) 2017, letzter Zugriff am 27.05.2021.

5.2 Konzentrationsverläufe Quecksilber-Immission

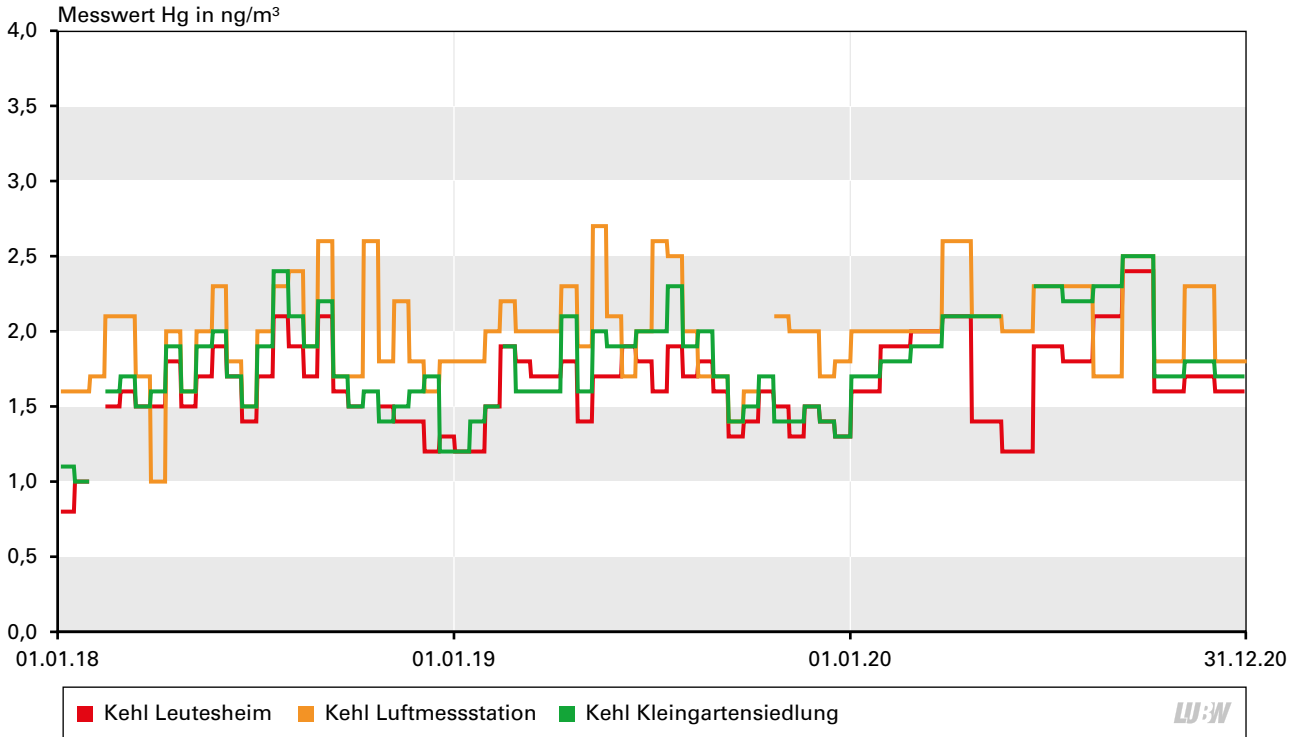


Abbildung 5.1: zeitlicher Verlauf der Quecksilberimmissionen im Raum Kehl

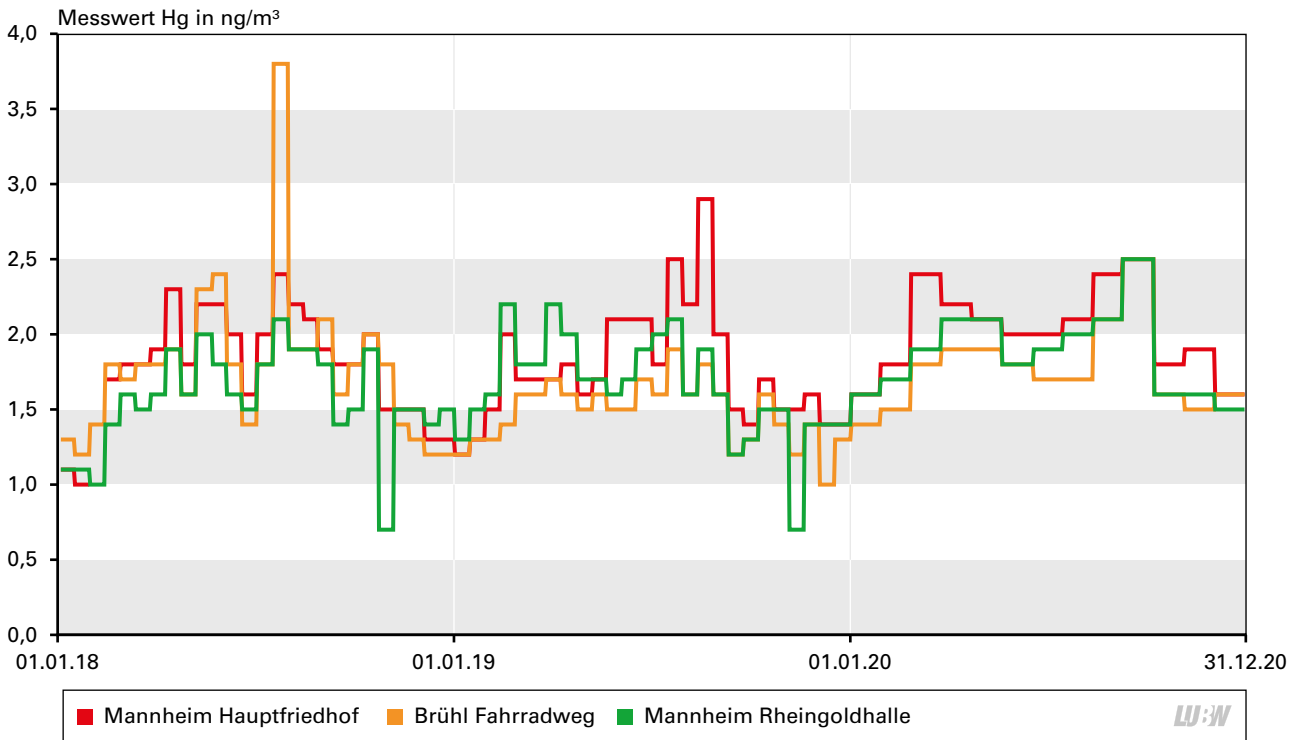


Abbildung 5.2: zeitlicher Verlauf der Quecksilberimmissionen im Raum Mannheim

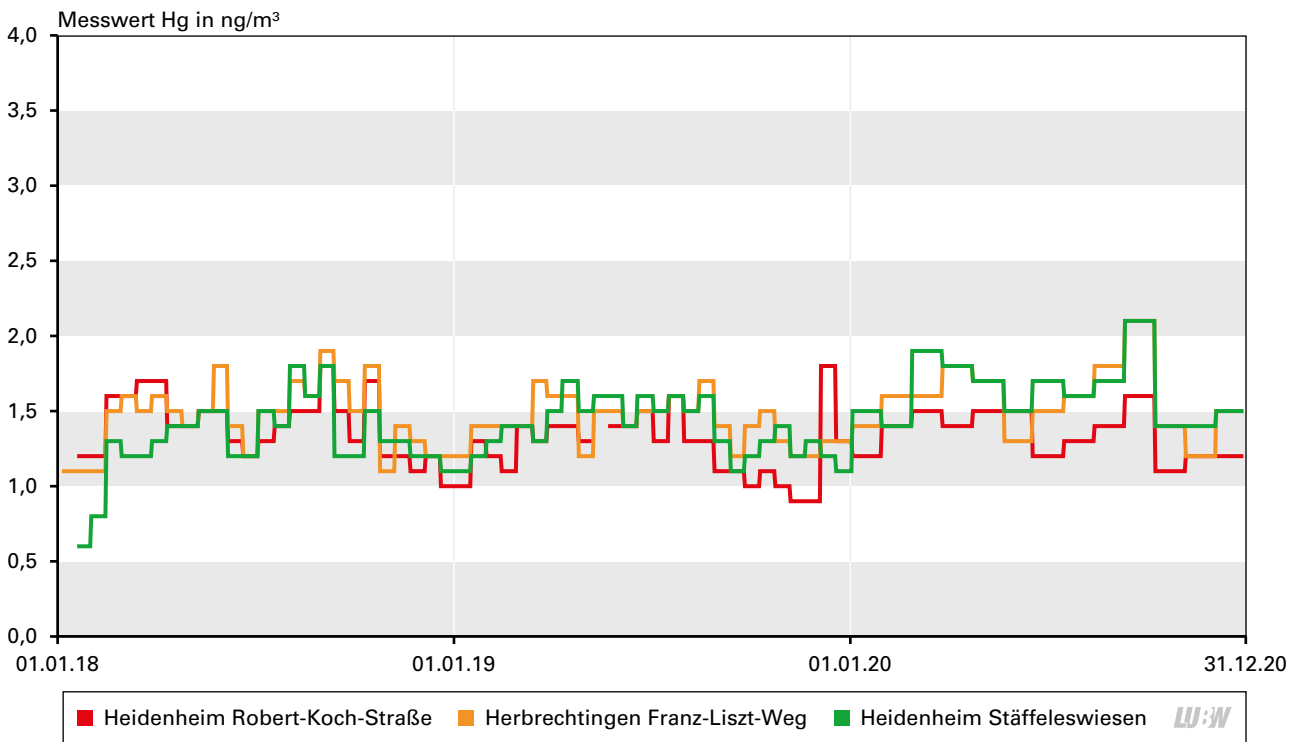


Abbildung 5.3: zeitlicher Verlauf der Quecksilberimmissionen im Raum Heidenheim

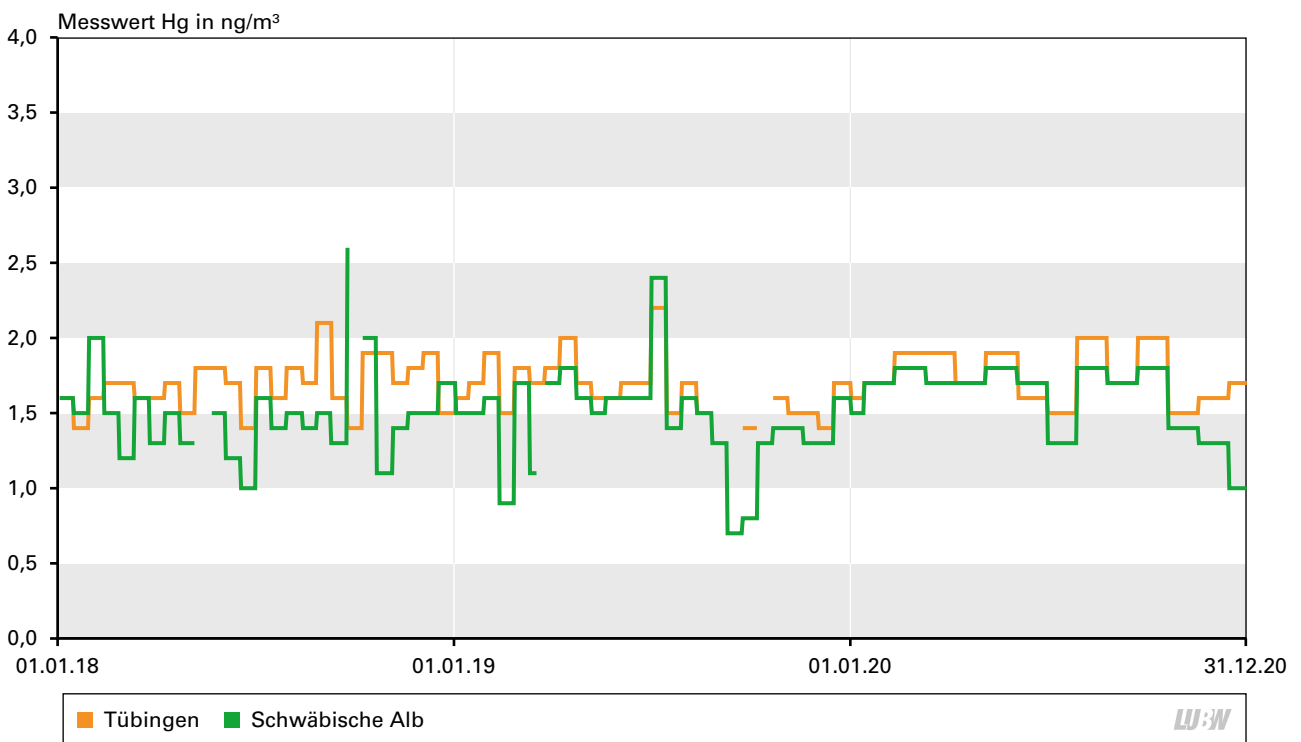


Abbildung 5.4: zeitlicher Verlauf der Quecksilberimmissionen an den Hintergrundstandorten

5.3 Messstellendokumentation

5.3.1 Raum Kehl

Kehl-Leutesheim Grundschule

**Koordinaten:**

UTM32:

Ost: 415275

Nord: 5387155

Gauß-Krüger:

Rechtswert: 3415317

Hochwert: 5388870

Messhöhen

Immission: 2,10 m

Deposition: 2,50 m

Kehl Luftmessstation

**Koordinaten:**

UTM32:

Ost: 411659

Nord: 5381258

Gauß-Krüger:

Rechtswert: 3411699

Hochwert: 5382970

Messhöhen

Immission: 3,55 m

Deposition: 1,80 m

Kehl Kleingartensiedlung „Gartenfreunde Kinzig“

**Koordinaten:**

UTM32:

Ost: 413455

Nord: 5379451

Gauß-Krüger:

Rechtswert: 3413496

Hochwert: 5381163

Messhöhen

Immission: 1,50 m

Deposition: 1,80 m

5.3.2 Raum Mannheim

Mannheim Hauptfriedhof Gutenbergstraße



Koordinaten:

UTM32:

Ost: 464031

Nord: 5482349

Gauß-Krüger:

Rechtswert: 3464092

Hochwert: 5484102

Messhöhen

Immission: 1,45 m

Deposition: 1,80 m

Brühl Fahrradweg



Koordinaten:

UTM32:

Ost: 465399

Nord: 5470721

Gauß-Krüger:

Rechtswert: 3465460

Hochwert: 5472470

Messhöhen

Immission: 1,40 m

Deposition: 1,80 m

Mannheim Rheingoldhalle



Koordinaten:

UTM32:

Ost: 461556

Nord: 5477728

Gauß-Krüger:

Rechtswert: 3461616

Hochwert: 5479479

Messhöhen

Immission: 1,40 m

Deposition: 1,60 m

5.3.3 Raum Heidenheim

Heidenheim Robert-Koch-Straße/Paradiesstraße



Koordinaten:

UTM32:

Ost: 585708

Nord: 5391922

Gauß-Krüger:

Rechtswert: 3585818

Hochwert: 5393640

Messhöhen

Immission: 2,20 m

Deposition: 2,87 m

Herbrechtingen Franz-Liszt-Weg



Koordinaten:

UTM32:

Ost: 586316

Nord: 5387497

Gauß-Krüger:

Rechtswert: 3586426

Hochwert: 5389213

Messhöhen

Immission: 1,44 m

Deposition: 1,83 m

Heidenheim Stäffeleswiesen



Koordinaten:

UTM32:

Ost: 585218

Nord: 5389592

Gauß-Krüger:

Rechtswert: 3585328

Hochwert: 5391309

Messhöhen

Immission: 1,46 m

Deposition: 1,87 m

5.3.4 Hintergrundstandorte

Tübingen



Koordinaten:

UTM32:

Ost: 503778

Nord: 5372736

Gauß-Krüger:

Rechtswert: 3503855

Hochwert: 5374446

Messhöhen

Immission: 3,55 m

Deposition: 3,90 m

Schwäbische Alb



Koordinaten:

UTM32:

Ost: 515385

Nord: 5354754

Gauß-Krüger:

Rechtswert: 3515467

Hochwert: 5356456

Messhöhen

Immission: 3,55 m

Deposition: 1,80 m

