

Kohlekraftwerke im Fokus der Quecksilberstrategie

Rolf Beckers, Joachim Heidemeier und Falk Hilliges

1.	Quecksilber
1.1.	Quecksilber in der natürlichen Umwelt.....
1.2.	Stoffliche Gewinnung von Quecksilber
1.3.	Quecksilber in Produkten.....
1.4.	Freisetzung von Quecksilber aus Industrieprozessen
2.	Emissionsfrachten in die Luft.....
2.1.	Nationale Quecksilberemissionen in 2010
2.1.1.	Pollutant Release and Transfer Register (PRTR; Aarhus-Konvention).....
2.1.2.	Emissionsinventar unter der Genfer Luftreinhalte-Konvention (UNECE)
2.2.	Entwicklung der nationalen Quecksilberemissionen zwischen 1990 und 2010
2.3.	Entwicklung der globalen Quecksilber-Emissionen bis 2010.....
3.	Wirkungen der Emissionsfrachten
4.	Bestehende umweltrechtliche Regelungen und deren Wirksamkeit.....
4.1.	Deutschland.....
4.2.	Andere Staaten
5.	Weitergehende Anforderungen aus Umweltsicht.....
6.	Quellen

1. Quecksilber

1.1. Quecksilber in der natürlichen Umwelt

Quecksilber (chemisches Zeichen Hg, Ordnungszahl 80) ist ein Schwermetall aus der Zinkgruppe. Es ist das einzige Metall, das unter Normalbedingungen flüssig ist und auch in geringen Mengen verdunstet. Das Schwermetall Quecksilber kommt natürlicherweise mit einem Gehalt von etwa 0,4 ppm in der Erdkruste vor und existiert in verschiedenen Formen. Überwiegend kommt es in der Erdkruste in der Form von Zinnober (HgS) vor. Das größte Vorkommen der Welt findet sich in dem spanischen Ort Almadén. Dort wurde seit der Antike bis zum Jahre 2000 Quecksilber abgebaut. Quecksilber ist in der Umwelt

ein ungewöhnlich mobiles Element. Atmosphärisches Quecksilber besteht zu 90 – 99 % aus elementarem Quecksilber und hat eine mittlere Verweilzeit in der Atmosphäre von etwa einem Jahr. Die hohe Verweilzeit von elementarem Quecksilber in der Atmosphäre bedingt einen weitreichenden Transport auf globaler Ebene [1]. Zwischen Erdoberfläche und Atmosphäre existiert somit ein globaler Quecksilberzyklus [2], der in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist.

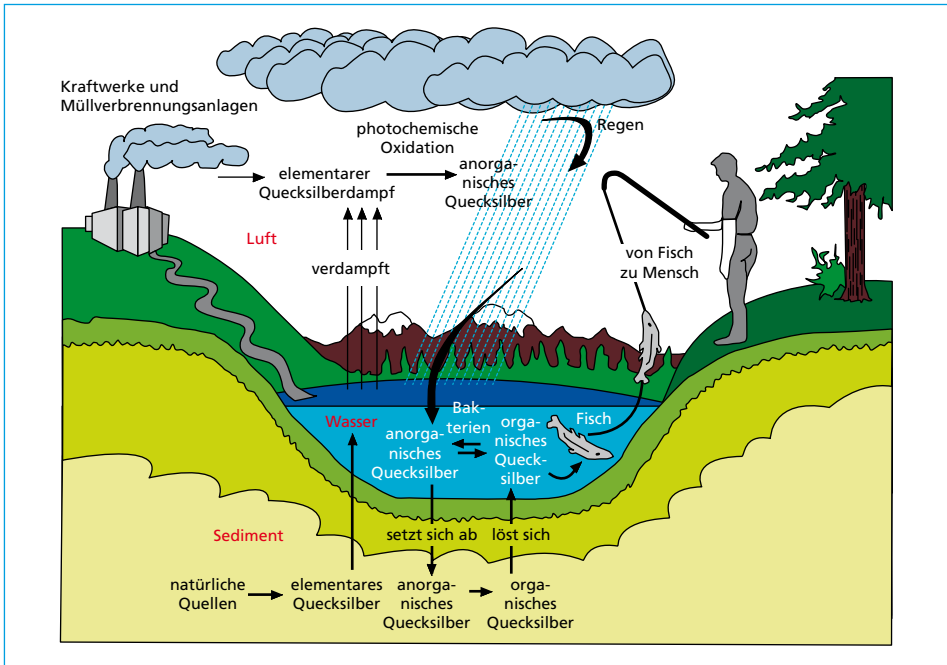


Abb. 1: Quecksilberkreislauf

Quelle: Department of Health, Tennessee, <http://health.state.tn.us>

Aus toxikologisch/ökotoxikologischer Sicht ist besonders die Tatsache problematisch, dass Quecksilber durch Biomethylierung sehr leicht in Methylquecksilber umwandelbar ist. Diese Verbindung ist stark toxisch und kann im aquatischen Medium sich sehr stark über die Nahrungskette anreichern. In Fischen (Brassen) finden sich im Muskelgewebe etwa 95% des Gesamtquecksilbergehaltes als Methylquecksilber [3].

Bekannt wurde die Gefahr durch die Biomagnifikation von Quecksilber die durch die sog. Minamata Krankheit, bei der in den fünfziger Jahren tausende Menschen in der Stadt Minamata an chronischer Quecksilbervergiftung erkrankten und teilweise starben. Ein Chemiebetrieb hatte quecksilberhaltige Abwässer in die Yatsushiro-See eingeleitet. Das Methylquecksilber reicherte sich in den Organismen, die als Nahrung für die Anwohner dienten, an und rief die Vergiftungen hervor.

1.2. Stoffliche Gewinnung von Quecksilber

Primär wird Quecksilber aus sulfidischen Erzen mit Anteilen von Zinnober (HgS) durch Bergbau gewonnen. Auch durch Kohleveraschung und bei der Schwefelsäureproduktion, fällt Quecksilber als Endprodukt an. Einen großen Anteil zur Quecksilbererzeugung trägt

auch die Aufarbeitung von Quecksilber aus Reststoffen aus verschiedenen Produkten (Sekundärquecksilber) und Verwendungen bei. Spanien und Kirgisien sind weltweit die größten Quecksilberproduzenten.

1.3. Quecksilber in Produkten

Quecksilber wird in vielen verschiedenen Produkten eingesetzt. Der wichtigste Einsatzbereich ist die Nutzung bei der Goldgewinnung. Dabei wird das Quecksilber mit dem goldhaltigen Erz gemischt. Hierbei verbindet es sich nur mit dem Gold in Form einer festen Verbindung (Amalgam). Danach wird das Amalgam aufgelöst, um das Reingold zu erhalten. Bekannte Alltagsbeispiele sind der Einsatz in Kompaktleuchtstofflampen und in Thermometern. Die Verwendung von Quecksilber (Amalgam) in der Dentaltechnik als Zahnplomben wird zwar zunehmend durch Alternativtechniken ersetzt, ist aber dennoch weiter aktuell. Auch in der Elektroindustrie (Batterietechnik), bei der Farbenherstellung (Zinnoberrot, HgS) und in Katalysatoren kommt Quecksilber zum Einsatz. Durch die stark toxische Wirkung vieler organischer Quecksilberverbindungen, werden diese in Pflanzenschutzmitteln häufig als Fungizide und Bakterizide eingesetzt (Saatbeizen). In der Human- und Veterinärmedizin werden Quecksilberverbindungen in Mitteln zur Wunddesinfektion und zur Konservierung von Impfstoffen verwendet.

Tab. 1: Quecksilbereinsatz in Produktion und Produkten

Sektor	weltweit	Europa	Deutschland
	t		
Goldbergbau	800 – 1.000	4	0
Vinyl-Chlorid-Monomer-Produktion	770	0	0
Chlor-Alkali-Herstellung	> 500	175	0,759 ¹
Batterien	370	30	~ 1 – 5 ²
Dentalamalgam	360	> 100	20 – 30
Beleuchtung	135	25 ³	~ 2 – 5 ⁴
Summe⁵	3.800	490⁶	~ 24 – 41

¹ Eurochlor 2009, dabei handelt es sich um die Menge, die in den Zellen der Chlor-Alkalianlagen aufgefüllt wird.

² Schätzung des UBA, bezogen auf die in Verkehr gebrachte Menge an Hg in Knopfzellen. Der wahrscheinliche Wert liegt eher an der unteren Grenze der angegebenen Spanne.

³ Der EU-Mercury-Report 2008 gibt für den Einsatz von Quecksilber in der EU für das Jahr 2007 für Beleuchtungen eine Menge von 11 – 15 t an.

⁴ Schätzung des UBA, bezogen auf die in Deutschland eingesetzten Leuchtmittel. Der wahrscheinliche Wert liegt eher an der unteren Grenze der angegebenen Spanne.

⁵ Die Zeile *Total* gibt den Gesamtverbrauch an, dieser ergibt sich aus den angegebenen Anwendungen plus nicht in der Tabelle aufgeführten Einsatzgebieten mit kleineren Mengen.

⁶ Laut EU-Mercury-Report 2008 wurden in der EU im Jahr 2007 320 – 530 t Quecksilber in industriellen Prozessen und Produkten eingesetzt.

1.4. Freisetzung von Quecksilber aus Industrieprozessen

Die anthropogen bedingten Quecksilberemissionen sind gegenüber den natürlich freigesetzten Mengen wesentlich geringer. Sie können jedoch lokal von hoher Bedeutung sein. Mit Beginn der Industrialisierung sind die Gewässer und die Luft aus verschiedenen Quellen zum Teil sehr stark mit Quecksilber belastet worden. Streets u.a. [4] (Abbildung 2) beschreiben die historische Entwicklung der globalen Quecksilberemissionen. Seit Mitte des 19. Jahrhunderts sind drei Phasen erkennbar. Zuerst stammten die Hauptemissionen aus der Verwendung von Quecksilber bei der Goldgewinnung, später dominierten

auf deutlich niedrigerem Niveau die Emissionen aus anderen Verwendungen. Seit der Mitte des 20. Jahrhundert zeigt sich ein starker Anstieg, der zu großen Teilen auf die Verbrennung von Kohle zurückgeführt werden kann, wobei seit etwa 1990 der größte Anteil in Asien emittiert wird.

Eine wichtige Quelle für Quecksilber sind die Quecksilberzellen der Chlor-Alkali-Industrie. Hier werden in mit Quecksilber gefüllten Elektrolysezellen Grundstoffe der chemischen Industrie hergestellt. Für eine Vielzahl der Stoffe gibt es aber mittlerweile Alternativtechniken, die teilweise sogar Energie sparsamer sind, was dazu geführt hat, dass bereits viele der Anlagen stillgelegt oder auf andere Verfahren umgerüstet worden sind. Eine Selbstverpflichtung der Industrie legt fest, dass diese Anlagen in Europa insgesamt noch bis Ende 2020 betrieben werden können.

Aufgrund der Eigenschaften von Quecksilber (u.a. Halbwertszeit von metallischem Quecksilber in der Atmosphäre von etwa einem Jahr) sind nicht nur aktuelle Emissionen, sondern auch natürliche Quellen und Reemissionen aus Depots, z.B. von Böden oder Ozeanen zu beachten. Nach Pirrone (20092) stellt sich die globale Situation 2008 wie folgt dar:

- die Gesamtemissionen betragen etwa 7527 t/a, davon stammen,
- 5.207 t/a aus natürlichen Quellen und Reemissionen und
- 2.320 t/a aus Neuemissionen.

Die größten Beiträge bei den natürlichen Quellen und Reemissionen leisten Emissionen aus den Ozeanen mit 2.682 t/a und die Verbrennung von Biomasse mit 675 t/a. Bei Neuemissionen sind es die Kohlekraftwerke mit 810 t/a, Goldgewinnung mit 400 t/a, Nichteisenmetallverarbeitung mit 310 t/a, Zementherstellung mit 236 t/a, Abfallbehandlung/-ablagerung mit 187 t/a und Natronlaugeherstellung mit 163 t/a.

Tab. 2: Globale Hg-Emissionen 2008

		Emission t/a
natürliche Quellen und Reemissionen	Emissionen aus den Ozeanen	2.682
	Verbrennung von Biomasse	675
	Andere	1.850
	Summe	5.207
Neuemissionen	Kohlekraftwerke	810
	Goldgewinnung	400
	NE-Metall-Verarbeitung	310
	Zementherstellung	236
	Abfallbehandlung/-ablagerung	187
	Natronlaugeherstellung	163
	Andere	214
	Summe	2.320
Gesamt		7.527

Quelle: Pirrone, N.; Cinnirella, S.; Feng, X.; Finkelman, R. B.; Friedli, H. R.; Leaner, J.; Mason, R.; Mukherjee, A. B.; Stracher, G.; Streets, Da. G.; Telmer, K.: Global Mercury Emissions to the Atmosphere from Natural and Anthropogenic Sources. In: Mason, R. (Hrsg.); Pirrone, N. (Hrsg.): Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere. Springer US, 2009, S. 1-47

2. Emissionsfrachten in die Luft

2.1. Nationale Quecksilberemissionen in 2010

Einen guten Überblick über die anthropogen in Deutschland verursachten Quecksilberemissionen liefern die Schadstoffregister, die Deutschland im Zuge der Umsetzung von Berichtspflichten unter der sogenannten Aarhus-Konvention [5] und der Genfer Luftreinhalte-Konvention [6] erstellt und regelmäßig fortschreibt.

2.1.1. Pollutant Release and Transfer Register (PRTR; Aarhus-Konvention)

Das PRTR ist ein Register mit jährlichen Schadstoffemissionsfrachten in die Luft, in die Gewässer, in die Böden und (über die Kanalisation) in externe Kläranlagen sowie über entsorgte gefährliche und nicht-gefährliche Abfälle. Das PRTR umfasst 91 Schadstoffe, die maßgeblich zu Luftverschmutzung, Klimaveränderung und Gewässerbelastung beitragen. Im Register sind nur diejenigen Schadstoffmengen enthalten, die über einem festgelegten Schwellenwert liegen (Quecksilber in die Luft: 10 kg/a). Dies ist kein Grenzwert, sondern dient der Vermeidung von Berichtspflichten für kleinere Betriebe oder geringere Schadstoffmengen. Das Register enthält Feuerungsanlagen ab 50 Megawatt (MW) Feuerungswärmeleistung (FWL), im folgenden Großfeuerungsanlagen (GFA) genannt, sowie große Industriebetriebe der Metallindustrie, der Chemischen Industrie, der Papierherstellung, der Lebensmittelherstellung, Anlagen der Intensivtierhaltung sowie Abfallverbrennungsanlagen und Deponien. Die Berichtspflicht obliegt dem Anlagenbetreiber; die Berichterstattung erstreckt sich auf die Gesamtheit der berichtspflichtigen Anlagen eines Betreibers an einem Standort. Für 2010 enthielten die PRTR-Meldungen aller berichtspflichtigen Standorte eine Quecksilberemissionsfracht in die Luft von insgesamt gut 7,5 Tonnen (Tabelle 3).

Tab. 3: Quecksilberemissionen in die Luft nach Sektoren für Deutschland im Jahre 2010 gemäß PRTR

Sektor	Anzahl Standorte	Hg-Emissionsfracht 2010 in die Luft	Anteil
		kg	%
Energie	52	5.280	70,0
Stahl/Eisen/Metalle	11	711	9,4
mineralische Industrie	25	668	8,9
chemische Industrie	6	578	7,7
Abfallverbrennungsanlagen	7	237	3,1
Papier- und Zellstoffherstellung	2	67,3	0,9
Summe	103	7.541,3	

Die Standorte der Energiewirtschaft dominieren mit einem Anteil von 70 % an der gemeldeten Gesamtfracht. Von den meldenden 52 Standorten entfallen 49 auf den Kraftwerksbereich, zwei auf die Herstellung fester Brennstoffe und einer auf eine Raffinerie. Bis auf die Raffinerie handelt es sich um Stein- oder Braunkohle einsetzende GFA.

Alle anderen Sektoren haben Anteile von weniger als 10 % an der Gesamtfracht; dabei dominiert die Industrie der Bereiche Stahl/Eisen/Metalle mit 9,4 %, die mineralische Industrie mit 8,9 % und die chemische Industrie mit 7,7 %. Auf diese drei Sektoren entfallen 42 Standorte, die insgesamt eine Quecksilberfracht von knapp zwei Tonnen für das Jahr 2010 berichten. Insgesamt sieben Standorte mit Abfallverbrennungsanlagen melden eine

Jahresfracht von 237 kg; damit trägt die Abfallverbrennung zu lediglich 3,1% der insgesamt gemeldeten Quecksilberfracht bei. Bezüglich der Höhe der je Standort gemeldeten Fracht fällt auf:

Die Industriestandorte melden im Mittel etwa 44 kg pro Standort, während die Standorte der Energiewirtschaft mit gut 100 kg pro Standort zweieinhalbmal so hohe Frachten berichten. Hier spielt offensichtlich die Größe der Anlagen eine wichtige Rolle. Schaut man sich die Meldungen der einzelnen Anlagen an, dann fällt auf, dass einzelne Standorte mit weit überdurchschnittlichen Frachten herausragen. So trägt der Standort mit der größten berichteten Fracht alleine 22 % aller von den GFA gemeldeten Quecksilber-Emissionen; fünf der 51 Standorte mit GFA decken bereits mehr als 50 % ab. 13 Standorte mit GFA weisen Emissionen von jeweils mehr als 100 kg auf, diese vereinigen bereits knapp 78 % aller Quecksilberemissionen, die von GFA gemeldet werden, auf sich. Alle übrigen GFA melden im Mittel knapp 31 kg und damit geringfügig unter dem mittleren Standort -Niveau der genannten Industrien.

2.1.2. Emissionsinventar unter der Genfer Luftreinhalte-Konvention (UNECE)

Ziel dieses Inventars ist es, die nationalen Emissionen in ihrer Gesamtheit darzustellen. Es geht insofern weit über den Bereich des PRTR hinaus, umfasst aber ausschließlich die Emissionen in die Luft (also ohne Emissionen in die Gewässer und den Boden). Auch die sektorale Gliederung ist nicht identisch mit derjenigen im PRTR. So werden die Emissionen aus der Abfallverbrennung dem Energiebereich zugeordnet. Die Emissionen werden grundsätzlich durch Multiplikation von Aktivitätsraten (Energieeinsatz oder Stoffeinsatz oder Produktausstoß pro Jahr) mit spezifischen Emissionsfaktoren berechnet. Die Aktivitätsdaten werden der Statistik entnommen – insbesondere der Energiestatistik – und die Festlegung der spezifischen Emissionsfaktoren setzt gute Kenntnisse über das mittlere Emissionsverhalten im jeweiligen Sektor voraus. Für Quecksilber stimmen die Angaben insgesamt recht gut mit jenen aus dem PRTR überein. So weist das UNECE-Inventar für die Sektoren Energie und Industrie eine Quecksilberfracht von 6,9 Tonnen im Jahre 2010

Tab. 4: Quecksilberemissionen aus dem nationalen Emissionsinventar für das Jahr 2010

Hauptgruppe	Hg-Emissionen Hauptgruppen in 2010	Untergruppe	Hg-Emissionen Untergruppen in 2010	Sektor	Hg-Emissionen Sektoren in 2010
	t		t		t
Energie	7,69	Verfeuerung von Brennstoffen inkl. Abfallverbrennung	7,35	Energie	6,57
				Industrie	0,33
				Transport	0,11
				Haushalte, Kleinverbrauch	0,34
		diffuse Emissionen	0,34	feste Brennstoffe	0,17
				Öl und Erdgas	0,17
Industrie- prozesse	1,72	mineralische Industrie	0,65		
		chemische Industrie	NE ¹		
		Stahl/Eisen/Metalle	1,07		
Summen	9,41		9,41		

¹ NE = Not estimated (es liegt kein Schätzwert vor)

Quelle: Emissionsentwicklung 1990 – 2010, Schwermetalle, <http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm>

in Deutschland aus. Alle Großfeuerungsanlagen sind diesen beiden Sektoren zuzuordnen; außerdem schließt diese Angabe auch kleinere Anlagen dieser Sektoren ein sowie die Emissionen der Abfallverbrennungsanlagen. Die gegenüber dem PRTR (Energie und Abfall) um knapp 1,4 Tonnen höhere Fracht erscheint plausibel, da das Inventar sämtliche Feuerungs- und Verbrennungsanlagen des Energie- und Industriesektors umfasst – und nicht nur jene aus GFA > 50 MW FWL und mit Quecksilberfrachten von 10 kg/a oder mehr.

Auch die Relation zwischen den Emissionen der GFA des Energie- und Industriesektors einerseits und den Industrieprozessen andererseits entspricht in etwa den Angaben des PRTR. So liegt der Anteil der vorgenannten GFA an der berichteten nationalen Quecksilbergesamtfracht von nahezu 10 Tonnen auch in diesem Inventar bei etwa 70 %. Der Vollständigkeitsanspruch des Inventars ist jedoch noch nicht erfüllt wie die noch fehlenden Emissionsangaben für die Chemische Industrie zeigen.

2.2. Entwicklung der nationalen Quecksilberemissionen zwischen 1990 und 2010

Emissionsangaben zu den Quecksilberemissionen in Deutschland aus früheren Jahren weisen eine größere Unsicherheit auf. Das liegt zum Einen daran, dass standortbezogene Register mit dem sogenannten EPER (European Pollutant Emission Register) [7] erstmals für das Jahr 2001 zu melden waren; eine weitere EPER-Meldung gab es für das Jahr 2004; ab 2007 ging dann das EPER in dem bereits vorgestellten und jährlich zu erstellendem PRTR auf. Aus heutiger Sicht wird schnell deutlich, dass die Berichterstattung der frühen Jahre unvollständig gewesen ist; so weist das EPER für 2001 für den Bereich der Feuerungsanlagen ab 50 MW FWL eine Gesamtfracht von 3966 kg Quecksilber aus, also gut $\frac{1}{4}$ weniger als das 2010-Register.

Exkurs: (Un-)Vollständigkeit von Emissionsregistern (EPER/PRTR) anderer europäischer Länder

Der Aspekt der potenziellen Unvollständigkeit von PRTR-Berichtsdaten ist auch bei der Nutzung von PRTR-Daten aus anderen europäischen Ländern und für jüngere Jahre zu beachten. So zeigt beispielsweise eine Auswertung der polnischen PRTR-Berichte für das Berichtsjahr 2008, dass nur $\frac{1}{4}$ der unter das PRTR fallenden Standorte mit Großfeuerungsanlagen Quecksilberemissionen meldet. Dies ist bemerkenswert angesichts des Umstands, dass der elektrische Energiebedarfs Polens zu 95 % über Kohlekraftwerke gedeckt wird, der Einsatz anderer Brennstoffe in GFA also keine große Rolle spielen dürfte; in Deutschland ist dagegen der Anteil von GFA, die andere Brennstoffe einsetzen wie z.B. Erdgas, deutlich höher. Im Unterschied zu Polen melden hier immerhin 59 % aller PRTR-pflichtigen kohlegefeuerten GFA Quecksilberemissionen für das gleiche Berichtsjahr. Es ist daher davon auszugehen, dass ein großer Teil der polnischen Kohle-GFA seinerzeit keine Quecksilberemissionen für das PRTR berichtet hat. Eine einfache Addition der vorhandenen Meldungen liefert daher nicht unbedingt eine belastbare Aussage über die Quecksilber-Emissionen aus kohlegefeuerten GFA eines Landes [8]. Zum Anderen starteten die systematischen Arbeiten für ein vollständiges Emissionsinventar für Quecksilber (und andere Schwermetalle sowie für persistente organische Verbindungen – POPs) erst nach Zeichnung des Schwermetall- und des POP-Protokolls im Jahre 1998 bzw. nach deren Inkrafttreten im Jahre 2003 – verbunden mit der Pflicht, ausgehend vom Basisjahr 1990 fortan die nationalen Emissionstrends der UNECE zu berichten. In Deutschland kam erschwerend hinzu, dass das Basisjahr genau in die Wendezeit fiel. Damit mussten in den Nullerjahren rückwirkend Emissionsfrachten bestimmt werden, ohne dass für die große Zahl der zu berichtenden

Schadstoffe nennenswert Betriebsdaten zur Verfügung standen. So wurden die Quecksilberemissionen aus den GFA der neuen Bundesländer auf der Grundlage weniger Daten und unter Kenntnis der Tatsache geschätzt, dass diese Anlagen im Jahre 1990 bestenfalls mit – eher bescheidenen – Einrichtungen zur Staubabscheidung versehen waren, nicht aber mit Anlagen zur Entschwefelung der Abgase und mit Einrichtungen zur Minderung der Stickstoffoxidemissionen. Auch für die GFA der alten Bundesländer liegen kaum repräsentative Betriebswerte für das Jahr 1990 vor. Hier kommt erschwerend hinzu, dass damals in Steinkohlekraftwerken überwiegend heimische Steinkohlen eingesetzt wurden, die im Vergleich zu den heute vorwiegend eingesetzten Weltmarkt-Steinkohlen höhere Quecksilbergehalte aufweist. Erleichternd war, dass sich die Ausstattung der Anlagen mit Abgasreinigungseinrichtungen in Westdeutschland seit 1990 nur begrenzt verändert hat: so waren die meisten Entschwefelungsanlagen in der zweiten Hälfte der achtziger Jahre und die Einrichtungen zur Minderung der Stickstoffoxidemissionen bis etwa 1990 nachgerüstet worden. Wir gehen daher davon aus, dass sich das spezifische Emissionsverhalten von Quecksilber der westdeutschen Anlagen seitdem kaum verändert hat.

Tabelle 5 zeigt die berichteten Emissionsfrachten für 1990. Demnach sind die Emissionen bis 2010 um etwa zwei Drittel zurückgegangen. Diese Relation ist plausibel vor dem Hintergrund, dass die Einsatzmenge an Braunkohle in den neuen Ländern heute deutlich unter dem Wert für 1990 liegt und dass die heutigen Anlagen über wirksame Abgasreinigungseinrichtungen verfügen, die zumindest einen Teil des in der Rohbraunkohle enthaltenen Quecksilbers abscheiden.

Tab. 5: Quecksilberemissionen aus dem nationalen Emissionsinventar für das Jahr 1990

Hauptgruppe	Hg-Emissionen Hauptgruppen in 1990	Untergruppe	Hg-Emissionen Untergruppen in 1990	Sektor	Hg-Emissionen Sektoren in 1990
	t		t		t
Energie	25,08	Verfeuerung von Brennstoffen inkl. Abfallverbrennung	24,36	Energie	19,04
				Industrie	5,23
				Transport	0,09
				Haushalte, Kleinverbrauch	NE
		diffuse Emissionen	0,72	feste Brennstoffe	0,36
				Öl und Erdgas	0,36
Industrie- prozesse	3,54	mineralische Industrie	0,83		
		chemische Industrie	NE		
		Stahl/Eisen/Metalle	2,71		
Summen	28,62		28,62		

Quelle: Emissionsentwicklung 1990 – 2010, Schwermetalle, <http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm>

2.3. Entwicklung der globalen Quecksilber-Emissionen bis 2010

In jüngerer Zeit hat es erhebliche Anstrengungen gegeben, die globalen anthropogen verursachten Quecksilberemissionen nachzuvollziehen. Diese Untersuchungen schauen weit zurück in die Vergangenheit, etwa bis zur 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts. Sie zeigen am Beispiel von Streets u.a.[4] (Abbildung 2), dass

- die historischen globalen Emissionen maßgeblich von der Gold- und Silbergewinnung im 19. Jahrhundert verursacht worden sind mit einer vermutlichen Spitze um die 2.500 Tonnen pro Jahr um 1890;
- sich die globalen Quecksilberemissionen auf einer Höhe von annähernd konstanten Emissionen um 700 Tonnen pro Jahr in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts stabilisierten;
- seit 1950 die globalen Emissionen wieder ansteigen und seit der zweiten Hälfte der neunziger Jahre des 20. Jahrhunderts sehr stark ansteigen, und
- das historische Höchstniveau von 1890 bereits in naher Zukunft wieder erreicht sein wird oder sogar schon heute erreicht oder überschritten worden ist.

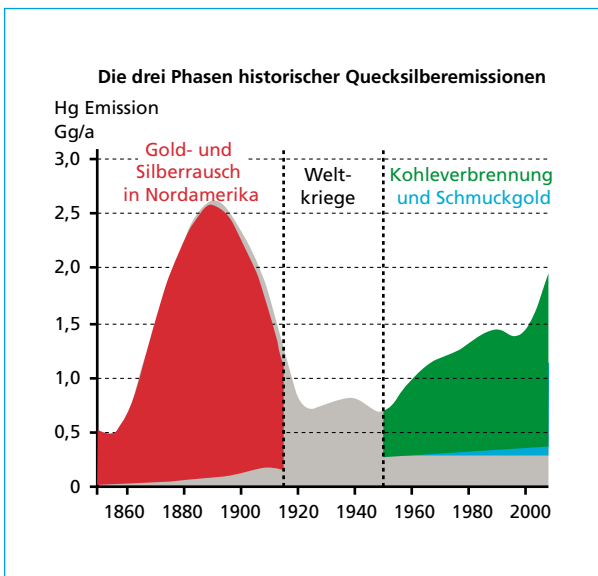


Abb. 2:

Historischer Verlauf der globalen anthropogenen Quecksilberemissionen bis 2010

Quelle: Streets, D. G.; Devane, M. K.; Lu, Z.; TBond, T. C.; Sunderland, E. M.; Jacob, D. J.: All-Time Releases of Mercury to the Atmosphere from Human Activities. In: Environmental Science & Technology (2011), Nr. 45, S. 10485-10491

Bezüglich der maßgeblichen Quellen ist erkennbar, dass der Anstieg der Emissionsfrachten in den letzten fünf Dekaden und insbesondere in den letzten 15 Jahren vor allem auf den vermehrten Einsatz von Kohle zurückzuführen ist. Die Abbildung 3 schlüsselt die Emissionsfrachten nach Regionen und Sektoren auf. Man erkennt, dass die Emissionen in Asien dramatisch steigen, aber auch in Südamerika, während die Emissionen in Europa und Russland bis zum Jahre 2000 rückläufig waren. Bezogen auf die Sektoren ist der vermehrte Einsatz von Kohle der maßgebliche Treiber, gefolgt vom Goldabbau.

Jede Strategie, die das Ziel hat, den weiteren Anstieg der globalen anthropogenen Quecksilberemissionen zu verlangsamen, schließlich zu stoppen und längerfristig den Trend umzukehren hin zu einem Rückgang der jährlichen Emissionen, muss demnach vor allem darauf angelegt sein, Bedingungen und Voraussetzungen zu schaffen für eine deutliche Minderung der kohlebedingten Quecksilberemissionen, insbesondere im asiatischen und südamerikanischen Raum.

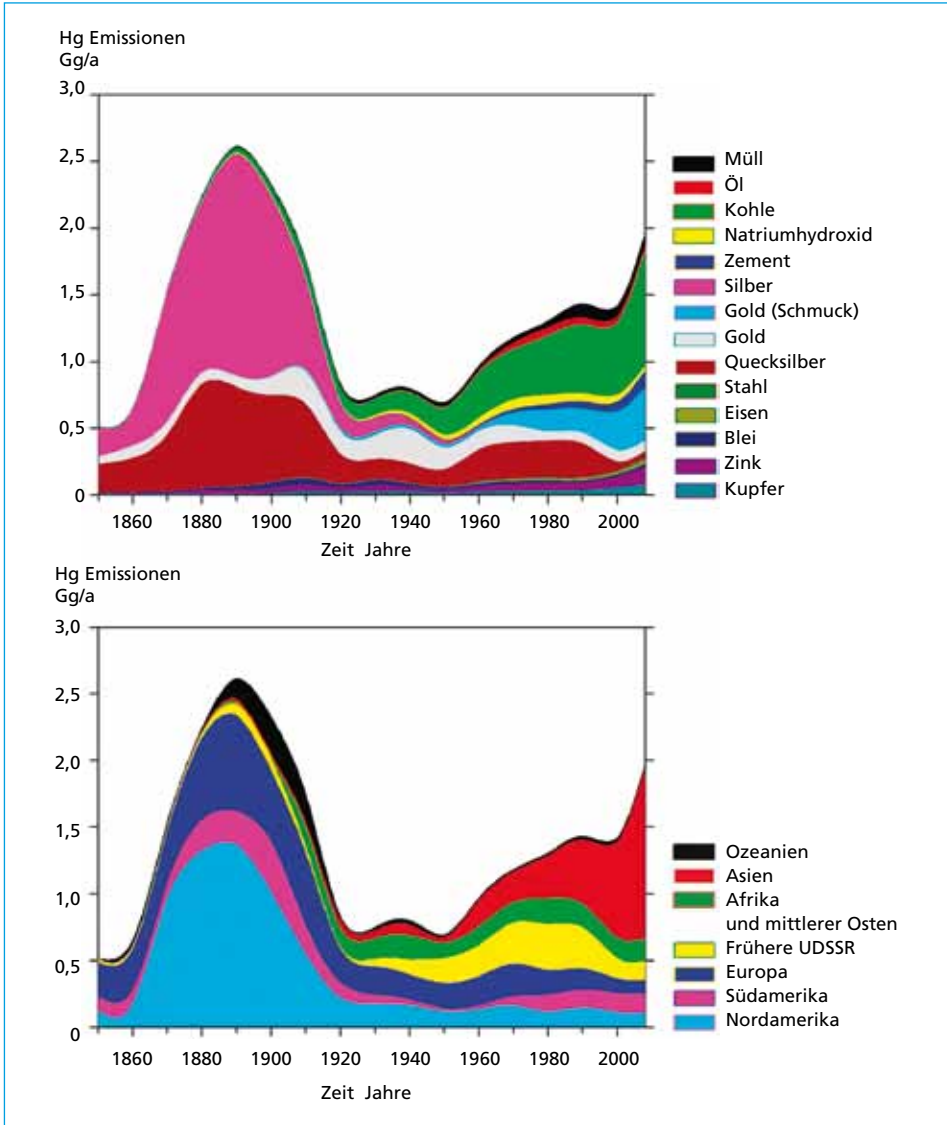


Abb. 3: Regionale und sektorale Differenzierung der globalen anthropogenen Quecksilberemissionen bis 2010

Quelle: Streets, D. G.; Devane, M. K.; Lu, Z.; T Bond, T. C.; Sunderland, E. M.; Jacob, D. J.: All-Time Releases of Mercury to the Atmosphere from Human Activities. In: Environmental Science & Technology (2011), Nr. 45, S. 10485-10491

3. Wirkungen der Emissionsfrachten

Während in früheren Jahren insbesondere aus industriellen Quellen erhebliche Einträge von Quecksilber in die Gewässer zu verzeichnen waren, wird heute die Hauptmenge Quecksilber in die Atmosphäre emittiert, über die Atmosphäre verteilt und gelangt über Depositionsvorgänge auf Böden und in die Ozeane. Gleichzeitig sind aber die (Binnen-)

Gewässer, und dort insbesondere die Anreicherung in der Nahrungskette das Umweltmedium mit dem höchsten Gefährdungspotential.

Aus diesem Grunde sind die Transportvorgänge, die ursprünglich in die Atmosphäre freigesetztes Quecksilber nach Deposition auf den Boden in die Gewässer verfrachten, von besonderer Bedeutung.

Diese sind für Binnengewässer komplexe Vorgänge, die sich mit einer regionalisierten Pfadanalyse beschreiben lassen [9]. Für Schwermetalle sind dabei folgende Eintragspfade von Bedeutung:

- punktförmige Eintragspfade,
 - * kommunale Kläranlagen,
 - * industrielle Direkteinträge,
 - * Altbergbau,
- diffuse Eintragspfade,
 - * atmosphärische Deposition auf die Gewässeroberfläche,
 - * Erosion,
 - * Oberflächenabfluss (Abfluss von nicht befestigten Flächen),
 - * Dränagen,
 - * Grundwasserzufluss,
 - * urbane Systeme (Regenwassereinleitungen und Mischwasserabschläge).

Gleichzeitig sind auch interne Speicherungs- und Umlagerungsvorgänge für Schwermetalle, die überwiegend an Schwebstoffe adsorptiv gebunden sind von Bedeutung.

Abbildung 4 zeigt die Minderung der Einträge in die Gewässer seit Anfang der 1980er Jahre in Deutschland.

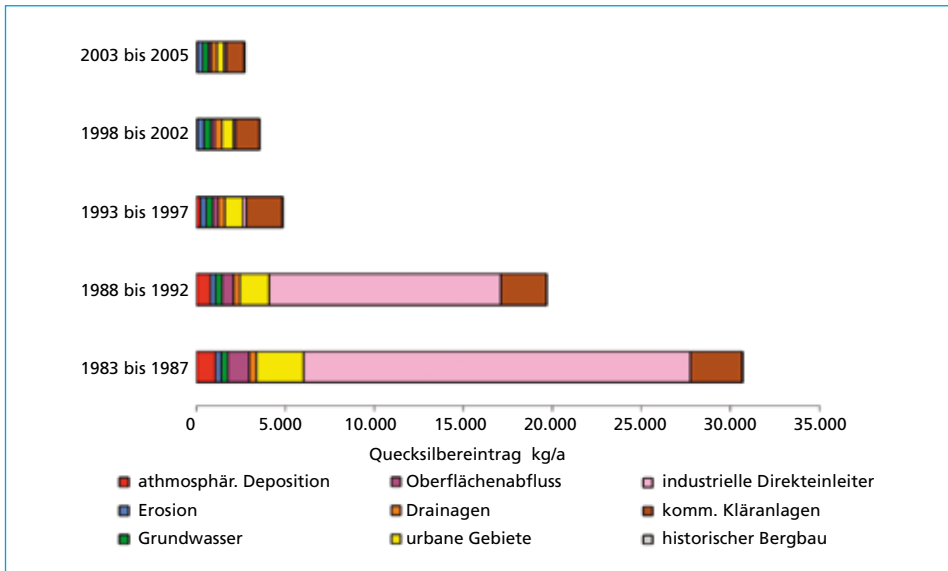


Abb. 4: Minderung der Quecksilbereinträge

Quelle: Umweltbundesamt, 2010

Es wird deutlich, dass die größte Verminderung bei den industriellen Direkteinleitungen erreicht wurde. Mittlerweile wurde aber durch verbesserte Messdaten aus Kläranlagenabläufen deutlich, dass bei den bisherigen Modellierungen die Einträge aus den Einleitungen kommunaler Kläranlagen überschätzt wurden, so dass sich dadurch die relative Bedeutung der übrigen Eintragspfade, die überwiegend von aktuellen und historischen Luftemissionen bestimmt sind, weiter erhöht.

Die Verminderungen der Einträge sind auch an der Verminderung der Gewässerkonzentrationen sichtbar. In der folgenden Abbildung ist die Entwicklungen jeweiligen Konzentrationen von Quecksilber (aus analytischen Gründen im Schwebstoff und nicht in der Wasserphase) in Rhein, Donau, Elbe, Weser und Oder von 1990 – 2010 gezeigt. Es ist insbesondere zu erkennen, wie in der Elbe in der beobachteten Zeit die Konzentration abnimmt, die Konzentrationen dort aber weiterhin deutlich höher als in den anderen Gewässern sind.

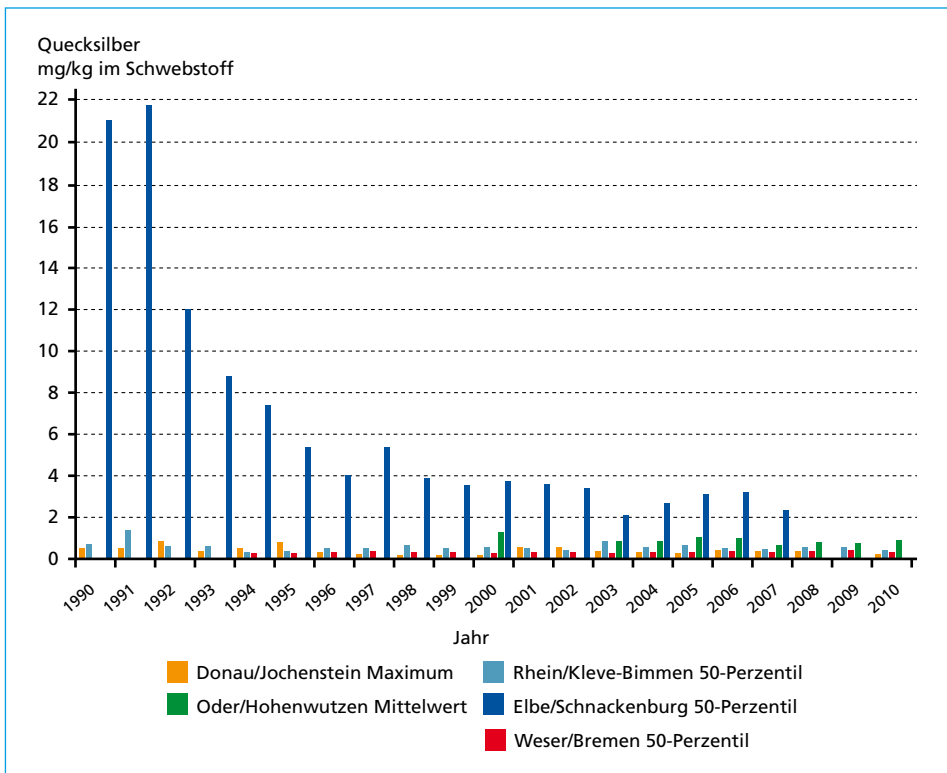


Abb. 5: Quecksilbereinträge in die deutschen Oberflächengewässer

Allerdings sind die verbleibenden Einträge und die in den Gewässern, Sedimenten und Auen vorhandenen Quecksilberfrachten immer noch so groß, dass die Umweltqualitätsnorm für Quecksilber (20 mg/kg Nassgewicht) in Biota flächendeckend deutlich überschritten wird. Abbildung 6 und Abbildung 7 zeigen Daten der Umweltprobenbank des UBA zu Quecksilberkonzentrationen im Muskelgewebe von Brassen [10]. Für die Daten der seinerzeit hochkontaminierten Elbe erkennt man ebenfalls eine deutliche Abnahme im zeitlichen Verlauf. Allerdings liegen die Konzentrationen immer noch um einen Faktor 5 – 15 über der entsprechenden Umweltqualitätsnorm, so dass weitere Reduktionen erforderlich sind.

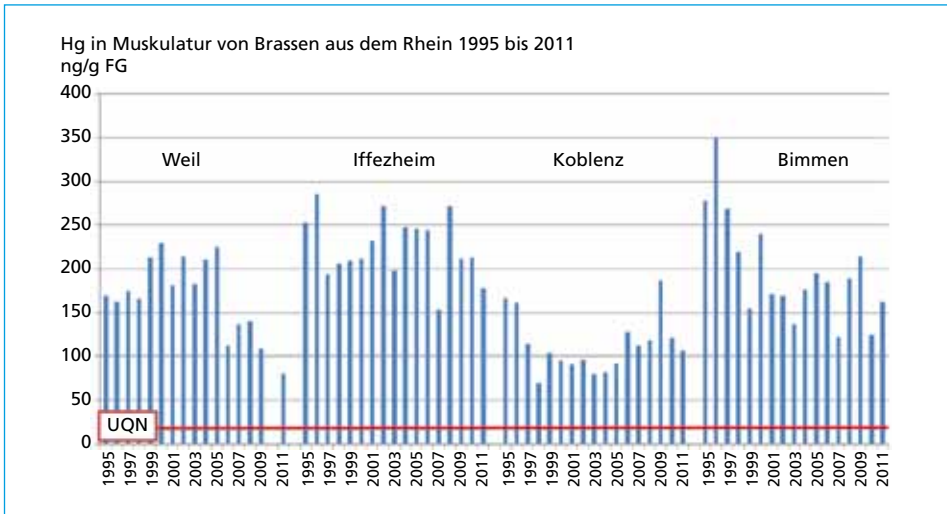


Abb. 6: Hg in Brassenmuskulatur (Rhein)

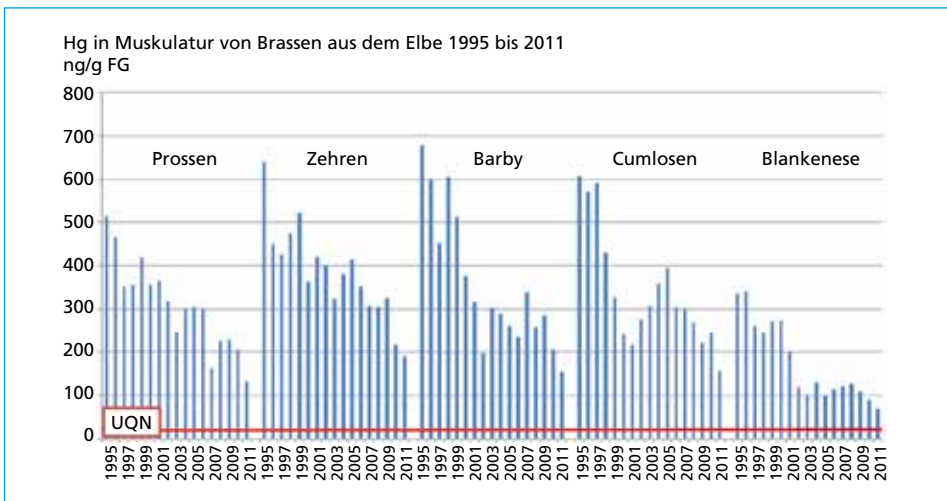


Abb. 7: Hg in Brassenmuskulatur (Elbe)

4. Bestehende umweltrechtliche Regelungen und deren Wirksamkeit

4.1. Deutschland

In Deutschland schreibt die 13. BImSchV für Großfeuerungsanlagen bei Einsatz fester Brennstoffe (ausgenommen naturbelassenes Holz) einen im Tagesmittel einzuhaltenden Quecksilber-Emissionsgrenzwert von $0,03 \text{ mg/m}^3$ vor, bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 6 % im Reingas. Diese Anforderung war erstmals in der Fassung der Verordnung vom Juli 2004 enthalten. Sie ist für neue Anlagen von Anfang an einzuhalten; für bestehende Anlagen war sie spätestens nach Ablauf der generellen, in der Verordnung vorgesehenen

Übergangsfristen, und damit spätestens bis Ende 2010 einzuhalten. Detaillierte Ergebnisse der Anlagenüberwachung liegen dem Bund nicht vor. Die Angaben des PRTR und Angaben aus der anlagenbezogenen Berichtspflicht nach § 19 der 13. BImSchV lassen jedoch auf Betriebswerte der Anlagen im Jahresmittel schließen. Hierzu hat das UBA eine Auswertung für das Jahr 2009 vorgenommen. Danach liegen nur für wenige Anlagen die mittleren Betriebswerte oberhalb von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Von 20 untersuchten Standorten mit Steinkohlekraftwerken lag die Hälfte im Bereich unter $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahresmittel, die übrigen zwischen 3 und $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mit Schwerpunkt im unteren Intervallbereich. Für die 14 Standorte mit Braunkohlekraftwerken ergaben sich etwas höhere Jahresmittelwerte im Bereich zwischen 3 und $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Aus diesen Angaben ist zu schließen, dass – wenn überhaupt – nur wenige braunkohle-gefeuerte Anlagen im Betrieb Werte im Bereich des vorgegebenen Grenzwertes aufweisen.

4.2. Andere Staaten

Die Kenntnisse über die Regelwerke anderer Länder sind lückenhaft. Wir gehen jedoch davon aus, dass viele Staaten bis heute keinen Quecksilber-Emissionsgrenzwert für Kohlekraftwerke vorschreiben. So verzichtet das EG-Recht bis heute auf die Festlegung von Mindest-Anforderungen für diese Anlagen. Die neue IE-Richtlinie [11] schreibt lediglich vor, dass mit Stein- oder Braunkohle betriebene Feuerungsanlagen künftig mindestens einmal im Jahr ihre Quecksilbergesamtemission messen müssen.

Niederlande

Aus den Niederlanden ist bekannt, dass die Genehmigungen für drei neue Kohlekraftwerke Quecksilbergrenzwerte im Bereich zwischen $2,4$ und $2,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vorschreiben, die im Jahresmittel einzuhalten sind.

USA

Die US Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) hat am 16. Dezember 2011 die *Final rule* der *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants from Coal- and Oil-fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial-Commercial-Institutional Steam Generating Units* unterzeichnet und zur Veröffentlichung an das *Federal Register (FR)* weitergeleitet (<http://www.epa.gov/airquality/powerplanttoxics/pdfs/20111216MATSFfinal.pdf>).

Die Vorschriften der *Finale Rule* für neue Steinkohlekraftwerke – diese liegen um einen Faktor 50 unter dem Grenzwert für bestehende Anlagen, s.u. – werden derzeit einer erneuten Betrachtung unterzogen. Daher ist bisher (Stand Juli 2012) die Vorschrift noch nicht im föderalen Register veröffentlicht worden. Die Vorschrift legt Anforderungen an Kraftwerke mit Blockgrößen von mehr als 25 MW elektrischer Leistung fest. Die Anforderungen zur Begrenzung der Quecksilberemissionen unterscheiden zwischen neuen und bestehenden Blöcken sowie danach, ob die Blöcke auf den Einsatz von *minderwertiger Kohle* oder *nicht minderwertiger Kohle* ausgelegt sind. Bei den sogenannten minderwertigen Kohlen handelt es sich um Braunkohlen, die in den USA nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die in Table 3 (S. 347(348) der *Final Rule* enthaltenen Anforderungen zur Quecksilberemissionsbegrenzung wurden umgerechnet auf die in Deutschland übliche Einheit mg/m^3 bzw. $\mu\text{g}/\text{m}^3$; die nachfolgenden Angaben sind bezogen auf den Normzustand (Temperatur $273,15 \text{ K}$, Druck $101,3 \text{ kPa}$) nach Abzug des Feuchtegehaltes und auf einen Sauerstoffgehalt im Abgas von 6 Vol.-%.

Umgerechnete US-Quecksilber-Emissionsgrenzwerte:

- bestehende Steinkohlekraftwerke: etwa 1,5 µg/m³
- bestehende Braunkohlekraftwerke: etwa 4,1 µg/m³

Die Anforderungen der *Final Rule* an neue Kraftwerke sind auf die erzeugte elektrische Arbeit bezogen; die zulässigen Massenkonzentrationen im Reingas sind damit abhängig vom elektrischen Wirkungsgrad η des Blockes; ein höherer elektrischer Block-Wirkungsgrad führt daher zu höheren zulässigen Massenkonzentrationen.

- neue Steinkohlekraftwerke mit $\eta = 46\%$: etwa 0,03 µg/m³
- neue Braunkohlekraftwerke mit $\eta = 43\%$: etwa 5,2 µg/m³

Die schwächere Neuanlagen-Anforderung für die Braunkohle resultiert daraus, dass die *Final Rule* für neue wie für bestehende Anlagen denselben auf die elektrische Arbeit bezogenen Grenzwert festlegt; die o.g. Anforderung an bestehende Braunkohlekraftwerke basiert auf einem mittleren elektrischen Block-Wirkungsgrad von 34 %, der repräsentativ für den Bestand dieser US-Anlagen ist. Alle Grenzwert-Vorgaben sind bezogen auf einen Zeitraum von jeweils 30 Tagen einzuhalten.

China

Die neuen amtlichen Emissionsstandards vom 21. September 2011 sehen vor, dass neue wie bestehende Kohlekraftwerke ab 1. Januar 2015 einen Quecksilber-Grenzwert von 0,03 mg/m³ einhalten müssen [12]. Dies entspricht der in Deutschland geltenden Regelung.

5. Weitergehende Anforderungen aus Umweltsicht

Es ist offenkundig, dass der wesentliche Schlüssel zur Lösung des globalen Quecksilber-Problems in der globalen Minderung der Quecksilberemissionen aus kohlebetriebenen Großfeuerungsanlagen liegt. Daher gilt es, dass die Industrieländer in Folge ihrer Verantwortung für die historischen Emissionen seit der Industrialisierung und kraft des bei ihnen vorhandenen Know-Hows vorangehen bei der Entwicklung, der Erprobung und beim Einsatz von weitergehenden technischen Maßnahmen zur gezielten Minderung der Quecksilberfreisetzungen aus diesen Anlagen. Die neue Vorschriftenlage in den USA ist ein Schritt in die richtige Richtung. China hat zwischenzeitlich zu den bestehenden Vorschriften in Deutschland aufgeschlossen. Es ist aber zu erwarten, dass dieses Anforderungsniveau – selbst im Falle seiner weltweiten Anwendung – den globalen Anstieg der jährlichen Quecksilberemissionsfracht aus Kohlekraftwerken lediglich abbremsen oder bestenfalls auf hohem Niveau stabilisieren dürfte. Daher sind Handlungen nötig, die China und andere Schwellenländer überzeugen, den eingeschlagenen Weg weiterzugehen und schrittweise die realen Emissionsfrachten aus diesen Anlagen erheblich zu senken. Dies gelingt am besten, wenn Industriestaaten wie Deutschland beispielgebend vorangehen.

In Deutschland sind in den vergangenen Jahren eine Reihe von weitergehenden technischen Maßnahmen zur Quecksilberemissionsminderung aus Kohlekraftwerken entwickelt und erprobt worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass hierzu nicht notwendigerweise hohe Investitions- und Betriebskosten anfallen werden. Im Vergleich zu den Kosten für die nasse Entschwefelung oder die selektive katalytische Reduktion von Stickstoffoxiden sind deutlich geringere Kosten zu erwarten (vergleiche nachfolgende Vorträge). Die Herausforderung besteht vielmehr darin, das Quecksilberproblem im medienübergreifenden Sinne zu lösen, also zu vermeiden, dass es zu bloßen Verlagerungseffekten in andere Umweltmedien (Abwasser der REA) oder in Kraftwerksnebenprodukte wie REA-Gips und

Flugasche kommt. Dies ist aus Umweltsicht wie aus ökonomischer Sicht geboten. Gerade hierzu hat es in Deutschland in jüngster Zeit viel versprechende Lösungsansätze gegeben, sowohl, was die theoretischen Ansätze zum Verständnis der komplexen Chemie im REA-Wäscher betrifft, als auch, was die Entwicklung von verfahrenstechnischen Lösungen zur Realisierung der gewonnenen Erkenntnisse angeht. Die Fortschritte auf beiden Feldern sind groß, aber die Arbeiten noch nicht in Gänze abgeschlossen. Sie ermöglichen nach unserem Kenntnisstand schon heute die Senkung der Reingaswerte auf Betriebswerte unter $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für nahezu alle Kohlekraftwerke in Deutschland. In diesem Fall könnte die jährliche Emissionsfracht dieser Anlagen um etwa 40 % gegenüber heute gemindert werden. Wir erwarten, dass im Falle der Fortsetzung der theoretischen und der verfahrenstechnischen Arbeiten in wenigen Jahren die mittleren betrieblichen Reingaskonzentrationen unter $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen können. Damit ließe sich der Ausstoß der deutschen Kohlekraftwerke um knapp 80 % im Vergleich zu heute mindern.

Die Motivation für die Fortentwicklung der Lösungsansätze liegt in der Erwartung von zunehmend strengeren Umweltschutzanforderungen in Deutschland und in Europa, die der globalen Dringlichkeit des Problems überbordender Quecksilberemissionen gerecht wird. Hier ist die Politik gefordert.

6. Quellen

- [1] Europäische Kommission: Ambient Air Pollution by Mercury Hg) – Position Paper http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_mercury_toc.pdf
- [2] Pirrone, N. ; Cinnirella, S.; Feng, X.; Finkelman, R. B.; Friedli, H. R.; Leaner, J.; Mason, R.; Mukherjee, A. B.; Stracher, G.; Streets, D. G.; Telmer, K.: Global Mercury Emissions to the Atmosphere from Natural and Anthropogenic Sources. In: Mason, R.; Pirrone, N. (Hrsg.): Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere. Springer US, 2009, S. 1-47
- [3] Kösters J.; Rüdell, H.; Schröter-Kermani: Mitt. Umweltchem. Ökotox. 14, 2007, Nr. 4
- [4] Streets, D. G.; Devane, M. K.; Lu, Z.; Bond, T. C.; Sunderland, E. M.; Jacob, D. J.: All-Time Releases of Mercury to the Atmosphere from Human Activities. In: Environmental Science & Technology (2011), Nr. 45, S. 10485-10491
- [5] 1998 UNECE Convention on Access to Information, Public Participation in Decision-making and Access to Justice in Environmental Matters, <http://www.unece.org/env/pp/welcome.html>
- [6] 1979 UNECE Convention on Long Range Transboundary Air Pollution, http://www.unece.org/env/lrtap/lrtap_h1.htm
- [7] Commission Decision of 17 July 2000 on the implementation of a European pollutant emission register (EPER) according to Article 15 of Council Directive 96/61/EC concerning integrated pollution prevention and control (IPPC)
- [8] Hilliges, F.: Die Qualitätssicherungsverfahren im deutschen Schadstofffreisetzungs- und Verbringungsregister (PRTR). Bewertung bestehender Instrumente und Implementierung neuer Methoden zur Plausibilitäts- und Kohärenzprüfung. Masterarbeit ZQS Universität Rostock, 1. Februar 2012
- [9] Fuchs, S.; Scherer, U.; Wander, R.; Behrend, H.; Venohr, M.; Opitz, D.; Hillenbrand, T.; Marscheider Weidemann, F.; Götz, T.: Berechnung von Stoffeinträgen in die Fließgewässer Deutschlands mit dem Modell MONERIS – Nährstoffe, Schwermetalle und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. UBA Texte 45/2010
- [10] Lepom, P.; Irmer, U. ; Wellnitz, J.: Mercury levels and trends (1993 – 2009) in bream (*Abramis brama* L.) and zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) from German surface waters. *Chemosphere* (2012), Nr. 86, S. 202-211

- [11] Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung), Amtsblatt der Europäischen Union vom 17.12. 2010, L 334/17 ff
- [12] <http://www.nrdc.cn/eblog/bfinamore/2012/01/09/blue-skies-for-2012-cutting-air-pollution-and-strengthening-information-transparency-in-china/>

