

Globale Stoffkreisläufe und Umweltprobleme
Kapitel 8 Quecksilber



Institut für Umweltwissenschaften

Prof. Dr. Christine Alewell

Dr. Franz Conen

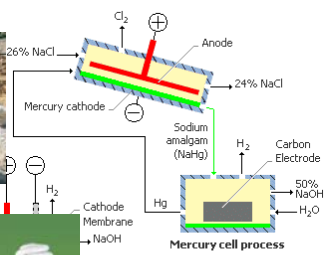
Bernoullistrasse 30

4056 Basel

Lehrveranstaltung 11301-01

Verwendung von Quecksilber

- Goldgewinnung
- Chlor-Alkali-Industrie
- Leuchtstofflampen
- Batterien und Schalter
- Zahnamalgame
- ...

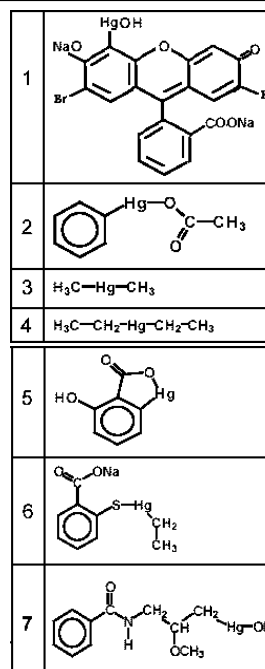


http://encarta.msn.com/media_461541587/chloralkali_electrolysis.html

Amalgame

- Legierungen des Quecksilbers.
- Eine **Legierung** ist ein Gemisch aus mindestens zwei Komponenten, von denen mindestens eines ein Metall ist. Metallische Eigenschaften (Metallglanz, elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit).
- viele Metalle sind in Quecksilber löslich (Ausnahme ist z.B. Eisen).
- flüssiges Quecksilber wird zur Amalgam-Bildung mit Gold- und Silber benutzt. Amalgam mit hoher Dichte ist schwerer als Sedimentwasser-Gemisch. Rückgewinnung durch Abdampfen des Hg.
 - ➔ 1 – 1.7 kg Hg pro kg gewonnenes Gold

- 1) **Merbromin**
Saatgutbeize, Holzschutzmittel, Desinfektionsmittel
- 2) **Phenylquecksilberacetat**
Bakterizid
- 3) **Dimethylquecksilber**
Fungizid, Saatgutbeize
flüchtig, über 80% werden über die Lunge absorbiert
- 4) **Diethylquecksilber**
Fungizid, Saatgutbeize
- 5) **Quecksilbersalicylat**
Wasserunlösliches Schleimhautbakterizid
- 6) **Thiomersal**
Schleimhautdesinfiziens
Konservierungsstoff in Impfstoffen,
Saatgutbeize, Holzschutzmittel
- 7) **Mersalyl**
früher als Diuretikum verwendet
Phenylquecksilberborat: Desinfektionsmittel



Geochemische Verbreitung von Quecksilber

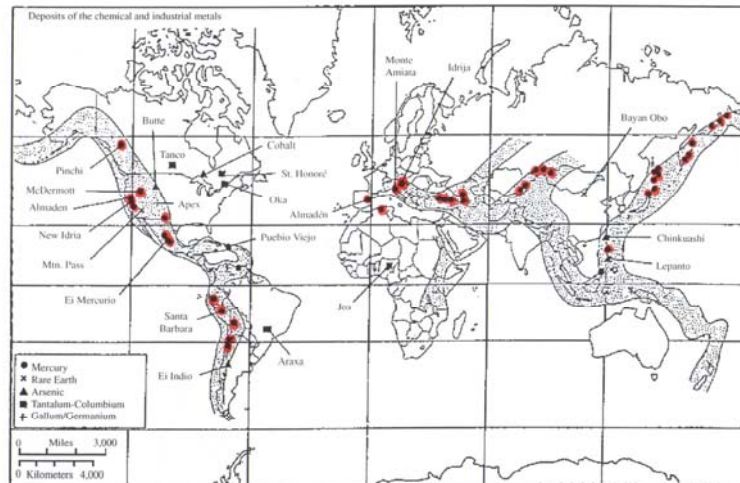


Figure 1 The global Hg belt (source Kesler, 1994).

Quelle: Fitzgerald und Lamborg, 2004

- Vorkommen fast vollständig als HgS Zinnober



<http://www.mindat.org/photo-186706.html>



<http://www.mindat.org/photo-29391.html>

Metall	Gehalt der Erdkruste ($\mu\text{g/g}$)	Gesteine mit höchster Konzentration	Böden ($\mu\text{g/g}$)	Böden* (kg/ha)
As	1,5	Schiefer, Tone	0,1—50	0,2—1 00
Cd	0,1	Schiefer, Tone	0,01—2,4	0,02—4,8
Cr	100	ultrabasische	5—1500	10—3000
Cu	50	basische	2—250	4—500
Hg	0,05	Sandstein	0,01—0,3	0,02—0,6
Ni	80	ultrabasische	2—1000	4—2000
Pb	14	Granit	2—300	4—600
Zn	75	Schiefer, Tone	10—300	20—600

Berechnung der Menge des Metalls pro Hektar: bis zur Bodentiefe von 15 cm und für eine Lagerungsdichte von 1,3 (ungefähre Masse: 2 000 t).

Quelle: Aus Alloway, B. J. (Hrsg.) *Heavy Metals in Soils*. Glasgow (Blackie) 1990, verändert.

Abb. 2: Durchschnittskonzentrationen einiger schädlicher Metalle

- in Ballungszentren $0,1 \dots 1,8 \text{ mg kg}^{-1}$

Eigenschaften von Quecksilber

- Bei Raumtemperatur flüssig
- Molmasse $200,59 \text{ g mol}^{-1}$
- Dichte $13,55 \text{ g cm}^{-3}$
- Hg^0 elementares Gas, einziges leicht flüchtiges Schwermetall
- Kann natürlich zu org. Verbindungen synthetisiert werden
- Oxidationsstufen: 0, I, II (metallisch, organisch, Salz)
 - Hg^0
 - MMHg (MonomethylHg), DMHg (DiMethylHg)
 - Hg^{2+} , Cl^- und OH^- Komplexe

Gesundheitsrisiko Quecksilber

- Bildet persistente organische Verbindungen
- Wird mit dem Wind verfrachtet („grasshopper-effect“)
- Bioakkumulation
- Wirkt toxisch auf Mensch und Tier
 - Hohe Reaktivität mit Amino- und Sulfhydrylgruppen ($-\text{NH}_2$ und $-\text{SH}$)
- Toxizität abhängig von:
 - Aufnahmeweg (inhalativ, oral, dermal)
 - Dosis
 - Dauer der Exposition
 - Art der Hg-Verbindung (Hg^0 , anorg. oder organisch)

Toxizität von Quecksilber

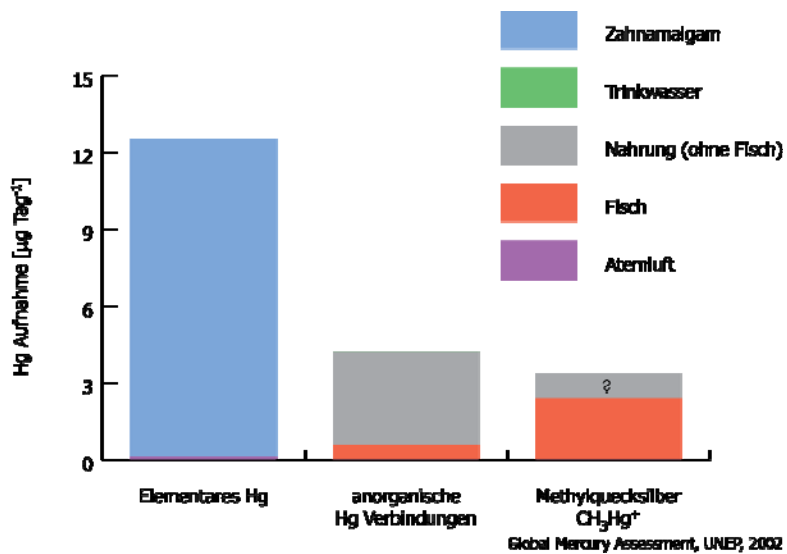
- Elementares Quecksilber
 - Hauptsächlich inhalative Aufnahme
 - Hg^0 -Dämpfe werden zu >80% in der Lunge zurückgehalten
→ über Alveolen in Blutkreislauf
 - Wird im Magen-Darm Trakt kaum resorbiert
 - Gefährliche akute Konzentrationen in der Regel unfallbedingt
 - LOAEL $15\text{-}30 \mu\text{g m}^{-3}$
 - MAK-Wert 0.05 mg m^{-3}
 - Chronische Exposition belastet vorwiegend das zentrale Nervensystem

- **Anorganische Quecksilberverbindungen**

- Sehr ätzend (Verätzungen)
- Bei Aufnahme über Magen-Darm Trakt Kreislaufkollaps und Schock
- Kleinste tödliche Dosis 3-15 mg pro kg Körpergewicht

- **Organische Quecksilberverbindungen**

- in erster Linie Methylquecksilber
- Aufnahme vornehmlich durch Verzehr von Fisch
- Schädigt das zentrale Nervensystem besonders während der Entwicklung
- Seh- und Hörstörungen
- Verzögerung der mentalen Entwicklung
- Reproduktionsstörungen bei Wild/ Fischen nachgewiesen



Quecksilber in der Umwelt

- **Natürliche Quellen:**
 - Ausgangsgestein (geogene Gehalte überschreiten zum Teil gesetzliche Grenzwerte)
 - Vulkane
 - Waldbrände
 - natürliche Emissionen aus Böden und Ozeanen

- **Anthropogene Quellen:**
 - Verbrennung fossiler Brennstoffe
 - Erzabbau in Gold-/ Silberminen (Almadén/Spanien, Idria/Slowenien)
 - Industrielle Produktion (Batterien, Schaltungen, Fluoreszierende Stoffe, Thermostate, Fungizide, Bakterizide)
 - Chlor-Alkali-Produktion, Zahntechnik, Pharmazie, Katalyse

Table 3 Mercury content of fossil fuels.

<i>Sample type</i>	<i>Total Hg (ng g⁻¹)</i>
Coal	
China ^a	220
Std. Ref. Mat. ^b	77.4–433.2
Global estimate ^c	20–1,000
Unrefined petroleum ^d	
Crude oil	< d.l. to >7,000
Condensate	< d.l. to >12,000
Refined petroleum ^d	
Light distillates	1 ± 3
Utility fuel oil	1 ± 1
Asphalt	0.3 ± 0.3
Gasoline	0.2–3
Diesel	0.4–3
Kerosene	0.04
Heating oil	0.59
Naphtha	3–60
Petroleum coke	0–250

^a Wang *et al.* (2000). ^b Long and Kelly (2002). ^c Pacyna and Pacyna (2002). ^d Wilhelm (2001) and the references therein.

Fitzgerald and Lamborg, 2004

Table 9 Major classes of anthropogenic emissions of mercury to the atmosphere in 1995.

Source type ^a	1995 flux (Mmol yr ⁻¹)
Stationary combustion	7.4
Non-ferrous metal production	0.8
Cement production	0.7
Waste disposal	0.6
Pig iron and steel production	0.1
Total	9.6

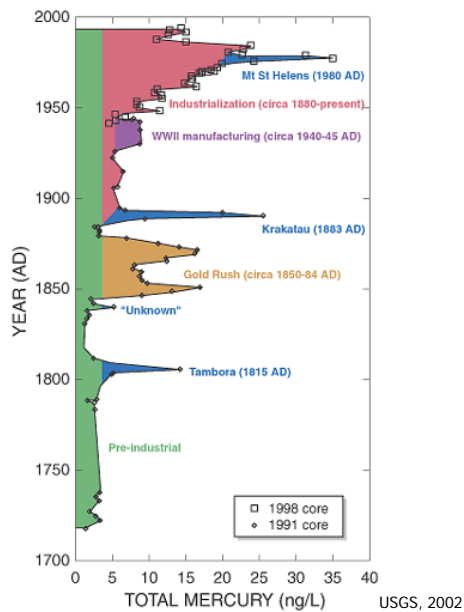
After: Pacyna and Pacyna, 2002.

^a Stationary combustion includes fossil fuel burning power plants, while waste disposal includes municipal waste combustion.

Fitzgerald and Lamborg, 2004

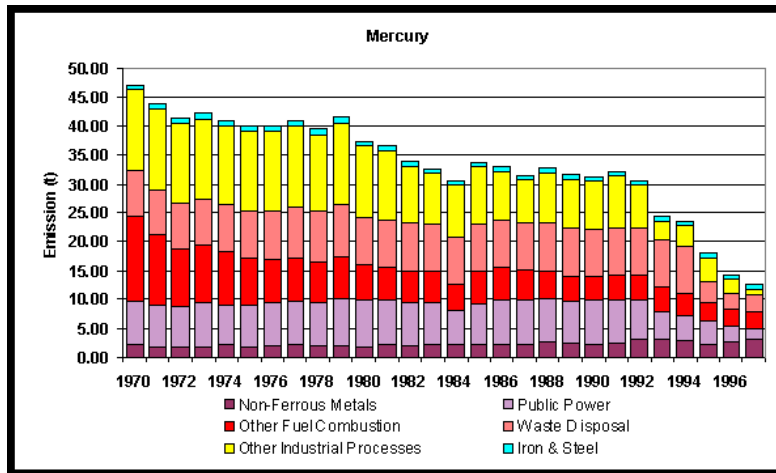
- Rekonstruktion der Hg-Emissionen mit Eisbohrkernen

- Zunahme der atmosphärischen Konzentration um das 3-fache
- Emissionsminderungsmaßnahmen wirken



National Atmospheric Emissions Inventory

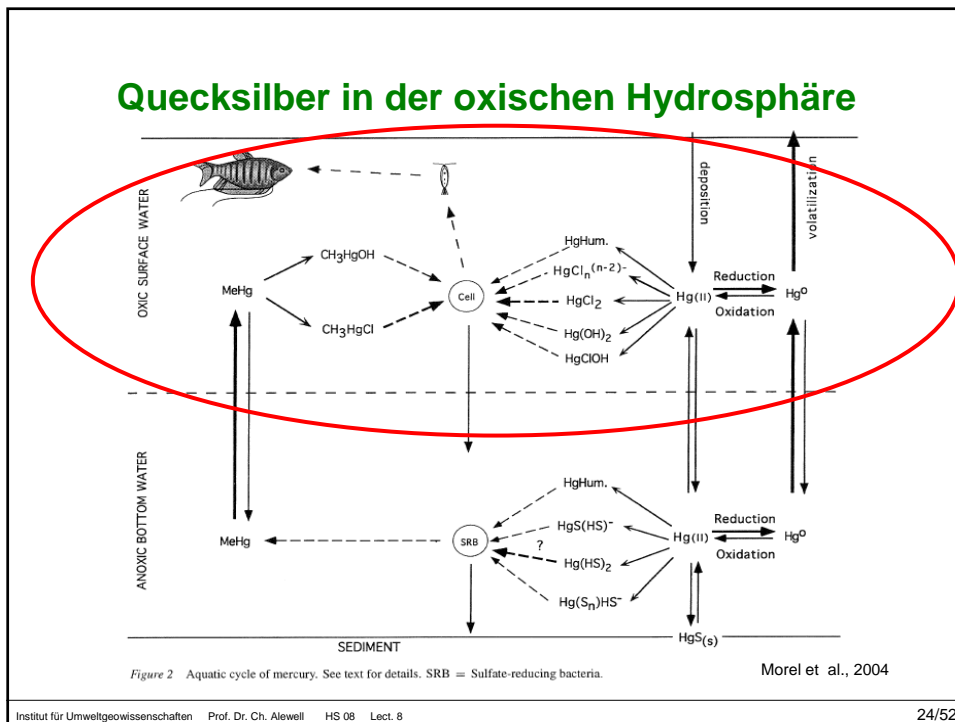
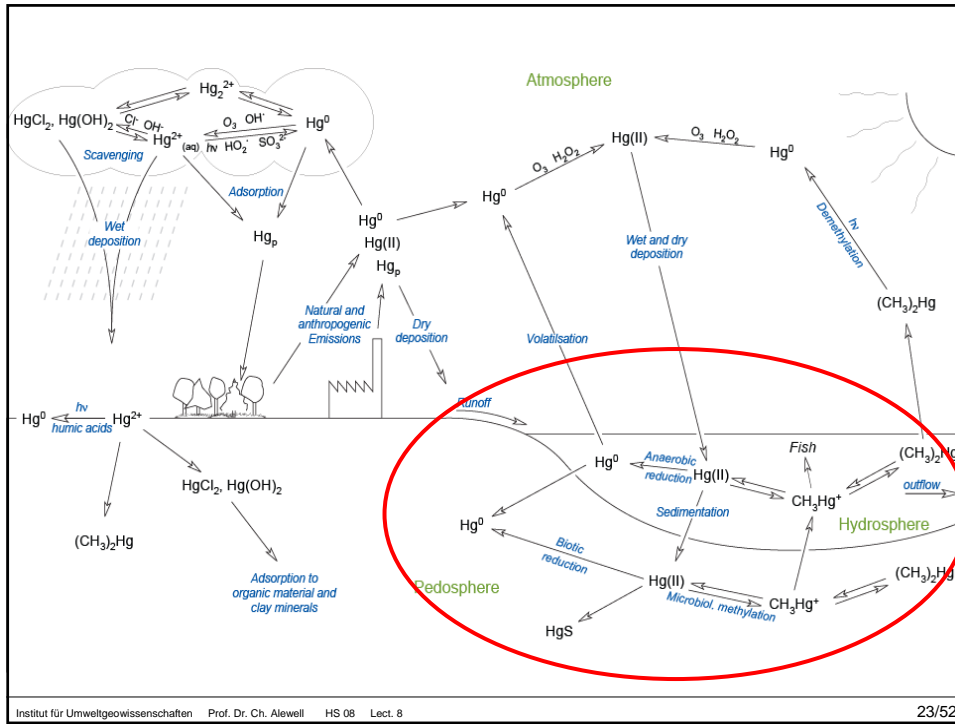
Europa, EMEP



http://www.aeat.com/netcen/airqual/naei/annreport/annrep97/chap6_3.html

- **Natürliche Senken**
 - Böden
 - Gewässer/Ozeane und deren Sedimente
- **Anthropogene Senken**
 - Deponien





Hg-Spezies in der oxischen Hydrosphäre

- Hg^0 , Hg(II)-Spezies, MMHg, DMHg
- Gewässer meist übersättigt in Bezug auf Hg^0 → Emissionen
- Hg(II) liegt nicht frei vor sondern als $\text{Hg}(\text{OH})^+$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$; $\text{Hg}(\text{Cl})^+$, HgClOH , HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} , organische Komplexe
- MMHg: als Chloro- und Hydroxokomplex (z.B. CH_3HgCl)
- DMHg: stabil, relativ wenig reaktiv
- Nur ein geringer Teil in den Sedimenten deponiert

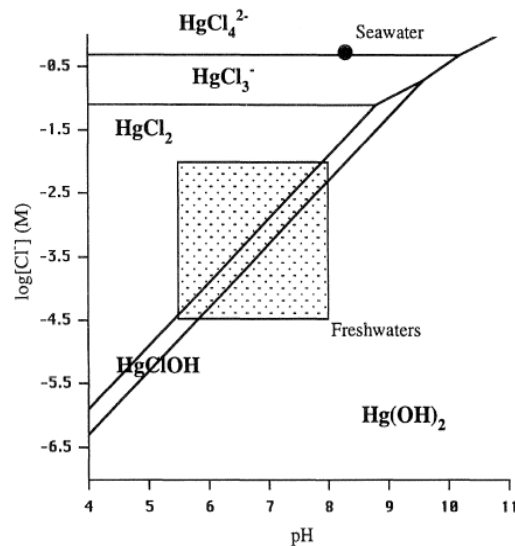


Figure 4 Dominance diagram of hydroxo- and chloro-complexes of Hg(II) as a function of pH and chloride concentrations (see Table 1). Ionic strength corrections were neglected. Seawater has a pH of 8.3 and a chloride concentration of 0.55 M. The pH and chloride concentration range of freshwaters was taken from Davies & DeWiest (24).

Morel et al., 1998

Reduktion von Hg(II)

- komplexe Reaktion: Hg(II) reduziert zu Hg⁰ → Re-emission
- mikrobiologische oder photochemische Reaktion?
 - Abhängig von Licht, Konzentration organischer Substanzen, Temperatur
 - hohe Hg-Konzentration: bakterielle Reduktion
 - niedrige Hg-Konzentration: Photoreduktion
- Mechanismus der Photoreduktion unklar
- Oxidation von Hg⁰ zu Hg(II) nur in Küstenregionen von Bedeutung (hohe Cl-Konzentration und partikuläre Substanz)

Methylierung

- Hg(II) → MeHg
- Hauptsächlich in anoxischer Umgebung
- Entstehung unter oxidischen Bedingungen unklar, eventuell in anoxischen Mikrozonen

Demethylierung

- $\text{CH}_3\text{-Hg}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Hg}^{2+}$
- Bakterien mit bestimmtem Enzym („merOperon“)
- Photodegradation

Quecksilber in der anoxischen Hydrosphäre

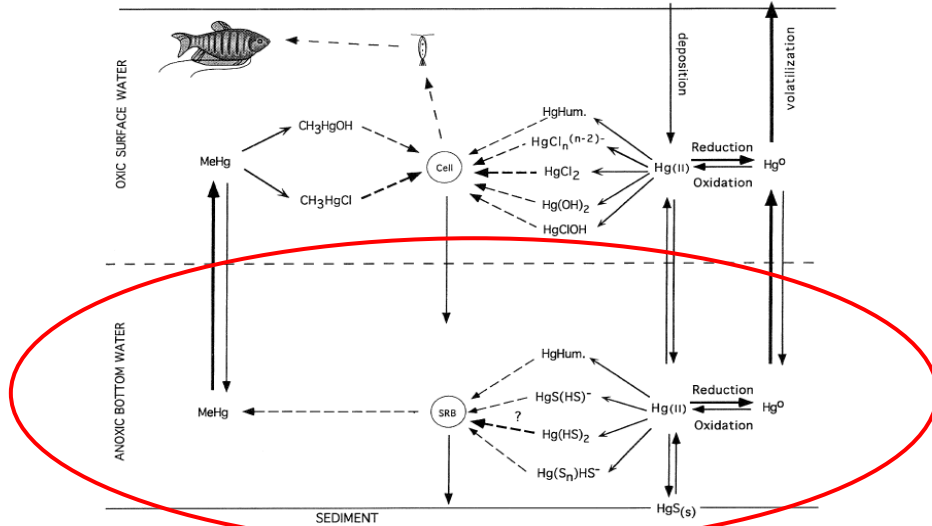


Figure 2 Aquatic cycle of mercury. See text for details. SRB = Sulfate-reducing bacterium.

Morel et al., 2004

Hg-Spezies in der anoxischen Hydrosphäre

- Hg(II): extrem hohe Affinität zu Sulfiden, hauptsächlich Vorkommen als HgS₂H₂, HgS₂H⁻, HgS₂²⁻
- Zinnober (rot, stabil) und Metazinnober (schwarz, instabil)
- In Gegenwart von S⁰: Polysulfid-Hg-Komplexe
- MMHg: als CH₃HgS

Reduktion von Hg(II)

- bakteriell, durch mer-Operon, Redoxpotential bei 0.8 mV

Methylierung

- durch Sulfatreduzierende Bakterien (SRB)
- Hohe Produktion bei hoher Aktivität der SRB
- Unspezifische Nebenreaktion (Co-Metabolismus) oder spezifischer Prozess?

Table 7.1 Thermodynamic Sequence for Reduction of Inorganic Substances by Hydrogen at pH 7.0 and 25°C^a

Reaction	E_h (V)	ΔG°
Reduction of O ₂ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	0.812	-29.9
Reduction of NO ₃ ⁻ $2NO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons N_2 + 3H_2O$	0.747	-28.4
Reduction of Mn ⁴⁺ to Mn ²⁺ $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	0.526	-23.3
Reduction of Fe ³⁺ to Fe ²⁺ $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3H_2O$	-0.047	-10.1
Reduction of SO ₄ ²⁻ to H ₂ S $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons H_2S + 4H_2O$	-0.221	-5.9
Reduction of CO ₂ to CH ₄ $CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-0.244	-5.6

 HgII → Hg⁰

 HgII → CH₃Hg

^a Calculated from Stumm and Morgan (1981, p. 459).

^b Kcal mole⁻¹ per e⁻, assuming coupling to the oxidation reaction $\frac{1}{4} CH_2O + \frac{1}{4} H_2O \rightarrow \frac{1}{4} CO_2 + H^+ + e^-$ and $\Delta G = -RT \ln(K)$.

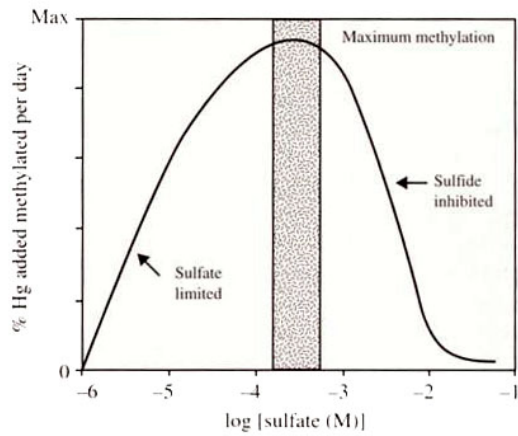


Figure 8 Sulfate/Sulfide controls on mercury methylation in aquatic environments — the “Gilmour curve.” At relatively low sulfate concentrations (most freshwaters), methylation of mercury is limited by the rate of sulfate reduction. At higher sulfate concentrations (saltwaters), sulfide buildup from relatively high rates of sulfate reduction results in decreased bioavailability of mercury (figure from Langer *et al.* (2001); after Gilmour and Henry (1991).

Fitzgerald and Lamborg, 2004

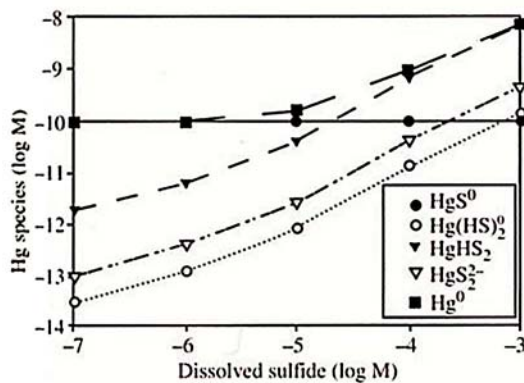
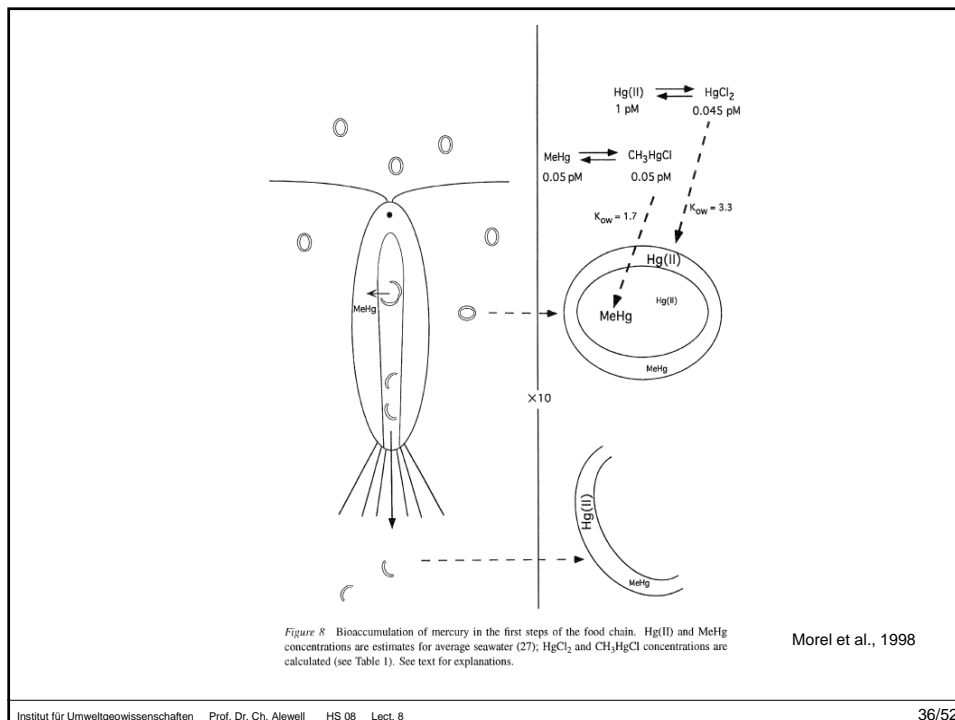


Figure 9 Dissolved mercury speciation in sediment pore waters as a function of sulfide concentration. Note that the most bioavailable form, HgS^0 , is the dominant chemical form at $\log S < \sim(-4.7)$ (source Benoit *et al.*, 1999a).

Fitzgerald and Lamborg, 2004

Bioakkumulation von Methylquecksilber

- MMHg wird in der Nahrungskette angereichert
aber kaum Hg^0 , Hg(II) , DMHg
- Voraussetzung für Anreicherung: Hohe Aufnahme und Speicherung
- Hg^0 , DMHg sind nicht reaktiv, Diffusion in und aus der Zelle gleich
- Hg(II) : bindet an Zellmembranen
- MMHg: ist im Zellinneren gelöst



- In Fischen Anreicherung hauptsächlich im Muskelgewebe
- Anreicherung MMHg von Gesamt-Hg:
 - 10% in Hydrosphäre
 - 15% Phytoplankton
 - 30% Zooplankton
 - 95% Fisch
- Anreicherung wird bestimmt durch die Anzahl der trophischen Stufen in der Nahrungskette

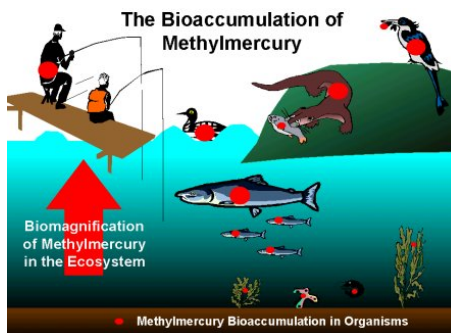


Table 1 Levels of total mercury ($\mu\text{g g}^{-1}$ wet weight) in seafood (USFDA, 2001). Most (>95%) of the total mercury in edible fish tissue is MMHg.

1.6 $\mu\text{g CH}_3\text{Hg kg}^{-1}$

<i>Fish species</i>	<i>Mean (range)</i>	<i>n^a</i>
Tilefish	1.45 (0.65–3.73)	60
Swordfish	1.00 (0.10–3.22)	598
King Mackerel	0.73 (0.30–1.67)	213
Shark	0.96 (0.05–4.54)	324
Tuna (fresh or frozen)	0.32 (ND–1.30)	191
Tuna (canned)	0.17 (ND–0.75)	248
Atlantic cod	0.19 (ND–0.33)	11
Pollock	0.20 (ND–0.78)	107
Mahi mahi	0.19 (0.12–0.25)	15
American lobster	0.31 (0.05–1.31)	88

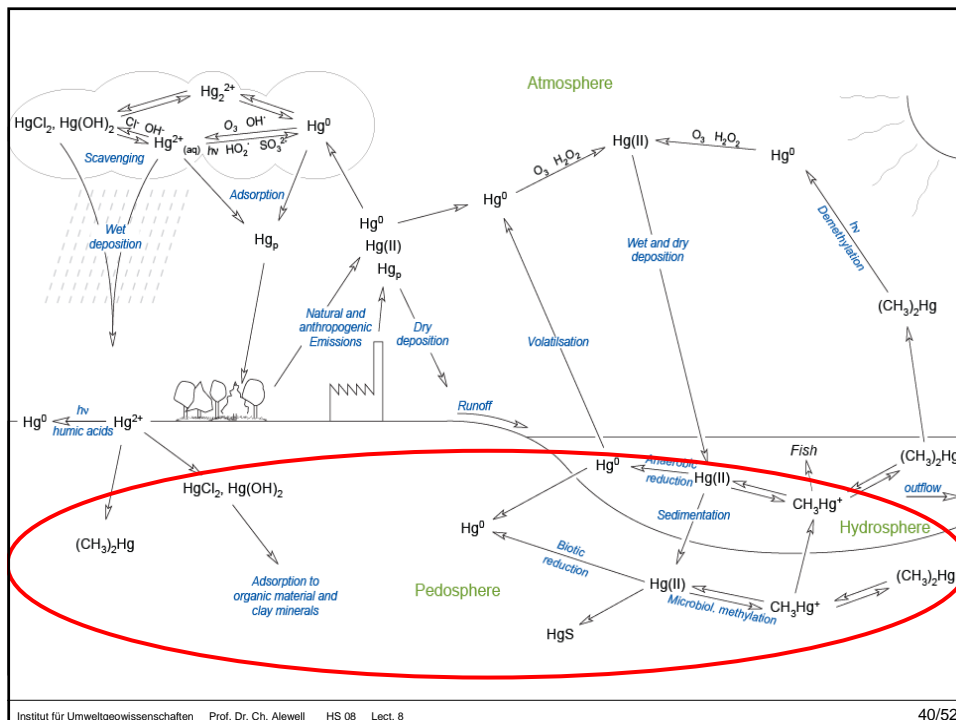
Sources: Grich *et al.* (1990), Bloom (1992), and Hammerschmidt *et al.* (1999). ND denotes that the mercury level was not detectable.
^aNumber of samples analyzed.

Fitzgerald and Lamborg, 2004

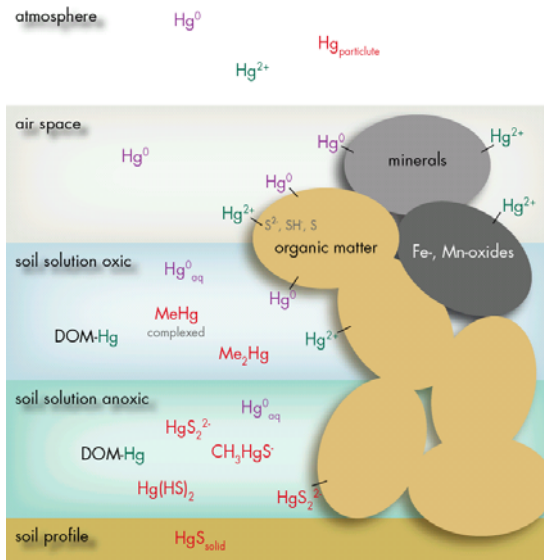
Grenzwerte

- **Weltgesundheitsorganisation WHO**
 - PTWI-Wert (Provisional Tolerable Weekly Intake)
 - = 5 $\mu\text{g Hg}_{\text{tot}}$ pro kg Körpergewicht
 - = 1.6 $\mu\text{g CH}_3\text{Hg}$ pro kg Körpergewicht.

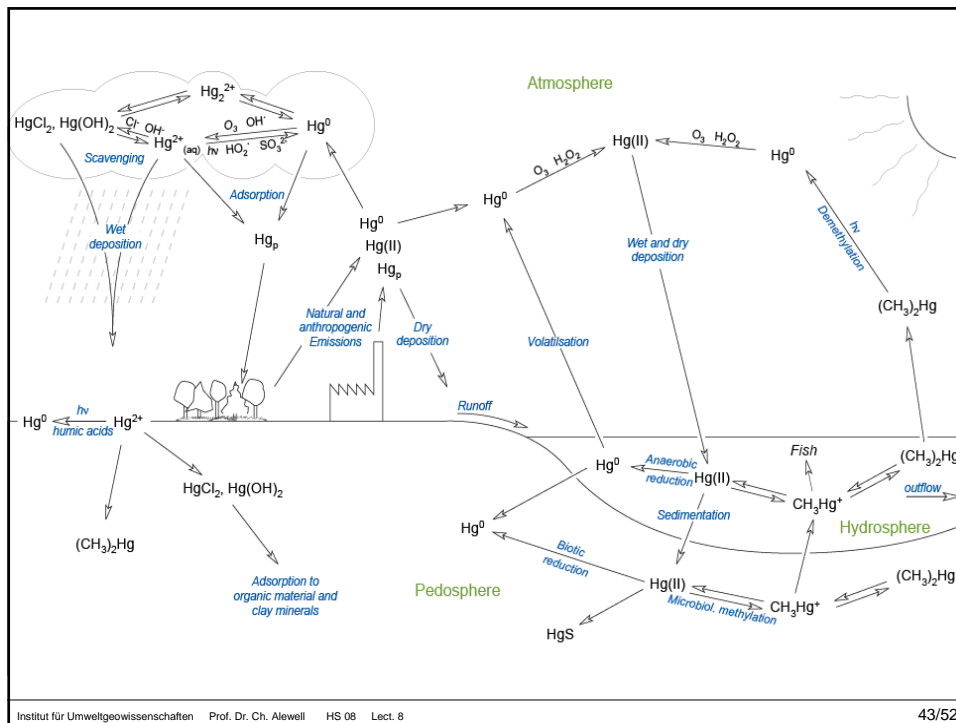
- **EU**
 - Fische und Fischereierzeugnisse:
 - maximal 0,5 mg Quecksilber pro kg Fisch
(bei bestimmten Fischarten bis zu 1 mg pro kg).
 - für andere Lebensmittel: 0,05 mg pro Kilogramm
 - Trinkwasser bei 1 μg pro Liter.



Quecksilber in der Pedosphäre



- **Prozesse**
 - Deposition (nass und trocken)
 - Emission
 - Abfluss
 - Oxidation und Reduktion
 - Adsorption / Desorption (Akkumulation)
 - Komplexierung
 - Methylierung und Demethylierung
- **Abhängig von**
 - Speziation
 - Bodenfeuchte
 - Temperatur und Licht
 - pH
 - Gelöster organischer Kohlenstoff (Bindung an S-Gruppen)
 - Redoxpotenzial



- Starke Adsorption durch organische Substanz und Kationenaustauscher
- Böden werden allgemein als Senke für Hg gesehen
- Freisetzung aus kontaminierten und geogen angereichert Böden unbestritten („mercury belt“!)
- Netto-Emission aus nicht kontaminierten Böden?
 - Morel et al.: ca. ein Drittel aller Böden
 - Fitzgerald and Lamborg: geringe Bedeutung
 - Forschung am UGW: Deposition auf Grasland entlang der Alpen (~100 mg ha⁻¹y⁻¹)

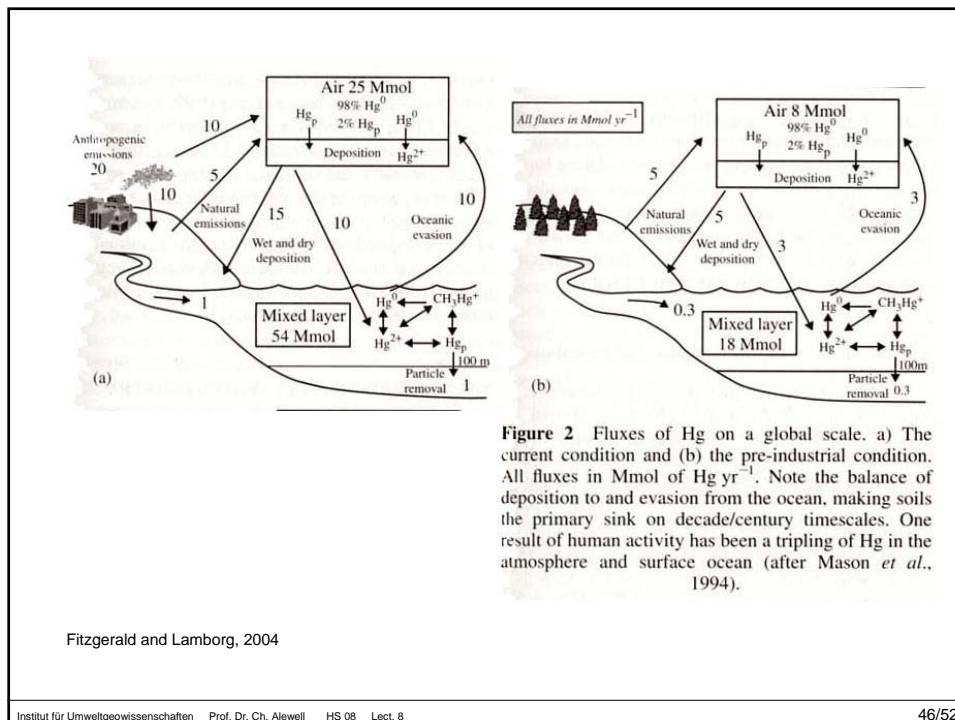
Richtwerte VBBo Schweiz

Metall	Gehalt der Erdkruste ($\mu\text{g/g}$)	Gesteine mit höchster Konzentration	Böden ($\mu\text{g/g}$)	Böden* (kg/ha)
As	1,5	Schiefer, Tone	0,1—50	-
Cd	0,1	Schiefer, Tone	0,01—2,4	0.8
Cr	100	ultrabasische	5—1500	50
Cu	50	basische	2—250	40
Hg	0,05	Sandstein	0,01—0,3	0.5
Ni	80	ultrabasische	2—1000	50
Pb	14	Granit	2—300	50
Zn	75	Schiefer, Tone	10—300	150

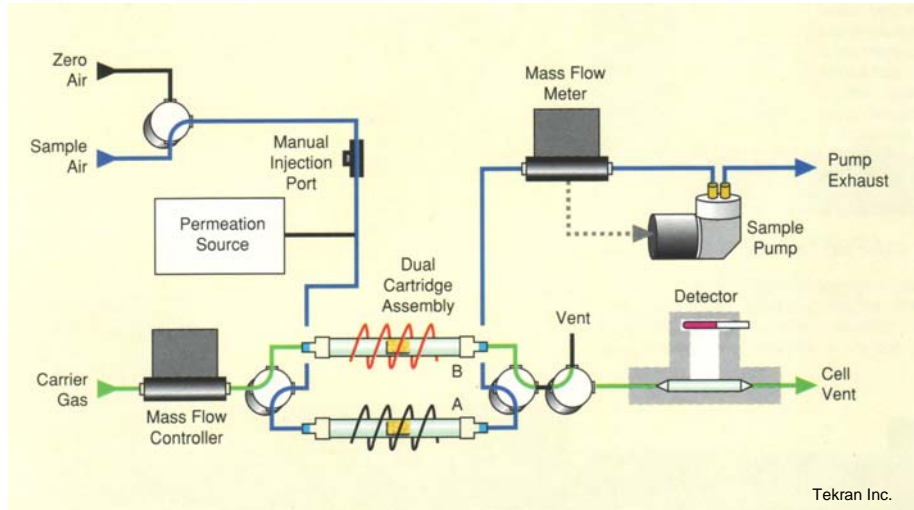
Berechnung der Menge des Metalls pro Hektar: bis zur Bodentiefe von 15 cm und für eine Lagerungsdichte von 1,3 (ungefähre Masse: 2 000 t).

Quelle: Aus Alloway, B. J. (Hrsg.) *Heavy Metals in Soils*. Glasgow (Blackie) 1990, verändert.

Abb. 2: Durchschnittskonzentrationen einiger schädlicher Metalle



Messung von Quecksilber in der Umwelt



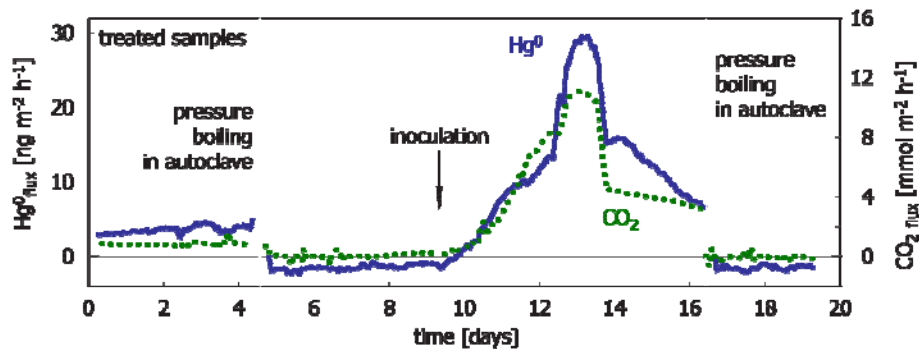
Quantifizierung des Quecksilberaustausches

- **Durchflussskammern**
 - Einfache Handhabung
 - Anwendung in Feld und Labor
 - Verändert atmosphärische Bedingungen



Hg⁰ Flussmessung im Labor

- Ziel: Einfluss der mikrobiologischen Aktivität auf die Hg⁰-Emission
- Methode: Durchflussskammern im Labor



Institut für Umweltwissenschaften Prof. Dr. Ch. Alewell HS 08 Lect. 8

49/52

Mikrometeorologische Messmethoden



- Modified Bowen ratio (MBR)
- Aerodynamische Methode
- Relaxed Eddy accumulation

$$k_w = \frac{F_{CO_2}}{\Delta CO_2}$$

$$F_{Hg} = k_w \times \Delta Hg$$

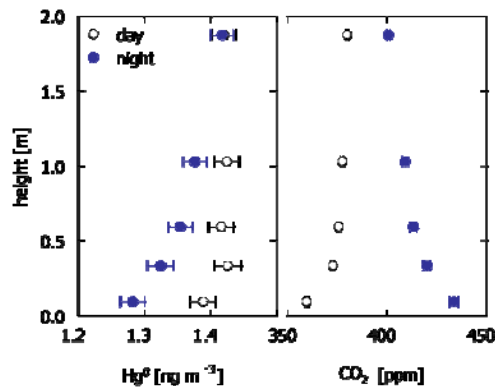
- Beeinflusst nicht die atmosphärischen Bedingungen
- Liefert Mittelwert über grössere Fläche
- Kenntnis über „fetch“ erforderlich

Institut für Umweltwissenschaften Prof. Dr. Ch. Alewell HS 08 Lect. 8

50/52

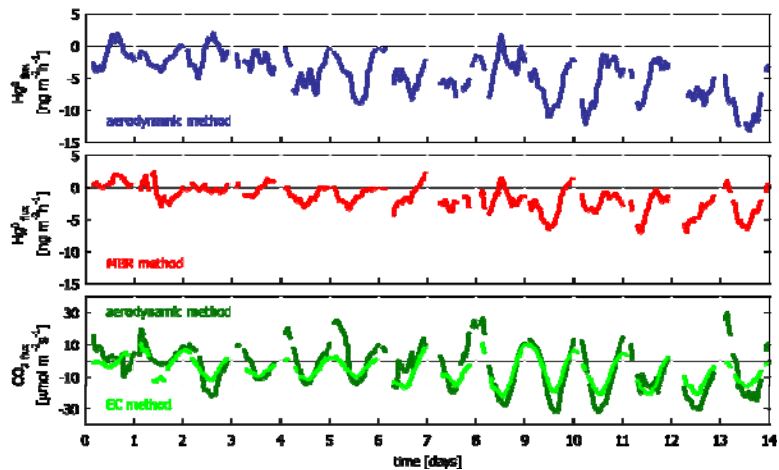
Hg⁰ Flussmessung im Feld

- Ziel: Quantifizierung des täglichen und Saisonalen Hg⁰ Austausches
- Methode: MBR und aerodynamische Methode



Institut für Umweltgeowissenschaften Prof. Dr. Ch. Alewell HS 08 Lect. 8

51/52



- Im Jahresmittel Hg⁰-Aufnahme von 1.7 – 4.3 ng m⁻²h⁻¹
- Vergleich der Austauschraten mit anderen Spurenstoffen
 - CO₂ 500 μg m⁻²s⁻¹
 - CH₄ 50 μg m⁻²s⁻¹
 - N₂O 20 μg m⁻²s⁻¹

Institut für Umweltgeowissenschaften Prof. Dr. Ch. Alewell HS 08 Lect. 8

52/52