

Quecksilber in der Raumluft, Studienreihe Teil 1: Irreguläre Prozesse bei der Anreicherung von Quecksilber an Gold nach der VDI-Norm 2267, Blatt 9

Verfasser: Dr. Wigbert Maraun¹ und Steffen Ulrichson²; im Januar 2017

¹ARGUK-Umweltlabor GmbH, Oberursel

²Institut für Angewandte Umweltforschung e.V., Oberursel

Korrespondenzautor: Dr. Wigbert Maraun, Krebsmühle 1, 61440 Oberursel, 06171 / 71817, www.arguk.de

1. Einleitung

Quecksilber stellt eine für den Menschen giftige Substanz dar. Während elementares flüssiges Quecksilber fast nicht resorbiert wird, werden Quecksilberdämpfe besser aufgenommen, wobei die Resorptionsrate im Bereich bis 80 % liegt. Extrem giftig sind zudem Quecksilber-Ionen (Hg²⁺-Ionen) und organische Verbindungen von Quecksilber. Letztere werden zu nahezu 100 Prozent resorbiert und erst nach Monaten und Jahren wieder ausgeschieden. Weithin macht diese Verbindungen gefährlich, dass sie spätestens nach Metabolisierung problemlos die Blut-Hirn-Schranke überwinden. Am bekanntesten sind Mono-Methylquecksilber und Di-Methylquecksilber mit einer mittleren letalen Dosis von 30 mg/kg und 1 mg/kg.

Quelle: Steinhausen M., Toxikologie von Quecksilber, IFA - Institut für Arbeitsschutz der Deutschen gesetzlichen Unfallversicherung, 2013; und wikipedia, Abruf 10.02.2017, <https://de.wikipedia.org/wiki/Quecksilbervergiftung>

Elementares Quecksilber wird u.a. in der Elektrotechnik, im Instrumenten- und Apparatebau (Manometer, Barometer) sowie als Bestandteil von Dental-Amalgam in der Zahnmedizin verwendet. Verbindungen des Quecksilbers (Hg-I und Hg-II) werden bzw. wurden als Katalysatoren und Farbpigmente (Zinnober) sowie im Pflanzen- oder auch Holzschutz als Fungizide eingesetzt.

Quelle: Link B. Richtwerte für die Innenraumluft – Quecksilber, Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz 2:99, S 168-174: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/Quecksilber.pdf> und

Schadstoffratgeber Gebäuderückbau, Stoffdaten 507 Holzschutzmittel und Pestizide, Bayrisches Landesamt für Umweltschutz, Stand März 2004: http://www.lfu.bayern.de/abfall/schadstoffratgeber_gebaeuderueckbau/suchregister/doc/507.pdf

Im Innenraum kann Quecksilber in die Raumluft durch zerbrochene Thermometer oder „Energiesparlampen“, durch Messgeräte (alte Manometer) oder durch alte Spiegel eingetragen werden.

2. Stoffeigenschaften

Metallisches Quecksilber stellt bei Raumtemperatur das einzige flüssige Metall dar und weist einen deutlichen Dampfdruck von 162 mPa auf. Damit wird metallisches, elementares Quecksilber u.U. über einen langen Zeitraum im Innenraum vorkommen können.

Auch die anorganische Verbindung Quecksilber(II)chlorid zeigt bei Raumtemperatur einen deutlichen Dampfdruck von 10 mPa.

3. Analytik

Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes in der Raumluft wird üblicherweise nach der VDI-Norm 2267, Bl. 9, durchgeführt. Dabei wird metallisches Quecksilber als Amalgam an goldbeschichteten Glaskügelchen abgeschieden. Geprüft und kalibriert ist das Verfahren durch Applikation von gasförmigem metallischem Quecksilber auf das Trägermaterial. Schon die Norm beschreibt Befunde, dass bei paralleler Probenahme von realer Luft Diskrepanzen zwischen den beiden Sammlern oder auch Durchbrüche bei zwei in Reihe geschalteten Sammlerröhrchen beobachtet wurden.

4. Material und Methode

4.1 Auswahl der Objekte

Bei dem zur Bestimmung der Raumluftgehalte an Quecksilber ausgewählten Gebäude handelt es sich um ein in den 1910er Jahren errichtetes hochwertiges Wohngebäude. Dieses wurde nach dem Ende des Zweiten Weltkrieges zeitweise als Lazarett genutzt. Aus dieser Nutzung heraus ergab sich die Erstvermutung, dass es auch zu einer Verteilung von metallischem Quecksilber in dem Gebäude gekommen sein konnte.

Das Gebäude war zwischenzeitlich renoviert und für Verwaltungstätigkeiten umgebaut worden. Dabei wurden Decken abgehängt und neue Bodenbeläge (Linoleum) ausgelegt. In den Fluren war jedoch ein alter, wahrscheinlich originaler, Parkettboden verblieben.

Es wurden in der Mehrzahl der Büroräume und den Flurabschnitten z.T. wiederholt, Raumluftmessungen zur Bestimmung des Gehaltes an Quecksilber durchgeführt.

4.2 Analyse

Die zur Ermittlung des Raumluftgehaltes an Quecksilber durchgeführte Probenahme erfolgte in Anlehnung an die VDI 4300 - Blatt 1 „Messen von Innenraumluftverunreinigungen“ und wurde nicht unter Nutzungsbedingungen durchgeführt. Nach einer intensiven Lüftung über 10-15 min wurde der zu beprobenden Räumlichkeit für einen Zeitraum von mindestens 8 Stunden keine Außenluft zugeführt. Die Fenster und die Innentüren waren bis zum Beginn der Probenahme geschlossen zu halten. Es waren möglichst nutzungsübliche raumklimatische Bedingungen zu schaffen.

Die Sammelgeschwindigkeit betrug 0,4 L/min, das Probenahmenvolumen lag zwischen 17 und 42 L. Als Pumpe wurde der BiVOC2 (Umweltanalytik Holbach, Wadern) eingesetzt. Die zweikanalige Probenahmepumpe ermöglicht eine simultane Entnahme zweier Luftproben. Der Volumenstrom kann für jeden Kanal im Bereich zwischen 0,1 und 1,9 l/min individuell eingestellt werden, da jeder Kanal mit einem Massensensorsensor und einer Volumenstromregeleinheit ausgestattet ist.

Die Analyse der belegten Sammlerröhrchen erfolgte nach der VDI 2267 - Blatt 9 „Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft - Messen der Massenkonzentration von Quecksilber - Probenahme durch Sorption als Amalgam und Bestimmung mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) mit Kaltdampftechnik“. Normgemäß wurden die Sammler durch Vorbehandlung blindwertfrei gestellt.

Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,01 ng absolut pro Sammler, woraus sich bei einem Sammelvolumen von 30 L eine Bestimmungsgrenze für den Gehalt an Quecksilber in der Raumluft von 0,7 ng/m³ (bei zwei Sammlern) errechnet.

5. Ergebnisse

Die Probenahmen erfolgten an mehreren Terminen mit teilweiser Wiederholung im gleichen Raum. In der nachstehenden Tabelle 1 sind die Messwerte aus 46 Raumluftmessungen zusammengestellt.

Aufgeführt sind neben der Raumbezeichnung und dem jeweiligen Sammelvolumen die Absolut-Gehalte an Quecksilber je Sammler (Erst- und nachgeschalteter Zweitsammler), der addierte Gesamtgehalt und die Raumluftkonzentration an Quecksilber in ng/m³. Das Verhältnis des Quecksilber-Gehaltes auf dem Zweitsammler gegenüber dem Erstsammler ist in einer eigenen Spalte als Prozentwert aufgeführt. Rot markiert sind dabei die Verhältniswerte größer/gleich 100%, die besagen, dass bei dieser Probenahme auf dem Zweitsammler mindestens die gleiche Menge an Quecksilber angetroffen wurde wie auf dem Erstsammler.

Innerhalb der Auflistung mit gleicher Raumbezeichnung ist chronologisch beginnend mit dem älteren Probenahmedatum geordnet.

Von den insgesamt 46 Raumluftmessungen wiesen 13 Raumluftproben Gehalte an Quecksilber auf, bei denen der Zweitsammler mindestens die gleiche Menge an Quecksilber enthielt wie der Erstsammler. Bei einer Raumluftprobe wurde für den Zweitsammler mehr als das Sechsfache der Quecksilbermenge des Erstsammlers gemessen.

In 14 der 46 Raumluftproben wurde ein Durchbruchgehalt von weniger als 20% der Erstsammlermenge festgestellt. Eine derartige Durchbruchrate kann als ausreichend angesehen werden. Demnach wären 70% der Probenahmen mit einem höheren Durchbruch als 20% als methodisch kritisch einzustufen.

Die Hintergrundbelastung an Quecksilber in der Außenluft wie auch in einem benachbarten Neubau-Gebäude wurde zu 3 ng/m³ festgestellt.

Demnach liefert das Verfahren eine ausreichend und auch erforderlich niedrige Bestimmungsgrenze für den Gehalt an Quecksilber in der Luft. Da bei Raumluftmessungen immer auch das Niveau der Außenluftgehalt als Vergleichsmaßstab anzusehen ist, sind Verfahren der Quecksilberbestimmung mit Bestimmungsgrenzen von höher als 5 ng/m³ als nur wenig geeignet einzustufen.

Raum	Nutzung	Volumen (L)	Sammler 1 (ng)	Sammler 2 (ng)	Verhältnis 2/1	Gesamt-Masse (ng)	Raumluftgehalt (ng/m ³)
V 002	Büro	17,4	0,17	0,21	124%	0,38	22
V 002	Büro	17,4	0,17	0,21	124%	0,38	22
V 005	Büro	29,0	0,16	0,12	75%	0,28	10
V 006	Büro	34,6	0,06	0,06	100%	0,12	3
V 007	Büro	30,2	0,04	0,03	75%	0,07	2
V 009	Büro	33,3	0,16	0,04	25%	0,20	6
V 010	Büro	32,0	0,06	0,06	100%	0,12	4
V 011	Büro	23,5	0,10	0,10	100%	0,20	9
V 012	Büro	31,0	0,22	0,22	100%	0,44	14
V 013	Büro	24,4	0,18	0,02	11%	0,20	8
V 014	Büro	29,0	2,30	2,23	97%	4,53	156
V 014	Büro	12,1	0,23	0,05	22%	0,28	23
V 014	Büro	34,0	0,06	0,0	0%	0,06	2
V 016	Büro	26,3	0,12	0,02	17%	0,14	5
V 017	Büro	24,3	0,17	0,14	82%	0,31	13
V 022	Büro	27,9	0,19	0,05	26%	0,24	9
V 031	KG	30,0	0,07	0,03	43%	0,10	3
V 103	Büro	34,4	0,60	0,15	25%	0,75	22
V 103	Büro	28,0	0,59	0,0	0%	0,59	21
V 104	Büro	30,0	1,68	0,32	19%	2,00	67
V 104	Decke	24,6	0,10	0,09	90%	0,19	8
V 104	Nische	30,8	1,07	0,07	7%	1,14	37
V 104	Büro	33,0	0,37	1,02	276%	1,39	42
V 104	Büro	28,4	0,47	0,12	26%	0,59	21
V 105	Büro	37,1	1,86	0,05	3%	1,91	51
V 105	Büro	32,0	0,70	0,61	87%	1,31	41
V 105	Büro	31,7	0,79	0,0	0%	0,79	25
V 106	Büro	33,8	0,14	0,08	57%	0,22	7
V 107	Büro	30,0	0,19	0,17	89%	0,36	12
V 108	Büro	22,0	0,30	0,10	33%	0,40	19
V 108	Decke	23,8	0,05	0,32	640%	0,37	16
V 108	Büro	31,7	0,05	0,15	300%	0,20	6
V 108	Büro	30,0	0,49	0,06	12%	0,55	18
V 109	Büro	30,0	0,19	0,07	37%	0,26	9
V 110	Büro	30,0	0,81	0,02	2%	0,83	28
V 110	Büro	33,0	0,2	0,14	70%	0,34	10
V 111	Büro	25,4	0,09	0,24	267%	0,33	13
V 112	Büro	31,1	0,06	0,21	350%	0,27	9
V 113	Büro	29,7	0,50	0,02	4%	0,52	18
V 114	Büro	33,6	0,65	0,02	3%	0,67	20
F 106	Flur	25,8	0,21	0,31	148%	0,52	20
F 110	Flur	27,2	0,42	0,03	7%	0,45	17
F 291	Flur	42,8	0,17	0,17	100%	0,34	8
F 372	Flur	20,9	0,46	0,05	11%	0,51	24
F 374	Flur	29,8	0,18	0,47	261%	0,65	22
H 2.07	Altbau	28,5	0,08	0,07	88%	0,15	5
Außenluft	Terrasse	28,8	0,06	0,02	33%	0,08	3
0.15	Neubau	35,9	0,07	0,05	71%	0,12	3

Tab 1: Quecksilber-Gehalte in der Raumluft

5.1 Deskriptive Statistik

Die erhobenen Messergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle deskriptiv dargestellt nach Perzentilwerten, Spannweiten und Lagemaßen.

Tab. 2: Deskriptive Statistik über alle Messwerte

	Quecksilbergehalt / Raumluft [ng/m ³]
Probenanzahl (n)	46
25. Perzentil	8
50. Perzentil (=Median)	13
90. Perzentil	37
Mittelwert	20
Minimalwert	2
Maximalwert	156

Die statistische Auswertung (Tab. 2) zeigt einen 50. Perzentil-Wert von 13 µg/m³ und ein 90. Perzentilwert von 37 ng/m³. Die Messwerte-Spanne liegt zwischen 2 und 156 ng/m³.

6. Diskussion

6.1 Innenraum-Richtwert

Für die Raumluftkonzentrationen an Quecksilber existiert ein Innenraum-Richtwert der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte beim Umweltbundesamt von 35 ng/m³ als Richtwert I (RW I, Vorsorgewert) und ein Richtwert RW II als Gefahrenwert von 350 ng/m³. Diese Richtwerte beziehen sich ihrer Ableitung nach auf die Exposition durch metallisches Quecksilber.

6.2 Raumluftbelastungen durch Quecksilber

Für das Kollektiv der Raumluftproben aus dem untersuchten Gebäude findet sich in ca. 10% der Proben eine Überschreitung des Innenraum-Richtwertes von 35 ng/m³.

Wesentlich für die vorliegenden Messwerte sind jedoch die hohen und augenscheinlich unsystematischen Schwankungen bei den Verhältnisse zwischen Erst- und Zweitsammler. Es bildet sich keine feste Durchbruchssituation ab. Es muss aus den vorliegenden Daten sogar abgeleitet werden, dass für die beprobte Raumluft eine sichere Aussage zum Gesamtgehalt nicht möglich ist. Aus dem Anstieg des Quecksilbergehaltes vom ersten zum zweiten Sammler ist nicht abzuschätzen, wie hoch der Durchbruch von Quecksilber durch den zweiten Sammler einzuschätzen ist.

Im Raum V 014 wird bei der Erstmessung ein Gesamtgehalt von 156 ng/m³ ermittelt bei einem hohen Durchbruch durch den Erstsammler von 97% mit nahezu Gleichverteilung des Quecksilbers zwischen beiden Sammlern. Bei der Nachmessung findet sich ein Gesamtgehalt von nur noch 23 ng/m³ mit einem Durchbruchanteil von 22%. Nach Sanierung des Raumes wird ein Gesamtgehalt von 2 ng/m³ (Außenluft-Hintergrundwert von 3 ng/m³) erhalten, wobei ein Durchbruch nicht mehr festzustellen war.

Die Daten legen die Vermutung nahe, dass das zur Anreicherung von Quecksilber eingesetzte Gold lediglich metallisches Quecksilber erfasst, während kovalent gebundene Quecksilber-Spezies wie Quecksilberchlorid oder Organo-Quecksilberverbindungen allein durch Amalgamierung nicht erfasst werden. Hier können lediglich zufällig-mechanische Effekte wie Anlagerung von quecksilberhaltigen Partikeln oder adhäsive Prozesse an der Trägermaterialoberfläche für eine (unvollständige) Abscheidung von anderen Quecksilber-Spezies aus dem Luftstrom sorgen.

Bei schwankenden Anteilen von metallischem und nicht-metallischem Quecksilber in der Raumluft kommen darüber hinaus weitere Unsicherheitseffekte in der analytischen Bestimmbarkeit des Quecksilbergehaltes hinzu.

Aus dem irregulären analytischen Nachweis von Quecksilber wurde daher die Anfangs-Hypothese eines nutzungsbedingten Ausbringens von metallischem Quecksilber wie durch zerbrochene Thermometer erweitert zur Annahme, dass auch Sublimat-Quecksilber (Quecksilber(II)-Chlorid) als Desinfektionsmittel eingesetzt und als Altlast des Gebäude noch nachweisbar ist.

Diese irregulären Vorgänge bei der Probenahme lassen eine gesicherte Aussage zum Gesamtgehalt an Quecksilber in einer Raumluftprobe nicht zu. Es muss daher generell bei der Anreicherung von Quecksilber an Goldoberflächen von Minderbefunden ausgegangen werden. Dies betrifft insbesondere auch diskontinuierlich messende Analysatoren, bei denen Quecksilber aus der Raumluft an Goldfolie abgeschieden wird. Die dabei zugrunde liegende Amalgamierung bedingt die gleiche Unsicherheit in der Aussage zum Gesamtgehalt an Quecksilber in der Raumluft wie die Probenahme nach der VDI-Norm 2267, Blatt 9.

7. Fazit

Die Bestimmung von Quecksilber nach der VDI-Norm 2267, Blatt 9, führt auf Grund irregulärer Prozesse zu teilweise hohen Durchbrüchen durch den goldbeschichteten Sammler. Das VDI-Verfahren und alle auf der Amalgamierung von Quecksilber mit Gold beruhenden Anreicherungsverfahren lassen außer Acht, dass lediglich Quecksilber in seiner metallischen, elementaren Form mit Gold unter Amalgambildung reagiert. Für anorganische und organische Quecksilber-Spezies ist dieser Vorgang nicht bekannt. Hier können nur zufällig-mechanische Prozesse zur Abscheidung von Quecksilber-Verbindungen aus dem Luftstrom auf dem Sammler beitragen. Diese Prozesse scheinen jedoch keine gesicherte und vollständige Erfassung des Gesamt-Quecksilbers in der Raumluftprobe zu gewährleisten.

Es besteht daher die Erfordernis zu einer Methode, die den Gesamtgehalt erfasst und auch differenzierend die Spezifikation des Quecksilbers ermöglichen kann. Eine hierzu geeignete Methode werden wir in Teil 2 der Studienreihe vorstellen.

Autoren:

Maraun, Wigbert, Dr., Dipl.-Chem., ARGUK-Umweltlabor GmbH, Labor für Innenraum-Diagnostik und Umweltanalytik, Krebsmühle 1, 61440 Oberursel

Ulrichson, Steffen, Dipl.-Chem., Institut für Angewandte Umweltforschung e.V., Krebsmühle 1, 61440 Oberursel

Literaturverzeichnis

DIN ISO 4300, Blatt 1 (1995): Messen von Innenraumluftverunreinigungen - Allgemeine Aspekte der Meßstrategie, Beuth-Verlag, Berlin

Link B (1999): Richtwerte für die Innenraumluft – Quecksilber. Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2·168-174

VDI-Richtlinie 2267, Blatt 9 (2002): Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft - Messen der Massenkonzentration von Quecksilber Probenahme durch Sorption als Amalgam und Bestimmung mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) mit Kaltdampftechnik Aspekte der Meßstrategie, Beuth-Verlag, Berlin