

# MTBE-Fachgespräch am 21.2.2002 in Karlsruhe Tagungsband



# **MTBE-Fachgespräch am 21.2.2002 in Karlsruhe Tagungsband**

Umweltbelastungen durch  
die Nutzung von MTBE  
(Methyl-tertiär-butylether)  
als Kraftstoffzusatz



Herausgegeben von der  
Landesanstalt für Umweltschutz  
Baden-Württemberg  
1. Auflage

Karlsruhe 2002

**Dieser Band gibt die Beiträge eines Fachgesprächs wieder,  
das von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg  
am 21.2.2002 in Karlsruhe durchgeführt worden ist zu dem Thema  
"Einträge von MTBE aus diffusen Quellen in die Umwelt"**

## **IMPRESSUM**

<b>Herausgeber</b>	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg  76157 Karlsruhe · Postfach 21 07 52 <a href="http://www.lfu.baden-wuerttemberg.de">http://www.lfu.baden-wuerttemberg.de</a>
<b>ISSN</b>	0949-0280 (Bd. 5, 2002)
<b>ISBN</b>	3-88251-282-2
<b>Redaktion</b>	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Referat 33 - Luftqualität, Lärm, Verkehr Dr. Werner Scholz
<b>Umschlaglayout</b>	Stephan May · Grafik-Design, 76227 Karlsruhe
<b>Titelbild</b>	Jutta Ruloff · Dipl.-Designerin, 76275 Ettlingen
<b>Druck</b>	Grube & Speck, 76137 Karlsruhe
<b>Umwelthinweis</b>	gedruckt auf Recyclingpapier aus 100 % Altpapier
<b>Bezug über</b>	Verlagsauslieferung der LfU bei JVA Mannheim - Druckerei, Herzogenriedstr. 111, 68169 Mannheim Telefax 0621/398-370
<b>Preis</b>	6 €

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

## Zusammenfassung

Der Benzinzusatz MTBE (Methyl-tert-butylether) zählt weltweit zu den meistproduzierten Chemikalien. Nachdem dieser Zusatz in den USA aufgrund massiver Verunreinigungen von Grund- und Trinkwasservorkommen in die Kritik geraten ist, hat auch in Deutschland eine Diskussion über die Umweltauswirkungen der Verwendung von MTBE begonnen.

Seine Brisanz bezieht das Thema MTBE aus den Stoffeigenschaften der Verbindung und den großen Einsatzmengen.

MTBE ist eine leichtflüchtige, gut wasserlösliche, sauerstoffhaltige Flüssigkeit mit hoher Oktanzahl. Es sorbiert fast nicht an die Bodenmatrix, ist sehr schlecht biologisch abbaubar und bewegt sich im Grundwasser praktisch mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Grundwasser selbst. Aufgrund dieser Eigenschaften stellt MTBE eine Gefahr für das Grundwasser dar. Problematisch aus Sicht der Wasserversorgung ist die niedrige Geruchs- und Geschmacksschwelle von MTBE, weshalb kontaminiertes Wasser nicht mehr als Trinkwasser brauchbar ist.

MTBE wird seit Mitte der 70er Jahre in den USA und seit Anfang der 80er Jahre in Deutschland dem Benzin zugesetzt, um die Klopfestigkeit zu verbessern. Der MTBE-Gehalt hängt von der Benzinqualität ab: Während Normalbenzin bei uns durchschnittlich 0,3% und Super 1,6% MTBE enthalten, liegen die Werte für SuperPlus und Optimax bei etwa 6-12 Vol-%.

In den USA werden höhere Konzentrationen verwendet. In Kalifornien wurde ab 1992 in Ballungszentren ein MTBE-Gehalt von mindestens 11% vorgeschrieben, um die Verbrennung des Benzins zu verbessern ("Oxygenat").

Diese Einsatzmengen haben in den USA und speziell in Kalifornien zu erheblichen Belastungen von Flüssen, Seen und Grundwasser mit MTBE geführt, wobei als Eintragspfade sowohl lokale Ereignisse wie Tankleckagen und Schadensfälle als auch diffuse Emissionen durch den Kfz-Verkehr eine Rolle spielen.

Hinsichtlich der Risikobewertung wird MTBE kontrovers diskutiert: In Kalifornien wurde ein Verbot von MTBE in Benzin ab 2003 beschlossen. Da in Europa die eingesetzten Mengen überwiegend niedriger liegen, hat hier eine öffentliche Diskussion um die Verwendung von MTBE bislang noch kaum stattgefunden. Die anzutreffenden Positionen haben eine große Spannweite: Während das deutsche Umweltbundesamt in einer Stellungnahme aus dem Jahr 2000 die Verwendung von MTBE als geeignete Ersatzstoff für Benzol begrüßte, hat die dänische Mineralölindustrie nach öffentlicher Kritik zugesagt, MTBE bis 2005 aus dem Verkehr zu ziehen.

Die Datenlage zu MTBE-Konzentrationen in den Umweltmedien ist in Deutschland und Europa bislang unbefriedigend. Daten zu MTBE in Oberflächen- und Grundwasser liegen inzwischen aus verschiedenen Bundesländern vor; Messungen von MTBE in der Atmosphäre oder in Regenwasser existieren bislang kaum.

Nach den bisherigen Ergebnissen kann MTBE nahezu ubiquitär in fast allen untersuchten Flüssen und häufig auch im Grundwasser von Ballungsgebieten nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass nicht nur punktuelle Einträge durch Altlasten oder Schadensfälle, sondern auch weiträumige diffuse Einträge durch Kfz-Verkehr und Benzinumschlag zu berücksichtigen sind.

Um von Experten den derzeitigen Stand der Erkenntnisse zu erfahren und mit ihnen die Risikobewertung und das weitere Vorgehen zu diskutieren, fand am 21.2.2002 bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg in Karlsruhe ein Fachgespräch zum Thema "Einträge von MTBE aus diffusen Quellen in die Umwelt" statt. Unter den knapp 30 Teilnehmern waren Wissenschaftler aus

Deutschland und der Schweiz, Vertreter von Landesbehörden und des Umweltbundesamts, des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg und der Fachabteilungen der Landesanstalt.

In neun Fachvorträgen und einer ausführlichen Diskussionsrunde, die in dem vorliegenden Tagungsband wiedergegeben sind, wurden Messdaten zur Konzentration von MTBE in Luft, Niederschlag, Oberflächen- und Grundwasser vorgestellt und die Möglichkeiten einer Modellbildung erörtert.

Die Teilnehmer des Fachgesprächs waren sich einig, dass die derzeitige Datenlage und die Kenntnisse zum Vorkommen und zu den Verbreitungswegen von MTBE in den Umweltmedien keinesfalls geeignet sind, abschließend Entwarnung zu geben und eine Grundwassergefährdung durch MTBE auszuschließen.

Vielmehr wird es als vordringlich angesehen, die Datenlage deutlich zu verbessern, um gravierende Kenntnislücken, wie beispielsweise bislang unerklärbare MTBE-Frachten in Oberflächengewässern, zu schließen.

Die Abschätzung einer möglichen Grundwassergefährdung ist umso wichtiger, als sowohl die Mineralölindustrie als auch die Europäische Union von steigenden Einsatzmengen von MTBE ausgehen, wenn aufgrund verschärfter Spezifikationen für Benzin ab 2005 der Aromatengehalt gesenkt wird.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b> .....	3
<b>1 Begrüßung</b> – Markus Langner, Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Referat Wasserversorgung, Grundwasserschutz .....	7
<b>2 Kurze Einführung in die Fragestellungen</b> - Dr. Werner Scholz, Landesanstalt für Umwelt- schutz Baden-Württemberg, Referat Luftqualität, Lärm, Verkehr .....	8
<b>3 Aktuelle Daten zu MTBE in Niederschlag und Oberflächenwasser</b> Prof. Wilhelm Püttmann, Universität Frankfurt/Main, Institut für Mineralogie - Umweltanalytik .....	12
<b>4 MTBE-Eintrag ins Grundwasser: Die Bedeutung punktueller vs. diffuser Quellen</b> Dr. Torsten C. Schmidt, EAWAG, Dübendorf, Schweiz.....	24
<b>5 MTBE als Benzininhaltsstoff - Probleme mit dem "Natural Attenuation"-Ansatz bei Benzinschadensfällen</b> Dr. Mario Schirmer, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle (UFZ) .....	33
<b>6 WATCH - Ein EU-Projekt zur Überwachung von Schadstoffen im Grundwasser</b> Dr. Thomas Track, DECHEMA e.V., Frankfurt/Main.....	43
<b>7 Messaktivitäten in Baden-Württemberg:</b>	
<b>7.1 MTBE-Messungen im Grundwasser</b> Dr. Iris Blankenhorn, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Referat Grundwasser, Baggerseen .....	49
<b>7.2 MTBE-Messungen in Oberflächenwasser</b> Markus Lehmann, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Referat Fließgewässer, Integrierter Gewässerschutz.....	57
<b>7.3 MTBE-Messungen in Luft und Niederschlag</b> Dr. Harald Creutzmacher, UMEG Zentrum für Umweltmessungen, Umwelterhebungen und Gerätesicherheit Baden-Württemberg .....	61
<b>8 Vorkommen von MTBE in Grund- und Oberflächenwässern – Bedeutung für die Wasserversorgung</b> Dr. Frank Sacher, DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe.....	68

<b>9</b>	<b>Stand der Risikobewertung in den USA / Ansätze zur Modellbildung</b>	
	Martin Bittens und Peter Merkel, Universität Tübingen, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften .....	81
<b>10</b>	<b>Runder Tisch und Diskussion</b> mit Kurzbeiträgen zu folgenden Themen:	
	<b>10.1 Orientierendes Monitoring auf MTBE in bayerischen Gewässern</b>	
	Dr. Rudolf Stockerl, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München.....	95
	<b>10.2 Grundwasser-Geringfügigkeitsschwelle für MTBE</b>	
	Dr. Theo v.d. Trenck, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Referat Biologische Umweltbeobachtung.....	98
	<b>10.3 Zusammenfassung der Diskussionsbeiträge .....</b>	<b>103</b>
<b>11</b>	<b>Zusätzliche Literaturhinweise zum Thema MTBE .....</b>	<b>107</b>

# 1 Begrüßung

## **Markus Langner, Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Referat Wasserversorgung, Grundwasserschutz**

Das Thema MTBE ist ein aktuelles Thema, das uns in gewisser Weise Sorgen bereitet, insbesondere im Hinblick auf den Grundwasserschutz.

Erste stichprobenhafte MTBE-Untersuchungen im Abstrom von Altlasten und Schadensfällen der Landesanstalt für Umweltschutz in Karlsruhe im Jahr 1999 haben ergeben, dass MTBE-Belastungen des Grundwassers auch dann festgestellt werden konnten, wenn die Fälle im Hinblick auf die Grundwasserbelastung mit Mineralölkohlenwasserstoffen als saniert galten. Daraufhin hat Herr Umweltminister Müller bei der Präsentation der Untersuchungsergebnisse zur Grundwasserbeschaffenheit des Jahres 1999 darauf hingewiesen, dass bei der Altlastenbehandlung zukünftig auch dem MTBE Aufmerksamkeit zu schenken sei.

Bei Fragestellungen wie beispielsweise: Weshalb wird MTBE eingesetzt, wodurch wurde man in Kalifornien auf MTBE aufmerksam und wie verhält sich MTBE im Untergrund, drängen sich Vergleiche zur CKW-Problematik auf. Anfang der 60er Jahre wurden CKW's eingesetzt, um z.B. in der Metallentfettung Benzin-Entfettungsbäder abzulösen und damit die Brand- und Explosionsgefahr zu bannen. Dies war aus Sicht des Arbeitsschutzes damals ein großer Fortschritt. Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit dieses Stoffes wurden jedoch nicht angestellt. Erst rund 20 Jahre später, als man Trinkwasserfassungen wegen überhöhter CKW-Belastungen des Grundwassers schließen musste, erkannte man die Grundwassergefahr, die von diesen Stoffen ausgeht. Die erforderlichen Grundwasseranierungsmaßnahmen gestalteten sich sehr zeit- und kostenintensiv und dauern zum Teil noch heute an.

Bei näherer Betrachtung zeigen sich bei MTBE deutliche Parallelen im Vergleich zur CKW-Problematik. In den USA wurde Anfang der 70er Jahre Blei im Benzin durch MTBE ersetzt, in Deutschland Anfang der 80er Jahre. Im Jahr 1995, rund 20 Jahre später, mussten in der Stadt Santa Monica in Kalifornien über 70 % der öffentlichen Trinkwasserversorgung stillgelegt werden, weil entsprechende MTBE-Belastungen des Grundwassers eine Nutzung als Trinkwasser unmöglich machten.

Bei diesem Vergleich drängen sich folgende Fragestellungen geradezu auf: Laufen wir im Bereich MTBE in eine ähnliche Gefährdungssituation hinein, wie wir sie bei den CKW's hatten? Wie groß ist das Risiko für das Grundwasser? Aus Sicht des Grundwasserschutzes müssen wir mit zunehmender MTBE-Belastung rechnen, insbesondere vor dem Hintergrund, dass ab 2005 bedingt durch neue EU-Vorgaben zur Aromatenreduzierung im Benzin mit einem erhöhten MTBE-Einsatz zu rechnen ist. Diese Regelungen werden wahrscheinlich dazu führen, dass der MTBE-Gehalt im Benzin europaweit steigen wird.

Vor diesem Hintergrund müssen wir darauf achten, gegebenenfalls rechtzeitig zu handeln, bevor das Kind in den Brunnen gefallen ist und Trinkwasserfassungen wegen erhöhter MTBE-Belastungen geschlossen werden müssen. Daher ist die Fragestellung, ob die derzeitige Datenlage bereits ausreicht, um eine MTBE-Gefährdungsabschätzung für das Schutzgut Grundwasser durchzuführen, von besonderem Interesse. Falls zusätzliche Daten benötigt werden, wären diese festzulegen. Antworten hierauf erhoffe ich mir durch Ihre Beiträge heute Vormittag und anschließend in der Diskussion am Nachmittag.

Ich freue mich, dass Sie heute zur Landesanstalt für Umweltschutz nach Karlsruhe gekommen sind, ich danke vor allem den Referenten für ihre Beiträge und wünsche uns heute Nachmittag eine fruchtbare und konstruktive Diskussion.

## 2 Kurze Einführung in die Fragestellungen

### Dr. Werner Scholz, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Referat Luftqualität, Lärm, Verkehr

Ziel dieses Fachgesprächs ist einerseits sicherlich der Austausch des gegenwärtigen Wissensstandes, zum anderen aber – darauf aufbauend – vor allem

- die Identifikation der offenen Fragen,
- eine klarere Sicht auf den Stand der Risikobewertung und der Gefährdungsabschätzung, und
- die Diskussion des weiteren Vorgehens hinsichtlich Messungen und Modellrechnungen.

Im Rahmen der Diskussion besteht auch die Möglichkeit zu Kurzbeiträgen und Statements. Viele der hier Anwesenden arbeiten seit längerem über die Thematik MTBE und haben eigene Erfahrungen und Ergebnisse vorliegen. Mit einem sogenannten „Runden Tisch“ soll hier auch den Teilnehmern ohne eigenen Vortrag Gelegenheit gegeben werden, ihre Position darzustellen, ihre Ergebnisse mitzuteilen.

Lassen Sie mich zum Thema einige einleitende Bemerkungen machen:

Die Verwendung von MTBE im Kraftstoff hat in den Vereinigten Staaten zu erheblichen Diskussionen geführt, mit teilweise massiven Konsequenzen. In Europa hat eine größere Diskussion über MTBE bislang nicht stattgefunden.

Dies hat sicher mehrere Gründe: Zum einen sind die eingesetzten Konzentrationen von MTBE im Benzin bei uns niedriger, zum anderen werden die in den USA beobachteten Kontaminationen auf die große Zahl maroder unterirdischer Lagertanks zurückgeführt. Und wie man hört, ist der Zustand dieser Lagertanks in Deutschland, aber auch in Europa sehr viel besser, die Vorschriften sind schärfer. Demzufolge sollte von diesen quasi „Punktquellen“ keine großräumige Gefährdung ausgehen. Auch die relativ geringe Zahl von bekannten MTBE-Schadensfällen im Bundesgebiet sollte allenfalls zu lokalen Belastungen führen.

Zu dieser Betrachtungsweise, die MTBE-Einträge nur auf Leckagen und Schadensfälle zurückführt, passt allerdings nicht der Befund, dass MTBE in den Oberflächengewässern nahezu ubiquitär gefunden wird, wie dies mittlerweile aus zahlreichen Messungen bekannt ist. Dies spricht offenbar dafür, dass wir es mit einem kontinuierlichen Eintrag aus diffusen Quellen zu tun haben. Deshalb lautet das Thema dieses Fachgesprächs auch: "Einträge von MTBE aus diffusen Quellen in die Umwelt".

Notwendig erscheint mir die Identifizierung und Quantifizierung der Eintragspfade, um die MTBE-Konzentrationen in den Oberflächengewässern und ebenso im Grundwasser nachvollziehen zu können.

Seit Ende letzten Jahres liegt eine Empfehlung der EU-Kommission bezüglich MTBE vor. Diese "Empfehlung über die Ergebnisse der Risikobewertung und über die Risikobegrenzungsstrategien für MTBE", basierend auf dem Bericht Finnlands zu MTBE, kommt zu folgenden Schlussfolgerungen:

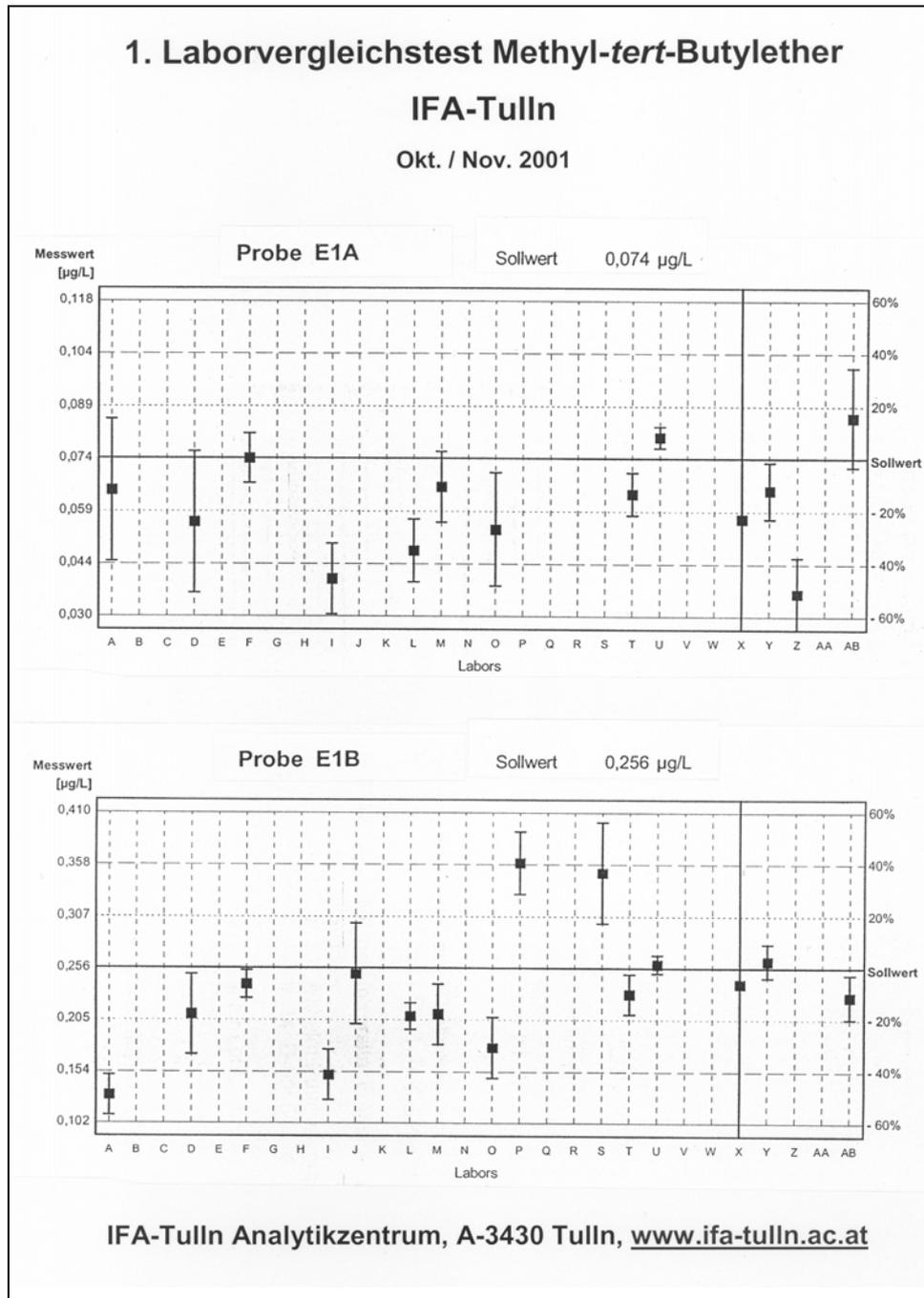
- Für die Bereiche Arbeitnehmer, Umwelt-exponierte Bevölkerung und Grundwasser sind besondere Risikobegrenzungsmaßnahmen erforderlich.
- Für den Lebensraum Wasser sind sowohl besondere Risikobegrenzungsmaßnahmen als auch weitere Informationen und/oder Prüfungen erforderlich.



Zu den Risikobegrenzungsstrategien führt die EU aus, dass "die Vermeidung jeglicher anthropogener Einträge in das Grundwasser eines der Hauptziele der derzeitigen Gemeinschaftsvorschriften ist". Ferner wird empfohlen, gegebenenfalls Überwachungsprogramme einzurichten, um frühzeitig feststellen zu können, ob Grundwasser durch MTBE verschmutzt ist.

Insofern ist zu begrüßen, dass die Zahl der Messungen und Messprogramme in Deutschland und auch in der Schweiz in jüngster Zeit deutlich zugenommen hat.

Mittlerweile ist auch ein 1. Ringversuch zur MTBE-Analytik beim IFA-Tulln durchgeführt worden:



Die zwei zu analysierenden Proben lagen in einem Konzentrationsbereich, wie er in Oberflächengewässern anzutreffen ist (74 ng/l bzw. 256 ng/l).

Die Ergebnisübersicht über die teilnehmenden Labors zeigt, dass teilweise ganz erhebliche Abweichungen auftraten. Nur etwa 1/3 bis 1/4 der Labors konnten den Sollwert innerhalb einer Genauigkeit von +/-20% reproduzieren.

Damit kommt der analytischen Methodik erhebliche Bedeutung zu. Eine Bewertung von MTBE-Messergebnissen wird über die Teilnahme an zukünftigen Ringversuchen möglich sein.

Abschließend eine Übersicht über die Fragen, die sich meiner Ansicht nach derzeit stellen.

### **Fragen zum weiteren Vorgehen bei MTBE**

- **Messungen an welchen Stellen / in welchem Untersuchungsgebiet?**  
*Niederschlag, Straßenablaufwasser, Kläranlagen?*
- **Inwieweit lassen sich Emissionsquellen identifizieren / quantifizieren?**  
*Abgas-, Verdampfungs-, Betankungsverluste?*  
*Pkw, 2-Takt-Motoren (Motorroller u. -räder, Motorboote)?*
- **Welche Rolle spielt atmosphärischer Transport?**  
*Abbauprodukte?*
- **Modellrechnungen:**  
*Sind die in Oberflächengewässern gefundenen Werte nachvollziehbar?*  
*Wie ist eine Bilanzierung der Eintragspfade zu realisieren?*  
*Welche Modellansätze kommen in Frage?*
- **Ist Gefährdungsabschätzung für das Grundwasser möglich?**
- **Überwiegt der Eintrag ins Grundwasser den natürlichen MTBE-Abbau?**  
**Kommt es zu einer Akkumulation?**
- **Weiterer Untersuchungs- und Forschungsbedarf?**

Ich hoffe, dass uns die Vorträge und die anschließende Diskussion heute eine Richtung für das weitere Vorgehen zeigen, und wünsche diesem Fachgespräch einen erfolgreichen Verlauf.

### 3 Aktuelle Daten zu MTBE in Niederschlag und Oberflächenwasser

Prof. Dr. Wilhelm Püttmann, Dr. Christine Achten und Dipl.-Chem. Axel Kolb,  
J.W.-Goethe-Universität Frankfurt am Main, Institut für Mineralogie – Umweltanalytik

MTBE ist in Deutschland erst vor 2 – 3 Jahren in das Blickfeld der Öffentlichkeit geraten und findet seither zunehmende Beachtung in der Wissenschaft und vereinzelt auch in den Medien. Wer im Internet mit einer gängigen Suchmaschine nach MTBE fragt, erhält ungefähr 134 000 Einträge, von denen die meisten aus den U.S.A. stammen. Dort ist das Thema MTBE schon seit vielen Jahren ein zentrales Thema der Umweltpolitik.

MTBE steht für Methyl-*tertiär*-butylether, eine Substanz, die technisch nahezu ausschließlich durch ihre Verwendung als Additiv für Vergaserkraftstoffe Bedeutung erlangt hat. Was ist das Kritische an MTBE bzw. wodurch entstehen die Probleme beim Umgang mit MTBE? Diese lassen sich leicht erkennen, wenn man die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanz betrachtet (Abbildung 1). Der niedrige Siedepunkt von MTBE (55 °C) führt in Verbindung mit dem hohen Dampfdruck von 270 hPa (bei 20°C) dazu, daß die Substanz bei der Handhabung von Kraftstoffen leicht verdampft und so in die Atmosphäre gelangt. Zusätzlich verfügt die Substanz über eine hohe Wasserlöslichkeit von 42 g pro Liter (bei 20°C), und einen niedrigen Henry-Koeffizienten von 0.0169 (bei 20°C). Daraus resultiert, daß MTBE nach der Lösung im Wasser nicht zur Verdampfung in die Atmosphäre tendiert, sondern bevorzugt im Wasser verbleibt. Damit unterscheidet sich MTBE deutlich von Benzol, das wesentlich leichter aus Wasser ausgasen kann. MTBE hat bei 25°C einen Oktanol-Wasser-Koeffizient von 1,06 und zeigt somit einen amphiphilen Charakter. Aus diesen Daten ergibt sich, daß MTBE im Gegensatz zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen gerne im Wasser verbleibt und beispielsweise durch Strippverfahren nur schlecht aus Wasser entfernt werden kann.

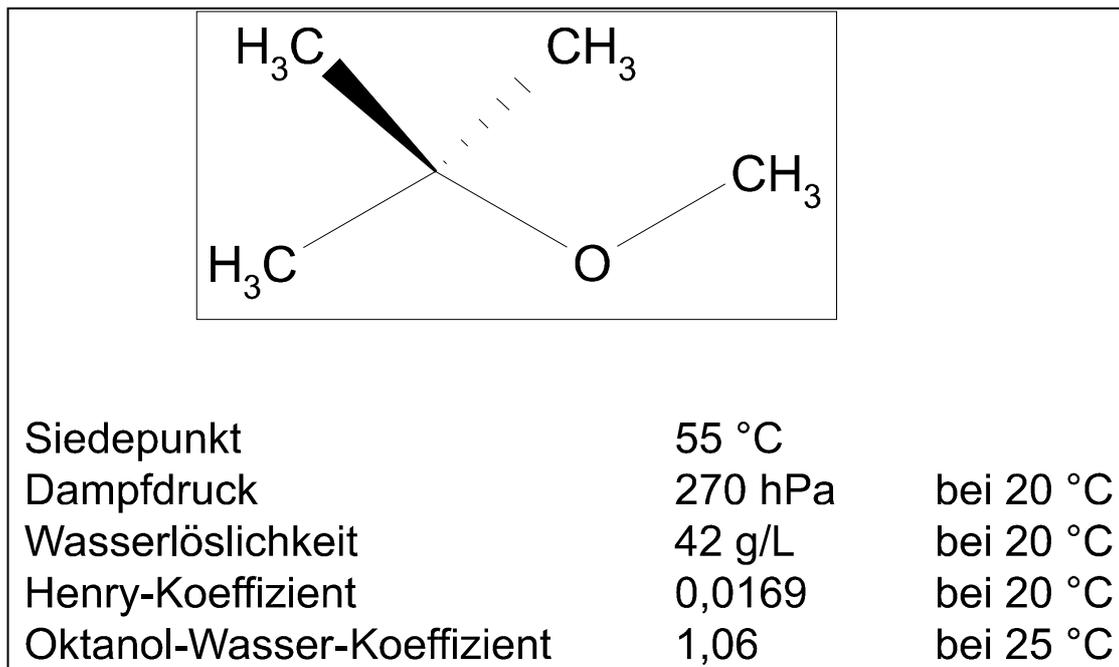


Abb. 1: Struktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von MTBE

Eines der größten Probleme bezüglich MTBE ist derzeit noch die Analytik. Das Analytikzentrum Tulln in Österreich hat kürzlich einen Ringversuch zur MTBE-Analytik durchgeführt (Schuhmacher & Führer, 2001). Daran haben 28 Institute teilgenommen, von denen nur 6 Teilnehmer dazu in der Lage waren, die vorgegebenen MTBE-Konzentrationen in zwei Wasserproben mit Abweichungen von weniger als  $\pm 20\%$  nachzuweisen. Bei dem von uns eingesetzten Analyseverfahren betrug bei einer Probe mit  $0,256 \mu\text{g/l}$  MTBE die Wiederfindungsrate  $103\%$  und bei einer weiteren Probe mit  $0,065 \mu\text{g/l}$  MTBE betrug diese  $88\%$ . Damit wurde im gesamten Ringversuch das drittbeste Ergebnis erzielt.

Dieses hervorragende Ergebnis wurde durch Einsatz eines Analyseverfahrens erzielt, das auf Festphasen-Mikroextraktion (SPME) in Verbindung mit Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) basiert. Die Entwicklung des Verfahrens hat ungefähr ein Jahr in Anspruch genommen und ist in der Folgezeit ständig weiter optimiert worden. Zunächst wurde die Extraktion mit einer Adsorberfaser in den wässrigen Phasen durchgeführt und lieferte eine Nachweisgrenze von  $10 \text{ ng/l}$  (Achten & Püttmann, 2000). Später wurde das Verfahren entsprechend der in Abbildung 2 gezeigten Darstellung insofern verfeinert, als die Extraktion im Kopfraum (Headspace, HS) über dem Wasser durchgeführt wurde.

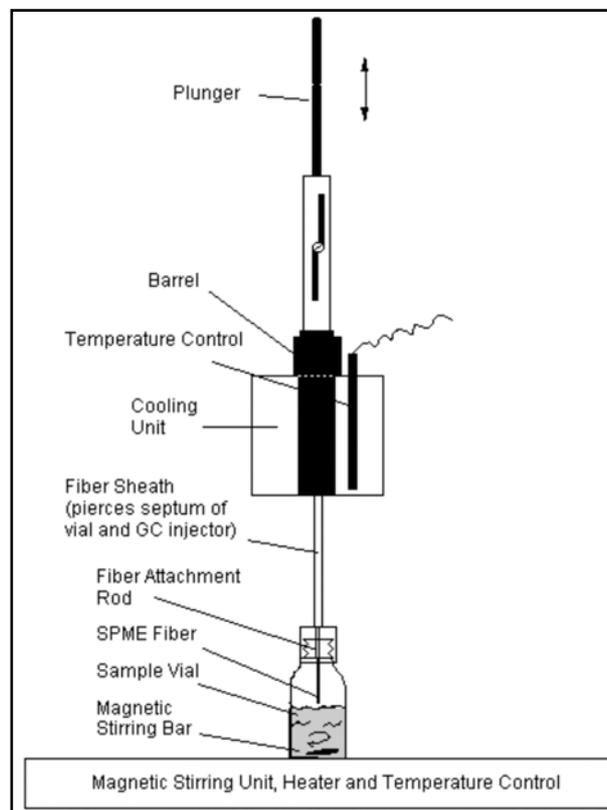


Abb. 2: Extraktion von MTBE mit HS-SPME  
(verändert nach Achten & Püttmann, 2000)

Das aus dem Wasser unter Rühren verdampfende MTBE wird von der Faser adsorbiert. Anschließend wird das MTBE von der Faser im Injektor eines Gaschromatographen bei  $260^\circ\text{C}$  desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung massenspektrometrisch analysiert und quantifiziert. Bei diesem Verfahren werden nur  $4 \text{ ml}$  Wasser benötigt. Details zum Analyseverfahren sind bei Achten et al. (2001a) beschrieben worden.

Der Vorteil bei der Extraktion aus dem Kopfraum besteht im Vergleich zur Extraktion aus dem Wasser in den geringeren Matrixeffekten und damit verbunden in einer verlängerten Zeitspanne zwischen den erforderlichen Reinigungen der Ionenquelle des Massenspektrometers. Das Verfahren der SPME im Kopfraum ist nur einsetzbar für leicht flüchtige Verbindungen, so daß wir also mit dieser Methode



Konzentrationen von bis zu 70 ng/l gemessen. Im zweiten Winter 1999/2000 wurden Konzentrationen von bis zu 40 ng/l und im dritten Winter 2000/2001 von bis zu 85 ng/l gemessen. Dabei wird eine erhebliche Streuung der Meßwerte beobachtet. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei erstmaligen Regenereignissen nach Trockenperioden durch Auswaschung der Atmosphäre hohe Werte auftreten, während die Konzentrationen bei länger andauernden Regenereignissen geringer werden.

In Abbildung 4 sind die MTBE-Gehalte im Regenwasser in Frankfurt in der Zeit von Juli 2000 bis März 2001 auf einer gestreckten Skala detailliert dargestellt.

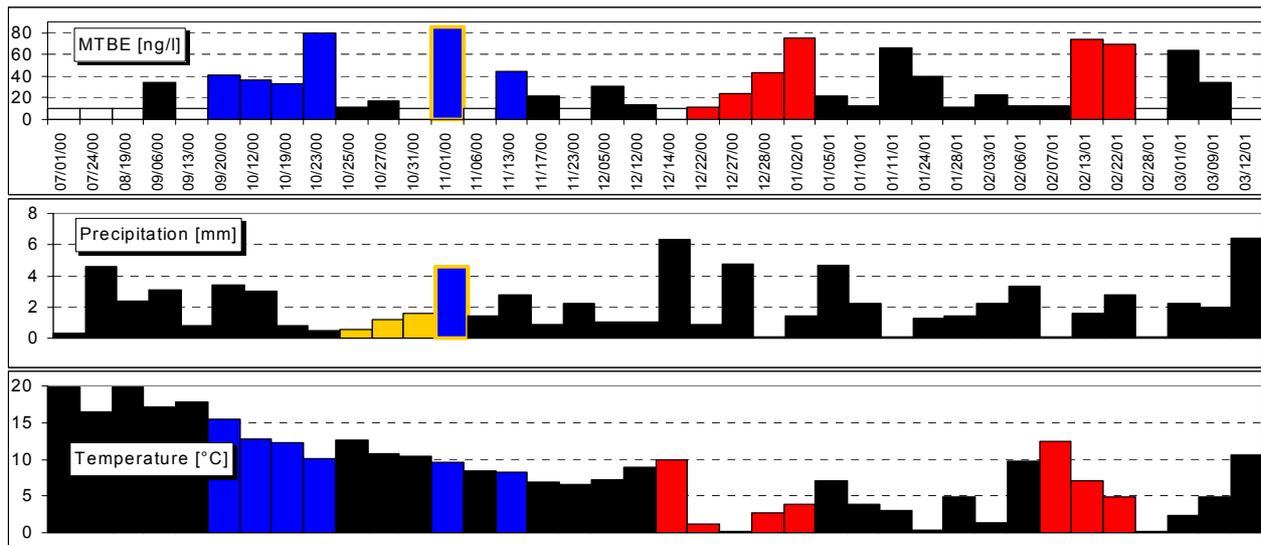


Abb. 4: Niederschlag in Frankfurt, gestreckte Skala (aus Achten et al., 2001b)

Dabei sind die Niederschlagsmengen und die jeweiligen Außentemperaturen zum Zeitpunkt der Probenahme mit aufgetragen. Es zeigt sich, daß bei Temperaturen oberhalb von 15 °C nur sehr selten MTBE nachweisbar ist. Je tiefer die Temperaturen sinken, um so höher wird die Wahrscheinlichkeit, daß MTBE im Regen nachweisbar ist. Allerdings lassen sich auch Abweichungen von diesem Trend feststellen. Abweichungen zu sinkenden MTBE-Gehalten treten auch bei niedrigen Temperaturen insbesondere dann auf, wenn in einer länger andauernden Regenperiode ein Starkregen-Ereignis auftritt. Dann ist das MTBE offensichtlich bereits in der Anfangsphase der Regenperiode weitgehend aus der Atmosphäre ausgewaschen worden.

Betrachten wir in Abbildung 5 einen Vergleich der MTBE-Konzentrationen im Regenwasser aus ländlichen und städtischen Gebieten, so läßt sich erkennen, daß die höheren Konzentrationen überwiegend in den Städten (Bonn, Köln, Hamburg, Stuttgart, Berlin und Frankfurt am Main) gemessen worden sind. Alle anderen in der Abbildung 5 aufgeführten Standorte repräsentieren ländliche Gebiete, aus denen überwiegend vom Umweltbundesamt Niederschlagsproben zur Verfügung gestellt wurden. Die Ergebnisse zeigen, daß in fast allen Regenwasserproben aus ländlichen Gebieten kein MTBE nachweisbar war (bei einer Nachweisgrenze von 10 ng/l). Alle Schneeproben sind in der Abbildung 5 mit einem (\*) gekennzeichnet. Es zeigt sich, daß in allen Schneeproben – auch aus den ländlichen Gebieten – MTBE nachgewiesen wurde. Die drei Proben mit den höchsten MTBE-Konzentrationen von nahezu 60 ng/l stellen Schneeproben dar; zwei dieser Proben stammen sogar aus ländlichen Gebieten. Schnee weist folglich höhere MTBE-Gehalte als Regen auf. Dies ist physikalisch nachvollziehbar, weil dem Schnee mehr Zeit als dem Regen zur Verfügung steht, um das MTBE aus der Luft

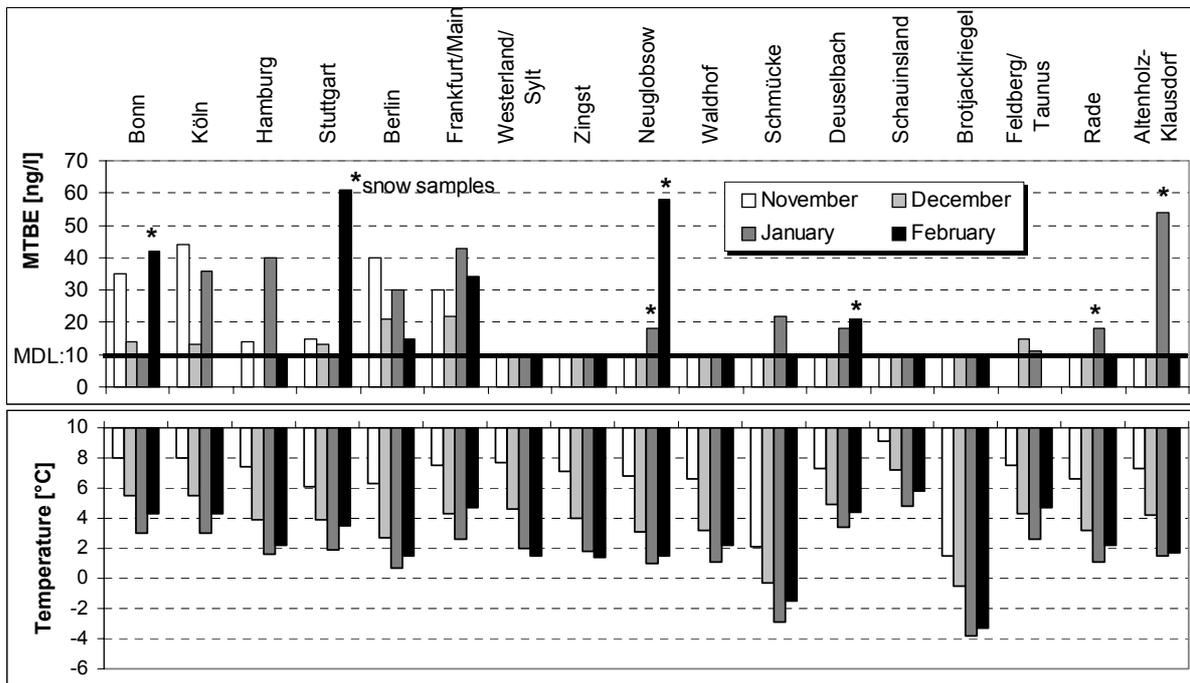


Abb. 5: MTBE in Regen und Schnee aus städtischen und ländlichen Gebieten (aus Achten et al., 2001b)

auszukämmen und Schneeflocken eine höhere Oberfläche als Regentropfen aufweisen. Außerdem sind bei Schneefall niedrigere Außentemperaturen zu erwarten als bei Regen, so daß zusätzlich ein Temperatureffekt wirksam wird.

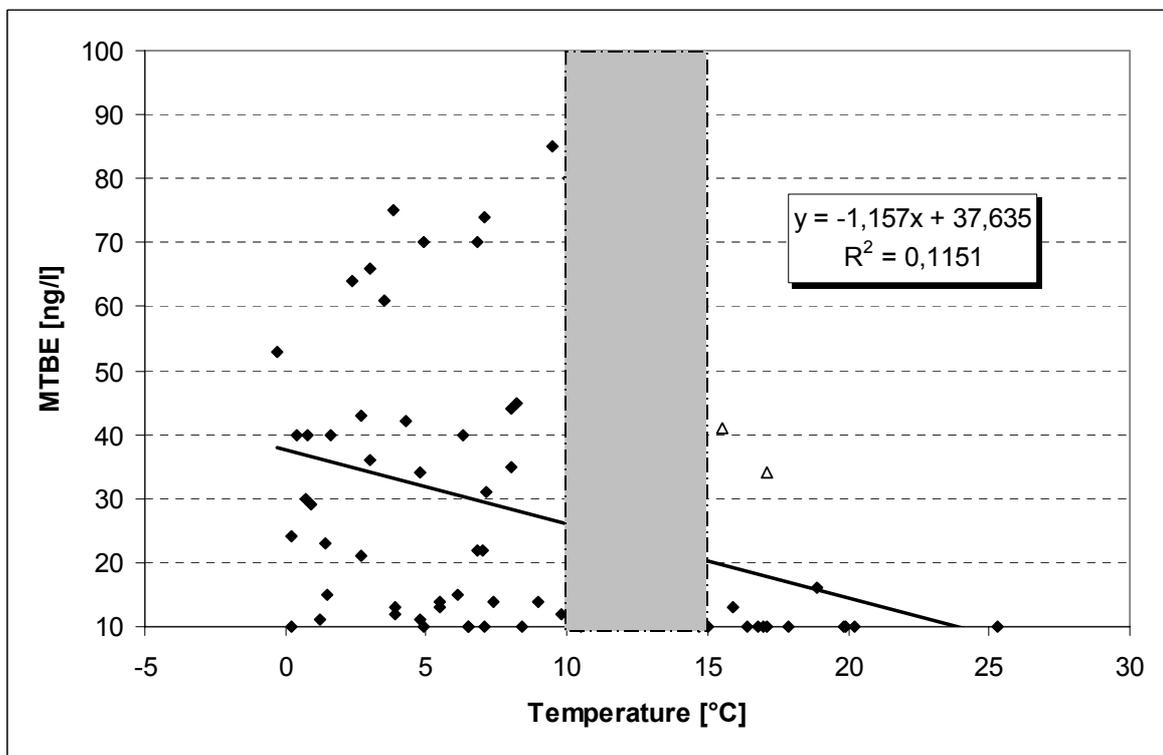


Abb. 6: MTBE-Konzentrationen vs. Temperatur (aus Achten et al., 2001b)

In Abbildung 6 ist der gesamte zur Verfügung stehende Datensatz von MTBE-Gehalten im Niederschlag gegen die Temperatur aufgetragen.

Die Grafik zeigt, daß die höchsten MTBE-Konzentrationen bei einer Temperatur unter 10 °C auftreten. In einem Übergangsbereich von 10-15 °C sind die Konzentrationen niedriger und bei Temperaturen oberhalb von 15 °C konnte MTBE nur noch in wenigen Proben mit Konzentrationen von maximal 17 ng/l nachgewiesen werden. Von diesem Trend weichen die vier durch Dreiecke gekennzeichneten Proben dahingehend ab, daß diese Proben unerwartet hohe MTBE-Konzentrationen aufweisen. Diese Proben stellen insofern eine Besonderheit dar, als es sich um Proben von ersten Niederschlägen im Herbst nach einer längeren Trockenperiode handelt. Insgesamt lassen die MTBE-Analysen an Niederschlägen erkennen, daß im Regenwasser und Schnee keine MTBE-Konzentrationen von über 100 ng/l nachweisbar waren und daß der Schnee höhere Konzentrationen als der Regen aufweist.

In Frankfurt sind zudem 12 Proben von Oberflächen-Abfluß (urban run off) auf MTBE untersucht worden. Dabei wurden mit einer mittleren Konzentration von 204 ng/l wesentlich höhere Konzentrationen als in dem auf dem Institutsdach in etwa 15 m Höhe gesammelten Regen gemessen. Dies legt nahe, daß der Regen, kurz bevor er den Erdboden erreicht, noch größere Mengen MTBE aufzunehmen vermag. Dieses MTBE kann überwiegend aus den Emissionen von Kraftfahrzeugen stammen und wird erst bodennah vom Regen ausgewaschen. Dieser Befund muß durch weitere Messungen an Regenwasserabfluß bestätigt werden.

### MTBE in Fließgewässern

Abgesehen von den MTBE-Bestimmungen im Niederschlag sind in den letzten Jahren zahlreiche Proben aus Fließgewässern auf MTBE analysiert worden. Dabei wurde der Main seit Dezember 1998 besonders häufig beprobt. Die Analyseergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt und lassen erkennen, daß in der Zeit von Dezember 1998 bis zum Februar 2001 ein deutlicher Trend zu steigenden Konzentrationen auftritt.

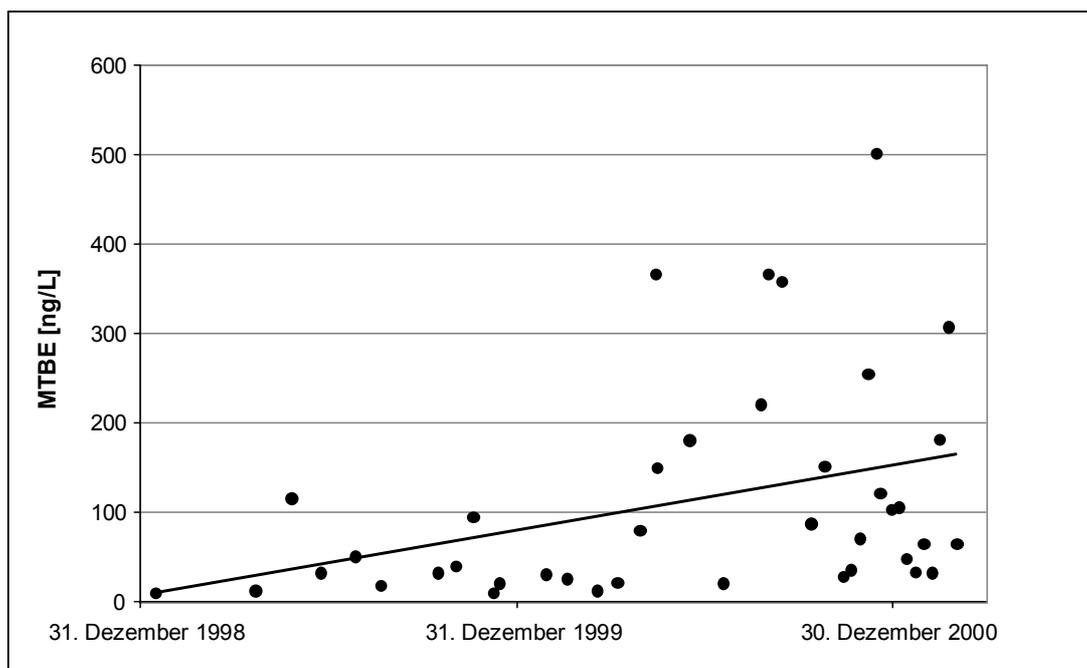


Abb. 7: Zeitliche Entwicklung der MTBE-Konzentrationen im Main  
(aus Achten et al., 2002)

Während im ersten Untersuchungsjahr die Konzentrationen nicht über 130 ng/l lagen, konnten im letzten Untersuchungsjahr Konzentrationen von bis zu 500 ng/l gemessen werden. Die Spannweite der Meßwerte ist erheblich und zeigt, daß der Eintrag von MTBE in den Main kein kontinuierlicher Prozess ist, sondern mit Sicherheit auch von der Wasserfracht und anderen hydrologischen Faktoren abhängig ist.

Abbildung 8 zeigt weitere Ergebnisse der MTBE-Analysen an Wasserproben aus dem Main. Dabei sind vier Meßstellen berücksichtigt worden. Eine Meßstelle liegt im Bereich von Frankfurt/M.-Stadt, eine weitere Meßstelle in Frankfurt/M.-Nied in unmittelbarer Nähe zur früheren Hoechst AG. Zwei weitere Meßstellen befinden sich weiter flußabwärts in Bischofsheim, wobei eine Meßstelle am

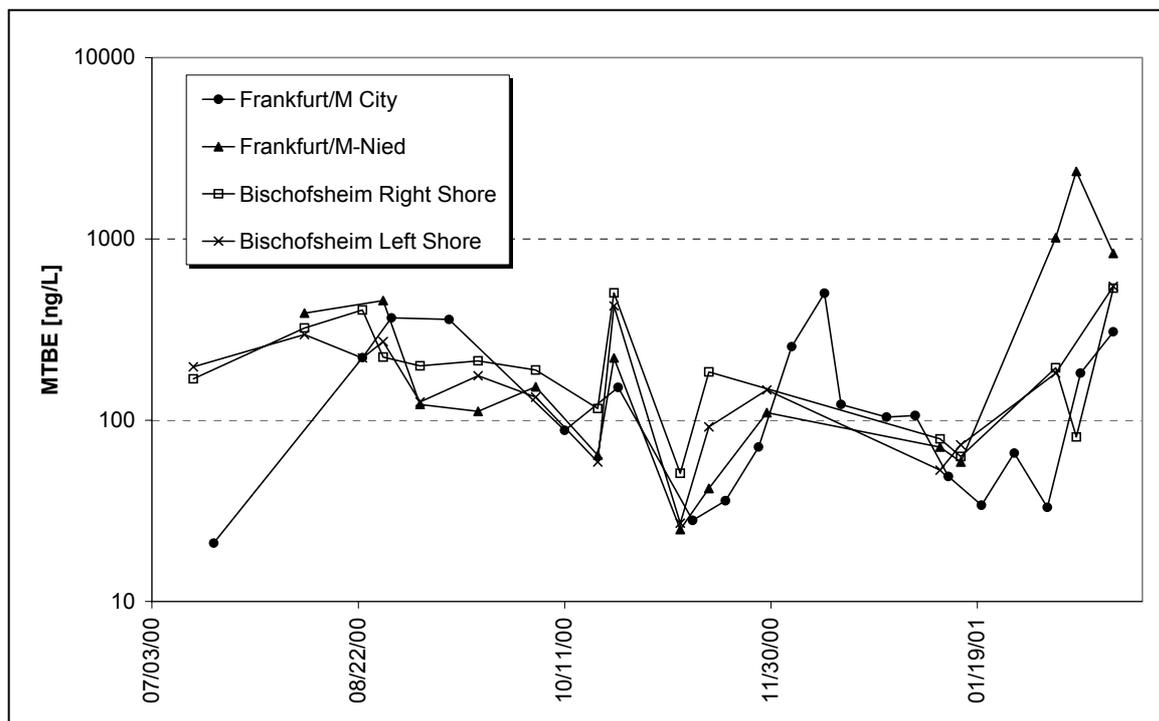


Abb. 8: Zeitliche Entwicklung der MTBE-Konzentrationen im Main an vier Meßstellen (aus Achten et al., 2002)

rechten und die zweite am linken Ufer gelegen ist. Die Beprobungen wurden in der Zeit von Juli 2000 bis Februar 2001 durchgeführt. Die MTBE-Konzentrationen sind logarithmisch aufgetragen und zeigen, daß die Schwankungen an den verschiedenen Meßstellen zum gleichen Zeitpunkt häufig parallel verlaufen. Im Mittel liegen die Werte bei etwa 200 ng/l. Auffallend ist, daß im Sommer 2000 die Konzentrationen nicht niedriger sind als in den ersten Wintermonaten. Daraus läßt sich folgern, daß der mit dem Regenwasser eingebrachte MTBE-Anteil nicht dominieren kann, da im Sommer MTBE im Regenwasser von Frankfurt nicht nachweisbar war. Zu Beginn des Jahres 2001 trat an der Meßstelle Frankfurt/M.-Nied sogar ein Spitzenwert von über 1 µg/l im Main auf. Gegen Ende des Beprobungszeitraums konnte eine Tendenz zu steigenden Konzentrationen an allen vier Meßstellen festgestellt werden.

Im Vergleich zum oben diskutierten Mittelwert aus dem Oberflächenabfluß von Frankfurt (204 ng/l) sind diese Meßwerte vom Mainwasser häufig erhöht und es stellt dies die Frage, worin diese Erhöhung begründet sein kann. Eine mögliche Antwort läßt sich aus den Daten vom Rhein beziehen, die in Abbildung 9 dargestellt sind.

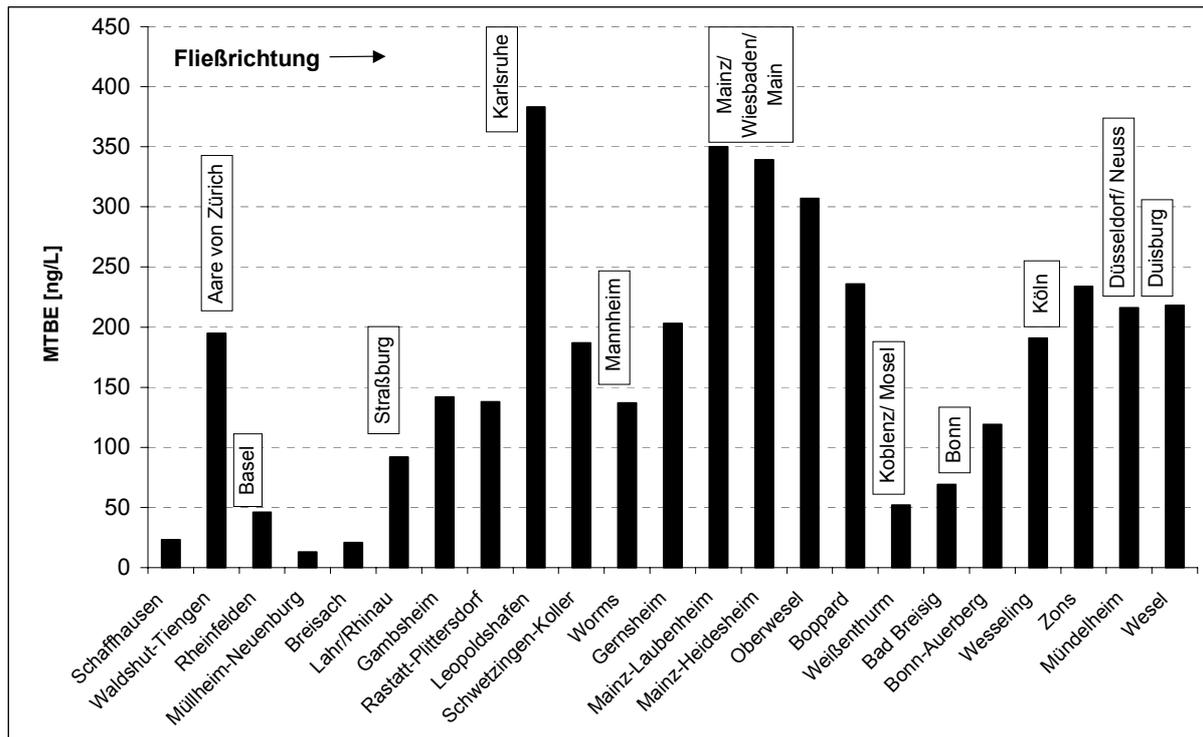


Abb. 9 MTBE-Konzentrationen im Rhein (aus Achten et al., 2002)

An zwei aufeinander folgenden Tagen ist der Rhein im November 2000 von Schaffhausen bis Wesel beprobt worden und auf den MTBE-Gehalt untersucht worden. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß im Oberlauf die Konzentrationen zunächst relativ gering sind. Auffallend sind die niedrigen Konzentrationen von unter 50 ng/l in der Nähe von Basel trotz der hohen Dichte an chemischer Industrie in diesem Bereich. Die höchste MTBE-Konzentration von nahezu 400 ng/l wurde dann flußabwärts in Leopoldshafen bei Karlsruhe gemessen. Hier sind mehrere Raffinerien sowie einer der größten MTBE-Produzenten Deutschlands ansässig. Weiter flußabwärts sinken dann die MTBE-Konzentrationen wieder, um dann im Rhein-Main-Gebiet wieder auf die aus dem Raum Karlsruhe bekannten Gehalte anzusteigen. Deutlich niedrigere Konzentrationen von etwa 50 ng/l werden dann in der Nähe von Koblenz nach dem Zustrom von Lahn und Mosel gemessen. Diese beiden Flüsse führen offenbar zu einer merklichen Verdünnung von MTBE im Rhein. In den Ballungsgebieten um Köln, Düsseldorf und Duisburg steigen dann die MTBE-Gehalte wieder auf über 200 ng/l an. Die Ergebnisse lassen über weite Strecken eine Korrelation zwischen der Besiedlungs- bzw. Industriedichte am Rhein und den MTBE-Konzentrationen im Rhein erkennen.

Abgesehen von Rhein und Main sind noch zahlreiche andere Flüsse in Deutschland stichprobenhaft auf MTBE untersucht worden. Diese Daten werden zusammen mit MTBE-Daten, die im Arbeitskreis von Prof. Brauch in Karlsruhe ermittelt wurden, in der folgenden Tabelle 1 gezeigt. Insgesamt liegen 649 Analysenergebnisse der MTBE-Messung in Fließgewässern und 12 Messungen an Oberflächenabfluß vor.

	MTBE-Konzentration [ng/L] Mittelwert	Probenanzahl n
<b>Oberrhein</b>	100	16
<b>Niederrhein</b>	252	139
<b>Obermain</b>	167	12
<b>Niederrhein</b>	223	198
<b>Städtische Bäche</b>	271	128
<b>Ländliche Bäche</b>	26	38
<b>Elbe</b>	48	23
<b>Donau</b>	< 10	7
<b>Neckar</b>	163	16
<b>Weser</b>	126	2
<b>Oder</b>	< 10	1
<b>Kanäle</b>	83	6
<b>Abläufe aus Kläranlagen</b>	252	63
<b>Städtischer Oberflächenabfluß</b>	204	12

Tab. 1: MTBE-Konzentrationen im Oberflächenwasser in Deutschland  
(526 Proben von Achten et al. (2002); 123 Proben von Brauch et al. (2001);  
12 Proben von Achten et al. (2001b))

Die Ergebnisse zeigen, daß bei Zugrundelegung der Mittelwerte die höchsten Konzentrationen im Rhein und im Main mit etwa 200 ng/l gemessen wurden, wobei im Oberlauf der beiden Flüsse die Konzentrationen jeweils niedriger sind. Ebenfalls hohe MTBE-Konzentrationen von im Mittel 271 ng/l wurden in städtischen Bächen gemessen. Im Vergleich dazu weisen ländliche Bäche nur geringe Konzentrationen von 26 ng/l im Mittel auf. Der überwiegende Teil der Proben aus Hessen wurde dankenswerterweise vom *Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie* (HLUG) zur Verfügung gestellt. Auch die Elbe weist mit 48 ng/l (Mittelwert) relativ niedrige MTBE-Konzentrationen auf, die sogar von Neckar und Weser übertroffen werden. Auffallend ist, daß in allen Proben aus der Oder und der Donau kein MTBE nachgewiesen werden konnte. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß nur wenige Proben untersucht wurden. Für diese beiden Flüsse sind umfangreiche Meßkampagnen in Zukunft geplant. Darüber hinaus sind einige Proben aus Kanälen analysiert worden und haben im Mittel MTBE-Konzentrationen von 83 ng/l geliefert. Die Mittelwerte der MTBE-Gehalte in Abläufen aus Kläranlagen sowie im städtischen Oberflächenabfluß liegen mit 252 bzw. 204 ng/l in der gleichen Größenordnung wie die Werte aus den städtischen Bächen und den Flüssen Rhein und Main. Auch dieser Befund macht deutlich, daß letztlich ein zivilisatorischer Einfluss auf die MTBE-Konzentrationen in den Oberflächengewässern gegeben ist.

### Zukünftige Oxygenate-Verwendung in den USA und Forschungsbedarf

Die renommierte Zeitschrift „Environmental Science and Technology“ greift in letzter Zeit häufig das Thema MTBE auf. Im Heft Januar 1, 2001 ist auf der Titelseite ein Tank-LKW abgebildet mit der Aufschrift „10% ethanol gasoline“. Der LKW ist gerade dabei, eine Tankstelle mit Kraftstoff zu beliefern. Dieses Bild macht deutlich, welchen Weg man in den USA voraussichtlich gehen wird. Es ist nicht geplant, auf Oxygenate in den Kraftstoffen zu verzichten, sondern MTBE durch Ethanol zu ersetzen. Dieses Ethanol soll aus Biomasse gewonnen werden, wodurch sich auch für die Agrarindustrie ein neuer Markt eröffnen würde. In Frankreich wird zur Zeit ein vollkommen anderer Weg beschritten. Dort wird aus Ethanol der Ethyl-*tertiär*-Butylether (ETBE) hergestellt und als Oxygenat

den Vergaserkraftstoffen zugesetzt. ETBE hat gegenüber MTBE aufgrund des höheren Siedepunkts einige Vorteile, aber ebenso wie MTBE den Nachteil des schlechten biologischen Abbaus im Grundwasser.

Zum Schluß möchte ich auf die Anregung von Herrn Dr. Scholz hin den Forschungsbedarf nennen, der aus unserer Sicht in Zusammenhang mit MTBE besteht. Eine wesentliche Frage ist, ob MTBE eine Gefahr für das Grundwasser darstellt. Zur Beantwortung dieser Frage liegen zur Zeit noch zu wenige Daten aus der Grundwasseranalytik vor. Weiterhin sind die Quellen für das in den Fließgewässern nachweisbare MTBE unklar. Dazu bedarf es einer verbesserten Quantifizierung des MTBE-Eintrags aus den potentiellen Quellen. Diese bestehen in der Hauptsache aus Niederschlag, Oberflächenabfluß, industriellen und kommunalen Abwässern sowie Tankleckagen. Von besonderer Bedeutung ist die Klärung der Frage, wie sich MTBE bei der Uferfiltration verhält, da in Deutschland vielerorts Uferfiltrat zur Gewinnung von Trinkwasser gefördert wird. Aufgrund des schlechten biologischen Abbaus von MTBE könnte schon bald die Situation eintreten, daß im Uferfiltrat Konzentrationen von 300 – 400 ng/l erreicht werden.

Bezogen auf Deutschland sind derzeit noch keine Daten zu den MTBE-Konzentrationen in der Atmosphäre veröffentlicht worden. Diese Daten sind wichtig, um den nach atmosphärischem Transport über den Niederschlag in die Fließgewässer eingetragenen MTBE-Anteil besser abschätzen zu können. Weiterhin ist zu klären, wie die möglichen Alternativen zu MTBE (ETBE und Ethanol) bezüglich ihrer Auswirkungen auf die Umwelt zu bewerten sind. Schließlich stellt sich die Frage: "Brauchen wir eine DIN-Norm für die MTBE-Analytik?", und darauf möchte ich folgende Antwort geben: Da auf Länderebene bereits über Grenzwerte von MTBE im Grundwasser diskutiert wird, bedarf es auch eines standardisierten Analyseverfahrens, das verlässliche Meßwerte zu liefern vermag.

## Diskussion

**Frage:** Was für einen Detektor verwenden Sie?

**Püttmann:** Ein Massenspektrometer.

Einen Flammenionisationsdetektor (FID) kann ich als alleinigen Detektor für die MTBE-Analytik nicht empfehlen. Es gibt je nach verwendeter Trennsäule und Temperaturprogramm verschiedene Bestandteile der Vergaserkraftstoffe, die mit MTBE koeluiieren können. Eine Koelution läßt sich nur bei Kontrolle durch ein Massenspektrometer erkennen und gegebenenfalls bei der Quantifizierung berücksichtigen.

**Frage:** Wie sieht es denn mit der Expositionszeit bei der SPME aus, wie lange lassen Sie die Faser im Wasser?

**Püttmann:** Dazu haben wir viele Experimente durchgeführt und zunächst mit langen Zeiten von einer Stunde angefangen. Mittlerweile haben wir aber erkannt, daß auch 30 Minuten vollkommen ausreichen. Detaillierte Angaben zum Analysenverfahren finden Sie bei Achten et al. (2001).

**Frage:** Sie haben am Schluß noch erwähnt, daß in Frankreich ETBE als Ersatz angedacht wird. Das ist für mich jetzt ganz neu eigentlich. Sie haben aber dann nur ganz kurz von Vorteilen gesprochen, was sind die Vorteile? Es kann ja wohl eigentlich nur sein, daß das ETBE deutlich weniger mobil ist als das MTBE. Die Abbaubarkeit dürfte genauso schlecht sein.

**Püttmann:** Nein, das ist nicht der Vorteil; der Vorteil ist, dass es einen Siedepunkt hat, der ungefähr 15°C höher ist als der Siedepunkt von MTBE. Dadurch verdampft ETBE dort schlechter, wo mit ETBE-haltigen Kraftstoffen umgegangen wird.

**Frage:** Das ist aber jetzt nur für die flächenhafte Problematik. Für die Problematik an Schadensstellen kann das nicht gelten.

**Püttmann:** Sie haben vollkommen recht, daß bei Tankleckagen ETBE keinen Vorteil gegenüber MTBE hat, da beide Stoffe etwa gleich schlecht im Grundwasser biologisch abbaubar sind. Gelegentlich wird argumentiert, daß es aus logistischen Gründen sehr aufwendig wäre, von MTBE auf Ethanol umzusteigen, weil aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften Ethanol-haltiger Kraftstoffe dann zusätzliche Tanklager für Ethanol erforderlich wären. Bezogen auf ETBE kann dieses Argument nicht ins Feld geführt werden. ETBE läßt sich genauso herstellen wie MTBE, nur wird Ethanol statt Methanol eingesetzt und die Lagerung kann äquivalent zu MTBE erfolgen. Für einen Umstieg auf ETBE wäre kein enormer Investitionsbedarf erforderlich.

ETBE ist aber offensichtlich bezüglich des Eintrags in die Atmosphäre und mit dem Niederschlag in die Fließgewässer deutlich weniger problematisch als MTBE. Dies können wir daraus ableiten, daß wir ETBE im Rhein bisher nicht nachweisen konnten, obwohl Frankreich westlich des Rheins liegt und mit den vorherrschenden Westwinden ETBE bei einem entsprechend hohen Eintrag in die Atmosphäre über den atmosphärischen Transport in das Einzugsgebiet des Rheins gelangen sollte.

**Frage:** Setzen die Franzosen ETBE jetzt schon ein?

**Püttmann:** Ja. 250 000 Tonnen pro Jahr.

**Anmerkung:** Den Amerikanern bringt das natürlich nicht viel, denn die müssen ja ihr marodes Tankstellennetz sanieren. Die haben ja die Problematik hauptsächlich mit Punktquellen.

**Frage:** Ich habe den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Konzentration im Regenwasser nicht verstanden. Warum ist bei höherer Temperatur die niedrigere Konzentration zu finden?

**Püttmann:** Dies habe ich wahrscheinlich in meinem Vortrag nicht genügend erklärt. Bei höheren Temperaturen (vorwiegend im Sommer) wird aufgrund der erhöhten Sonneneinstrahlung das MTBE photochemisch schneller zersetzt als bei niedrigeren Temperaturen (vorwiegend im Winter). Folglich ist das im Sommer in die Atmosphäre eingetragene MTBE bereits überwiegend photochemisch zersetzt, bevor es in das Regenwasser gelangen kann.

**Frage:** Ich denke auch, daß die MTBE-Gehalte im Kraftstoff im Sommer und Winter nicht die gleichen sind. Könnte das noch eine Rolle spielen?

**Püttmann:** In Deutschland sind die MTBE-Gehalte der Kraftstoffe im Sommer und Winter gleich. In Amerika ist das nicht in jedem Bundesland der Fall. Dort werden in Smog-Gebieten die MTBE-Gehalte der Kraftstoffe im Winter erhöht.

## Literaturverzeichnis

- Achten C. & Püttmann W. (2000): Determination of methyl *tert*-butyl ether in surface water by use of solid phase microextraction. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 1359-1364.
- Achten C. & Püttmann W. (2001): Method for determination of methyl *tert*.-butyl ether in gasoline by gas chromatography. *J. of Chromatography A* **910**, 377-383.
- Achten C., Kolb A. & Püttmann W. (2001a): Sensitive method for determination of methyl *tert*.-butyl ether (MTBE) in water by use of headspace-SPME/GC-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* **371**, 519-525.
- Achten C., Kolb A. & Püttmann W. (2001b): Methyl *tert*.-butyl ether in urban and rural precipitation in Germany. *Atmospheric Environ.* **35**, 6337-6345.
- Achten C., Kolb A., Püttmann W., Seel P. & Gühr R. (2002): Methyl *tert*.-butyl ether (MTBE) in river and wastewater in Germany. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3652-3661.
- Brauch H.-J., Klinger J., Sacher F. & Stiel C. (2000): Untersuchungen zur Bedeutung von Methyl-*tertiär*-butylether (MTBE) für die Trinkwasseraufbereitung aus Grundwasser. Abschlußbericht zum DVGW-Forschungsvorhaben W 08/99, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e.V., Technologiezentrum Wasser: Karlsruhe.
- Schuhmacher R. & Führer M. (2001): Kontrollprobensystem zur Wasseranalytik vom Methyl-*tert*.-butylether. Auswertung der 1. Serie - Endbericht. IFA-Testsysteme, IFA Analytikzentrum Tulln, Österreich.

## 4 MTBE-Eintrag ins Grundwasser: Die Bedeutung punktueller vs. diffuser Quellen.

**Dr. Torsten C. Schmidt, EAWAG, Dübendorf, Schweiz  
(jetzt: Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen)**

Im folgenden Beitrag wird die Bedeutung punktueller und diffuser Quellen für den MTBE-Eintrag ins Grundwasser diskutiert. Obwohl das Thema des Fachgesprächs im wesentlichen diffuse Quellen sind, sollte schon zu Beginn betont werden, dass punktuelle Quellen auch in Europa von Bedeutung sind. Ich danke Herrn Püttmann für seine Einführung, ich kann mir daher einiges sparen. Ich möchte im folgenden aber noch einmal auf die MTBE-Gehalte in europäischem Benzin eingehen.

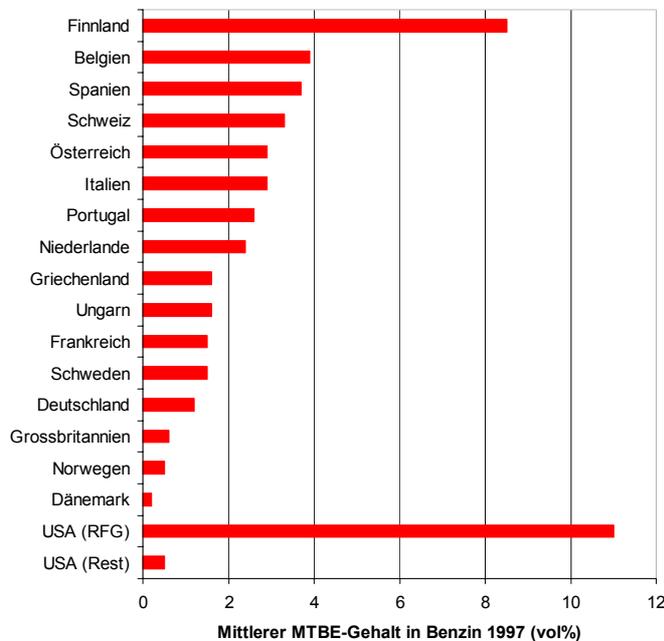


Abb. 1: Mittlere MTBE-Gehalte im Benzin 1997. USA (RFG): Gebiete, in denen die Verwendung sauerstoffhaltiger Zusätze im Benzin vorgeschrieben ist.

Die Gehalte liegen heute aufgrund neuer gesetzlicher Bestimmungen zur Begrenzung des Aromatengehalts in Benzin sicherlich höher und auch für die Zukunft sind weitere Steigerungen zu erwarten. In Europa gibt es bezüglich der durchschnittlichen MTBE-Gehalte im Benzin eine sehr heterogene Verteilung. Auch innerhalb der einzelnen Länder ist die Schwankungsbreite groß. In der Schweiz, wo sehr umfangreiche Daten verfügbar sind, schwanken die Gehalte im Normalbenzin zwischen 0 und 7 % und im Superbenzin zwischen 0 und 14 %. Für die USA wird häufig ein Durchschnittsgehalt von MTBE im Benzin von ca. 11 % angegeben. Wichtig für den Vergleich mit den USA ist aber, dass dieser Gehalt nur für Gebiete gilt, in denen der Einsatz von „reformulated gasoline“ (RFG) vorgeschrieben ist. Das sind bezüglich der Fläche relativ wenige Gebiete, allerdings mit einem großen Treibstoffverbrauch. Im Rest der USA ist der Durchschnittsgehalt an MTBE im Treibstoff eher in der Größenordnung 1 %.

Die politische Bewertung der MTBE-Problematik in Europa ist derzeit sehr unterschiedlich. Das Umweltbundesamt vertritt unseres Wissens weiterhin die Ansicht, dass der MTBE-Einsatz für die Umwelt kein Problem darstellt, besonders im Hinblick darauf, dass man weiter den Gehalt an Aromaten im Benzin reduzieren will. Im Gegensatz dazu steht die dänische Position: Dort wurde im Sommer letzten Jahres eine Vereinbarung zwischen Industrie und Regierung getroffen, nach der kein MTBE im dänischen Benzin mehr eingesetzt wird. Darüber hinaus fordern die Dänen auf EU-Ebene weitere Maßnahmen bis hin zum MTBE-Verbot.

Die folgende Abbildung zeigt die wichtigsten Eintragspfade für MTBE ins Grundwasser. Dabei ist sehr wichtig zwischen diffusen und punktuellen Quellen zu unterscheiden. Das gilt für die zu erwartenden Konzentrationen, das gilt aber auch für Maßnahmen, die wir treffen können. Auf diese Punkte werde ich später noch eingehen.

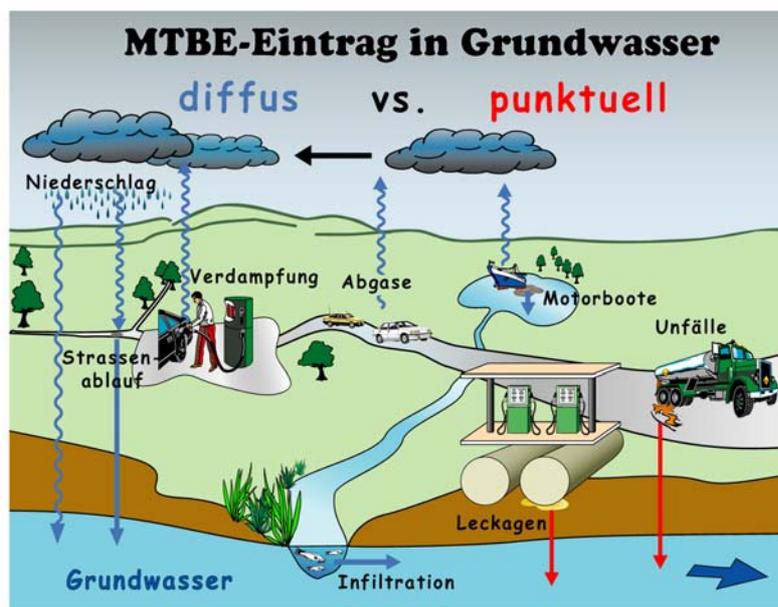


Abb. 2: Wichtige diffuse und punktuelle Eintragspfade für MTBE in Grundwasser.

Bei diffusen Quellen findet zunächst im wesentlichen ein Eintrag in die Atmosphäre statt, sowohl über Verdampfungsverluste als auch über Abgasemissionen. In der Atmosphäre wird MTBE transportiert. Es kann dann ein direkter Austausch mit der Bodenluft in der ungesättigten Zone stattfinden; MTBE kann in Atmosphärenwasser übergehen und mit dem Niederschlag eingetragen werden, das hat Herr Püttmann schon gezeigt; und schließlich kann der Ablauf von Straßenwasser MTBE in höheren Konzentrationen als im Regen enthalten.

Wir haben bereits gehört, dass Oberflächengewässer heute ubiquitär mit MTBE belastet sein können. Ein weiterer diffuser Eintragspfad kann daher die Infiltration von Oberflächenwasser ins Grundwasser sein, für die ich später ein Beispiel geben werde.

Ein bisher unerwählter Pfad, den wir auf dem Zürichsee untersucht haben, ist der Eintrag von unverbranntem Benzin einschließlich MTBE durch Motorboote auf Oberflächengewässern.

Von den genannten Eintragspfaden, die alle zu Konzentrationen im niedrigen oder Sub- $\mu\text{g/L}$ -Bereich führen, sind Einträge über Punktquellen klar zu unterscheiden, die höhere Konzentrationen verursachen. Leckagen wurden bereits genannt. Daneben ist es auch wichtig, Unfälle beim Umschlag und beim Transport von Benzin mit aufzunehmen, denn bei den enormen Mengen, die an Benzin um-

gesetzt werden, lassen sich Unfälle nie vollständig vermeiden, selbst mit den besten technischen Systemen.

Ich möchte im Folgenden nun auf die Monitoring-Programme in der Schweiz zu sprechen kommen. Wichtig bei Monitoring-Programmen ist sicherlich, dass man versucht, diese Programme möglichst abzustimmen. Im letzten Jahr haben sich daher Vertreter der Ostschweizer Kantone mit uns zusammen gesetzt und versucht, eine möglichst einheitliche Matrix zur Erfassung von Schadstoffen, zur Messung von allgemeinen Parametern und zur Beschreibung von Probenahmestellen zu erstellen. Das ist für die gemeinsame Auswertung sehr wichtig, die es erlaubt, über den kleinen Tellerrand einzelner Kantone hinaus zu schauen. Neben den eigentlichen Messwerten sollten umfangreiche Angaben dazu gemacht werden, wie die Proben genommen wurden und in welchem Umfeld die Probenahmestelle liegt, um so Rückschlüsse ziehen zu können auf mögliche Eintragspfade. Da sind z. B. solche Punkte enthalten wie die Region. Herr Püttmann hat angedeutet, dass in den Oberflächengewässern ein deutlicher Unterschied besteht zwischen urbanen und eher ländlichen Siedlungsstrukturen und unsere Frage war: Gilt das auch für Grundwasser? Dann: der mittlere Flurabstand, weil aus den USA bekannt ist, dass besonders flache Grundwasserleiter betroffen sind; aber auch die Einschätzung von möglicher Infiltration von Oberflächenwasser oder von Straßenabläufen.

Auch in Deutschland sollten sich die Vertreter der Landesbehörden möglichst vor ausgedehnten Monitoring-Programmen auf eine möglichst einheitliche Matrix einigen, um eine bundesweite Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Das muss natürlich nicht genau mit der in der Ostschweiz verwendeten Matrix geschehen, aber sie kann eine Diskussionsgrundlage bieten. Bisher ist es leider häufig so, dass Monitoring-Daten aus verschiedenen Untersuchungen sehr schlecht vergleichbar sind, und ich denke, da könnte man einiges im Vorfeld umfangreicher Messungen verbessern.

Im Rahmen des Ostschweizer Monitorings von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) wurden 262 Grundwasserproben untersucht, dabei waren vier Labors aus sieben Kantonen beteiligt. MTBE ist - nach den chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) - die meist detektierte flüchtige Verbindung. CKW wurden bereits von Herrn Langner erwähnt, dem ich für diesen Hinweis und den Vergleich von MTBE und CKW danke. Im Gegensatz zu MTBE wurde Benzol und Toluol praktisch nie gefunden. Mittlere MTBE-Konzentrationen waren 70 ng/l bei einem Maximalwert von 570 ng/l. Im Grundwasser findet man also ähnliche Werte wie in Oberflächengewässern. Wichtig ist, dass die MTBE-Befunde unabhängig vom Grundwasseralter und von der Entnahmetiefe waren. Dagegen wurde eine signifikante Abhängigkeit von der Siedlungsstruktur (urban, ländlich, alpin) gefunden, was Ergebnisse des TZW von 1999 bestätigt.

Mittlerweile gibt es einige Studien zum MTBE-Monitoring im Grundwasser aus verschiedenen europäischen Ländern. Die vorhandenen Monitoring-Daten sind bisher allerdings limitiert, vor allem, da es bisher *kaum Monitoring-Daten über längere Zeiträume* gibt. Die von Herrn Püttmann gezeigten Daten sind in Deutschland vermutlich die ersten, an denen man an derselben Probenahmestelle über einen längeren Zeitraum beobachtet hat, wie sich MTBE-Konzentrationen über die Zeit entwickeln.

In der Schweiz haben wir ein solches zeitaufgelöstes Monitoring im Kanton Zürich. Dort wird seit 1996 ein VOC-Screening auf 62 flüchtige Verbindungen in 90 konzessionierten Trinkwasserfassungen durchgeführt. Über die letzten Jahre hat dort ein deutlicher Anstieg der MTBE-Positivbefunde stattgefunden (Abb. 3). Jetzt pendelt sich der Anteil MTBE-positiver Proben zwischen 15 und 25 % ein, eine Zahl, die recht gut mit den Ergebnissen aus anderen europäischen Ländern übereinstimmt. Die Angaben für Deutschland beziehen sich dabei auf Werte der TZW-Untersuchung 1999. 1999 war im Kanton Zürich MTBE die meist detektierte flüchtige Verbindung im Grundwasser, in den letzten beiden

Jahren dominierten wieder die wichtigsten CKW. Benzol und Toluol wurden im gesamten Untersuchungszeitraum nie gefunden.

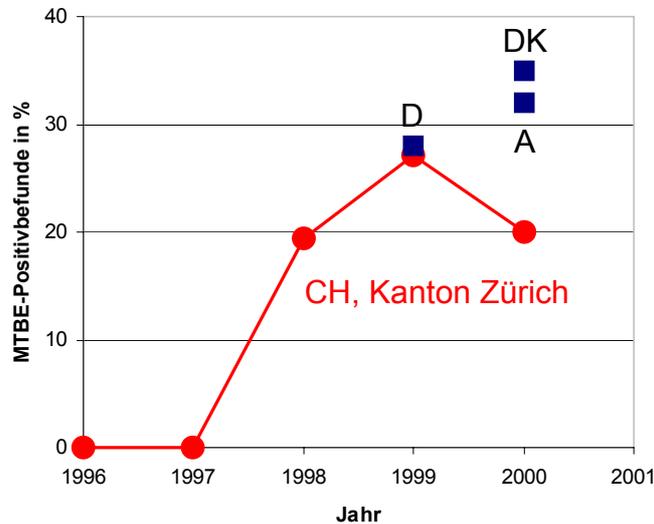


Abb. 3: Grundwasserbelastung durch MTBE in den Jahren 1996-2000 (rote Kurve). Vergleich mit punktuellen Untersuchungen aus Dänemark, Deutschland und Österreich. Bestimmungsgrenzen: CH und D: 50 ng/l, A: 100 ng/l, DK: keine Angaben.

Die folgende Abbildung zeigt die Positivbefunde in den Zürcher Probenahmestellen 1998-2000 graphisch aufgetragen.

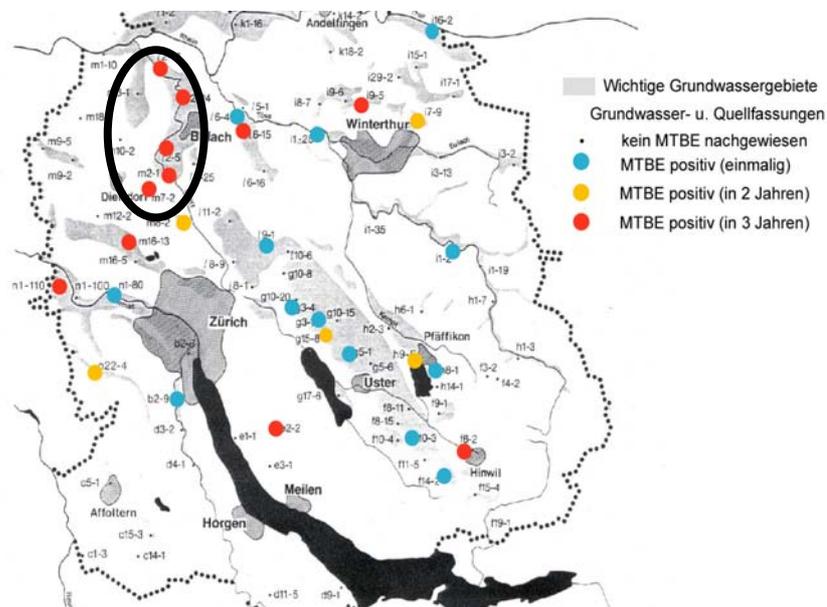


Abb. 4: MTBE-Nachweise in konzessionierten Trinkwasserfassungen im Kanton Zürich 1998-2000. Der schwarze Rahmen markiert die Messstellen im Unterlauf der Glatt.

Man erkennt zum einen, dass an sehr vielen Stellen (29 von 90) mindestens einmal MTBE nachgewiesen wurde. Einmalige positive Befunde sind daher nur schwierig für eine Bewertung von diffusen

Eintragspfaden zu verwenden, wie auch das Ostschweizer VOC-Monitoring gezeigt hat. Zum anderen ist eine deutliche Häufung von Positivbefunden entlang des Unterlaufs des Flusses Glatt zu sehen. Ein MTBE-Monitoring der Fließgewässer im Kanton Zürich im Jahr 2000 ergab in diesem Flussabschnitt die häufigsten und höchsten MTBE-Befunde im Kanton Zürich. Darüber hinaus ist aus umfangreichen Untersuchungen der EAWAG bekannt, dass Glattwasser in benachbartes Grundwasser infiltriert. Es liegt daher nahe, dass die gehäuften MTBE-Befunde in diesen Grundwasser-Messstellen durch Infiltration von belastetem Oberflächenwasser verursacht wird. Solche Auswertungen, die viel eher als Einzelnachweise Rückschlüsse auf mögliche Eintragspfade erlauben, sind nur durch längerfristige Monitoring-Programme möglich.

Ein weiterer, an der EAWAG untersuchter Eintragspfad ist Ablaufwasser von Straßen. Proben wurden dabei von einem drainierten Autobahnabschnitt nahe Winterthur genommen. Die Messstation ist eigentlich nicht für flüchtige Verbindungen ausgelegt, daher können die Ergebnisse nur erste Anhaltspunkte für weitere Arbeiten liefern. MTBE-Konzentrationen im Straßenablauf betragen maximal ca. 15 µg/L. Ein typischer Konzentrationsverlauf über eine Probenahme-Periode ist in der folgenden Abbildung gezeigt. Die Konzentration an Partikeln zeigt dabei den sogenannten „First-Flush-Effekt“ an, das heißt, die erhöhte Abspülung von Partikeln zu Beginn eines Regenereignisses. Für MTBE ist dieser Effekt anscheinend nicht zu sehen, was allerdings noch nicht abschließend geklärt ist. Da ein möglicher Eintrag von MTBE in das Grundwasser über diesen Pfad nach den vorläufigen Ergebnissen wahrscheinlich ist, wird in einem zukünftigen Projekt zur Versickerung von Straßenablaufwasser in der Schweiz MTBE ein wichtiger Parameter sein. MTBE als Parameter sollte auch in Deutschland in entsprechende Untersuchungen einbezogen werden.

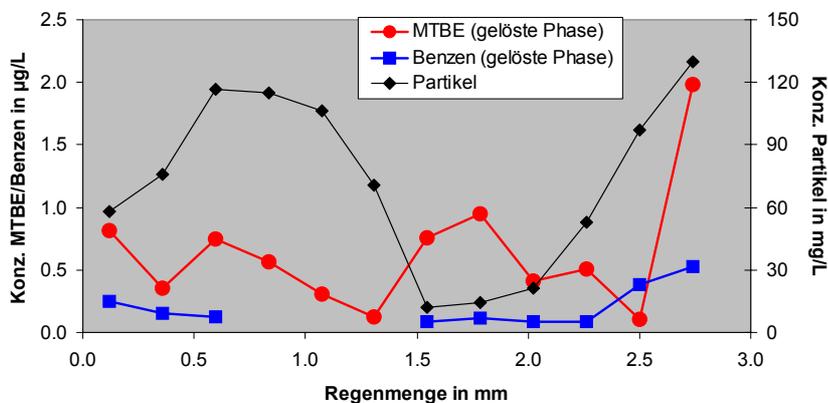


Abb. 4: MTBE- und Benzolgehalte im Ablaufwasser einer Autobahn während einer Messperiode über zwei kurz aufeinander folgende Regenereignisse.

Ich möchte noch kurz auf Punktquellen zu sprechen kommen:

In den letzten Jahren haben in der Nähe von Zürich einige Unfälle beim Transport von Benzin stattgefunden. Und dies, obwohl in der Schweiz sehr gute Richtlinien zum Transport und zur Lagerung von brennbaren Flüssigkeiten vorhanden sind, sicherlich vergleichbar mit Deutschland. Trotzdem passieren solche Unfälle, und gar nicht so selten. Ein großes Problem in der Schweiz ist - ich weiß nicht, wie dies in Deutschland ist -, dass solche Unfälle, aber auch Tankleckagen, ungenügend erfasst werden. Es gibt kein Kataster, das Auskunft darüber gibt, wie oft solche Unfälle tatsächlich passieren. Wenn ein solches Kataster in Deutschland vorhanden ist, sollte man dieses Instrument für eine Abschätzung des punktuellen Benzin- und damit MTBE-Eintrags in die Umwelt unbedingt nutzen. Wenn dies nicht der Fall ist, kann ich nur dafür plädieren, dass es einrichtet wird. Wir haben aufgrund

von Daten im Kanton Zürich hochgerechnet, wie viele ungewollte Benzinfreisetzungen man für Deutschland erwarten würde, es handelt sich um etwa 200 Freisetzungen mit einem Volumen > 500 l pro Jahr. Diese Zahl kann auch um den Faktor 3 höher oder tiefer liegen, aber sie zeigt das Ausmaß, mit dem man es zu tun hat.

Dass MTBE in Europa auch in der Nähe von Punktquellen kein Einzelfall ist, zeigt die folgende Zusammenstellung. Die Zahl der bekannten Kontaminationen wird sich dabei weiter erhöhen; fast jeden Monat erhalten wir neue Daten, weil irgendwo neuerdings MTBE untersucht wird. Insbesondere aus Süd- und Osteuropa kann man eine Vielzahl weiterer Befunde aufgrund zum Teil deutlich schlechterer Vorschriften zur Tanklagerung als in Deutschland. Bisher gibt es in diesem Bereich keine einheitlichen europäischen Vorschriften, was aus meiner Sicht ein großes Manko darstellt und wo in Zukunft auch politische Maßnahmen erforderlich sind. Auch in Deutschland gibt es sicher sehr viel mehr Fälle, die ich nicht kenne oder von denen man bisher nicht weiß. Man kann davon ausgehen, dass bei jeder Tankstelle, an der in den letzten 15 Jahren ein Benzinschadensfall aufgetreten ist, auch MTBE freigesetzt wurde.

Tabelle 1: Auswahl von Ereignissen in Europa, die zu punktuellen Einträgen von MTBE in Grundwasser geführt haben.

Land	Ursache(n)	Jahr	Maximal beobachtete Konzentration (in µg/L)
Dänemark	Leckagen Tankstellen	1991-1998	550000
Deutschland	Leckagen bei Tanklagern/Raffinerien	1998/1999	185000
Deutschland	Nähe von Tankstellen	1999	1000
Deutschland	Leckagen Tankstellen	2000	87000
England	Leckagen Tankstellen/-depots	1991-1999	830000
Finnland	Kontaminierte Standorte	1996-1998	330000
Frankreich	Unfall	1996	2000
Niederlande	Leckagen Tankstellen	1999	120
Österreich	Altlast Tankstelle	2000	1600
Schweiz	Transportunfall	1994	123000
Schweiz	Transportunfälle	1998-2000	165000
Schweiz	Leckagen Tankstellen	1999/2000	270
Spanien	Nähe Tankstellen	2000	13000

In der folgenden Übersicht sind die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale diffuser und punktueller MTBE-Einträge ins Grundwasser zusammengefasst.

Tabelle 2: Merkmale diffuser und punktueller MTBE-Einträge in Grundwasser

	Diffus	Punktuell
Eintrag	aufgrund regulärer Verwendung	aufgrund Störung
Konzentrationsniveau	< 2 µg/L	oft >> 2 µg/L
Korrelation BTEX	selten	meistens
Zeitdauer	langfristig	abhängig von Quelle
Mögliche Massnahmen	nur indirekt (z. B. MTBE-Gehalt)	Sanierung

Der Eintrag erfolgt bei diffusen Quellen vor allem über die reguläre Verwendung von MTBE als Benzinzusatz. Bei punktuellen Quellen liegt immer eine Störung vor, also ein Unfall oder eine Leckage. Das Konzentrationsniveau bei diffusen Einträgen ist dementsprechend gering. Die Auswertung verschiedener europäischer Monitoring-Daten zeigt, dass Konzentrationen oberhalb von ca. 2 µg/L meist eher auf unbekannte Punktquellen schließen lassen. Diese müssen nicht groß sein: ein Autounfall mit der Freisetzung von vielleicht 100 Litern Benzin kann unter ungünstigen Bedingungen bereits lokal höhere Konzentrationen im Grundwasser verursachen. Bei punktuellen Quellen sind typische Konzentrationen in der Nähe der Quelle um einige Größenordnungen höher (siehe Tabelle 1). Eine Korrelation von positiven MTBE-Befunden mit Monoaromaten, also Benzol oder Toluol, ist bei diffusen Einträgen selten gegeben, das bestätigt entsprechende Untersuchungen aus den USA. Bei punktuellen Quellen haben wir oft eine solche Korrelation, dies hängt natürlich davon ab, wie lange der Eintrag her ist und wie weit vom Kontaminationszentrum entfernt gemessen wird. Schließlich sind auch mögliche Maßnahmen sehr unterschiedlich. Bei diffusen Quellen kann man eigentlich nur indirekte Maßnahmen ergreifen, z. B. indem man den MTBE-Gehalt im Benzin reguliert, oder auch, indem man allgemeine Maßnahmen zur VOC-Emissionsminderung trifft. Letzteres ist in den vergangenen Jahren ja sehr erfolgreich getan worden, was zu einer Verminderung der MTBE-Emissionen über den Luftpfad geführt hat. Bei punktuellen Quellen hat man die Möglichkeit und in vielen Fällen sicher auch die Pflicht zu sanieren oder zumindest natürliche Abbauprozesse zu beobachten. Dazu werden wir von Herrn Schirmer sicher mehr hören.

Wenn man das Wissen zum Umweltverhalten von MTBE aus den vielen vorhandenen Publikationen zusammenstellt, stößt man leider immer noch sehr schnell an Grenzen. Bekannt ist dies für die mikrobielle Transformation im Untergrund, für die nur schwer allgemein anwendbare Daten gewonnen werden können. Dies gilt aber auch für den Übergang zwischen verschiedenen Umweltkompartimenten, vor allem für MTBE-Abbauprodukte. Ein Beispiel: Sie wissen, dass *tert*-Butyl-formiat (TBF) das primäre Abbauprodukt von MTBE in der Atmosphäre ist. Über das weitere Verhalten von TBF ist wenig bekannt außer seiner größeren Stabilität in der Atmosphäre im Vergleich zu MTBE und seiner schnellen Hydrolyse zu TBA. Gleichgewichts-Verteilungsfunktionen zwischen verschiedenen Umweltkompartimenten sind nicht bekannt.

Zum Schluss möchte ich den Forschungsbedarf aus unserer Sicht skizzieren.

Zunächst einmal ist die Bilanzierung von Stoffflüssen wichtig. Dabei ist wichtig, dass man in Massflussmodellen nicht nur MTBE berücksichtigt, sondern auch seine Abbauprodukte, die in der Diskussion bisher häufig vernachlässigt werden. Darüber hinaus sollten auch für die diskutierten Substitute, sei es ETBE, Ethanol oder andere Verbindungen, solche Modelle *a priori* erstellt werden, um ihr Verhalten in der Umwelt vorherzusagen. Für diese Aufgabe ist die Verwendung von Multikompartiment-Modellen notwendig, die Herr Bittens später erläutern wird. Diese Modelle müssen mit relevan-

ten Emissionsszenarien kombiniert werden, um Fehleinschätzungen zu vermeiden. Ein entsprechender Forschungsantrag wird von uns im Rahmen des BWPLUS-Programms gestellt werden [mittlerweile in Begutachtung].

Bezogen auf Grundwasser sehe ich vor allem drei relevante Punkte:

Erstens ist wie bereits erwähnt die Frage nach dem Langzeitverhalten von MTBE im Untergrund nicht ausreichend geklärt. Vielleicht wird Herr Schirmer gleich noch etwas mehr Licht ins Dunkel werfen. Zweitens ist die Frage ungeklärt, wie verschiedene Eintragspfade zu quantifizieren und zu bewerten sind. Und drittens sind Einflussparameter für den diffusen MTBE-Eintrag ins Grundwasser bisher kaum bekannt. Spielt die Siedlungsstruktur tatsächlich eine Rolle, wie es die ersten Ergebnisse aus Deutschland und der Schweiz nahe legen? Ist das Alter des Grundwassers oder die Tiefe eines Aquifers ein Indikator für seine Gefährdung? Das angesprochene Monitoring in der Ostschweiz gibt zu diesen Fragen erste Anhaltspunkte, ist aber bei weitem nicht ausreichend. Besonders aus diesem Grund begrüße ich die Bemühungen der LfU und von Herrn Scholz so sehr. Hier haben wir erstmals die Möglichkeit, MTBE als Grundwasserkontamination im größeren Kreis, gerade auch von Behördenvertretern, zu diskutieren und hoffentlich zu einer zukünftigen Abstimmung und Vernetzung in Deutschland beizutragen.

Damit danke ich Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit und stehe für Fragen und die Diskussion natürlich zur Verfügung.

## **Diskussion**

### **Langner:**

Ja, vielen Dank, Herr Dr. Schmidt, vielen Dank für Ihre Daten, vielen Dank für Ihre Untersuchungen. Ich denke, es ist sehr interessant, dass Sie auch schon Werte über die Zeitachse für die Grundwasserbelastung zeigen können. Das fehlt natürlich wirklich vielfach.

### **Frau Sur:**

In der Darstellung zu den durchschnittlichen Gehalten von MTBE im Benzin lagen Deutschland und Frankreich etwa auf einer Ebene bei unter 2 %. Nach Aussage von Herrn Prof. Püttmann wird in Frankreich statt MTBE bereits in größerem Umfang ETBE als Kraftstoffzusatz verwendet. Das heißt, in Frankreich kommt sowohl MTBE als auch ETBE als Kraftstoffzusatz zum Einsatz?

### **Schmidt:**

Das sind zwei Punkte. Einmal sind die Daten von 1996/97, als der letzte europaweite Treibstoff-Survey von der europäischen Standesorganisation der Treibstoffhersteller durchgeführt wurde, d. h. die Daten sind nicht mehr ganz aktuell, und die ETBE-Produktion ist eigentlich erst in den letzten Jahren ausgeweitet worden. Und zweitens, heutzutage wird tatsächlich sowohl MTBE als auch ETBE in Frankreich eingesetzt. Besonders interessant wäre da eigentlich noch, wenn man sich Finnland anschaut, wo sowieso schon der höchste MTBE-Gehalt im Benzin vorliegt und zusätzlich auch noch der dritte in der Diskussion befindliche Ether, nämlich das TAME, tert-Amyl-methyl-ether, eingesetzt wird. Wenn man die beiden zusammen nimmt, dann ist der Ether-Gehalt in Finnland sicherlich so hoch wie in den USA. In Frankreich wäre der Gesamtgehalt von MTBE und ETBE auch entsprechend höher.

### **Frau Sur:**

Sie sagten, dass die MTBE-Gehalte in Grundwasserproben, die Sie genommen haben, unabhängig vom Grundwasseralter waren. Haben Sie dafür eine Erklärung?

**Schmidt:**

Wie gesagt, handelt es sich um eine vorläufige Auswertung. Sie ist noch nicht abgeschlossen, aber das Hauptproblem ist, dass Messungen des Grundwasseralters nur sehr selten vorliegen. Wir haben dafür zwar entsprechende Methoden an unserem Institut, aber die meisten Wasserwerke können oder wollen die Kosten dafür nicht aufbringen. Daher ist man auf Schätzungen der beteiligten kantonalen Behörden angewiesen, die zumindest die Größenordnung angibt, also ob das Grundwasseralter eher Tage oder Jahre oder Jahrzehnte beträgt. MTBE kommt tatsächlich auch in Grundwasser mit einem geschätzten Alter kleiner 10 Jahre genauso oft vor wie in sehr jungem Grundwasser. Leider ist die Zahl der Grundwässer älter als 15 Jahre, und damit vor dem verbreiteten Einsatz von MTBE in der Schweiz, im Monitoring-Programm zu gering, um signifikante Aussagen machen zu können.

**Frage:**

Sie hatten eine Folie aufgelegt zu den MTBE-Gehalten von 1996 bis jetzt. Wenn ich an die SPME-Applikation denke und an das, was Herr Püttmann uns gesagt hat über die Schwierigkeiten im Umgang mit Konzentrationen im Bereich 10 ng/L – hat man 1996 das Problem schon so im Griff gehabt, ist denn der Negativbefund 1996 ein echter Negativbefund, oder könnte er auch deswegen negativ gewesen sein, weil die Nachweisgrenze des Verfahrens vielleicht deutlich oberhalb von 10 ng/L oder 50 ng/L lag? So dass diese Folie dann vielleicht relativiert werden müsste?

**Schmidt:**

Mit den Daten von 1996 und 1997 habe ich auch meine Schwierigkeiten. Ich bin nicht sicher, ob da wirklich alle MTBE-Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 50 ng/l lagen. Das Untersuchungslabor beteuert aber, dass diese Daten korrekt sind. Allerdings lagen sicher weniger Positivbefunde vor als heute, sonst wäre dies aufgefallen. SPME ist, jedenfalls in der Form, wie es Herr Püttmann vorgestellt hat, eine relativ neue Entwicklung. MTBE ist aber relativ problemlos auch in den Standard-VOC-Verfahren der EPA erfassbar, über Purge&Trap-GC/MS-Analytik. Und in beiden Fällen, also sowohl vom Labor, das für den Kanton Zürich bis 1999 die Daten erhoben hat, als auch jetzt im Labor des Kantons, wird die Standard-EPA-Methode verwendet, und bis 50 ng/l ist das kein Problem.

**Literaturverzeichnis**

- L. Zwank, T. C. Schmidt, S. B. Haderlein, M. Berg: Direct Aqueous Injection Gaschromatography Mass Spectrometry for the Simultaneous Investigation of Fuel Oxygenates and BTEX in Aqueous Samples. *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002), 2054-2059
- T. Schmidt, S. Haderlein, L. Zwank: Gefährdet der Benzinzusatz Methyl-tert-butylether (MTBE) das Grundwasser? *EAWAG-News* 53 (2002), 18-20
- T. C. Schmidt, E. Morgenroth, M. Schirmer, M. Effenberger, S. B. Haderlein: Use and Occurrence of Fuel Oxygenates in Europe, in: Diaz, A. F., Drogos, D. L. (Eds.), *Oxygenates in Gasoline: Environmental Aspects*, ACS Symposium Series 799, American Chemical Society, Washington, DC, 2001, pp. 58-79.
- J. L. Acero, S. B. Haderlein, T. C. Schmidt, M. J.-F. Suter, U. von Gunten: MTBE Oxidation by Conventional Ozonation and the Combination Ozone/Hydrogen Peroxide: Efficiency of the Processes and Bromate Formation. *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001), 4252-4259
- T. C. Schmidt, H.-A. Duong, M. Berg, S. B. Haderlein: Analysis of Fuel Oxygenates in the Environment. *Analyst* **126** (2001), 405-413

## 5 MTBE als Benzininhaltsstoff – Probleme mit dem „Natural Attenuation“-Ansatz bei Benzinschadensfällen

Dr. Mario Schirmer, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle (UFZ)

### Kurzfassung

Obwohl das Selbstreinigungsvermögen (Natural Attenuation) der Grundwasserleiter seit mehreren Jahren vor allem in den USA als mögliche und kostengünstige Lösung bei Schadensfällen mit Benzin angesehen wird, können schwer abbaubare Benzininhaltsstoffe, wie Methyltertiärbutylether (MTBE), diese Sanierungsstrategie in Frage stellen. In Nordamerika wird MTBE seit den 70er Jahren dem Benzin zugesetzt, um die Oktanzahl zu erhöhen und die Luftverschmutzung zu senken. In Deutschland wird MTBE seit den 80er Jahren vor allem zur Oktanzahlerhöhung zugemischt, so dass wir es hier vornehmlich, aber nicht ausschließlich, in den Super Plus-Benzinen (bis zu 14 Massen-% MTBE) finden.

MTBE ist bis zu etwa 50 g/l wasserlöslich, wird mit Grundwasserfließgeschwindigkeit transportiert, ist biologisch schwer abbaubar und hat einen auffälligen Geruch und Geschmack sogar bei Konzentrationen von weniger als 100 µg/l. Die toxische Wirkung von MTBE ist nur unzureichend untersucht und es existieren wenig Daten über die potentielle Gefahr, die dieser Stoff für das Schutzgut Grundwasser darstellt.

In Europa existieren kaum veröffentlichten Daten zu MTBE-Konzentrationen in der Umwelt. Obwohl MTBE bereits seit mehr als 15 Jahren den Benzinen zugemischt wird, wird es bei Benzinschadensfällen nicht routinemäßig gemessen. Demzufolge ist es sehr schwierig einzuschätzen, wie groß das Ausmaß von MTBE-Kontaminationen im Bundesgebiet ist.

Der weitverbreitete Einsatz von MTBE, seine physikalisch-chemischen Eigenschaften und unzureichende biologische Abbaubarkeit machen diesen Stoff zu einem problematischen Grundwasserkontaminanten. Aus diesen Gründen wird es schwierig sein, Natural Attenuation im Untergrund als Sanierungsstrategie einzusetzen, wenn MTBE als Schadstoff auftritt.

### Einleitung

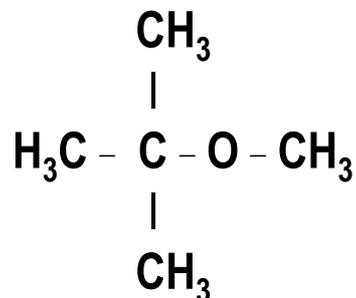
Das überwachte Selbstreinigungsvermögen der Grundwasserleiter (englisch: “monitored natural attenuation” oder “intrinsic remediation”) wird seit mehreren Jahren vor allem in den USA als kostengünstige Alternative für die Grundwassersanierung angesehen. Biologische, chemische und physikalische Prozesse, wie z.B. biologischer Abbau, Aufnahme durch Pflanzen, chemische Stoffumwandlung, Sorption, Verflüchtigung und Dispersion, spielen eine wichtige Rolle bei der natürlichen Reduzierung der Konzentrationen von Schadstoffen. Von den Selbstreinigungsprozessen ist der biologische Abbau durch Mikroorganismen in vielen Fällen der wirkungsvollste, weil die Schadstoffe oft vollständig bis zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden.

Um benzin- und dieselerunreinigtes Grundwasser unter natürlichen Bedingungen bis zu den unter den Trinkwasserschutzgesetzen akzeptablen Grenzwerten zu reinigen, müssen in aller Regel Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylol-Isomere (BTEX) biologisch abgebaut werden. Diese Abbauprozesse erfolgen zumindest unter aeroben Bedingungen relativ schnell, was durch mehrere Studien nachgewiesen wurde (z.B. Rice et al., 1995; Schiedek et al., 1997). Jedoch können Benzininhaltsstoffe, wie z.B. Methyltertiärbutylether (MTBE, Abb. 1), das Bild drastisch ändern, weil diese Substanzen zum Teil Eigenschaften besitzen, die den Selbstreinigungsprozess erheblich verzögern können (Schirmer, 1999).

MTBE ist der am häufigsten eingesetzte sauerstoffhaltige Benzinzusatzstoff, welcher nach bisherigem Kenntnisstand eine geringe Toxizität besitzt, biologisch sehr schwer abbaubar ist, einen auffälligen Geruch und Geschmack selbst bei Konzentrationen von weniger als 100 µg/l hat und mit etwa 50 g/l

relativ gut wasserlöslich ist (z.B. Happel et al., 1998). Ein gesetzlich festgelegter MTBE-Trinkwassergrenzwert existiert z.Zt. noch in keinem Land. Die US-amerikanische Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) hat eine Trinkwasserrichtlinie (nicht rechtsverbindlich) herausgegeben, die vorschlägt, dass MTBE im Trinkwasser eine Konzentration von 20 - 40 µg/l nicht überschreiten soll. Diese Richtlinie wurde festgelegt, um Geruchs- und Geschmacksprobleme zu unterbinden und um gleichzeitig eine hinreichende Sicherheit im Hinblick auf mögliche toxische Effekte beim Menschen zu geben.

Bereits seit den 70er Jahren wird in den USA MTBE dem Benzin zugemischt, um die Oktanzahl zu erhöhen, und bereits 1988 wurde es auf freiwilliger Basis eingesetzt, um die Luftverschmutzung in Großstädten zu verringern [Oxygenated Fuel Program: Forderung sind 2,7 Massen-% Sauerstoff im Benzin / Reformulated Gasoline Program: Forderung sind 2 Massen-% Sauerstoff im Benzin] (Squillace et al. 1996; Zogorski et al. 1997). Es wird geschätzt, dass heute mehr als 30% des in den USA verkauften Benzins MTBE enthält (Squillace et al., 1997).



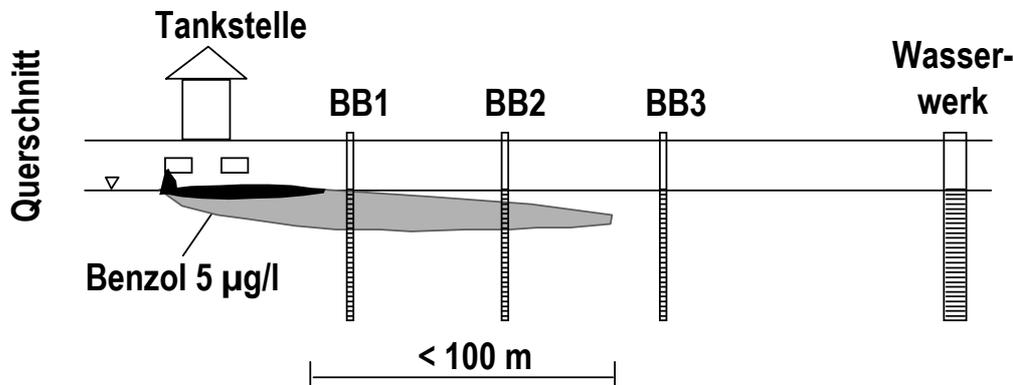
**Abb. 1.** Chemische Struktur von Methyltertiärbutylether (MTBE).

Das MTBE-Problem beschränkt sich allerdings nicht nur auf den nordamerikanischen Kontinent. Auch in Europa wird MTBE-haltiges Benzin vermarktet (DGMK, 1993). Nach einer Untersuchung des Magazins Öko-Test wurde MTBE im Benzin an allen 19 getesteten, bundesdeutschen Tankstellen festgestellt (3 – 14,1 Massen-% mit einem Mittelwert von 9%; Öko-Test, 1998). In einer im Auftrag des deutschen Umweltbundesamtes (UBA) unternommenen Studie zu Kontaminationen auf militärischen Altstandorten wurden MTBE-Analysen auf zwei der sieben untersuchten Standorte durchgeführt. Auf beiden Standorten wurde MTBE im Grundwasser festgestellt (erster Standort: maximale Konzentration ca. 2000 µg/l; zweiter Standort: maximale Konzentration ca. 160 µg/l) (Agel und Löbel, 1999). Damit stellt sich die Frage, ob MTBE in Deutschland nur deshalb so selten im Grundwasser gefunden wird, weil es nicht routinemäßig gemessen wird (Abb. 2).

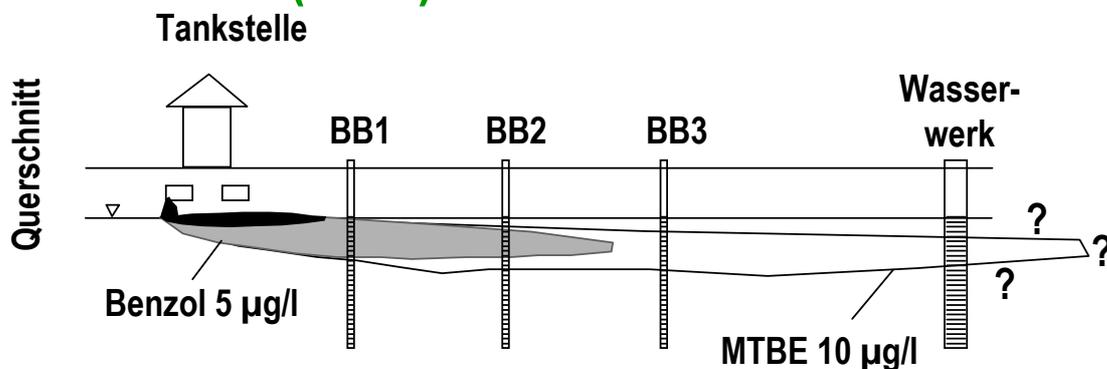
### Eigenschaften von MTBE

MTBE hat eine Wasserlöslichkeit von ungefähr 50 g/l, was dem mehr als 28-fachen der Wasserlöslichkeit von Benzol entspricht. Die Dichte von MTBE beträgt 0,744 g/cm<sup>3</sup> und der auf organischen Kohlenstoff normierte MTBE-Verteilungskoeffizient ( $K_{OC}$ ) liegt bei nur 11 cm<sup>3</sup>/g (Squillace et al., 1997), was auf eine minimale Sorption und damit vernachlässigbare Retardierung in natürlichen Grundwasserleitern schließen lässt. MTBE hat eine dimensionslose Henry-Konstante (Konzentration in der Gasphase / Konzentration in der Wasserphase) zwischen 0,024 und 0,123, welche geringer als die von Benzol ist (Squillace et al., 1997).

## Deutschland



## Kalifornien (USA)



**Abb. 2.** Typischer Benzinschadensfall analysiert nach Standardgrundwasseruntersuchungen in Deutschland und den USA. MTBE wird in Deutschland nicht routinemäßig bei Benzinschadensfällen analysiert.

Die toxische Wirkung, speziell die Langzeitwirkung, von MTBE ist nur unzureichend untersucht. Deshalb werden z.Zt. eine ganze Reihe von toxikologischen Studien durchgeführt. In der Fachliteratur sind bis jetzt jedoch nur sehr wenige Studien veröffentlicht, die sich mit MTBE beschäftigen.

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) publizierte eine umfassende Studie zu den potentiellen Risiken, die durch MTBE dem Menschen und der Umwelt gegenüber entstehen können (WHO, 1998). Die Internationale Agentur für Krebsforschung (International Agency for Research on Cancer [IARC]), eine Sektion der WHO, hat MTBE als Substanz der Stufe 3 eingeordnet. Dies besagt, dass diese Substanz "nicht als kanzerogener Stoff für den Menschen klassifiziert werden kann" (IARC, 1998). Es bleibt also abzuwarten, ob die laufenden Langzeittoxizitätsstudien neue Einblicke in die potentiellen toxischen Effekte von MTBE bringen werden.

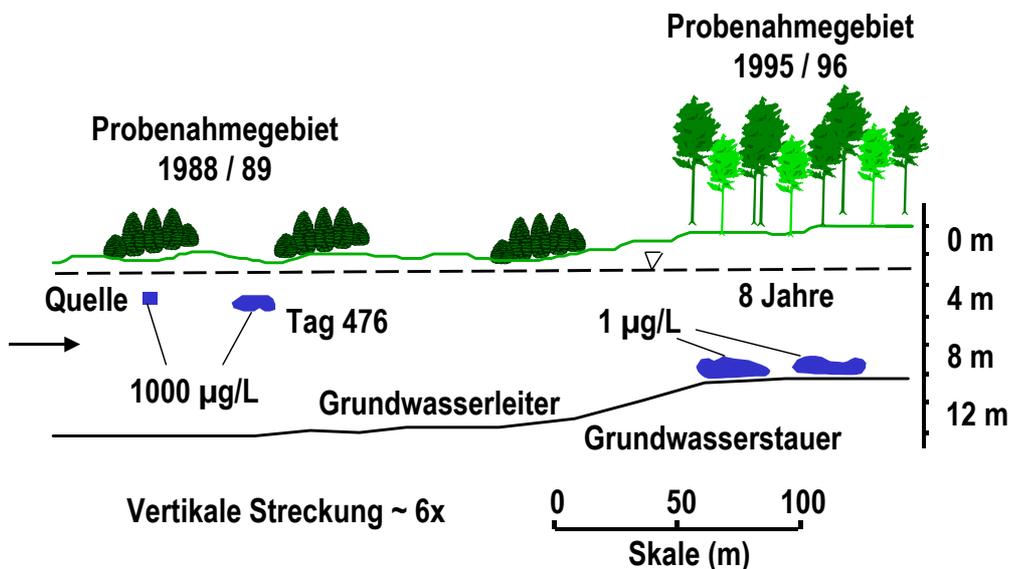
MTBE besitzt eine relativ stabile Etherbindung. Dies hat zur Folge, dass MTBE von Mikroorganismen nur schwer abgebaut werden kann. Einige Studien stufen MTBE als nicht abbaubar ein (z.B. Hubbard et al., 1994; Suflita und Mormile, 1993; Mormile et al., 1994). Andere Studien zeigen zumindest teilweisen MTBE-Abbau (z.B. Salanitro et al., 1994 und 1998; Borden et al., 1997; Mo et al., 1997; Hardison et al., 1997; Schirmer et al., 1998; Hyman et al., 1998; Fortin und Deshusses, 1998; ). Allerdings ist der MTBE-Abbau in allen Fällen entscheidend langsamer als der Abbau der BTEX-Komponenten.

## Ausgewählte MTBE-Felduntersuchungen

### • Borden Feldexperiment

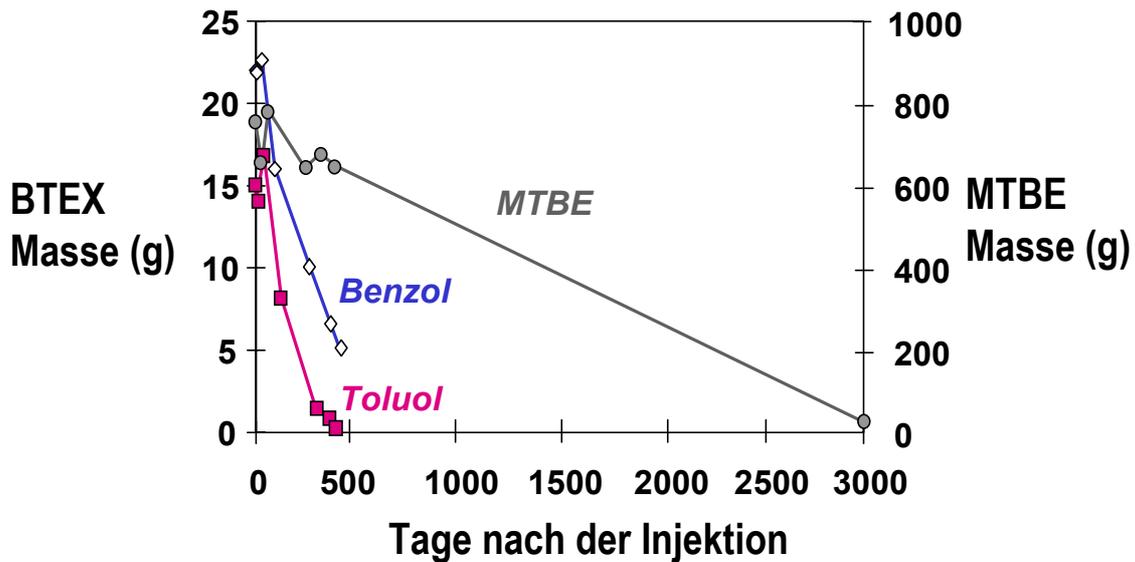
Das erste MTBE-Feldexperiment wurde bereits 1988 am Standort der kanadischen Streitkräfte Borden (Ontario) begonnen (Abb. 3) (Hubbard et al., 1994). Ungefähr 2800 l Grundwasser wurden mit Benzin (insgesamt 66,5 g; einschließlich 53,2 g BTEX), MTBE (736 g) und Chlorid (1254 g) als Tracer gemischt und 1,5 m unterhalb des Wasserspiegels in den Grundwasserleiter gepumpt. Alle Stoffe lagen in gelöster Phase vor und bewegten sich unter natürlichen Grundwasserflussbedingungen. Mit einer Gesamtzahl von 8030 Probenahmepunkten wurde eine detaillierte dreidimensionale Probenahme in sechs Probenahmeereignissen vorgenommen (nach 6, 42, 106, 317, 398 und 476 Tagen).

Durch aerobe biologische Prozesse im Grundwasserleiter kam es bereits in diesen ersten 16 Monaten des Experiments zu einem signifikanten Abbau der BTEX-Aromaten. Damit konnte das Selbstreinigungsvermögen für diese Komponenten eindeutig nachgewiesen werden. Andererseits verringerte sich in der gleichen Periode die Masse von MTBE nur sehr geringfügig und es wurde daraus geschlossen, dass unter den gegebenen experimentellen Bedingungen und Messunsicherheiten kein signifikanter Abbau zu verzeichnen ist (Hubbard et al., 1994).



**Abb. 3.** Vertikalschnitt Feldstandort Borden mit MTBE-Experiment über den Zeitraum von 1988-96.

Ende 1995 wurde eine zweite Felduntersuchung zur Bestimmung der verbliebenen MTBE-Masse im Grundwasserleiter von Borden begonnen. Dieses Feldexperiment war eine Chance, das Langzeitverhalten von MTBE in einem natürlichen Grundwasserleiter zu untersuchen. Analytische und numerische Modellierungsmethoden, gekoppelt mit geostatistischen Verfahren, wurden eingesetzt, um ein optimales Probenahmeprogramm zu erstellen und um die verbliebene Masse von MTBE, acht Jahre nach der Injektion, zu bestimmen. Nur drei Prozent der ursprünglich injizierten 736 g MTBE wurden im Grundwasserleiter nachgewiesen (Abb. 4) (Schirmer und Barker, 1998). Andere Selbstreinigungsprozesse im Borden-Grundwasserleiter, wie Sorption, Verflüchtigung, chemische Umwandlung oder Aufnahme durch Pflanzen, konnten unter den gegebenen experimentellen Bedingungen als vernachlässigbar nachgewiesen werden. Daraus wurde geschlossen, dass der biologische Abbau die Hauptrolle bei der MTBE-Selbstreinigung gespielt hatte. Um dieser Hypothese nachzugehen, wurden Batchexperimente mit Standortsediment und -grundwasser durchgeführt, welche zumindest teilweisen MTBE-Abbau zeigten (Schirmer et al., 1999a).



**Abb. 4.** Massenbilanzen für MTBE und ausgewählte BTEX-Komponenten beim Borden-Feldexperiment über den Zeitraum von 1988-96.

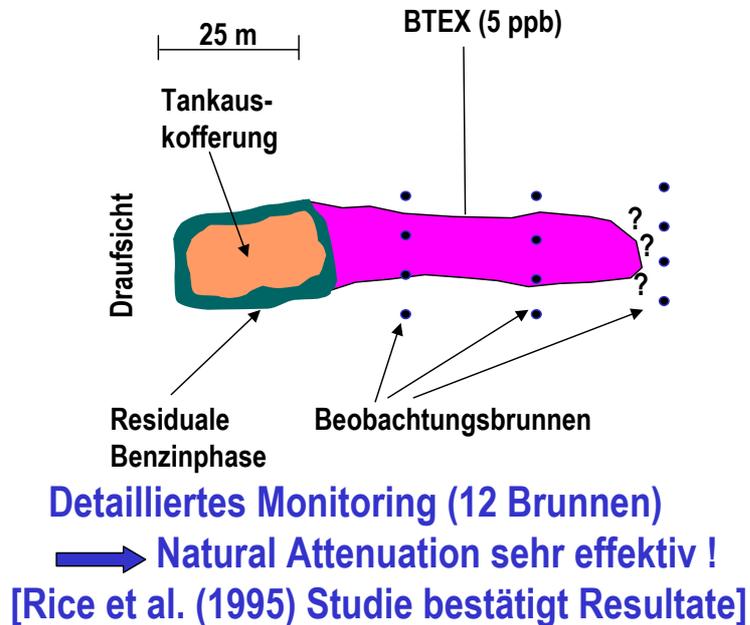
#### • Vandenberg Schadensfall

Ein durch eine Tankleckage verursachter MTBE-Schadensfall in einem Grundwasserleiter auf der Fläche der US-amerikanischen Luftwaffe in Vandenberg (Kalifornien, USA) wird zur Zeit intensiv untersucht (Mackay et al., 1999; Schirmer et al., 1999b). In diesem Fall sind 1995 ungefähr 2000 l MTBE-haltiges Benzin ausgelaufen. Der Schadensherd wurde kurze Zeit später durch Auskoffern des verschmutzten Sediments und Tankbeseitigung teilweise entfernt. Eine residuale Schadstoffquelle an der Peripherie der ehemaligen Tankanlage sorgt jedoch immer noch für eine ca. 100 m lange, relativ stabile BTEX-Schadstofffahne (Abb. 5). Die MTBE-Schadstofffahne ist z.Zt. mehr als 500 m lang (Abb. 6-9). Berechnungen zu den Grundwasserfließgeschwindigkeiten am Standort lassen vermuten, dass die natürlichen Selbstreinigungsprozesse zumindest für BTEX relativ effektiv sind und Natural Attenuation für diese Stoffgruppe möglicherweise angewendet werden kann.

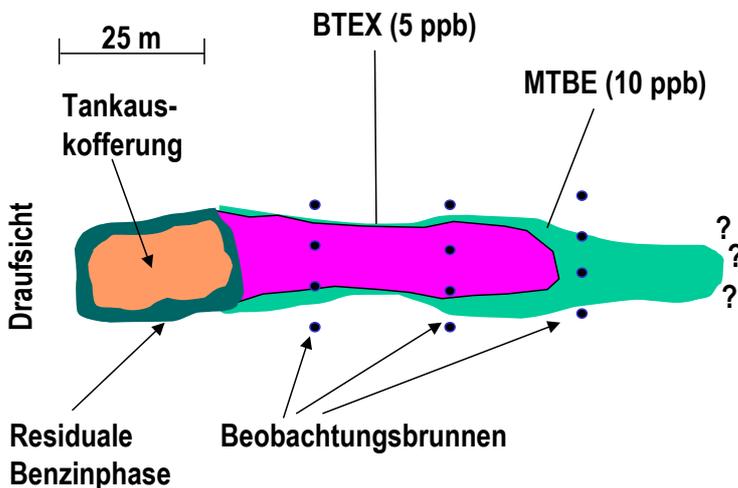
Die komplexe Geologie des Standortes mit bevorzugten Fließwegen komplizieren allerdings die Untersuchungen. Eine weitere Schwierigkeit bilden die Niederschlagsverhältnisse, mit relativ regenreichen Wintern und sehr trockenen Sommern. Der Bereich der Schadstoffquelle bildet durch das hochpermeable Füllmaterial außerdem ein bevorzugtes Versickerungsgebiet, was dazu führt, dass im regenreichen Winter eine breitere Schadstofffahne von der Quelle ausgeht als im Sommer.

Es ist deshalb bei dieser Felduntersuchung trotz detaillierter numerischer Modellierung extrem schwierig, einen evtl. MTBE-Abbau, basierend auf herkömmlichen Massenflussberechnungen durch sogenannte Beobachtungsebenen mit vielen Beobachtungspunkten quer zur Grundwasserfließrichtung, zu beweisen. Mittels unterstützender mikrobiologischer Laboruntersuchungen konnte jedoch MTBE-Abbau durch am Standort vorhandene Mikroorganismen und kometabolischer MTBE-Abbau durch auf Hexan wachsenden Bakterien nachgewiesen werden (Wilson et al., 1999). Aus diesem Grund wurde ein Feldpilottest für den Herbst 1999 geplant und durchgeführt, bei welchem Sauerstoff und eine angereicherte MTBE-abbauende Mikroorganismenpopulation über eine Rinnenkonstruktion in den Grundwasserleiter geleitet wurden (Mackay et al., 1999). Ob sich die zugegebenen Mikroorganismen unter Feldbedingungen behaupten können, bleibt abzuwarten. Die beteiligten Wissenschaftler sehen jedoch in der Zugabe von Stoffen und nötigenfalls Mikroorganismen, die den Abbau der schwer abbaubaren Substanzen unter Feldbedingungen beschleunigen, die vorerst einzige Möglichkeit, kostengünstig in den Sanierungsprozess eingreifen zu können. Deshalb ist auch geplant, in einem weiteren Experiment ein Alkan und möglicherweise zusätzliche standortfremde Mikroorganismen dem Grundwasser zuzuführen, in der Hoffnung, kometabolischen MTBE-Abbau *in situ* anzuregen (Mackay

et al., 1999; Wilson et al., 1999). Auch hier bleibt abzuwarten, ob sich die Mikroorganismen den *in situ* Bedingungen anpassen und gegen die natürliche Population behaupten können.

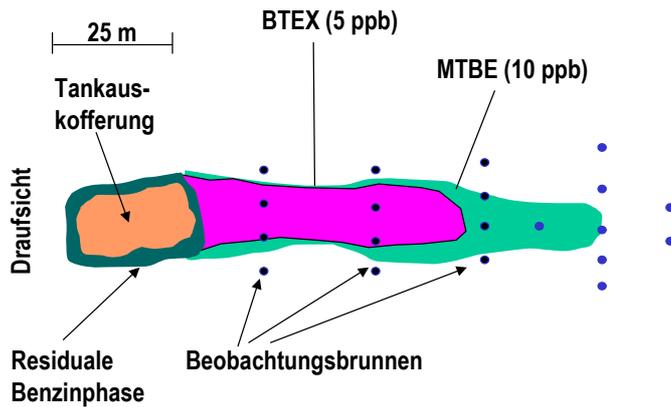


**Abb. 5.** Schadstofffahne Vandenberg Air Force Base – Sanierungsoptionen (Erstes konzeptionelles Modell - März 1996).



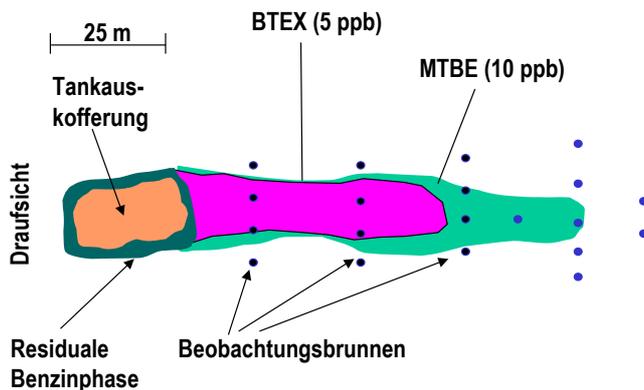
## Natural Attenuation immer noch anwendbar ?

**Abb. 6.** Schadstofffahne Vandenberg Air Force Base – Sanierungsoptionen (Zusätzliche Probenahme zu MTBE - Juli 1996).



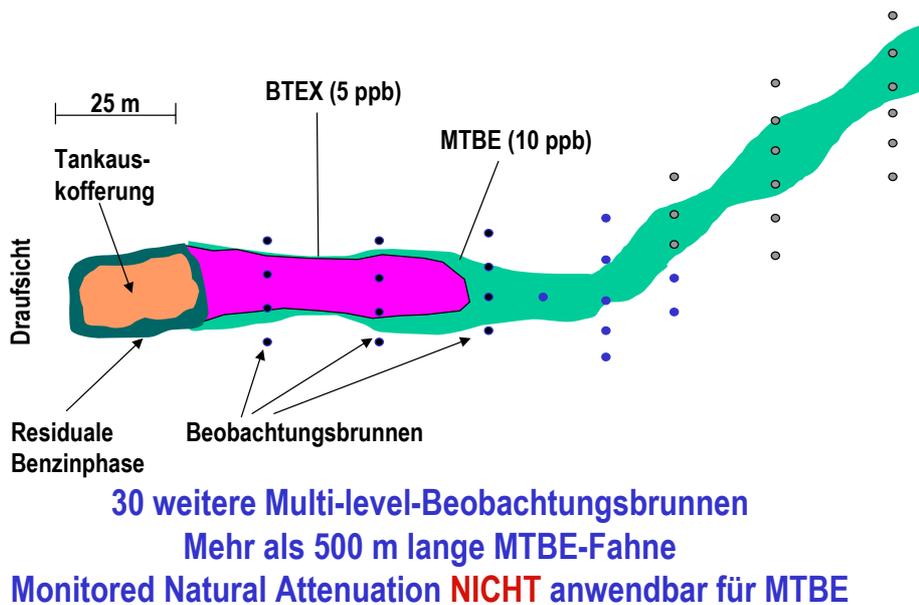
- Installation von 8 zusätzlichen Beobachtungsbrunnen
- Aufgabe: kostengünstige Sanierungsstrategie zu finden

**Abb. 7.** Schadstofffahne Vandenberg Air Force Base – Sanierungsoptionen (Zweites konzeptionelles Modell - September 1996).



**Minimale Änderungen in BTEX- und MTBE-Konzentrationen**  
**Erste stationäre MTBE-Fahne ?**  
**Monitored Natural Attenuation erscheint anwendbar**

**Abb. 8.** Schadstofffahne Vandenberg Air Force Base – Sanierungsoptionen (Erstes konzeptionelles Modell - März 1996).



**Abb. 9.** Schadstofffahne Vandenberg Air Force Base – Sanierungsoptionen (Probennahmerunde im Februar 1998 [Univ. of Waterloo]).

### Zusammenfassung und Ausblick

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von MTBE machen diesen Stoff zu einem ernstzunehmenden Grundwasserkontaminanten. MTBE wird in Grundwasserleitern praktisch nicht retardiert, ist bis zu 50 g/l wasserlöslich und ist mittels Bodenluftabsaugung bzw. Grundwasserbelüftung aufgrund seiner geringeren Henry-Konstante nicht so effektiv wie BTEX zu entfernen. Erschwerend kommt hinzu, dass MTBE, wenn überhaupt, nur sehr langsam biologisch abgebaut wird. Bereits bei Konzentrationen von weniger als 100 µg/l kann MTBE durch Geruch und Geschmack wahrgenommen werden. Das toxische Gefahrenpotential von MTBE gegenüber dem Menschen kann aufgrund der wenigen, publizierten Untersuchungen z.Zt. nicht abschließend bewertet werden. Da MTBE im allgemeinen nicht routinemäßig gemessen wird, ist zu vermuten, dass auch in Deutschland ähnliche Schadensfälle existieren, wie sie in Kalifornien (USA) gemessen werden (Abb. 2). Es sollte deshalb überprüft werden, ob nicht bereits mancherorts MTBE unbemerkt über das Trinkwasser zum Endverbraucher gelangt ist.

Da BTEX zumindest unter aeroben Bedingungen relativ schnell abgebaut wird, wird das Selbstreinigungsvermögen des Untergrundes für viele Benzinschadensfälle als effektive und kostengünstige Sanierungsstrategie angesehen. Allerdings ist Vorsicht geboten, wenn Schadensfälle mit MTBE-haltigem Benzin auftreten, da dann der MTBE-Abbau vielfach als limitierender Faktor beim Selbstreinigungsprozess einzuschätzen ist. Bei fehlendem oder sehr langsamem biologischen Abbau von MTBE (oder jeder anderen schwer abbaubaren Substanz) im Grundwasser müssen die Selbstreinigungsprozesse beschleunigt werden. Bei diesem sogenannten „Enhanced Natural Attenuation“-Ansatz werden dem Grundwasserleiter jedoch in der Regel Substanzen zugeführt, die die natürlich ablaufenden Prozesse unterstützen.

Bei der Frage der Zugabe von Substanzen und Mikroorganismen zum Grundwasserleiter ergeben sich aber rechtliche Fragen, die im Hinblick auf das Wasserhaushaltsrecht geklärt werden müssen. Ohne eine Überarbeitung der Gesetzeslage wird es auf der einen Seite weder möglich sein, den „Natural Attenuation“ noch den „Enhanced Natural Attenuation“-Ansatz in Deutschland als Sanierungsstrategie durchzusetzen, und auf der anderen Seite wird es oft unmöglich sein, eine effektive und kostengünstige Sanierung der kontaminierten Grundwasserleiter zu ermöglichen.

## Literatur

- Agel, A., Löbel, E. (1999): Entscheidungsgrundlagen für Sicherungs- und Sanierungskonzepte für militärische Tanklager. Band 1. Entscheidungsgrundlagen. Umweltbundesamt, UBA-FB 99-035/1 (Texte 28/99).- 57 S., 16 Abb., 13 Tab.; Berlin.
- Borden, C.R., Daniel, R. A., LeBrun IV, L. E., Davis, C. W. (1997): Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX.- *Water Resources Research* 33(5): 1105-1115.
- DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (1993): DGMK-Forschungsbericht 409. Chemisch-physikalische Daten von Otto- und Dieselmotoren.- 119 S., 55 Abb., 52 Tab.; Hamburg.
- Fortin, N. Y., Deshusses, M. A. (1998): Biodegradation of MTBE: Can microbes live on RFG additives.- American Chemical Society MTBE ad-hoc Committee, California State Fullerton, April 21, 1998.
- Happel, A. M., Beckenbach, E. H., Halden, R. U. (1998): An evaluation of MTBE impacts to California groundwater resources.- Lawrence Livermore National Laboratory, Environmental Protection Department. Report submitted to the California State Water Resources Control Board, Department of Energy and Western States Petroleum Association. June 11, 1998.
- Hardison, L. K., Curry, S. S., Ciuffetti, L. M., Hyman, M. R. (1997): Metabolism of diethyl ether and cometabolism of methyl tert-butyl ether by a filamentous fungus, *Graphium* sp.- *Applied and Environmental Microbiology* 63(8), 3059-3067.
- Hubbard, C. E., Barker, J. F., O'Hannesin, S. F., Vandegriendt, M., Gillham, R. W. (1994). Transport and fate of dissolved methanol, methyl-tertiary-butyl-ether, and monoaromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer.- American Petroleum Institute Publ. 4601, Health & Environmental Sciences Department., Washington, D.C., 226 p.
- Hyman, M., Kwon, P., Williamson, K., O'Reilly, K. (1998): Cometabolism of MTBE by alkane-utilizing microorganisms.- Proceedings of the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, May 18-21, 1998: C 1-3: 321-326. Battelle Press Columbus, Richmond.
- IARC (1998): Evaluation or re-evaluation of some agents which target specific organs in rodent bioassays.- International Agency of Research on Cancer, Volume 73.
- Mackay, D. M., Einarson, M. D., Wilson, R. D., Fowler, B., Scow, K., Hyman, M., Naas, C., Schirmer, M., Durrant, G. (1999): Field studies of in situ remediation of an MTBE plume at Site 60, Vandenberg Air Force Base, California. Proceedings of the Petroleum Hydrocarbon Conference, Nov. 17-19, 1999, Houston, Texas, USA.
- Mo, K., Lora, C. O., Wanken, A. E., Javanmardian, M., Yang, X., Kulpa, C. F. (1997): Biodegradation of methyl t-butyl ether by pure bacterial cultures.- *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47: 69-72.
- Mormile, M. R., Liu, S., Suflita, J. M. (1994): Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates: Extrapolation of information to multiple site and redox conditions.- *Environ. Sci. Technol.* 28(9): 1727-1732.
- Öko-Test (1998): Sonderteil Auto und Verkehr.- *Öko-Test-Magazin* 4/98: 66/67.
- Rice, D.W., Doohar, B.P. Cullen, S. J., Everett, L. G., Kastenber, W. E., Grose, R. D., Marino, M. A. (1995). Recommendations to improve the cleanup process for California's leaking underground fuel tanks (LUFTs). Lawrence Livermore National Laboratory, Environmental Protection Department, UCRL-AR-121762. Report submitted to the California State Water Resources Control Board, October 16, 1995.
- Salanitro, J.P., Diaz, L. A., Williams, M. P., Wisniewski, H. L. (1994): Isolation of a bacterial culture that degrades methyl t-butyl ether.- *Appl. Environ. Microbiol.* 60(7): 2593-2596.
- Salanitro, J. P., Chou, C.S., Wisniewski, H. L., Vipond, T. E. (1998): Perspectives on MTBE biodegradation and the potential for *in situ* aquifer bioremediation.- Proceedings of the Southwestern Regional Conference of the National Ground Water Association, June 3-4, 1998, Anaheim, CA, USA.
- Schiedek, T., Grathwohl, P., Teutsch, G. (1997): Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt / Abbau von Schadstoffen im Grundwasser.- Abschlußbericht, Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg.
- Schirmer, M., Barker, J. F. (1998): A study of long-term MTBE attenuation in the Borden aquifer, Ontario, Canada.- *Ground Water Monitoring and Remediation* 18(2): 113-122.
- Schirmer, M., Barker, J. F., Butler, B. J., Church, C. D., Schirmer, K. (1998): Natural attenuation of MTBE at the Borden field site.- Proceedings of the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, May 18-21, 1998: C 1-3: 327-331. Battelle Press Columbus, Richmond.
- Schirmer, M. (1999): Das Verhalten des Benzinhaltstoffes Methyltertiärbuthylether (MTBE) in Grundwasser. - *Grundwasser* 4(3): 95-102.

- Schirmer, M., Butler, B. J., Barker, J. F., Church, C. D., Schirmer, K. (1999a): Evaluation of biodegradation and dispersion as natural attenuation processes of MTBE and benzene at the Borden field site.- *Physics and Chemistry of the Earth (B)* 24(6): 557-560.
- Schirmer, M., Wilson, R. D., Einarson, M. D., Naas, C. N., Mackay, D. M. (1999b): Detailed field investigation of a 1,700-foot-long MtBE plume in California. Phase 2 (Part 1) Progress Report. Site 60 GSA Service Station Vandenberg Air Force Base - American Petroleum Institute, Soil and Groundwater Task Force, February 1999.
- Squillace, P. J., Zogorski, J. S., Wilber, W. G., Price, C. V. (1996). Preliminary assessment of the occurrences and possible sources of MTBE in groundwater in the United States, 1993-1994.- *Environ. Sci. Technol.* 30(5): 1721-1730.
- Squillace, P. J., Pankow, J. F., Korte, N. E., Zogorski, J. S. (1997). Review of the environmental behavior and fate of Methyl tert-Butyl Ether.- *Environ. Toxicol. Chem.* 16(9): 1836-1844.
- Suflita, J. M., Mormile, M. (1993). Anaerobic biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface.- *Environ. Sci. Technol.* 27(5): 976-978.
- WHO (1998): Methyl tertiary-butyl Ether.- World Health Organization, Environmental Health Criteria Report, No. 206.
- Wilson, R. D., Schirmer, M., Naas, N. C., Smith, A., Smith, C., Scow, K. M., Hyman, M. R., Mackay, D. M. (1999): Laboratory-scale evaluation of in situ aerobic MTBE biodegradation options for Vandenberg Air Force Base, California. Proceedings of the Petroleum Hydrocarbon Conference, Nov. 17-19, 1999, Houston, Texas, USA.
- Zogorski, J. S., Morduchowitz, A., Baehr, A. L., Bauman, B. J., Conrad, D. L., Drew, R. T., Korte, N. E., Lapham, W. W., Pankow, J. F., Washington, E. R. (1997). Fuel oxygenates and water quality: current understanding of sources, occurrence in natural waters, environmental behavior, fate, and significance.- Chapter 2 in: Interagency assessment of oxygenated fuels. The White House Office of Science & Technology Policy, Executive Office of the President, Washington, DC 20500, July 2, 1997.

## 6 WATCH – Ein EU-Projekt zur Überwachung von Schadstoffen im Grundwasser

Dr. Thomas Track, DECHEMA e.V., Frankfurt/Main

In meinem Vortrag möchte ich Ihnen das EU-Projekt WATCH – "Water catchment areas: Tools for management and control of hazardous compounds" vorstellen. Das Projekt wird durch das 5. Forschungsrahmenprogramm der EU gefördert. Es startete im März 2001 mit einer Laufzeit von drei Jahren. In das Projekt sind acht Partner aus Dänemark, Deutschland, Frankreich, Großbritannien und Spanien eingebunden (Abb. 1). Die Projektkoordination liegt bei der DECHEMA.

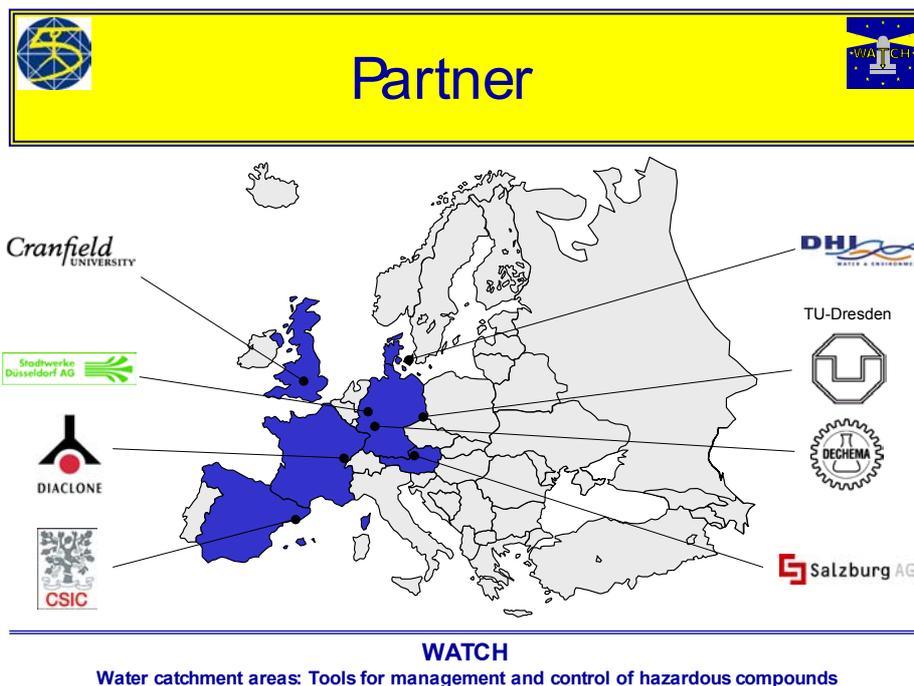


Abb. 1: Projektpartner

Was sind die Ziele von WATCH? Im Fokus des Projektes stehen kontaminationsgefährdete und kontaminierte Grundwasserressourcen im Einzugsbereich von Wassergewinnungsanlagen und somit der langfristige Schutz und die Sicherung von Trinkwasserressourcen. Aus der breiten Palette von Schadstoffen im Grundwasser wurden die BTEX Aromaten und MTBE (Methyl-tert-butyl ether) als weit verbreitete Beispielsubstanzen ausgewählt. Das Projekt untergliedert sich in 5 Teilbereiche (Abb. 2):

- Die Neu- und Weiterentwicklung von Sensorsystemen und Immunoassay-Testkits zur Detektion von BTEX Aromaten und MTBE im Grundwasser (WP1).
- Die Verfeinerung analytischer Werkzeuge zur Verifizierung von Überwachungs- und Meßsystemen (WP1).
- Die Aufklärung des Abbauverhaltens von MTBE im Grundwasser unter wechselnden Millieubedingungen und unter Einfluss von Kokontaminationen z. B. BTEX Aromaten (WP2).
- Die Entwicklung und Verbesserung von Überwachungs- und Bewirtschaftungsstrategien für Einzugsgebiete von Wassergewinnungsanlagen gemeinsam mit den Projektpartnern aus der Wasserversorgung (WP4).
- Die Erprobung der entwickelten Geräte und Strategien an Wassergewinnungsanlagen und kontaminierten Standorten (WP3).



Abb. 2: Konzept und Arbeitspakete von WATCH

Grundvoraussetzung für den Erhalt hochwertiger Grundwasserressourcen ist die frühzeitige Erkennung möglicher Verunreinigungen mit geeigneten Überwachungs- und Kontrolltechniken. Innerhalb des Arbeitspaketes 1 werden optische in-situ Sensoren zur Detektion von Kohlenwasserstoffen sowie Immunoassay-Testkits für BTEX-Aromaten weiterentwickelt und Immunoassay-Testkits für MTBE neu konzipiert. Im Bereich der Schadstoffdetektion werden Protokolle zur MTBE Analytik und zur Verifizierung der Testkits und Sensoren erarbeitet. Ein Protokoll für Probenhandling, Lagerung und Transport unterstützt die Qualitätssicherung bei der Gewinnung neuer Messdaten.

Für die Stoffgruppe MTBE/ETBE (Ethyl-tert-butyl ether) sind bislang keine Immunoassay Testkits verfügbar. Zur Zeit werden mono- und polyklonale Antikörper für die Entwicklung eines Testkits selektiert, welcher in der Grundwasseranalytik einsetzbar ist. Ziel ist es, zum Abschluss des Projektes einen Prototyp vorliegen zu haben, der unter Labor- und Feldtestbedingungen anwendbar ist und eine Nachweisgrenze von weniger als 20 µg/l erreicht. Werden diese Ziele erreicht, erscheint auf Grund der strukturellen Verwandtschaft auch eine Detektion von ETBE möglich. Für BTEX Aromaten sind verschiedene Assays am Markt erhältlich, allerdings verfügen diese bislang über eine recht schwache Selektivität und Sensitivität. D.h. die hohen Nachweisgrenzen im Bereich mehrerer 100 mg/l sind für eine Grundwasserüberwachung nicht geeignet. Das Ziel ist hier die Reduzierung der Nachweisgrenze in den µg/l-Bereich.

Im Rahmen der Veranstaltung wurde bereits ausgeführt, dass gerade für Südeuropa sehr wenige Daten zu MTBE im Grundwasser vorliegen. Von der spanischen Projektgruppe wurden bislang zwei Probenahmekampagnen durchgeführt (Abb. 3).

# MTBE in Spanien

- 49 GW-Messstellen untersucht
- Leckage von Tanklagern, chemischer Industrie und Raffinerien



- MTBE 4-300 µg/L (2 Standorte mit 3 -13 mg/L)
- BTEX oft < 1 µg/L (7 Standorte mit 19 µg/L - 3mg/L)

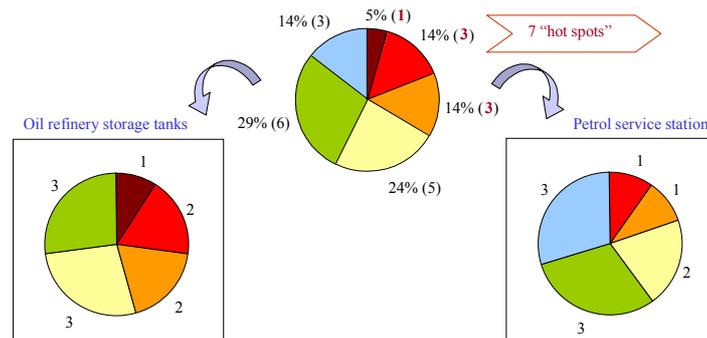
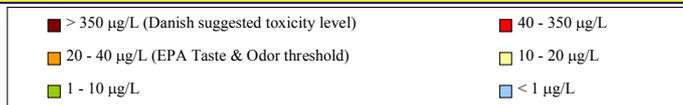
Daten der Catalan Water Agency und Department of Environmental Chemistry, IIQAB-CSC

### WATCH

Water catchment areas: Tools for management and control of hazardous compounds

Abb. 3: Probenahmekampagnen zur MTBE Analytik

# MTBE in Spanien



Daten der Catalan Water Agency und Department of Environmental Chemistry, IIQAB-CSC

### WATCH

Water catchment areas: Tools for management and control of hazardous compounds

Abb. 4: Beurteilung der Untersuchungsergebnisse

Die Ergebnisse der 21 Beprobungen aus der zweiten Kampagne wurden an Hand verfügbarer Schwellenwerte und Empfehlungen klassifiziert (Abb. 4). MTBE wurde in allen Messstellen gefunden. Ein Drittel der untersuchten Proben, vor allem von Raffineriestandorten und Tanklagern wiesen Konzentrationen über 20 µg/l MTBE auf. Ebenso wie bei anderen Untersuchungen die im Rahmen dieser Veranstaltung vorgestellt wurden liegen die begleitende BTEX-Gehalte oftmals unter 1 µg/l. Da gezielt Standorte mit potentiellen Kontaminationen beprobt wurden, sind diese Zahlen nicht ohne

weiteres auf großräumige Bereiche übertragbar. Es wird jedoch deutlich, dass zumindest europaweit vergleichbare "hot spots" vorliegen.

Im Arbeitspaket 2 "Umweltverhalten von MTBE, BTEX" werden die Abbaupfade und Abbaukapazitäten von MTBE im Grundwasser untersucht. Es werden die verschiedenen reduzierenden Bedingungen von methanogen bis Nitrat-reduzierend entsprechend der Bedingungen, vom Schadensherd bis in die Fahne, zunächst in Laborversuchen untersucht. In einem weiteren Schritt ist die Untersuchung von stimulierenden und hemmenden Effekten auf das Abbauvermögen geplant. Variiert werden die Gehalte an MTBE und Elektronenakzeptoren wie Nitrat, Sulfat, Eisen, Mangan. Ein weiterer Schwerpunkt sind die Auswirkungen von Begleitkontaminationen auf das Abbauverhalten von MTBE. Auf Grund ihrer teilweise leichteren Verwertbarkeit, z.B. der BTEX Aromaten, kann der MTBE Abbau gebremst oder verhindert werden. Ziel dieses Arbeitspaketes ist es, das natürliche Abbaupotential besonders von MTBE im Grundwasser aufzuklären.

Monitoring und Management sind die Schwerpunkte in Arbeitspaket 4 (Abb. 5). Gemeinsam mit den Standortpartnern werden Überwachungs- und Bewirtschaftungsstrategien erarbeitet, bestehende Systeme überprüft und ein Konzept erarbeitet, welches eine Bewertung zulässt, ob die Überwachungssysteme für kontaminationsgefährdete Grundwasserressourcen geeignet und ausreichend sind.

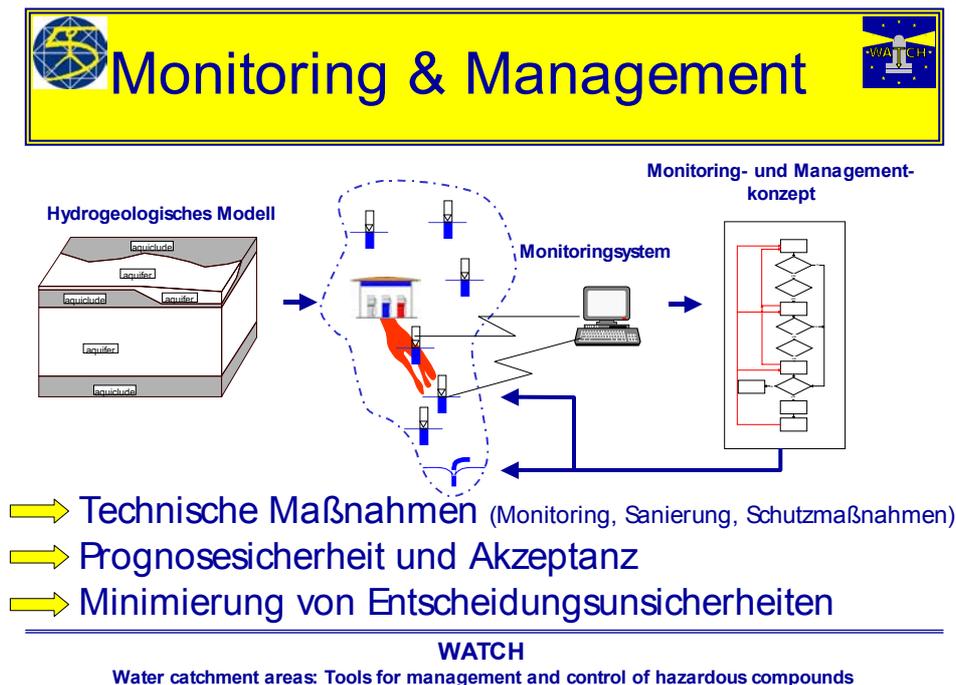


Abb. 5: Bausteine des Überwachungs- und Bewirtschaftungskonzeptes

Ziel ist es, die Entwicklungen an den Anforderungen der späteren Nutzer auszurichten und die einzelnen Bausteine des Projektes an den Standorten und standortnahen Bedingungen zu prüfen. Im weiteren werde ich kurz auf unseren MTBE-Standort in Düsseldorf eingehen.

Abbildung 6 zeigt eine Übersicht von wenigen, punktuellen MTBE Belastungen des Grundwassers in Düsseldorf, die sicherlich mit vielen anderen Städten, für die keine Messungen vorliegen, vergleichbar sind. An einigen Stellen sind MTBE-Gehalte  $> 0,5 \mu\text{g/l}$  zu finden.

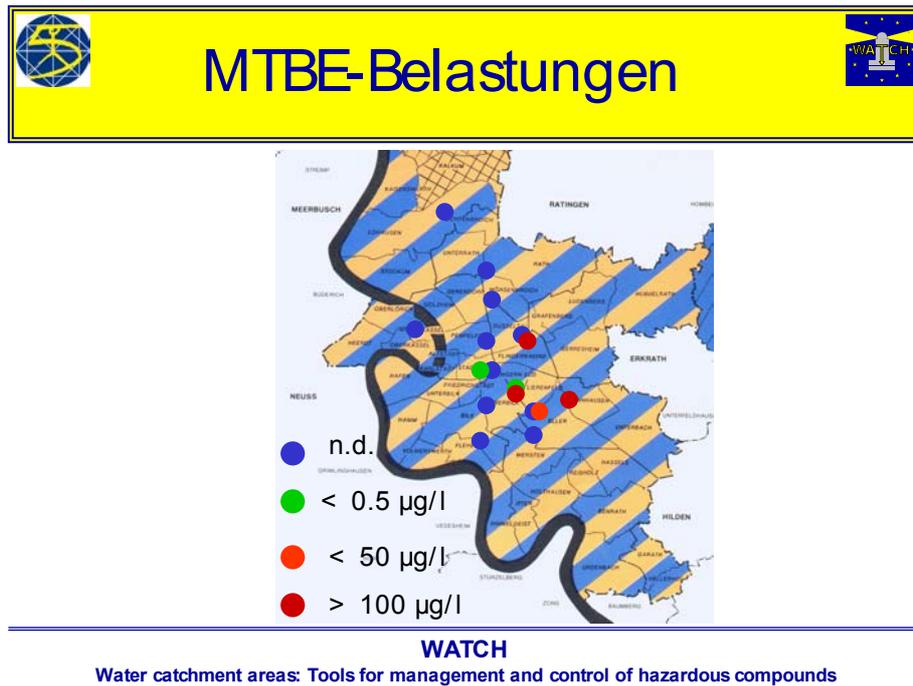


Abb. 6: Punktuelle MTBE Gehalte im Grundwasser (Daten des Umweltamtes der Stadt Düsseldorf, 2001)

Im Rahmen des Projektes wird ein Notbrunnen der Stadtwerke Düsseldorf untersucht (Abb. 7). Im Zuge der Grundwasserüberwachung war eine MTBE-Kontamination, möglicherweise von einer bereits sanierten Tankstelle ausgehend, gefunden worden. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass auch sanierte Tankstellen immer noch eine Quelle für MTBE-Kontaminationen im Grundwasser sein können.

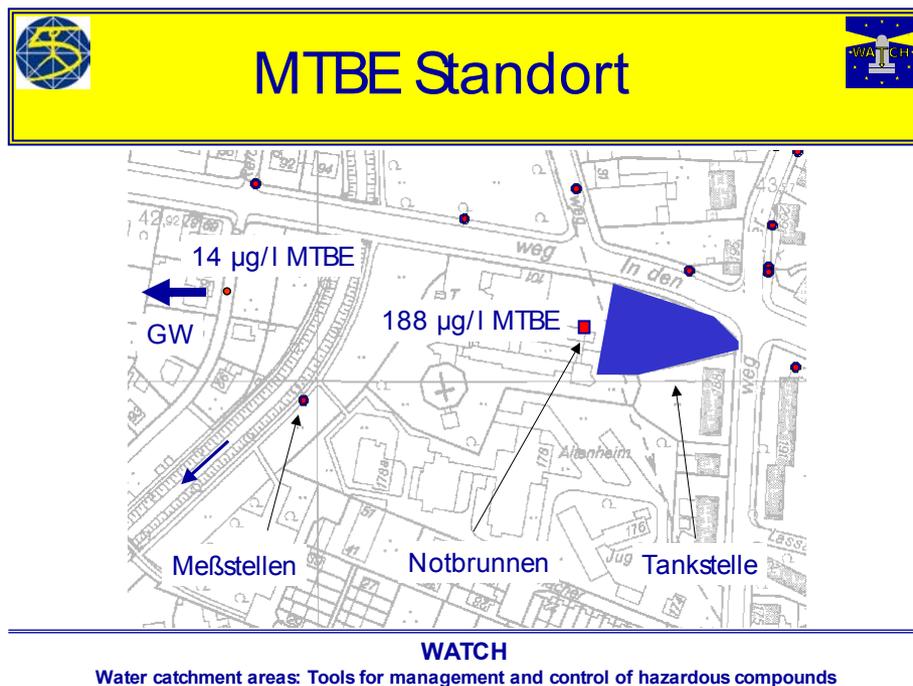
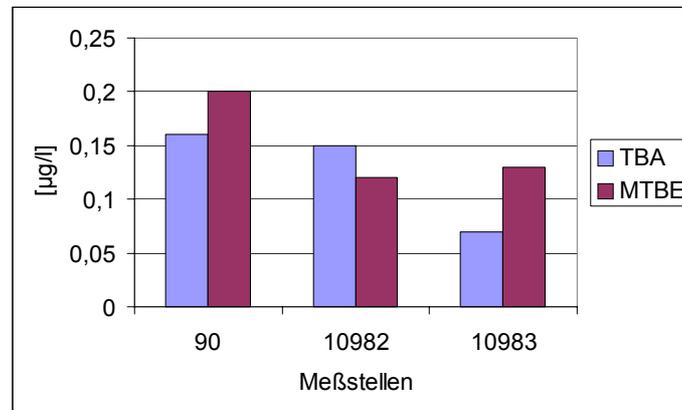


Abb. 7: Standortübersicht

## Umfeldkonzentrationen



### WATCH

Water catchment areas: Tools for management and control of hazardous compounds

Abb. 8: MTBE-Gehalte im Zu- und weiteren Abstrom

Erste Untersuchungen im direkten Abstrom deuten auf einen raschen, deutlichen Rückgang der MTBE Gehalte hin. Im weiteren Abstrom (Messstellen 10982, 10983) wurden nur geringe MTBE und TBA Gehalte gefunden (Abb. 8). Sie liegen im Bereich der Hintergrundkonzentrationen des Zustroms (Messstelle 90). Dies ist möglicherweise ein Indiz für mikrobiellen Abbau. Da aber TBA auch in geringen Konzentrationen im Kraftstoff selbst enthalten sein kann, ist dies kein sicherer Hinweis. Nähere Aussagen zum Abbaupotential für MTBE an diesem Standort werden erst die Ergebnisse aus den Abbauversuchen des Arbeitspaketes zwei ermöglichen.

Ein Ausblick auf den Forschungsbedarf könnte an der EU-Wasserrahmenrichtlinie anknüpfen. In ihr ist festgelegt, dass ein guter Zustand von Gewässern, auch des Grundwassers, erreicht werden soll, und wo dies nicht möglich ist, zumindest eine Trendumkehr bei der Belastungssituation erreicht werden sollte. Es stellt sich die Frage, ob MTBE in diesem Rahmen zu berücksichtigen ist, wie die weitere Konzentrationsentwicklung durch punktuelle und diffuse Einträge in Grund- und Oberflächengewässer beurteilt werden kann.

## 7 Messaktivitäten in Baden-Württemberg:

### 7.1 MTBE-Messungen im Grundwasser

#### **Dr. Iris Blankenhorn, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Referat Grundwasser, Baggerseen**

Im folgenden Beitrag werden die bisherigen Messergebnisse von MTBE im Grundwasser vorgestellt, die im Auftrag des Referats Grundwasser bei der Landesanstalt für Umweltschutz gemessen wurden. Wir haben die Problematik MTBE im Jahr 1999 aufgrund der zunehmenden Veröffentlichungen aus USA aufgegriffen. Es wurden im Jahr 1999 gezielt Messstellen ausgewählt, bei denen man aufgrund der Lage annehmen konnte, dass MTBE evtl. als Belastung vorliegen könnte, d.h. also gezielt punktuelle Verdachts-Messstellen auf Tankstellengeländen, mineralölverarbeitenden Betrieben oder auch an Autobahnen und Bundesstraßen. Die Messungen wurden im Jahr 2000 wiederholt. Die Messergebnisse stelle ich Ihnen jetzt im folgenden vor. Im Jahr 2001 haben wir die Untersuchungen etwas ausgeweitet, man kann sagen verdoppelt. Im Jahr 1999 und 2000 wurden die einzelnen Messstellen landesweit ausgewählt, im Jahr 2001 haben wir aus logistischen Gründen die Messstellen auf die Regierungsbezirke Freiburg und Karlsruhe beschränkt. Die Messstellen wurden auch unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, dass an diesen Messstellen schon positive Kohlenwasserstoffgehalte gemessen wurden und die KW-Messungen wurden ebenfalls wiederholt. Alle Untersuchungen im Jahr 1999 und 2000 wurden vom Labor der LfU, Referat 14 durchgeführt. Die Ergebnisse aus dem Jahr 1999 und 2000 wurden auch in den jeweiligen Ergebnisberichten des Grundwasserüberwachungsprogramms veröffentlicht.

Wie sie sehen, gab es im Jahr 99 an den 26 Messstellen 8 Positivbefunde und zwar im Bereich zwischen 4 µg/l und bis zu 830 µg/l. Bei dem hohen Gehalt von 830 µg/l handelt es sich um eine Messstelle auf einem Tankstellen-Gelände. Das ist eine Schadensfall-Messstelle, an der auch hohe Benzol- und Ethylbenzol-, Toluol-, Xylol-Werte auftraten. Eine höhere Konzentration wurde an einer Messstelle neben einer Bundesstraße nachgewiesen und einen etwas erhöhten Gehalt im Bereich von 8 µg/l an einer Messstelle auf einem Raffinerie-Gelände. Um die Werte zu verifizieren und zu sehen, ob das nur einmalige Befunde waren oder ob man daraus ableiten kann, dass es sich hier tatsächlich um Schadensfälle bzw. punktuelle Einträge handelt, haben wir die gleichen Messstellen im Jahr 2000 nochmals beprobt. Die hohen Werte wurden mehr oder weniger bestätigt. Bei Nummer 2 der Raffinerie ist der Gehalt sogar hochgegangen; die Konzentration des Grundwassers auf dem Tankstellen-Gelände liegt auch noch im Bereich von mehreren 100 µg/l. Man muss dazu bemerken, dass unsere Bestimmungsgrenzen 1999 nicht im Bereich von 0,01 oder 0,02 µg/l, sondern etwa um den Faktor 10 bzw. noch höher lagen. Das LfU-Labor hat die Methode für die Grundwasseruntersuchungen im Jahr 1999 entwickelt und erst einmal die zur Verfügung stehenden Methoden herangezogen. Die ganzen Untersuchungen wurden mit GC/FID durchgeführt.

Im Jahr 2001 wurden 50 Messstellen beprobt, 45 gelangten dann tatsächlich zur Analyse. Die Auswahlkriterien waren wiederum frühere Positiv-Befunde von Mineralölkohlenwasserstoffen und Messstellen aus Verdachtsgruppen aus den Bereichen Industrie, Tankstellen, Mineralöllager. Insgesamt wurden nur an 4 Messstellen positive Befunde im Bereich zwischen 0,2 und 0,6 µg/l festgestellt, also sehr nahe an der momentan von unserem Labor zu bestimmenden Nachweisgrenze.

Die Positivbefunde zeigten sich an Messstellen auf einem Industriegelände in Rastatt, auf einem Industriegelände in Heilbronn und in Pforzheim und an einer Messstelle in Karlsruhe, die auf einem

ehemaligen militärischen Gelände liegt. In keiner der Messstellen wurden BTXE-Aromaten oder Mineralölkohlenwasserstoffe nachgewiesen.

Im Jahr 2002 soll die Beprobung ausgeweitet werden. Momentan wurden etwa 350 Messstellen ausgewählt, die beprobt werden sollen. Die Messstellen liegen hauptsächlich entlang des Oberrheingraben und in den Schwarzwaldrandlagen. Die Auswahlkriterien waren: Besonders gefährdete Gebiete wie Tankstellen, Mineralöllager, Bundesautobahnen, Bundesstraßen, dann auch Transportleitungen von Erdöl, Flugplätze oder Betriebe mit Mineralölverarbeitung. Der Oberrheingraben und die angrenzende Schwarzwaldrandlage wurde auch aus logistischen Gründen ausgewählt. Da die Analytik vergeben werden soll und es sich um eine problematische Analytik mit niederen Bestimmungsgrenzen handelt, kann der Auftrag nur an wenige spezielle Privatlabors vergeben werden. Der Oberrheingraben bietet sich auch deshalb an, weil wir hier eine dichte Besiedlung haben mit hoher Verkehrsdichte und vielen Industriegebieten. Die Schwarzwaldquellen wurden mit einbezogen, um zu sehen, inwieweit sich mögliche diffuse Einträge auch in solchen relativ unbelasteten, gering mineralisierten Quellen niederschlägt.

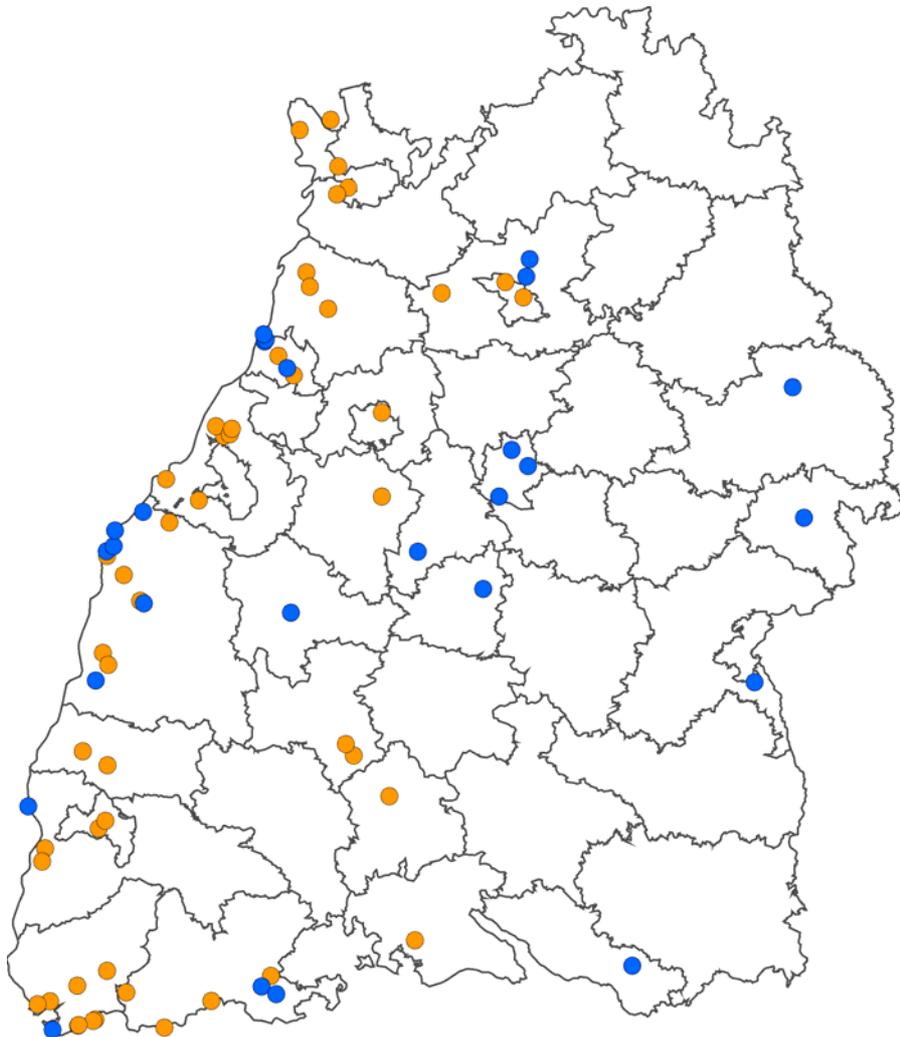
Sollten sich heute aus der Diskussion noch andere Aspekte ergeben, die zu einer Auswahl von Messstellen beitragen, sind wir natürlich gerne bereit, solche Empfehlungen oder solche weiteren Hinweise in die weitere Planung mit aufzunehmen. So viel zu den bisherigen Messergebnissen. Ich danke für Ihre Aufmerksamkeit.



Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Abteilung 4 / Referat 42 – Grundwasser, Baggerseen

## Übersicht über die beprobten Messstellen im Jahr 1999, 2000 und 2001



- : 26 Messstellen beprobt 1999 und 2000
- : 50 Messstellen beprobt 2001

Fachgespräch MTBE 21.02.2002  
Grundwassermessergebnisse



**Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg**

**Abteilung 4 / Referat 42 – Grundwasser, Baggerseen**

## Messergebnisse 1999 und 2000

Untersuchte Messstellen: 26

Positiv-Befunde an 8 Messstellen

Mst.	Lage der Messstelle	MTBE 2000 µg/l	MTBE 1999 µg/l	KW mg/l	Benzol µg/l	Toluol	Ethylbenzol µg/l	Xylol (Summe aus o-, m- und p- Xylol) µg/l
1	Gelände eines Autoherstellers	0,2	1	0,035/0,11				
2	Neben einer Bundesstraße	44,5	64		800/16	245	618/25,8	1020/1,3
3	Güterbahnhofsgelände	0,2	1					
4	Güterbahnhofsgelände	1,1	4	0,06				
5	Raffinerie	0,3	< BG	0,06/7,79				
6	Raffinerie	28,8	8		40/47,6	10/5,7	38,5	
7	Raffinerie	0,4	< BG		100	40	20	10
8	Tankstellengelände	650	830		280/188	0,8	250/19,2	95/15,3

BG 1999: 1 µg/l

BG 2000: 0,2 µg/l

**Fachgespräch MTBE 21.02.2002**  
**Grundwassermessergebnisse**



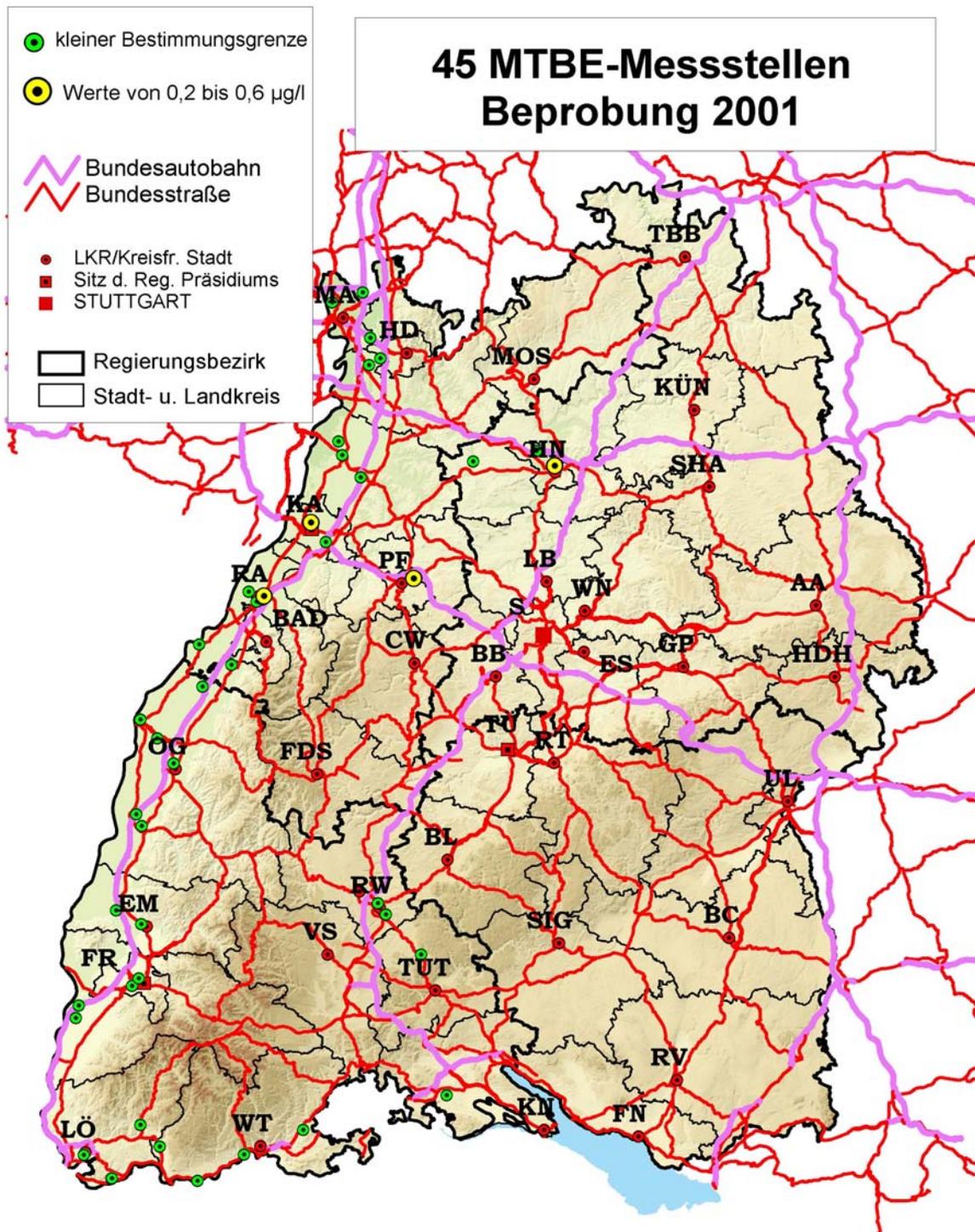
## Messergebnisse 2001

- 50 Messstellen beprobt, 45 analysiert
- Auswahlkriterien:
  - positive KW-Befunde zwischen 1990 und 2000
  - Verdachtsgruppen Industrie
  - Logistik
- an vier Messstellen Befunde zwischen 0,2 und 0,6 µg/l MTBE (BG= 0,2 µg/l, Verfahren: GC-FID)
- in keiner der 45 Messstellen BTEX-Aromaten und Mineralölkohlenwasserstoffe nachgewiesen



## Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Abteilung 4 / Referat 42 – Grundwasser, Baggerseen



**Fachgespräch MTBE 21.02.2002**  
Grundwassermessergebnisse

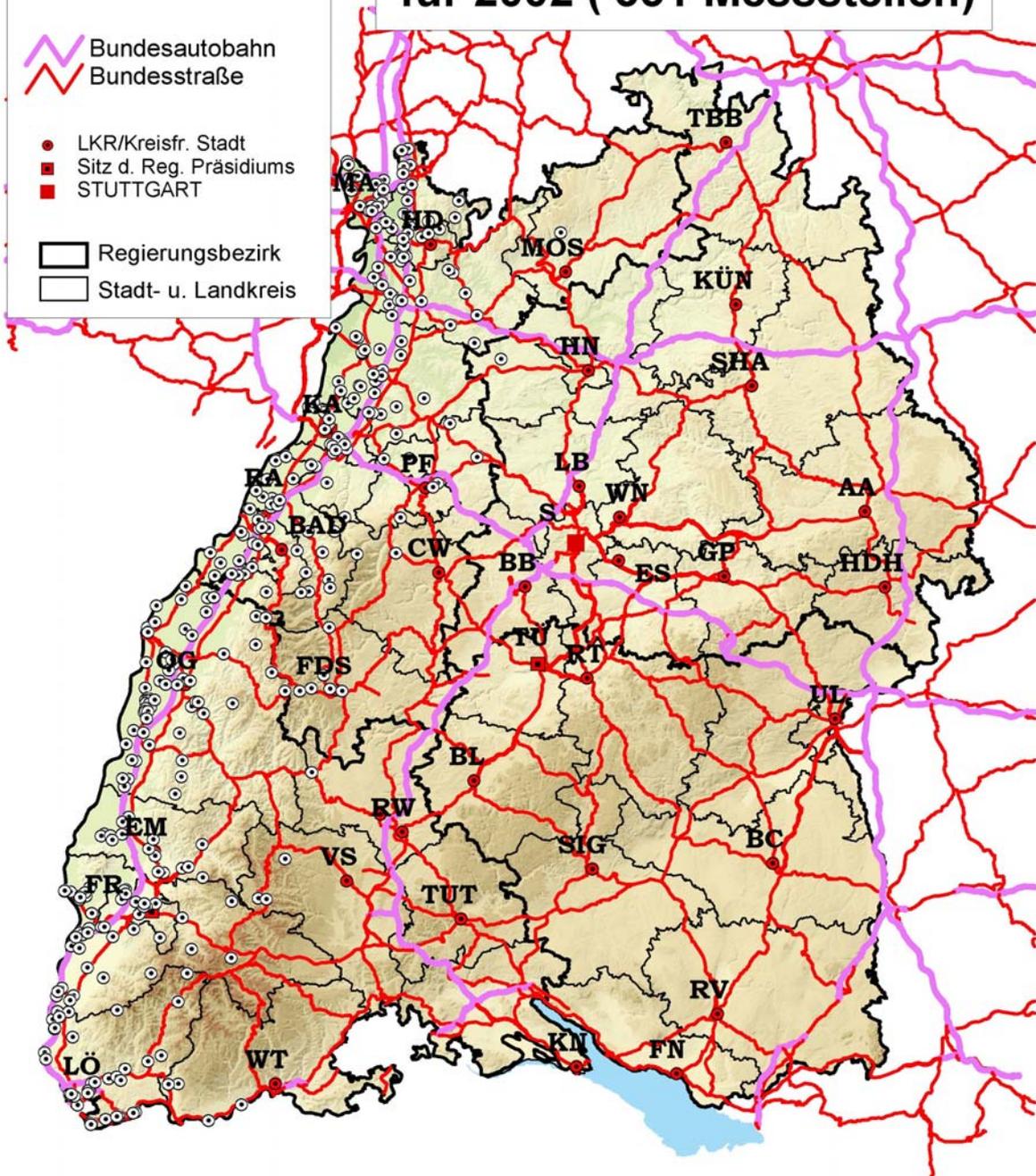


Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Abteilung 4 / Referat 42 – Grundwasser, Baggerseen

- MTBE- Messstelle
-  Bundesautobahn
-  Bundesstraße
- LKR/Kreisfr. Stadt
- Sitz d. Reg. Präsidiums
- STUTT GART
- Regierungsbezirk
- Stadt- u. Landkreis

### Geplantes MTBE- Messnetz für 2002 ( 351 Messstellen)



Fachgespräch MTBE 21.02.2002  
Grundwassermessergebnisse



Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Abteilung 4 / Referat 42 – Grundwasser, Baggerseen

## Auswahlkriterien für die Beprobung 2002

- Messstellen in besonders gefährdeten Gebieten, Verdachtsgebieten
  - Tankstellen, Mineralöllager, KfZ-Gewerbe
  - Bundesautobahn, Bundesstraße
  - Erdöl-, Erdgasgewinnung, Pipeline, Transportleitung
  - Flugplatz
  - Mineralölverarbeitung
- logistische Gründe:
  - Oberrheingraben und angrenzende Schwarzwaldrandlagen**
  - (dichte Besiedelung, starke Verkehrsdichte, Industriegebiete, Schwarzwaldquellen)

Fachgespräch MTBE 21.02.2002  
Grundwassermessergebnisse

## 7.2 MTBE-Messungen in Oberflächenwasser

### Markus Lehmann, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Referat Fließgewässer, Integrierter Gewässerschutz

#### 1.1 Anlass und Zielsetzung

Zunehmende Berichte aus dem internationalen und nationalen Raum über MTBE-Befunde in Grundwasser und Oberflächengewässern waren Anlass, eingehende Untersuchungen zur Belastungssituation der Fließgewässer Baden-Württembergs in den Jahren 2000/2001 durchzuführen.

Ziel sollte es hierbei sein, eine erste Einschätzung zur immissionsseitigen Relevanz dieser Verbindung in den Oberflächengewässern Baden-Württembergs geben zu können.

#### 1.2 Untersuchungsprogramm

Untersuchungen auf MTBE wurden ab Mitte 2000 vorerst an insgesamt 8 repräsentativen Messstellen von Rhein, Neckar und Donau in das regelmäßige Fließgewässermonitoring Baden-Württembergs aufgenommen. Mitte 2001 wurden die Untersuchungen dann auf weitere 27 Fließgewässer Baden-Württembergs ausgedehnt, die sich bezüglich Abwasserbelastungssituation, Einwohnerdichte im Einzugsgebiet etc. deutlich unterscheiden (siehe Folie 1). Die Spannweite reichte hier von vergleichsweise gering belasteten, abflussreichen Fließgewässern (z.B. der Bodenseezufluss Argen) bis hin zu Gewässern mit vergleichsweise hohem Belastungsdruck (z.B. durch hohen Anteil an kommunalem Abwasser, hohe Einwohnerdichte im Einzugsgebiet, etc. wie beispielsweise Fils und Kocher im Neckareinzugsgebiet). Sämtliche Fließgewässer wurden jeweils 28-tägig mittels Stichproben untersucht. Bis Ende 2001 wurden insgesamt rund 400 Fließgewässerproben auf MTBE analysiert, wobei je Messstelle zwischen 4 bis 18 Untersuchungen durchgeführt wurden.

#### 1.3 Analytik

Die Analyse von MTBE erfolgte zusammen mit den LHKW/BTXE mittels headspace-Gaschromatographie/FID. Hierbei wurde die angesichts der geringen Ökotoxizität dieser Verbindung für eine erste Bestandsaufnahme sicherlich ausreichende analytische Bestimmungsgrenze von 1 µg/l erreicht. Sämtliche Analysen wurden durch das Zentrallabor der LfU durchgeführt.

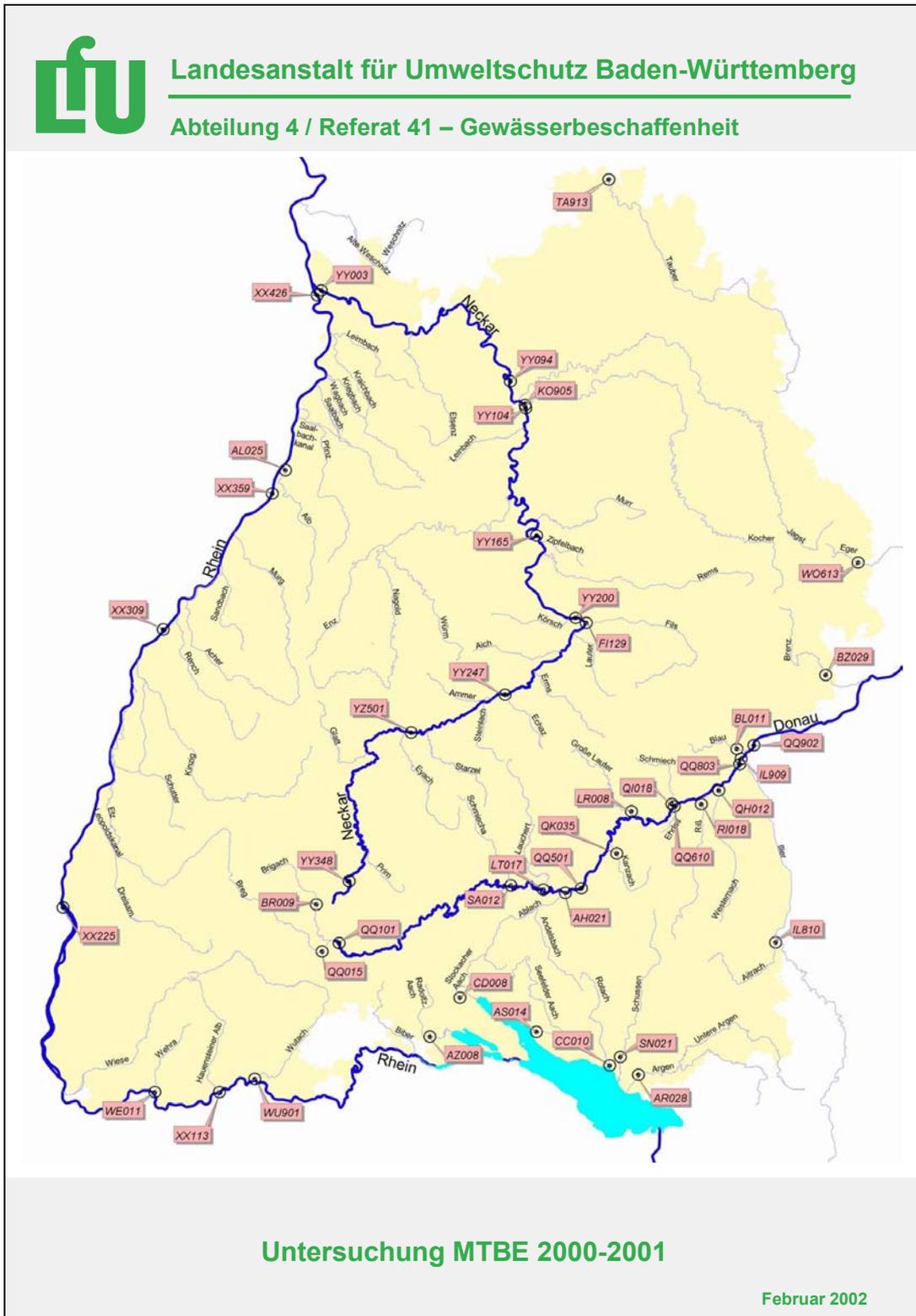
#### 1.4 Ergebnisse

In den untersuchten rund 400 Fließgewässerproben aus Rhein, Neckar, Donau sowie aus 27 weiteren Fließgewässern lagen die MTBE-Gehalte sämtlich unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze von 1 µg/l. Jedoch konnte MTBE in verschiedenen Gewässern vereinzelt qualitativ nachgewiesen werden (siehe Folien 2-4).

#### 1.5 Zusammenfassung und Ausblick

Umfangreiche Untersuchungen zu MTBE in den Fließgewässern Baden-Württembergs zeigen, dass die Konzentrationen in der Regel unterhalb von 1 µg/l liegen. Nach heutigem Kenntnisstand ist aufgrund dieser vergleichsweise geringen vorgefundenen Konzentrationen und der geringen Toxizität dieser Verbindung eine Gefährdung der aquatischen Lebewelt derzeit nicht zu besorgen. Als sensibelstes Schutzgut muss sicherlich die Trinkwassergewinnung angesehen werden, da MTBE vergleichsweise gut wasserlöslich, biologisch nur schwer abbaubar und nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand aus dem Rohwasser entfernt werden kann.

Angesichts des zukünftig zu erwartenden steigenden MTBE-Verbrauches bzw. Einsatzes und der noch nicht gänzlich geklärten Eintragswege in die Fließgewässer ist geplant, die Konzentrationsentwicklung von MTBE in Fließgewässern an ausgewählten Messstellen weiter zu verfolgen. Hierbei wird angestrebt, die analytische Bestimmungsgrenze auf das derzeit in den Fließgewässern vorzufindende Konzentrationsniveau abzusenken.





Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Abteilung 4 / Referat 41 – Gewässerbeschaffenheit

## Ergebnisse Rhein- und Maingebiet

Flussgebiet	Messstelle		n	n < BG	Max (< BG) [µg/l]
<b>Rhein</b>					
	Albruck-Dogern	km 113	17	17	< 1 (0,39)
	Vogelgrün	km 225	17	17	< 1 (0,28)
	Gamsheim	km 309	8	8	< 1
	Karlsruhe	km 359	6	6	< 1 (0,32)
	Mannheim	km 426	18	18	< 1 (0,43)
<b>Zuflüsse</b>					
<i>Argen</i>	Gießen		7	7	< 1
<i>Schussen</i>	Gerbertshaus		8	8	< 1
<i>Rotach</i>	Friedrichshafen		8	8	< 1
<i>Seefelder Aach</i>	Oberuhldingen		5	5	< 1
<i>Stockacher Aach</i>	Wahlwies		5	5	< 1
<i>Radolfzeller Aach</i>	Rielasingen		8	8	< 1
<i>Wutach</i>	Mündung-Wutach		7	7	< 1
<i>Wehra</i>	Öflingen		6	6	< 1
<i>Alb</i>	Karlsruhe Ölhafen		5	5	< 1 (0,48)
<b>Main</b>					
<b>Zuflüsse</b>					
<i>Tauber</i>	Wertheim		8	8	< 1

Untersuchung MTBE 2000-2001

Februar 2002

Folie 2



Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Abteilung 4 / Referat 41 – Gewässerbeschaffenheit

## Ergebnisse Neckargebiet

Flussgebiet	Messstelle		n	n < BG	Max (< BG) [µg/l]
<b>Neckar</b>					
	Mannheim	km 3	18	18	< 1 (0,3)
	Gundelsheim	km 94	7	7	< 1
	Kochendorf	km 104	18	18	< 1 (0,26)
	Poppenweiler	km 165	8	8	< 1 (0,27)
	Deizisau	km 200	17	17	< 1
	Kirchentellinsfurt	km 247	7	7	< 1
	Börstingen	km 275	8	8	< 1
	Deißlingen	km 348	8	8	< 1
<b>Zuflüsse</b>					
<i>Kocher</i>	Kochendorf		5	5	< 1 (0,24)
<i>Fils</i>	Plochingen		4	4	< 1 (0,75)

Untersuchung MTBE 2000-2001

Februar 2002

Folie 3

 Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg  
Abteilung 4 / Referat 41 – Gewässerbeschaffenheit

## Ergebnisse Donaugebiet

Flussgebiet	Messstelle		n	n < BG	Max (< BG) [µg/l]
<b>Donau</b>					
	Ulm-Böfingen	km 2583	17	17	< 1 (0,44)
	Ulm-Wiblingen	km 2589	17	17	< 1 (0,33)
	Berg	km 2613	5	5	< 1
	Hundersingen	km 2662	8	8	< 1
	Pföhren	km 2776	8	8	< 1
<b>Zuflüsse</b>					
<i>Breg</i>	Hüfingen		6	6	< 1
<i>Brigach</i>	Marbach		6	6	< 1
<i>Schmiecha</i>	Inzigkofen		7	7	< 1
<i>Lauchert</i>	Sigmaringendorf		7	7	< 1
<i>Ablach</i>	Walke/Mengen		7	7	< 1
<i>Kanzach</i>	Göfingen		7	7	< 1
<i>Grosse Lauter</i>	Lauterach		7	7	< 1
<i>Schmiech</i>	Ehingen		6	6	< 1
<i>Riss</i>	Risstissen		7	7	< 1 (0,58)
<i>Westernach</i>	Dellmensingen		7	7	< 1
<i>Aitrach</i>	Aitrach		6	6	< 1
<i>Iller</i>	Ulm-Wiblingen		7	7	< 1
<i>Blau</i>	Ulm-Söfingen		7	7	< 1
<i>Brenz</i>	Bergenweiler		6	6	< 1 (0,27)
<i>Eger</i>	Trochtelfingen		6	6	< 1

Untersuchung MTBE 2000-2001

Februar 2002

Folie 4

 Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg  
Abteilung 4 / Referat 41 – Gewässerbeschaffenheit

## Zusammenfassung

- Anzahl der untersuchten Flüsse: 30
- Anzahl der untersuchten Messstellen: 45
- Gesamtanzahl der Messungen: 387
- Anzahl der Messungen pro Messstelle: 4 - 18

**Alle Messungen ergaben MTBE-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze (< 1 µg/l).**

Untersuchung MTBE 2000-2001

Februar 2002

Folie 5

## 7.3 MTBE-Messungen in Luft und Niederschlag

**Dr. Harald Creutzmacher, Zentrum für Umweltmessungen, Umwelterhebungen und Gerätesicherheit Baden-Württemberg (UMEG), Karlsruhe**

Wir haben bisher Informationen über MTBE-Konzentrationen aus dem Bereich Wasser und Niederschlag erhalten, manche haben schon gefragt, wie sieht es mit der Luft aus. Seitens der UMEG werden im Rahmen eines Messprogramms hierzu erste Untersuchungen durchgeführt und zwar im Messprogramm Mannheim-Heidelberg an ausgewählten Messstellen. Einige Sätze zur Probenahme: Zur Anreicherung des MTBE aus Luft werden Aktivkohle-Sorptionsröhrchen verwendet und Aktivprobenahmen durchgeführt. Die Probenahmedauer beträgt 30 Minuten. Im Labor werden entsprechende Messobjekte mit Kohlenstoffdisulfid desorbiert und es erfolgt eine Analytik mit GC/MS. Das ist eigentlich eine Standardvorgehensweise zur Erfassung von BTX; im Zusammenhang mit diesen BTX-Luftinhaltsstoffmessungen fällt auch das MTBE an, nur dass wir hier beim BTX die Analytik mittels FID durchführen, während wir bei der MTBE-Bestimmung auf das Massenspektrometer ausweichen müssen. Wir haben die Ergebnisse aus dem Messprogramm Mannheim-Heidelberg – Beginn war im Mai letzten Jahres – vom zweiten Halbjahr zusammengefasst. Sie sehen, die Anzahl an Einzelergebnissen für MTBE liegt bei bis zu 60 pro Messstelle. Es handelt sich um Halbstundenwerte; die Kategorien sind auch aufgeführt: beispielsweise Stadtzentrum, Industrie, Land- und Forstwirtschaft.

Ich kann gleich zu den Ergebnissen kommen:

Wir sehen, dass die Konzentration des MTBE in der Luft in diesem Halbjahresmittel zwischen 1 und 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  liegen, wobei wir aber Einzelereignisse feststellen, die doch bei relativ hohen Konzentrationen liegen, beispielsweise bis 22  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Es handelt sich wie gesagt um Halbstundenmesswerte. Man könnte andere Messverfahren einsetzen wie z. B. integrierende Messverfahren, bei denen man Wochenmittelwerte erfasst, aber das fällt im Zusammenhang mit diesem Messprogramm Mannheim-Heidelberg im Moment nicht an.

Nochmals zusammengefasst: Die MTBE-Luftkonzentrationen liegen bei 1 bis 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Im ländlichen Bereich sind die Konzentrationen deutlich geringer, aber wir befinden uns insgesamt gesehen auf niedrigem Niveau. Die Größenordnungen liegen wie im ländlichen Bereich bei Benzol.

Um erste Aussagen über die MTBE-Niederschlagskonzentrationen in Baden-Württemberg machen zu können, stehen Sammler wie in der Abbildung gezeigt zur Verfügung. Der Kunststoffsammler scheidet wahrscheinlich wegen möglicher Wandeffekte aus, aber der andere ist dieser klassische - wenn ich ihn so bezeichnen darf – "LfU-Sammler", der aus Metall gefertigt ist. Diese Trichter-Flasche-Kombination, die man zur Niederschlagsammlung bereits verwendet, oder der Sammler aus dem Ombrometer-Messnetz, der mit einem entsprechenden Auffanggefäß ausgerüstet werden müsste, können vielleicht verwendet werden. Über die Sammeleigenschaften des MTBE in den verschiedenen Sammlern ist bis jetzt nichts bekannt. Dies müsste geprüft werden. Wir haben also analysiert, wie hoch die Konzentrationen des MTBE im Niederschlag liegen und haben hierfür Messstellen ausgewählt, die bei uns im Zusammenhang mit Bodendauerbeobachtungsmessflächen betrieben werden. An diesen Messstellen besteht die Möglichkeit, die Luftkonzentrationen, den Niederschlagsgehalt und die Sickerwässer verschiedener Bodenhorizonte zu betrachten und zu korrelieren, dies gibt weitere Kenntnisse zum Eintragspfad ins Grundwasser.

Die Niederschlagsuntersuchungen wurden unter Verwendung der Trichter/Flasche-Sammler aus Metall vorgenommen. Die verschiedenen Sickerwässer der Horizonte werden über Saugkerzen in

verschiedenen Bodentiefen angesaugt und dann in entsprechende Glasflaschen geleitet, wie es im Bild dargestellt ist. Aus diesen Glasflaschen wurden die Proben entnommen und eine klassische Head-Space-Analytik durchgeführt. Der Angabeschwellenwert des Verfahrens liegt im Moment bei  $0,5 \mu\text{g/l}$ ; es wurde keine SPME- oder TWISTER-Applikation eingesetzt, dies würde deutlich niedrigere Nachweisgrenzen ermöglichen. Die Applikation wäre für diesen ersten Versuch im Moment zu zeit- aufwendig gewesen. Es zeigt sich, und das deckt sich mit den Ergebnissen, die wir zuvor gehört haben, dass bei den Niederschlags- und bei den Sickerwasserproben, die wir untersucht haben, gemittelt über alle Horizonte keine Konzentrationen oberhalb von  $0,5 \mu\text{g/l}$  festgestellt wurden. Es handelt sich aber nur um eine Messkampagne mit einem Messzeitraum von 14 Tagen, spontan im Vorfeld dieses Fachgespräches durchgeführt, um erste Ergebnisse diskutieren zu können. Zeitgleich haben wir über einen längeren Zeitraum von 14 Tagen mittels eines integrierenden aktiven Langzeit- Probenahmeverfahrens die Luft an den Bodendauerbeobachtungs-Messstellen auf MTBE untersucht. Hier wurden Konzentrationen  $< 1 \mu\text{g/m}^3$  ermittelt. Ein Messpunkt - Forst - liegt genau neben der Auto- bahn A5, er ist Luftlinie vielleicht 30 oder 40 m entfernt. Die Luftkonzentration liegt bei etwa  $0,2 \mu\text{g/m}^3$  im Messzeitraummittelwert von 14 Tagen und entsprechende Niederschlagskonzentrationen und das Sickerwasser liegen im Bereich  $< 0,5 \mu\text{g/l}$ . Wir haben diesen Messpunkt in unmittelbarer Nähe der möglichen Quelle Kraftfahrzeugverkehr ausgewählt, um einen eventuellen Einfluss zu sehen. Ein Einfluss ließ sich aber im Vergleich mit den anderen Messstellen der Bodendauerbeobachtungsmess- flächen für diesen einen Messzeitraum nicht feststellen. In Heidelberg sind MTBE-Luftkonzentrationen im Bereich  $0,1 \mu\text{g/m}^3$  und in Kehl um  $0,5 \mu\text{g/m}^3$  messbar. Das deckt sich mit den Ergebnissen aus den anderen punktuellen Luftuntersuchungen, die auch im Messzeitraummittel im Bereich um  $1 \mu\text{g/m}^3$  bis  $2 \mu\text{g/m}^3$  liegen.

Bislang liegen relativ wenig Erkenntnisse über die MTBE-Konzentration in der Immission in Baden- Württemberg vor. Anhand der Konzentrationen aus dem Messgebiet Mannheim/Heidelberg zeigt sich aber, dass Einzelereignisse mit MTBE-Konzentrationen bis  $20 \mu\text{g/m}^3$  an einzelnen Tagen festgestellt werden können. Das gibt sicherlich Anlass, in diesem Bereich weitere Untersuchungen durchzuführen, um belastbareres Datenmaterial zu erhalten. Insbesondere interessant finde ich, den Zusammen- hang Luft / Niederschlag / Sickerwasser zu untersuchen, auch an anderen Messstellen. Diese Studien sollten auch an den Bodendauerbeobachtungs-Messstellen durchgeführt werden, weil die Logistik dort bereits vorhanden ist. Dies sind ja die direkten Eintragspfade aus der Atmosphäre, die letztlich zur Grundwasserbelastung beitragen können, neben Eintragspfaden wie Flüssen oder sonstigen Oberflächengewässern. Wir müssten dann aber im Labor die Wasseranalytik von MTBE nachweis- stärker durchführen. Hier denke ich hauptsächlich an einen Einsatz von TWISTER-Applikationen.

## Diskussion

### Langner:

Vielen Dank, Herr Dr. Creutzmacher. Ich denke, es ist interessant, diesen Pfad zu verfolgen, Nieder- schlag – Sickerwasser; wenn wir mit der Analytik etwas feiner, sensibler werden, könnten wir dann vielleicht auch entsprechende Konzentrationen feststellen, nehme ich mal an.

### Dr. Creutzmacher:

Das wird sicherlich so sein. Es ist natürlich so, es gibt viele verschiedene Techniken. Eine, die vielleicht hier noch gar nicht angesprochen worden ist, ist gerade diese TWISTER-Technologie, die man auch einsetzen kann. Hiermit ist man sicherlich in der Lage, deutlich unter  $10 \text{ ng/l}$  zu kommen, das muss man vielleicht heute Mittag einmal diskutieren, was technisch machbar ist oder welche Anforderungen gestellt werden müssen.

**Dr. Schmitt:**

Aber wenn Sie einfache Plausibilitätsüberlegungen machen, dann können Sie schon feststellen, dass Sie nie mit ihrer Bestimmungsgrenze bei den Luftkonzentrationen etwas im Niederschlag finden können. Wenn man die Henry-Konstante mit einbezieht, dann erwarten Sie keine Konzentrationen über 100 ng/l.

**Dr. Creutzmacher:**

Herr Prof. Püttmann hat vorhin gesagt, er ist gespannt auf die Konzentration des MTBE in der Luft. Diese Messdaten habe ich Ihnen heute mitgeteilt und das sind die ersten Daten aus Baden-Württemberg, Mannheim-Heidelberg, weitere sind nicht vorhanden. Es ist ebenso interessant, Messungen an den Dauerbeobachtungsmessstellen im Bereich Boden durchzuführen. Wir verfügen über die Logistik, auch solche Untersuchungen einzubinden. Wenn es gewünscht wird, dass die Analytik über Purge-and-Trap oder SPME oder sonstige Verfahren auf das Niveau gehievt wird, dass wir in den Subnanogrammbereich vorstoßen können, dann wird unser Labor bei einer entsprechenden Schwerpunktsetzung oder einem Auftrag dies applizieren.

**Dr. Schmitt:**

Ich stimme Ihnen da vollkommen zu. Man muss sich überlegen, will man das? Aber wenn man diese Untersuchungen machen will, dann muss man das entsprechende Verfahren einsetzen, um überhaupt eine Aussage treffen zu können. Wir haben ja auch bei den Niederschlagsmessungen von Herrn Püttmann gesehen, dass sie nie über 100 ng/l lagen.

**Dr. Creutzmacher:**

Vielleicht noch mal, das war eine Spontanaktion, mit der klassischen Head-Space-Applikation Niederschlagswasser und Sickerwasser zu untersuchen, um MTBE Gehalte in dieser Matrix zu ermitteln. Die Nachweisempfindlichkeit reicht hier aber nicht aus, um Informationen im ng-Bereich zu gewinnen.

**Prof. Püttmann:**

Vielleicht ein kurzer Hinweis. Also erfreulich ist, dass mir jetzt die ersten Luftdaten aus Deutschland zu Gesicht oder zu Ohren gekommen sind. Es ist erfreulich, dass das endlich mal irgendwo angelaufen ist und dass deutsche Zahlen auf den Tisch kommen.

Sie passen ganz gut zu den Regenwasserdaten. Was ich Ihnen anbieten kann ist, dass wir diese Wasseranalytik, die Regenwasseranalytik vielleicht mal bei uns machen, um zu schauen, wie man diese Luftdaten einzuordnen hat. Das wäre sicherlich interessant, diese beiden Dinge jetzt einfach mal zusammen zu bringen, denn wir spekulieren schon doch noch darüber – Sie meinten, das sei eigentlich schon klar – dass man bei 1 – 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  mit Regenwasserwerten von unter 100 ng/l rechnen kann, das stimmt auch, das ist klar, aber wir würden das gerne noch weiter eingrenzen. Also wo das liegt unter 100 ng.

**Dr. Creutzmacher:**

Also da kann man vielleicht an eine Zusammenarbeit denken. Es ist so, dass die UMEG natürlich eigene Labors hat, die in der Lage sind, solche Analytik auch durchzuführen, aber natürlich können wir gemeinsam zukünftige Projekte andenken.

**Dr. Schmitt:**

Ich würde gerne noch eine kurze Ergänzung machen, bestätigend eigentlich für Ihre Analytik: In 1999/2000 ist in der Schweiz ein recht umfangreiches Messstellennetz betrieben worden für polare flüchtige Verbindungen, und auch dort hat man Durchschnittskonzentrationen von MTBE etwa in der Größenordnung 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  festgestellt. Also das passt eigentlich sehr gut zu Ihren Daten.

**Dr. Creutzmacher:**

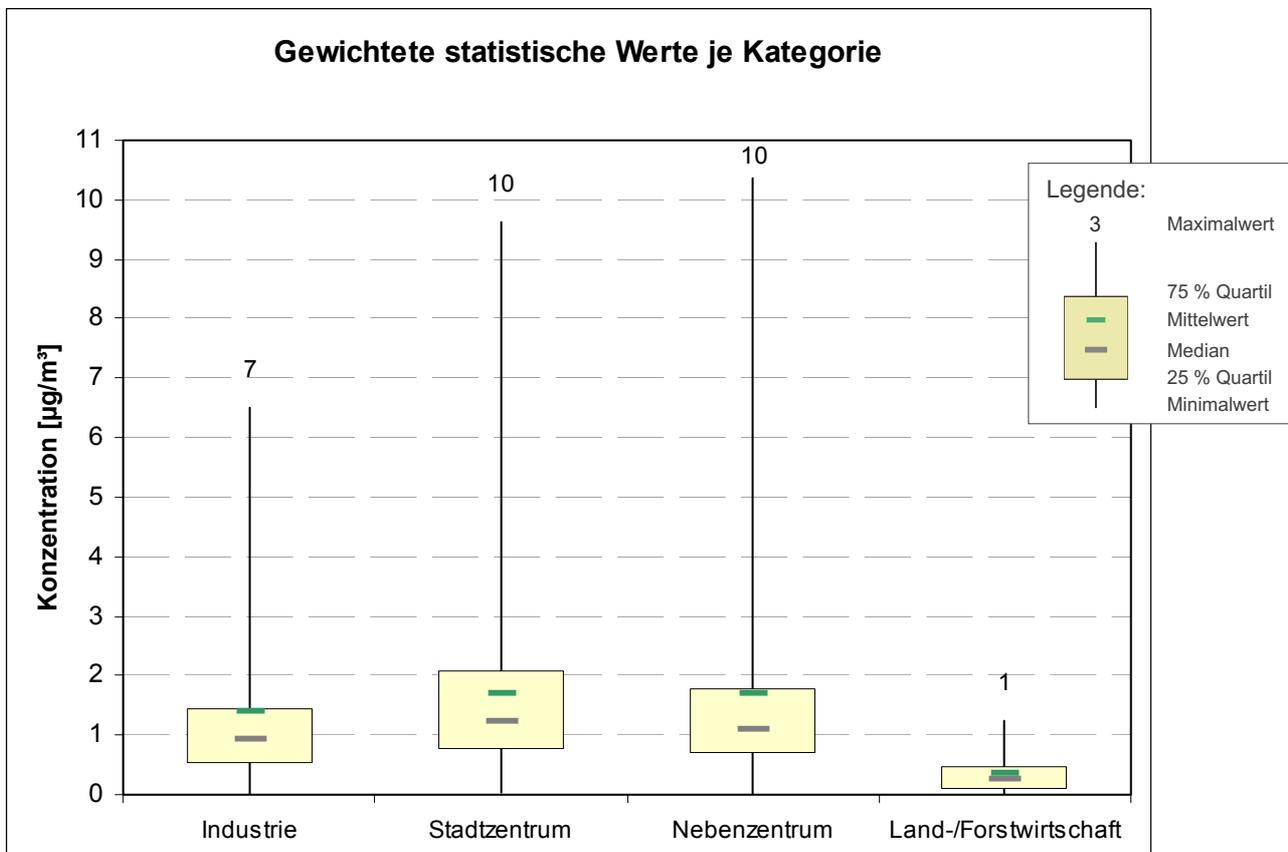
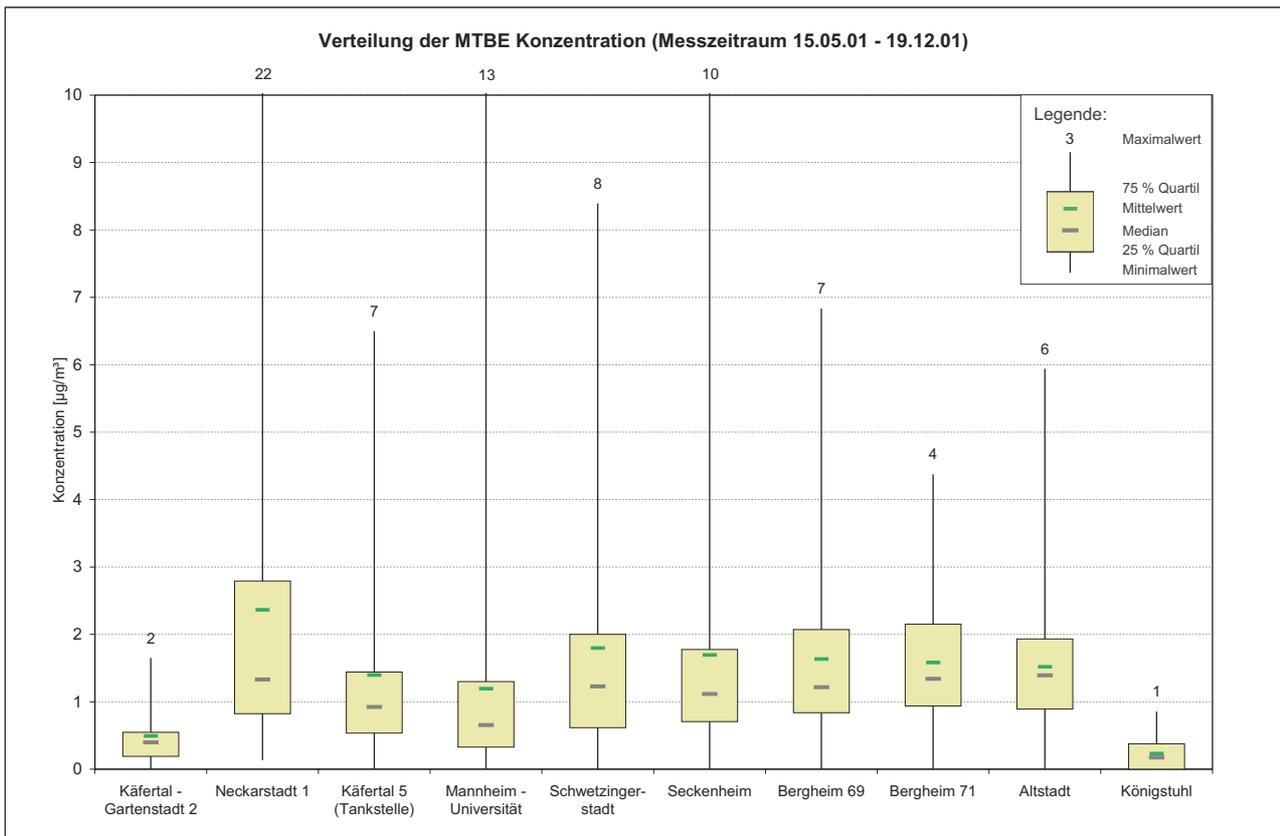
Was mich interessiert, ist die zeitliche Auflösung. Die meisten Daten sind Halbstunden-Messwerte, und man hat gesehen, dass doch teilweise relativ hohe Konzentrationen gefunden werden können, da ist die Frage: Was würde z. B. ein integrierendes Messverfahren über einen längeren Zeitraum für Konzentrationen erbringen? Dazu ist es aber erforderlich, dass man solche Messverfahren validiert, indem man beispielsweise Durchbruchverhalten und sonstige Dinge mit einbezieht. Es gibt keine VDI-Richtlinie für diesen Inhaltsstoff, so dass da doch noch einiges an Arbeit zu tun ist.

## **Tabellen und Abbildungen zu MTBE- Luftuntersuchungen im Untersuchungsgebiet Mannheim/Heidelberg**

### **MTBE-Luftmessungen in Mannheim / Heidelberg**

(Messzeitraum 2. Halbjahr 2001)

MP Nummer	MP Name	Anzahl Messwerte	Kategorie
40020	Neckarstadt 1	55	Stadtzentrum
40035	Schwetzingen- stadt	54	Stadtzentrum
40073	Altstadt	60	Stadtzentrum
40022	Käfertal 5 (Tankstelle)	59	Industrie
40069	Bergheim 69	62	Stadtzentrum
40071	Bergheim 71	59	Stadtzentrum
40038	Seckenheim	60	Nebenzentrum
40030	Mannheim - Universität	32	Stadtzentrum
40010	Käfertal - Gartenstadt 2	18	Land-/Forstwirtschaft
40077	Königstuhl	19	Land-/Forstwirtschaft



wobei:

Industrie	1 Messpunkt
Stadtzentrum	6 Messpunkte
Nebenzentrum	1 Messpunkt
Land-/Forstwirtschaft	2 Messpunkte

## Abbildungen zu MTBE-Messungen an Bodendauerbeobachtungs-Messstellen

### Probenahme von Niederschlagswasser an Dauerbeobachtungsmessstellen



Ombrometer

Trichtersammelflaschen-Kombinationen:  
rechts Metall; links PE

### Probenahme von Sickerwasser an Dauerbeobachtungsmessstellen



Saugkerzen aus V4A-Edelstahl (links) und  
Borsilikatglas (rechts)



Einbau von Saugkerzen



Pumpstation zur Sickerwassergewinnung

**Tabelle: MTBE-Konzentrationen in verschiedenen Umweltkompartimenten an den Bodendauerbeobachtungs-Messstellen**

Messort	Messzeitraum		Niederschlag	Sickerwasser	Luft
Forst Freiland	30.01.02	13.02.02	n.n. < 0,5 µg/L		
Forst Wald	30.01.02	13.02.02	n.n. < 0,5 µg/L	n.n. < 0,5 µg/L <sup>*)</sup>	0,2 µg/m <sup>3</sup>
Heidelberg Freiland	30.01.02	13.02.02	n.n. < 0,5 µg/L		
Heidelberg Wald	30.01.02	13.02.02	n.n. < 0,5 µg/L	n.n. < 0,5 µg/L <sup>*)</sup>	0,1 µg/m <sup>3</sup>
Kehl Freiland	29.01.02	13.02.02	n.n. < 0,5 µg/L	n.n. < 0,5 µg/L <sup>*)</sup>	0,5 µg/m <sup>3</sup>

<sup>\*)</sup> in allen 3 gemessenen Bodenschichten

Der Abschlussbericht zur Messung von MTBE in Mannheim /Heidelberg von Mai 2001 bis Juni 2002 ist als pdf-Datei verfügbar unter: [http://www.umeg.de/berichte/ausgewaehlte/mtbe\\_ma\\_hd.pdf](http://www.umeg.de/berichte/ausgewaehlte/mtbe_ma_hd.pdf)

## 8 Vorkommen von MTBE in Grund- und Oberflächengewässern – Bedeutung für die Wasserversorgung

**Dr. Frank Sacher, DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe**

Ich möchte meinen Vortrag in zwei Teile gliedern: Zum einen werde ich Daten präsentieren zum Vorkommen von MTBE in Grund- und Oberflächengewässern. Anschließend möchte ich dann speziell auf die Bedeutung von MTBE für die Trinkwasserversorgung, insbesondere bei der Nutzung von Uferfiltrat, eingehen.

Hier kurz einige Informationen zu den Tätigkeiten des TZW über MTBE: Vom DVGW wurde ein Forschungsvorhaben mit zwei Teilaspekten genehmigt. Im ersten Teil haben wir uns mit dem Vorkommen von MTBE in Grund- und Oberflächenwässern beschäftigt und im zweiten Teil, der derzeit noch läuft, beschäftigen wir uns mit dem Verhalten von MTBE bei verschiedenen Stufen der Trinkwasseraufbereitung. Darüber hinaus führen wir auch zahlreiche Untersuchungen für Wasserversorgungsunternehmen in Deutschland zum Vorkommen von MTBE in Rohwässern und auch im Trinkwasser durch.

TZW

**Aktivitäten des TZW bezüglich MTBE**

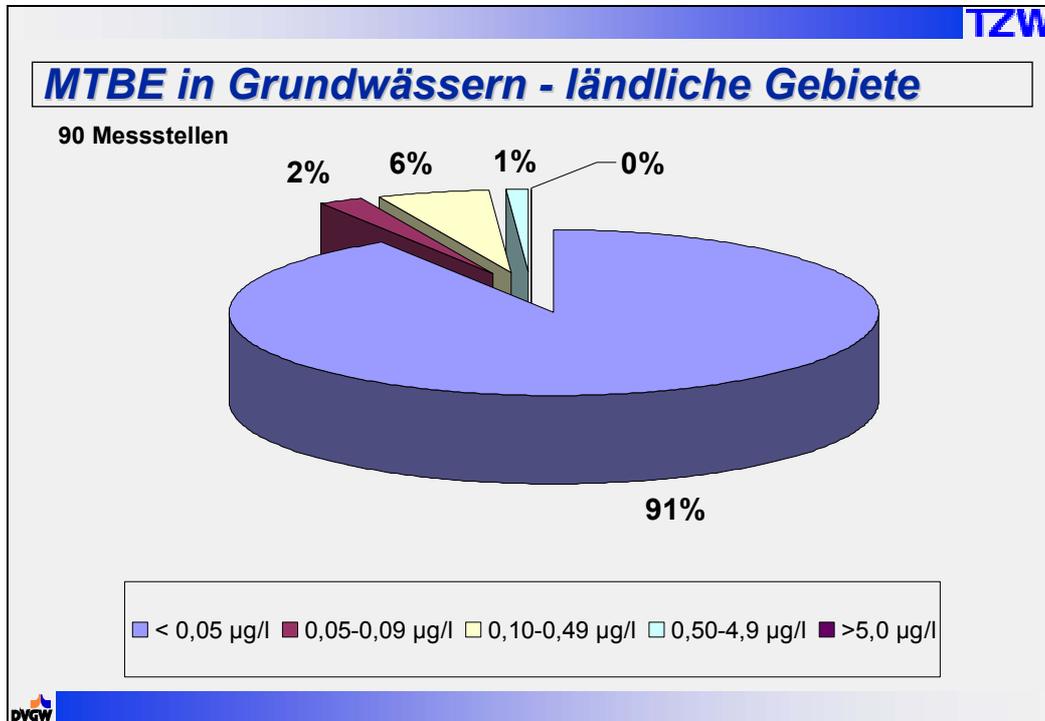
- **DVGW-Forschungsvorhaben, Teil 1:** „Untersuchungen zur Bedeutung von Methyl-tertiär-butylether (MTBE) für die Trinkwasserversorgung aus Grundwasser“ (April 2000 bis März 2001)
- **DVGW-Forschungsvorhaben, Teil 2:** „Untersuchungen zur Entfernung von MTBE bei der Trinkwasseraufbereitung“ (Okt. 2001 bis Sept. 2002)
- **Messungen im Auftrag von Wasserversorgungsunternehmen zum Vorkommen von MTBE im Grundwasser sowie in Roh- und Trinkwasser**

 DVGW

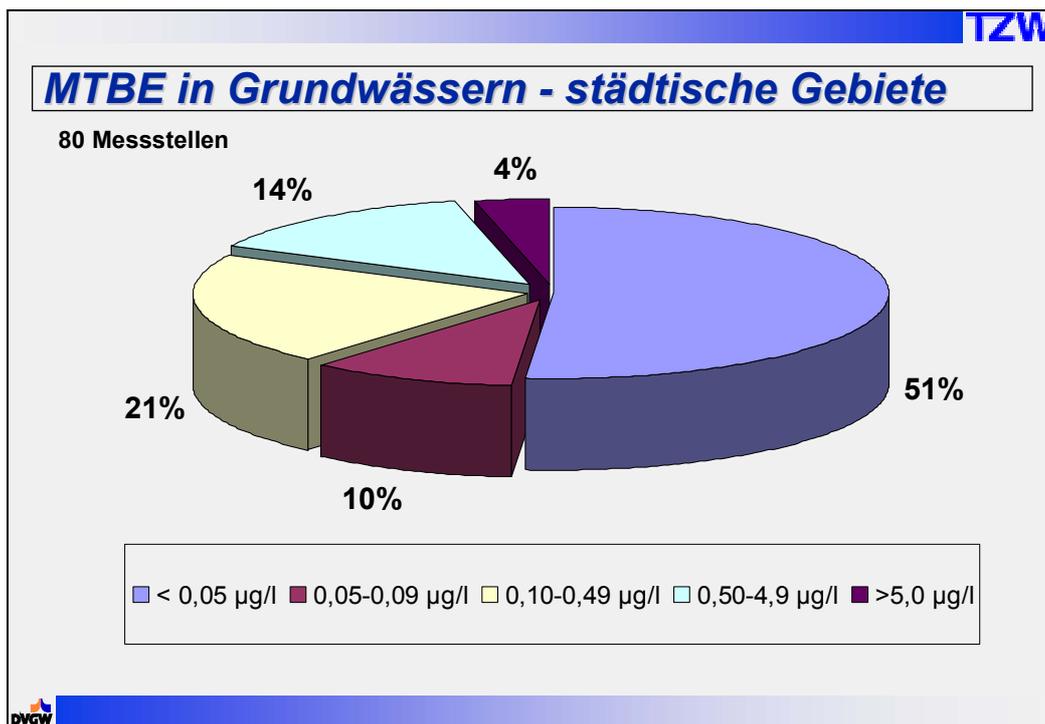
Zur Bestimmung von MTBE wird am TZW die Kombination aus Purge-and-Trap-Anreicherung mit GC/MS-Technik angewandt. Wir geben derzeit für dieses Verfahren eine Bestimmungsgrenze – bestimmt nach DIN 32645 – von 0,05 µg/l, also 50 ng/l an.

Vorkommen von MTBE in Grundwässern. Wir haben bei etwa 170 untersuchten Grundwassermessstellen eine Unterscheidung vorgenommen in Grundwassermessstellen in ländlichen Gebieten und Grundwassermessstellen in städtischen oder verkehrsbeeinflussten Gebieten. Die Unterscheidung wurde meist aufgrund von Angaben von Kollegen vor Ort getroffen und entbehrt nicht einer gewissen Willkür. Aber man sieht eine Verteilung der Befunde, die sich mit der beispielsweise von Herrn

Püttmann deckt: In über 90 % aller Grundwassermessstellen im ländlichen Raum wurde kein MTBE nachgewiesen. Nur in etwa 10 % wurden Befunde festgestellt und die Konzentrationen lagen in der Regel deutlich unter 1 µg/l.



Anders sieht es aus, wenn man sich MTBE in Grundwässern unter städtischen oder verkehrsbeeinflussten Gebieten anschaut. Hier sind nur etwa bei der Hälfte aller Messstellen keine MTBE-Befunde zu verzeichnen. Die Konzentrationsbereiche liegen meistens zwischen etwa 0,1 µg/l und 0,5 µg/l, also in den schon genannten Größenordnungen und es gibt einige wenige Messstellen, in denen deutlich höhere Befunde festzustellen sind, wobei höhere Befunde hier durchaus auch Konzentrationen über 100 µg/l bedeuten können.



Im folgenden Diagramm sind Daten von einzelnen Messstellen dargestellt, wobei wir bei positiven Befunden in einer Messstelle nach möglichen Ursachen geschaut haben. Die Zuordnung ist dabei nicht zwingend. Beispielsweise haben wir bei der Messstelle, bei der wir 0,12 µg/l MTBE gefunden haben, nachgefragt und festgestellt, dass sich in der Nähe eine größere Straße oder eine Autobahn befindet. Bei anderen Messstellen befanden sich ehemalige oder noch genutzte Industriestandorte in der Nähe.

**TZW**

### Positive MTBE-Befunde im Grundwasser

Messstelle	MTBE (µg/L)	Lage
6	0,12	Verkehrsweg
5	0,13	Verkehrsweg (BAB)
7	0,16	Verkehrsweg
8	0,52	Verkehrsweg Industriestandorte
2	1,1	ehem. Industriestandort
1	3,6	ehem. Industriestandort
4	730	Tankstelle

**DVGW**

Schließlich möchte ich noch Daten präsentieren zu dem vorhin bereits angesprochenen Zusammenhang zwischen MTBE- und BTX-Befunden. Aus unseren Daten ergibt sich eindeutig, dass keine

Korrelation vorhanden ist. Auf der einen Seite haben wir Messstellen, in denen kein MTBE aber sehr hohe BTX-Konzentrationen gefunden wurden; auf der anderen Seite gibt es Messstellen, in denen wir sehr hohe MTBE-Konzentrationen nachweisen konnten, aber keine BTX-Aromaten. Schließlich haben wir auch Messstellen, in denen sowohl die BTX- als auch die MTBE-Konzentrationen sehr hoch sind. Das heißt, eine allgemeingültige Beziehung zwischen dem Vorkommen von MTBE und BTX-Aromaten kann für die von uns betrachteten Messstellen nicht aufgestellt werden.

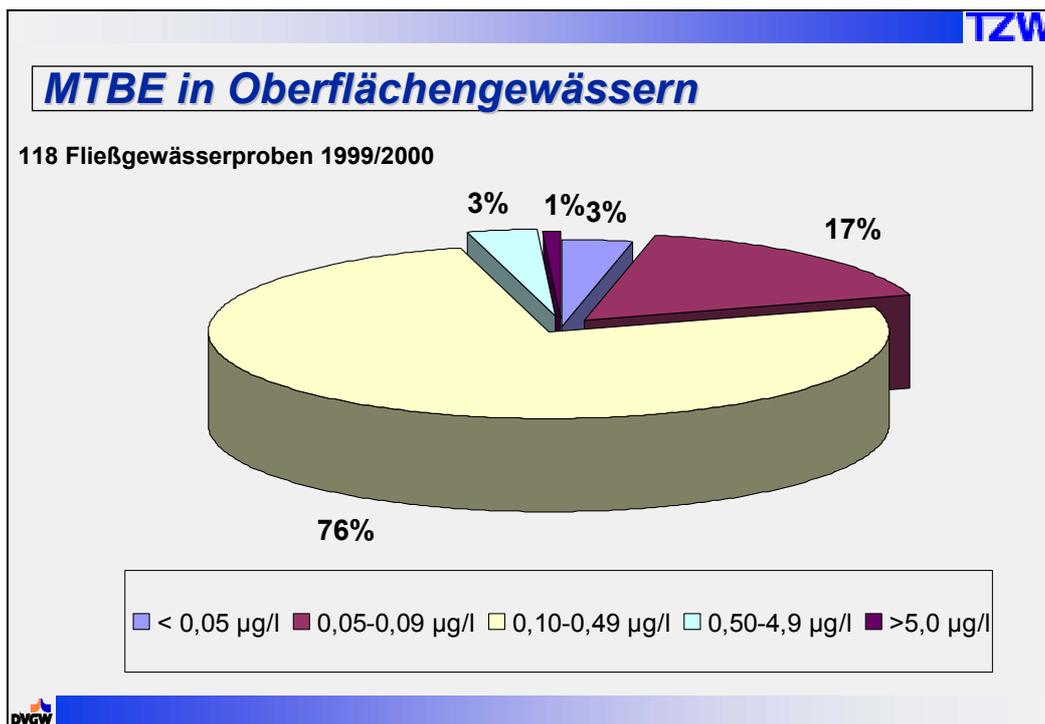
**TZW**

**Vorkommen von MTBE und BTEX-Aromaten in ausgewählten Grundwasserproben**

Probe Nr.	MTBE [µg/L]	Benzol [µg/L]	Toluol [µg/L]	Ethylbenzol [µg/L]	m/p-Xylol [µg/L]
1	< 0,05	3,4	0,94	0,3	1,0
2	0,1	0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2
3	9,2	< 0,5	< 0,5	< 0,2	< 0,2
4	14	260	5,3	2,5	5,2
5	730	0,27	< 0,5	< 0,2	< 0,2

**DVGW**

Vorkommen von MTBE in Oberflächengewässern. Bei der Untersuchung von über 100 Fließgewässer-Proben haben wir festgestellt, dass nur bei 3 % aller Messstellen kein MTBE nachzuweisen war. Das heißt – und auch das deckt sich mit dem, was heute morgen schon gesagt worden ist – MTBE ist in Oberflächengewässern nahezu ubiquitär verbreitet. Die Konzentrationen liegen i. d. R. im Bereich 0,1 – 0,5 µg/l. Es gibt einige wenige Fälle, wo deutlich höhere Konzentrationen auftreten.



Hier nun eine Aufschlüsselung nach Gewässer und entsprechender Messstelle; ähnliche Daten wurden auch von Herrn Püttmann heute morgen schon präsentiert. Sie sehen beispielsweise, dass im Rhein die mittlere Konzentration an MTBE bei etwa 0,2 µg/l liegt. Im Bodensee konnten wir kein MTBE nachweisen, obwohl vielleicht aufgrund gewisser Schifffaktivitäten ein Eintrag zu vermuten gewesen wäre. Dies ist für die Trinkwassergewinnung aus dem Bodensee nicht ganz unwichtig. Im Neckar liegen die Konzentrationen in der gleichen Größenordnung wie im Rhein, auch im Main an der Messstelle Bischofsheim. An der Messstelle Dresden an der Elbe haben wir etwas höhere Gehalte an MTBE nachweisen können.

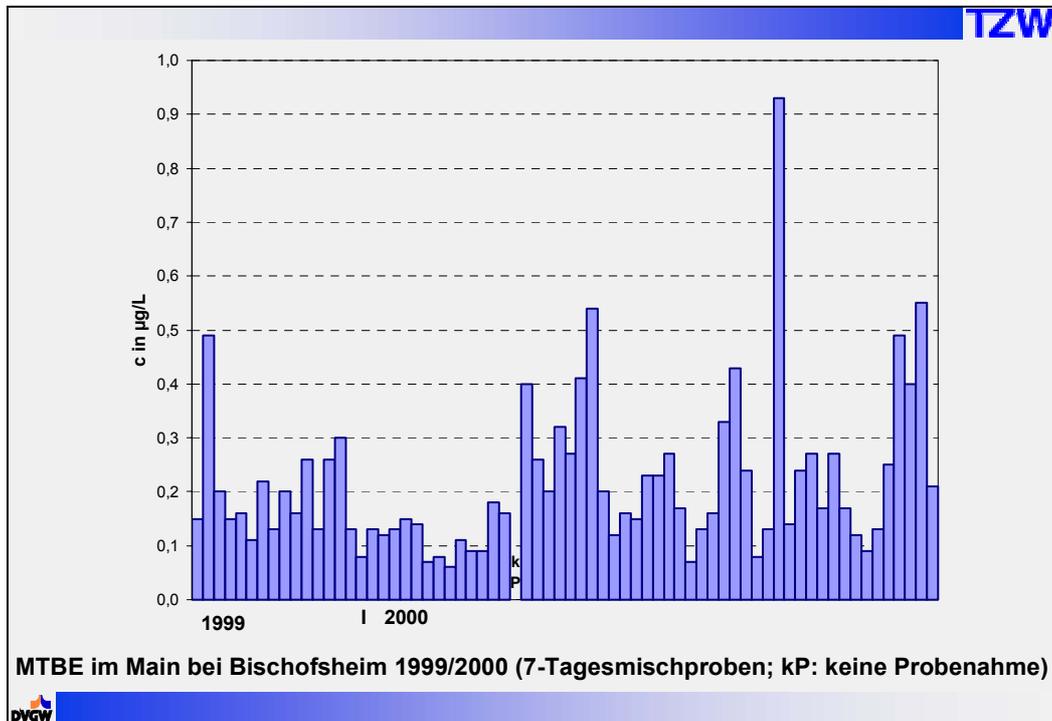
**TZW**

### MTBE in Oberflächengewässern (Angaben in µg/L)

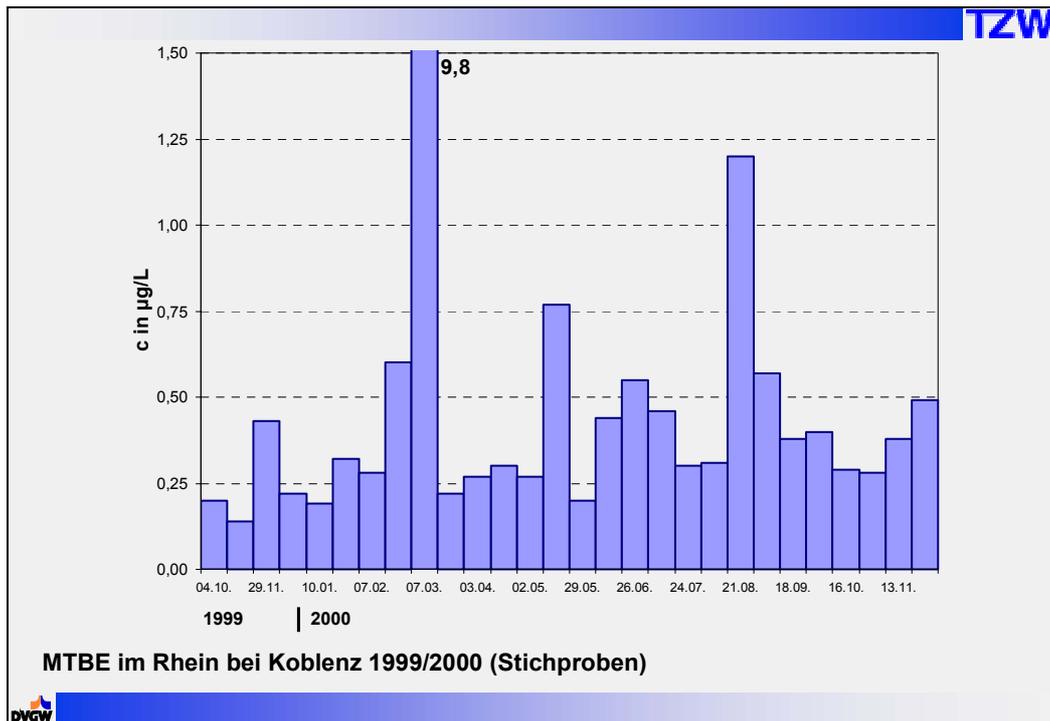
Gewässer	Messstelle	Mittelwert	Maximalwert
<u>Bodensee</u>		< 0,05	< 0,05
<u>Rhein</u>	Basel	0,12	0,14
	Karlsruhe	0,11	0,16
	Mainz	0,22	0,40
	Koblenz	0,29	9,8
	Düsseldorf	0,21	0,35
	Duisburg	0,22	0,48
<u>Neckar</u>	Deizisau	0,06	0,08
	Poppenweiler	0,11	0,16
	Kochendorf	0,36	1,2
	Mannheim	0,12	0,24
<u>Main</u>	Bischofsheim	0,20	0,54
<u>Elbe</u>	Dresden	0,47	0,75

**DVGW**

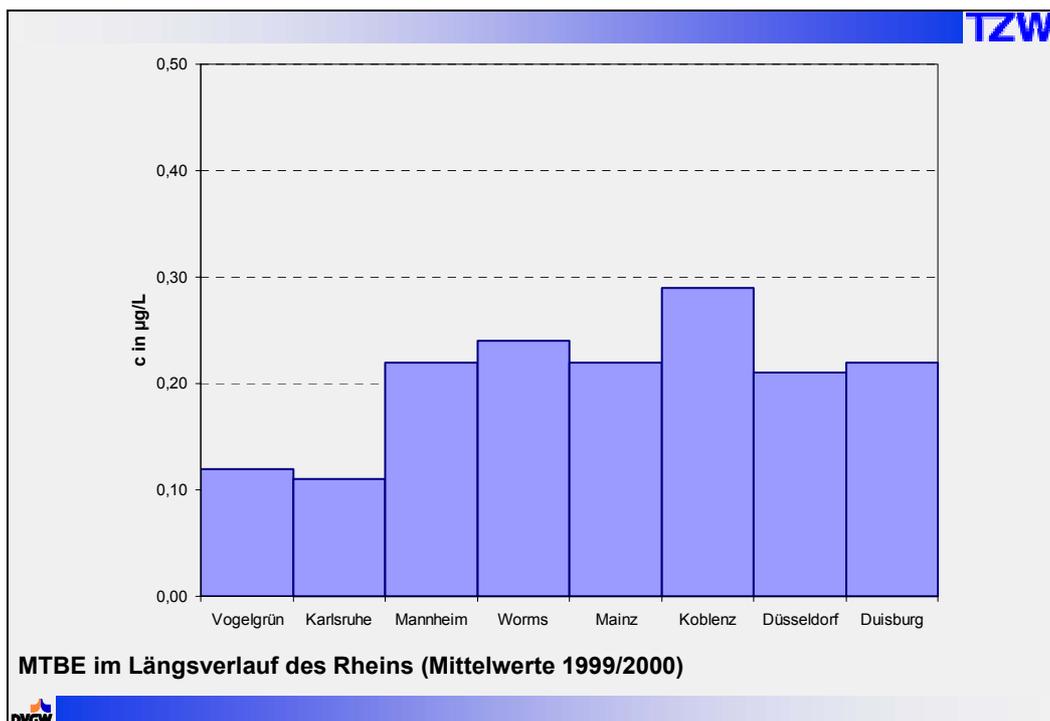
Hier ein zeitlicher Verlauf der MTBE-Gehalte in Oberflächengewässern am Beispiel der Messstelle Bischofsheim am Main. Ähnliche Daten wurden heute morgen bereits von Herrn Püttmann gezeigt. Die mittlere MTBE-Konzentration liegt etwa bei 0,2 µg/l. Die Tendenz, die von Herrn Püttmann angesprochen worden ist, nämlich eine zunehmende Konzentrationen an MTBE, kann zumindest über den Zeitraum von 15 Monaten nicht abgelesen werden. Hier sieht es eher nach Schwankungen aus, die bei Fließgewässerproben immer wieder auftreten.



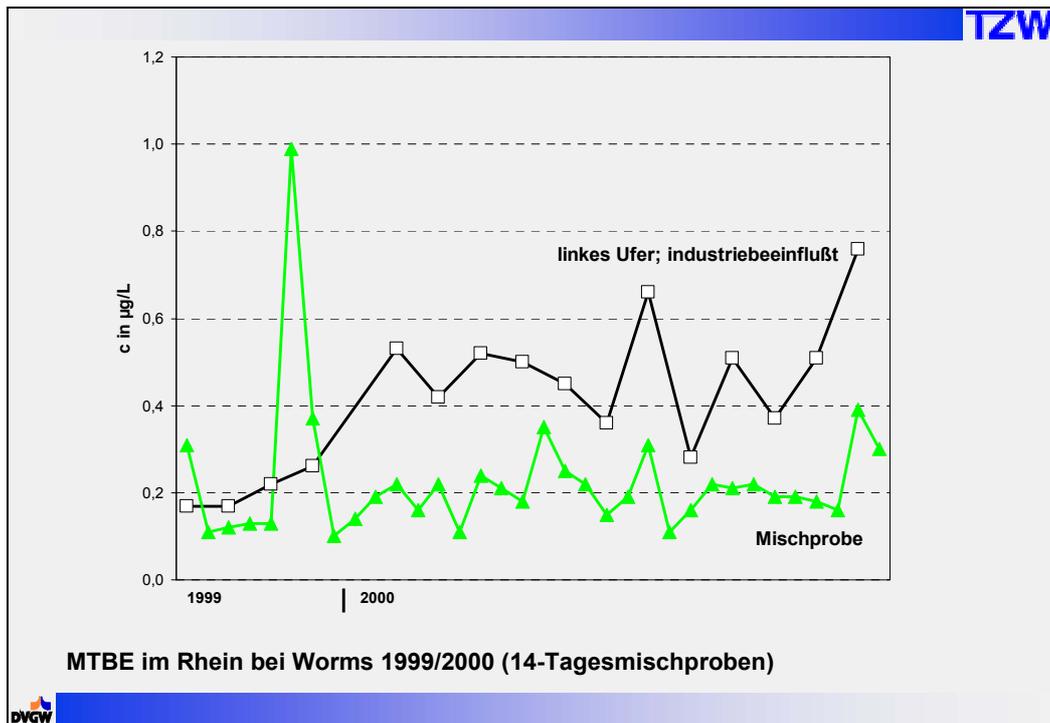
Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Messstelle am Rhein bei Koblenz; im Durchschnitt liegen die MTBE-Konzentrationen bei 0,2 – 0,25 µg/l. Aber zu einem Termin wurde eine sehr hohe Konzentration von 9,8 µg/l MTBE gefunden. Wir haben zu diesem Zeitpunkt verschiedene Probenahmeflaschen für die Bestimmung verschiedener Parameter erhalten. In allen Proben ließ sich MTBE in einer ähnlichen Konzentration nachweisen. Also war der erhöhte MTBE-Befund sicher kein Artefakt, das im Labor erzeugt worden ist, sondern in dieser einzelnen Stichprobe war eben ein deutlich höherer Befund an MTBE festzustellen. Rücksprache mit der entsprechenden Behörde, die für die Probenahme zuständig war, konnte leider keine Informationen liefern, worauf dieser erhöhte Befund zurückzuführen ist. Aber durch die Rheinschifffahrt ist durchaus ein Eintrag denkbar.



Schaut man sich die Mittelwerte über den Untersuchungszeitraum Mitte 1999 bis Ende des Jahres 2000 an, so sieht man, dass auch für die Messstelle Koblenz dieser einmalige hohe Befund nicht wesentlich zum Mittelwert beiträgt und man eigentlich im Längsverlauf eine relativ gleichmäßige mittlere Konzentration von etwa 0,2 µg/l findet. Wir haben an der Messstelle Karlsruhe, die vermutlich etwas oberhalb der Messstelle Koblenz liegt, eher eine niedrigere MTBE-Konzentration gefunden. Möglicherweise sind die Differenzen zu den Daten von Herrn Püttmann darauf zurückzuführen, dass unsere Messstelle oberhalb der Raffinerien und seine unterhalb liegt.

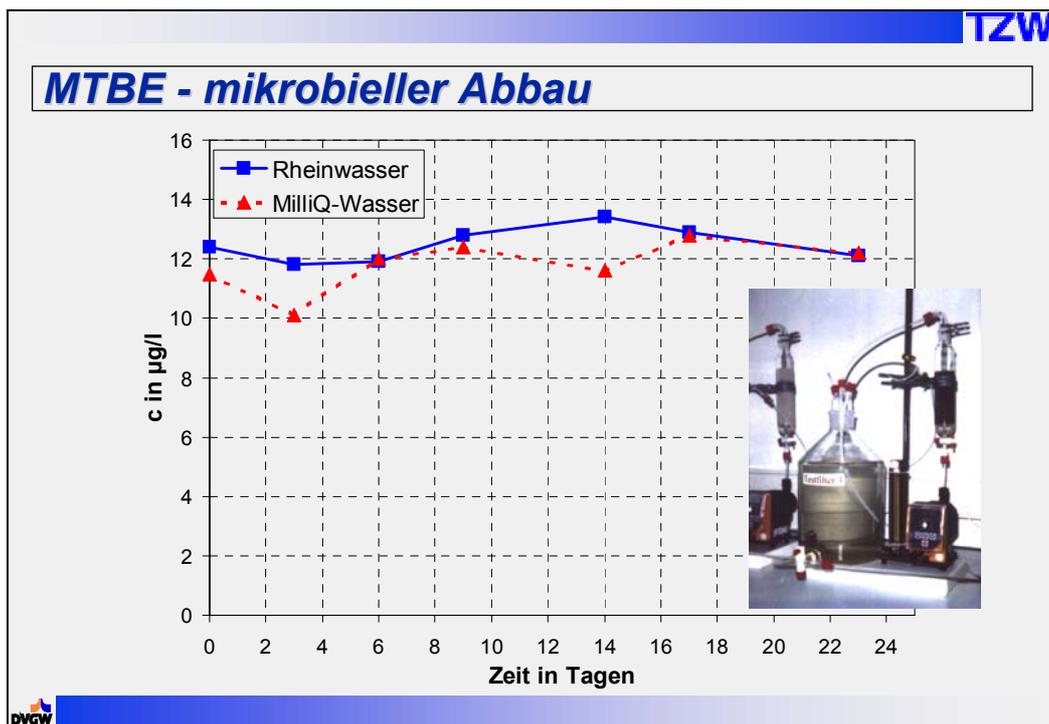


Schließlich noch einige Daten zu einer Messstelle, die industriebeeinflusst ist. Sie liegt am Rhein bei Worms. Am linken Ufer dieser Messstelle kann man sehr gut die Abwasserfahne eines größeren Chemiestandorts in Ludwigshafen nachweisen. Betrachtet man nur die Daten für das linke Ufer, liegen die Gehalte an MTBE etwas höher als in der Mischprobe über den Rheinquerschnitt an dieser Stelle. Das heißt, hier ist ein Eintrag von MTBE durch die Industrie nachweisbar. Das Unternehmen in Ludwigshafen veröffentlicht schon seit Jahren Umwelt-Berichte, in denen über MTBE-Einleitungen in den Rhein berichtet wird.

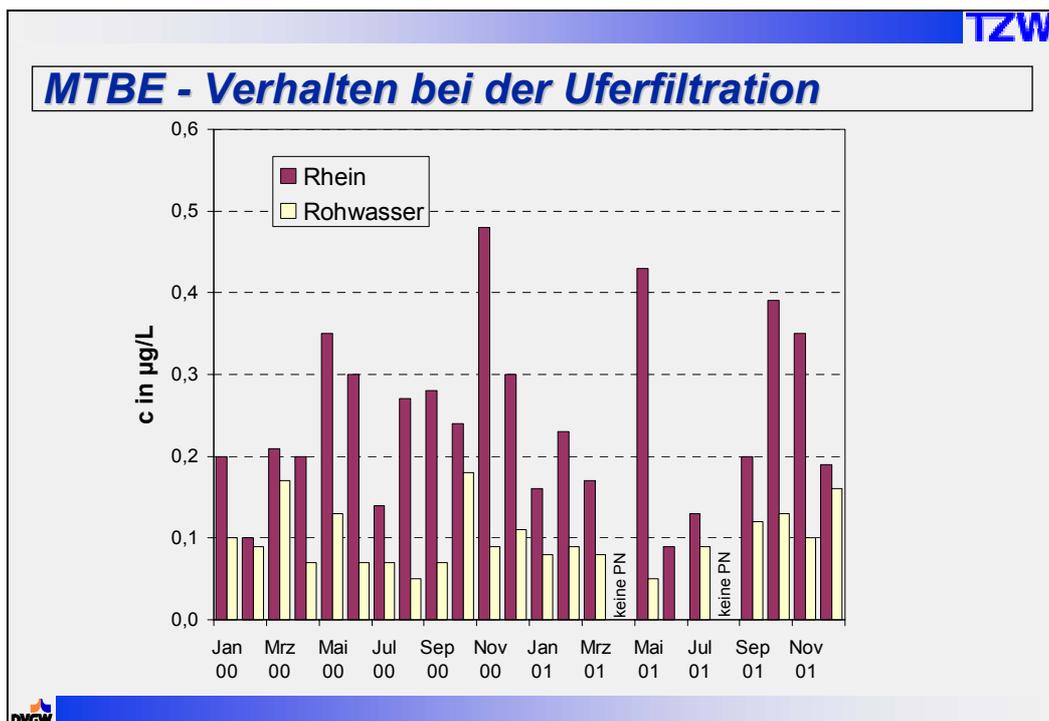


Verhalten von MTBE bei der Trinkwasseraufbereitung. Am TZW wurden bereits verschiedene Aufbereitungsstufen, wie Uferfiltration, Belüftung und Aktivkohlefiltration untersucht. In den nächsten Monaten werden die Untersuchungen auf weitere Verfahren wie Ozonung und Advanced-Oxidation-Prozesse, also Ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o.ä. ausgedehnt.

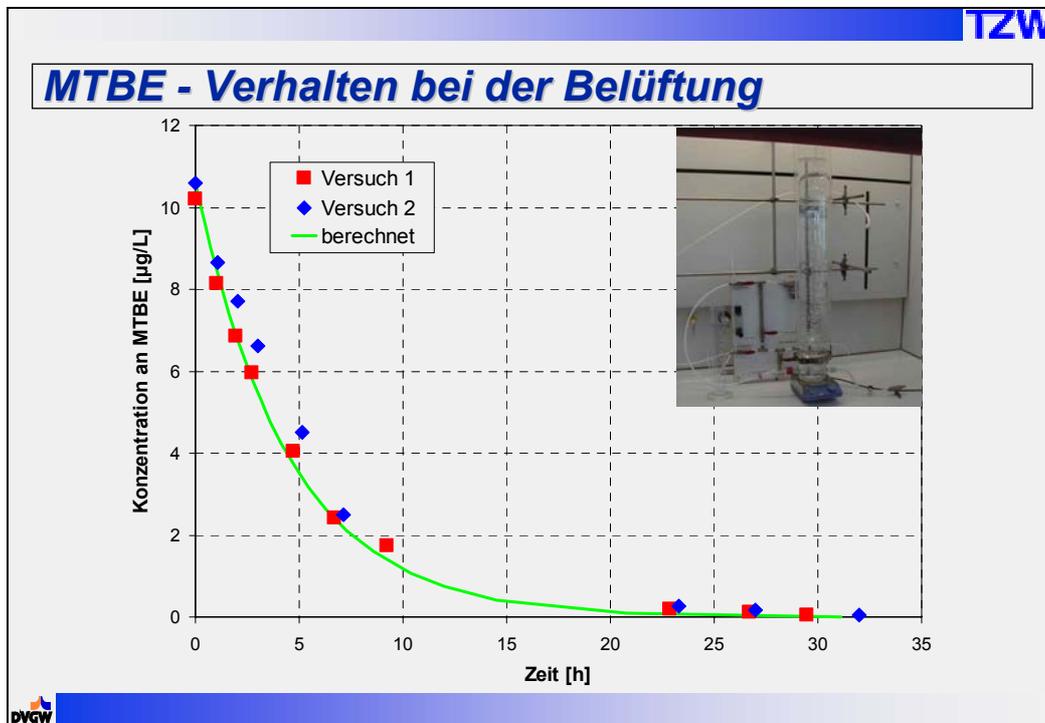
Mikrobieller Abbau. Wir haben bei uns eine Testfilterapparatur, die zur Simulation der Bodenpassage dient. Sie wird aerob betrieben und Rheinwasser wird im Kreislauf gepumpt. Im nächsten Bild sehen Sie den Konzentrationsverlauf über der Zeit aufgetragen, über eine Periode von etwas mehr als 20 Tagen. Die Konzentration verändert sich über diesen Zeitraum nicht. Es wurden zwei verschiedenen Messungen gemacht: Um einen möglichen Austrag durch Strippeffekte erfassen zu können, haben wir parallel Versuche mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Hierbei konnte ebenfalls keine Konzentrationsabnahme beobachtet werden, d.h. MTBE ist unter den Bedingungen der Uferpassage nicht mikrobiell abbaubar.



Das nächste Diagramm zeigt Daten, die in einem Uferfiltrat-Wasserwerk gemessen wurden. Wir haben immer zeitgleich Proben aus dem Rhein und dem zugehörigen Rohwasser, d.h. dem uferfiltrierten Wasser entnommen – die Aufenthaltszeit im Untergrund beträgt bei diesem Wasserwerk etwa 6 Wochen. Sie sehen anhand der hellen Balken, dass MTBE zu allen Zeiten im Uferfiltrat nachweisbar war, d.h. bei der Uferpassage findet eine gewisse Reduzierung statt – man hat auch eine gewisse Mischung im Rohwasser mit landseitigem Grundwasser – aber keine vollständige Elimination. Das Rohwasser ist zu allen Zeiten mit MTBE belastet.



**Belüftung.** In einer Laborapparatur wurde das Verhalten von MTBE bei der Belüftung untersucht. Die roten und blauen Punkte stellen Messpunkte dar, die durchgezogene Linie die Berechnung des Stripp-Effekts durch Modellsimulation mit Hilfe physikalisch-chemischer Daten. Sowohl Versuch als auch Theorie zeigen, dass MTBE durch Strippen zu entfernen ist.

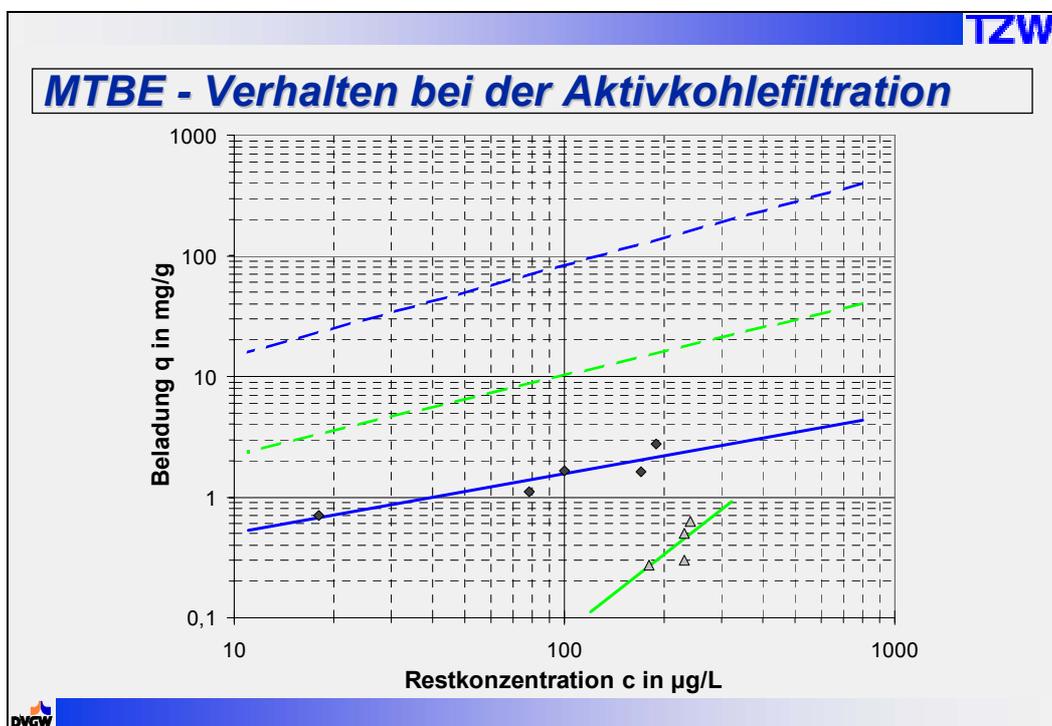


Wie sieht es nun in der Praxis der Wasseraufbereitung aus? Wir haben heute schon mehrmals Daten für die Henry-Konstante von MTBE gesehen. In glaube, in zwei Vorträgen habe ich zwei unterschiedliche Konstanten gesehen, ich habe noch eine dritte beizutragen, aber die Größenordnung für die Henry-Konstante liegt immer im gleichen Bereich. In der Literatur habe ich einen Wert von 51 bar gefunden, der deutlich kleiner ist als der von CO<sub>2</sub> (1188 bar) und Tetrachlorethen (637 bar). In der Praxis werden Füllkörperkolonnen im Gegenstrombetrieb betrieben, um die Entsäuerung, also den CO<sub>2</sub>-Austrag zu realisieren. Eine solche Kolonne ist beispielsweise 2 m hoch. Wenn ich die Kolonne jetzt nutzen wollte, um bei sonst gleichen Betriebsbedingungen eine ähnliche Eliminierungsrate für Tetrachlorethen zu erreichen, müsste die Kolonne eine Höhe von 3,3 m haben. Wenn ich dasselbe für MTBE realisieren wollte, müsste meine Kolonne schon 13 m hoch sein und auch dann würde ich keine 87 %ige Elimination erreichen, sondern nur eine 75 %ige. Um eine 87 %ige Elimination zu haben, müsste ich noch einmal deutlich das Luft/Wasser-Verhältnis erhöhen. Das heißt, unter praktischen Bedingungen ist die MTBE-Entfernung durch Belüften unter betriebswirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht realisierbar.

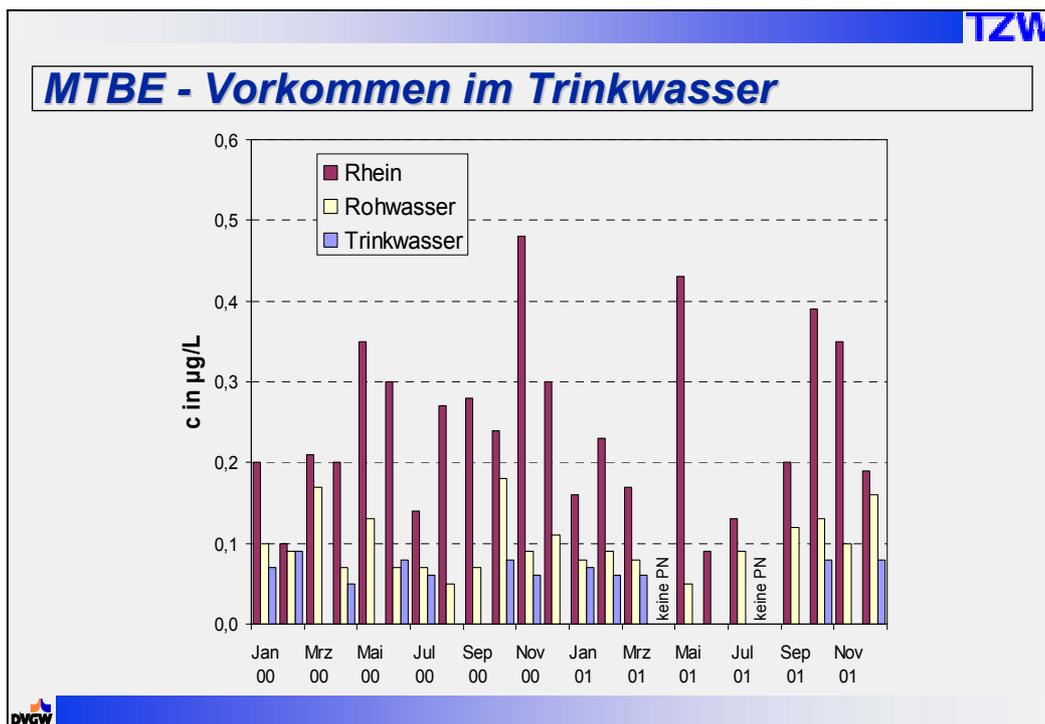
**Ozonung.** Die Untersuchungen am TZW sind noch im Gange. Ich kann nur aus der Literatur zitieren, wobei ich zumindest teilweise auf Daten von Herrn Schmidt zurückgreife. Ozon allein ist nur sehr schlecht geeignet, um MTBE zu entfernen, wie es für viele aliphatische Verbindungen der Fall ist. Nehmen wir eine Kombination aus Ozon und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ist die Entfernung von MTBE prinzipiell möglich. Allerdings sind zum einen sehr hohe Dosen an Ozon und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erforderlich, um eine wirklich effektive Elimination zu gewährleisten, was wiederum die Wirtschaftlichkeit negativ beeinflusst. Zum anderen lässt sich zwar MTBE entfernen, aber i. d. R. habe ich keine vollständige Mineralisierung sondern die Bildung von Nebenprodukten. TBA und TBF wurden heute schon als mögliche Produkte genannt. Wie

diese Stoffe zu bewerten sind, ist eine andere Frage; das eigentliche Problem ist jedoch auf diese Weise nur verschoben, aber nicht endgültig gelöst.

Adsorption an Aktivkohle. Um das Adsorptionsverhalten eines Einzelstoffs beurteilen zu können, werden bei uns im Hause Adsorptionsisothermen bestimmt. Im folgenden Diagramm sind die Isothermen von MTBE als durchgezogene Linien und von Tetrachlorethen als gestrichelte Linien dargestellt. Die beiden blauen Linien zeigen die Adsorptionsisothermen mit frischer Aktivkohle, die grünen Linien an bereits vorbelasteter Kohle. In beiden Fällen liegen die Isothermen von MTBE deutlich – es handelt sich um logarithmische Darstellungen – unter der von Tetrachlorethen, was nichts anderes bedeutet, als dass die Adsorbierbarkeit von MTBE sehr viel schlechter ist als die von Tetrachlorethen, wie man bereits aus der Polarität und den physikalisch-chemischen Daten abschätzen kann. Damit folgt, dass die Adsorption an Aktivkohle kein geeignetes Verfahren darstellt, um MTBE aus dem Trinkwasser zu entfernen.



Wenn Sie jetzt alles aufsummieren, was ich jetzt gesagt habe, nämlich dass im Prinzip keines der genannten Verfahren wirklich geeignet ist, um MTBE bei der Trinkwasseraufbereitung zu entfernen, wird es Sie auch nicht erstaunen, wenn Sie hier die Daten aus einem Trinkwasserwerk sehen, das Uferfiltrat zur Trinkwassergewinnung nutzt. Hier sehen Sie rot dargestellte Daten für den Rhein, gelb für das Rohwasser, d.h. das Uferfiltrat und blau für das Trinkwasser nach Ozonung und nach Aktivkohlefiltration. Wie Sie sehen, haben wir zu allen Zeiten MTBE im Trinkwasser gefunden. Die Konzentrationen liegen im Bereich von 0,1 µg/l. Herr Püttmann hat zum Eingang seiner Ausführungen gesagt, MTBE ist in aller Munde; ich weiß nicht, ob er es so gemeint hat.



Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass MTBE häufig in Oberflächengewässern und Grundwässern gefunden wird, vor allem in verkehrsbeeinflussten Gebieten. Die mittleren Konzentrationen liegen in beiden Kompartimenten etwa bei 0,2 µg/l, aber es treten lokal immer wieder höhere Konzentrationen auf, sowohl im Grundwasser als auch im Oberflächenwasser. Für Wasserwerke, die Uferfiltrat und damit indirekt auch Flusswasser für die Trinkwasseraufbereitung verwenden, heißt das, ihre Rohwässer sind mit MTBE belastet und mit den derzeit vorhandenen Aufbereitungsmaßnahmen ist eine effektive Entfernung von MTBE nicht realisierbar. Letztendlich bedeutet dies, dass MTBE in Deutschland im Trinkwasser gefunden wird.

Damit danke ich Ihnen für die Aufmerksamkeit.

## Diskussion

**Langner:** Herr Sacher, vielen Dank für diesen interessanten Vortrag, auch wenn die Botschaft etwas bitter ist, dass man technologisch, wenn's dann mal im Wasser ist, es kaum noch raus bekommt mit einem vernünftigen Aufwand im Bereich der Trinkwasserversorgung. Um so wichtiger wird es, dafür zu sorgen, dass es nicht in Mengen ins Grundwasser reinkommt, die uns Probleme machen. Gibt es Fragen?

**Dr. Schmidt:** Eine kurze technische Frage nur. Der Maximalwert, den Du genannt hast, Frank, von 10 µg/l im Rhein bei Koblenz, war das auch eine 7-Tages-Mischprobe?

**Dr. Sacher:** Das war auch eine 7-Tages-Mischprobe, richtig. Es ist also durchaus möglich, dass kurzfristig eine sehr viel höhere Konzentration da war.

**Dr. Blankenhorn:** Herr Sacher, Sie haben festgestellt, dass es aus Ihren Untersuchungen keine eindeutige Korrelation zwischen BTX-Aromaten und MTBE gibt. Aber meinen Sie nicht, dass man zumindestens sagen kann, bei Schadensfällen, also z.B. an Tankstellen, dass es da doch häufig

Korrelationen gibt, weil einfach die BTX-Aromaten als Bestandteil im Benzin mit nachweisbar sind, wenn sie frisch eingetragen sind.

**Sacher:** Wenn ich einen Schadensfall habe, wo ich weiß, was drin ist, dann kann ich sicher sein, dass eine Korrelation da ist. Nur würde ich umgekehrt sagen, wenn ich einfach nur einen Befund habe: BTX ist da, kann ich nicht daraus rückschließen, MTBE muss automatisch da sein oder umgekehrt.

**Dr. Stockerl:** Ich kann das bestätigen, wir haben bei unseren Untersuchungen im Grundwasserabstrom von Schadensfällen auch keinerlei Korrelation feststellen können. Es kann viel MTBE und wenig BTX vorhanden sein oder umgekehrt, ebenso gut kann aber auch beides stark erhöht sein. Wir sehen keinerlei Korrelation und haben bisher nicht nachvollziehen können, warum das so ist. Weitgehend gesichert scheint aber zu sein, dass MTBE-Fahnen im Grundwasser wegen der sehr schlechten Abbaubarkeit und der hohen Mobilität von MTBE im Grundwasser in der Regel sowohl räumlich als auch zeitlich deutlich ausgeprägter sind als BTX-Fahnen.

**Sacher:** Es wäre natürlich sehr interessant, die Ursache für die fehlende Korrelation festzustellen; in den Schadensfällen selber ist die Korrelation vielleicht noch vorhanden. Warum verändert sie sich dann, denn eingetragen wird wahrscheinlich schon beides, wenn ich einen Kraftstoff-Unfall habe.

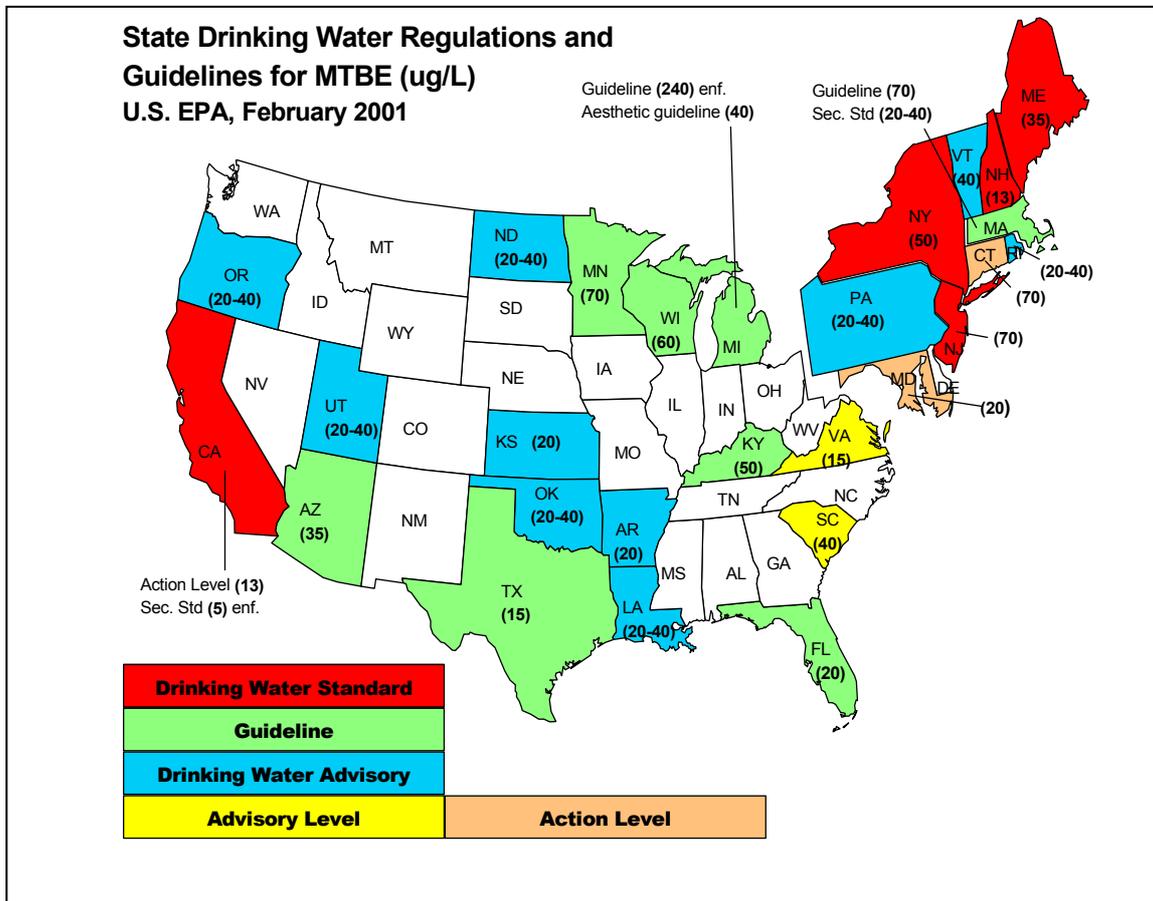
## 9 Stand der Risikobewertung in den USA / Ansätze zur Modellbildung

Martin Bittens und Peter Merkel, Universität Tübingen, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften

### 9.1 Risikobewertung

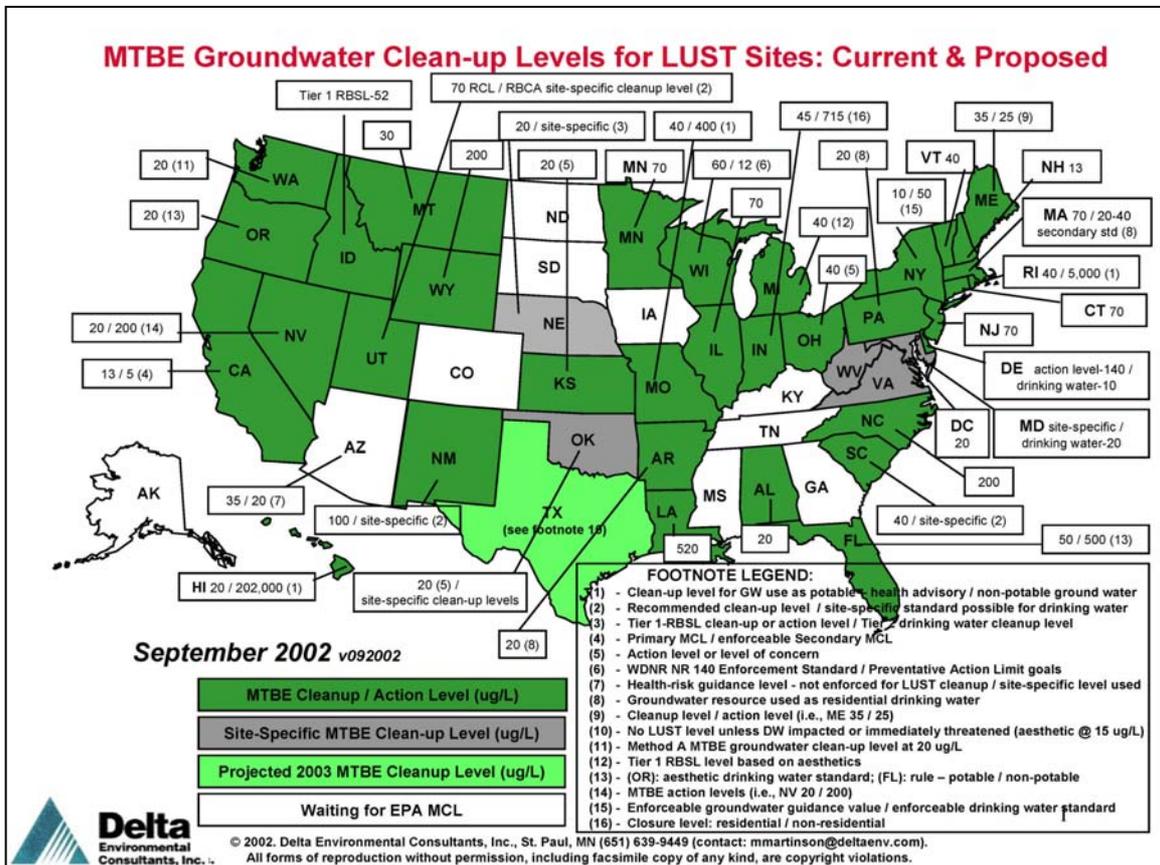
In den USA wird MTBE seit 1979 Otto-Motor-Kraftstoffen als Bleisubstitut zur Erhöhung der Klopf-festigkeit zugesetzt. Die 1990 erfolgte Novellierung des amerikanischen Luftreinhaltungsgesetzes (Clean Air Act) eröffnete MTBE ein weiteres Anwendungsgebiet. Durch den Zusatz von sauerstoff-haltigen Verbindungen sollte eine Optimierung des Verbrennungsprozesses in Otto-Motoren und somit eine Reduzierung der Kohlenmonoxid-Emissionen erreicht werden, um insbesondere in den Wintermonaten die Luftqualität zu verbessern. Als direkte Folge des langjährigen Einsatzes von MTBE ist in den USA eine nahezu ubiquitäre Verbreitung dieser Verbindung im Grundwasser feststellbar (Squillace et al., 1995, Zogorski et al., 1997), die bereits in den frühen 90iger Jahren zu einer intensiven öffentlichen Diskussion über die Risikobewertung von MTBE in der Umwelt und, im Gegen-satz zu Deutschland und anderen europäischen Staaten, nachfolgend zu umfassenden regulatori-schen Festlegungen für verschiedene Umweltkompartimente bzw. -medien geführt hat. Einheitliche, für alle US-Bundesstaaten gültige Werte existieren zur Zeit allerdings nicht.

Für MTBE im Trinkwasser haben die Bundesstaaten unabhängig voneinander Standards, Richt- und Empfehlungswerte sowie sogenannte "Action Level" festgelegt, die sich jedoch in ihrer Höhe zum Teil beträchtlich unterscheiden.



So liegen beispielsweise die Action Level im Bereich von 13 µg/l bis 70 µg/l (Kalifornien und Connecticut) während die MTBE-Standards zwischen 13 mg/l und 70 µg/l (New Hampshire und New Jersey) schwanken. Noch größere Abweichungen treten bei den Empfehlungswerten auf, die einen Bereich von 15 µg/l (Texas) bis 240 µg/l (Minnesota) abdecken. Eine weitere Besonderheit bei der Festlegung von erlaubten MTBE-Konzentrationen im Trinkwasser ist in den Bundesstaaten Kalifornien, Minnesota und Massachusetts feststellbar, die einen zusätzlichen Wert, den sogenannten Secondary Standard, definiert haben. Dieser Wert bezieht sich auf mögliche negative Beeinträchtigungen des Geruchs- und Geschmacksempfindens und liegt mit 5 µg/l (Kalifornien), 40 µg/l (Michigan) und 20-40 µg/l (Massachusetts) noch unterhalb des jeweiligen Action Levels bzw. Empfehlungswerts. Beachtlich ist auch, dass in 20 Bundesstaaten keine regulatorischen Festlegungen für MTBE im Trinkwasser getroffen wurden.

Ähnlich heterogen ist die Situation bei den Grenz-, Richt- oder Empfehlungswerten für MTBE-Gehalte im Grundwasser. Verbindliche, für alle Bundesstaaten gültige Werte, die einen Maßnahmebedarf oder eine tolerable (Rest-)Belastung indizieren, sind nicht vorhanden.



Die von den einzelnen Bundesstaaten festgelegten Werte weichen zum Teil sehr deutlich voneinander ab (teilweise um mehrere Größenordnungen). So ist beispielsweise in Florida als Sanierungszielwert für MTBE im Grundwasser eine Konzentration von 500 µg/l vorgesehen, die deutlich oberhalb des Empfehlungswertes für das Trinkwasser liegt, während in Kalifornien die Sanierungszielwerte für das Grundwasser den Trinkwasserstandardwerten entsprechen. Diese Festlegung basiert darauf, dass in ländlichen Gebieten die Wasserversorgung der Haushalte durch private Trinkwasserbrunnen direkt aus dem Grundwasser und nicht über ein öffentliches Wasserversorgungsnetz erfolgt. Daher sind in diesen Fällen an die Beschaffenheit des Grundwassers die gleichen Qualitätsanforderungen zu stellen wie an Trinkwasser, das über einen Versorger bereitgestellt wird. Neben den Bundesstaaten, die bereits über Festlegungen zum duldbaren oder akzeptablen MTBE-Gehalt im Grundwasser verfügen,

existieren eine Reihe weiterer Bundesstaaten, die bislang keine Werte definiert haben, sondern auf die Festsetzung eines "Maximum Contaminant Level", MCL, durch die US-EPA warten. Das Verfahren zur Ableitung des MCL läuft derzeit, kann jedoch aufgrund des verfahrenstechnischen Ablaufs nicht vor 2010 abgeschlossen werden.

Für den Bereich Boden bestehen in einigen Bundesstaaten ebenfalls regulatorische Festlegungen. Hier geht man davon aus, dass durchaus MTBE-Gehalte in verunreinigtem Boden über längere Zeit existent sein können und so unter bestimmten Umständen zu adversen Effekten an Schutzgütern (menschliche Gesundheit, Grundwasser) führen können. Zur Klassifizierung wurden Action Level (5 µg/kg bis 20000 µg/kg) und Soil Cleanup Level (5 µg/kg bis 280000 µg/kg) definiert.

Insgesamt existieren in den Vereinigten Staaten für die Bereiche, Trinkwasser, Grundwasser und Boden 38 von den einzelnen Bundesstaaten vorgenommene regulatorische Festlegungen mit zum Teil stark voneinander abweichenden Konzentrationswerten (NEIWPC, 2000).

#### State MTBE Standards

- ❑ Primary drinking water standards range from 13 ppb to 240 ppb.
- ❑ Secondary drinking water standards range from 5 ppb to 70 ppb.
- ❑ Nine states use EPA's drinking water advisory range (20-40 ppb) as a drinking water standard.
- ❑ One state uses the old "health advisory" range (20-200 ppb) as a drinking water standard.
  
- ❑ Groundwater action levels range from 12 ppb to 520 ppb.
- ❑ Groundwater cleanup levels range from 20 ppb to 5,000 ppb.
  
- ❑ Soil action levels range from 5 ppb to 20,000 parts per billion (ppb).
- ❑ Soil cleanup levels range from 5 ppb to 280,000 ppb.

Ein Grund für diese starken Abweichungen bei den MTBE-Standards bzw. Richt- und Empfehlungswerten liegt darin, dass zwar mehr oder weniger einheitliche quantitative Bewertungskonzepte verwendet werden, jedoch bei den zur Berechnung benötigten Deskriptorwerten (z. B. Expositionsparameter, toxikologische Daten, etc.) große Unterschiede auftreten. Den größten Einfluss auf die Höhe der festgesetzten Werte beruht dabei auf den unterschiedlichen humantoxikologischen Bewertungsansätzen, die herangezogen wurden. Einer dieser Ansätze geht von der Annahme aus, dass MTBE kein kanzerogener Effekt zuzuschreiben ist und somit eine sogenannte Wirkungsschwelle besitzt. Wird diese Wirkungsschwelle nicht überschritten, kann man davon ausgehen, dass keine adversen gesundheitlichen Effekte an durch MTBE exponierten Rezeptoren auftreten. Diese Wirkungsschwelle wird üblicherweise aus den Ergebnissen toxikologischer Untersuchungen (z. B. Bestimmung des "no observed adverse effect level", NOAEL, oder des "lowest observed adverse effect level", LOAEL) einschließlich der Berücksichtigung von Sicherheitsfaktoren (UF) zur Extrapolation von tierexperimentellen Befunden auf Effekte beim Menschen erhalten. Die Angabe der Wirkungsschwelle erfolgt in der Regel als tolerable Schadstoffaufnahme oder als Referenzdosis.

Die tägliche Aufnahme eines Schadstoffs, normiert auf das Körpergewicht, lässt sich mit der folgenden Gleichung berechnen:

♦ **Intake**

$$DI = \frac{IR \times C_w}{BW}$$

where:

DI	= Daily intake [mg/kg·d]
$C_w$	= Concentration [mg/L]
BW	= Body weight [kg]
IR	= Daily volume of water consumed [L/d]

Neben dem Körpergewicht des exponierten Rezeptors benötigt man hierfür die Schadstoffkonzentration im Aufnahmemedium und die Rate, mit der das kontaminierte Medium vom Rezeptor aufgenommen wird. Die erhaltene Schadstoffaufnahme Dosis DI kann dann ins Verhältnis zur Referenzdosis gesetzt werden. Der auf diese Weise berechnete Quotient indiziert, in welchem Umfang durch eine im Aufnahmemedium vorhandene Schadstoffbelastung die Referenzdosis ausgeschöpft wird. Bei einem Quotienten mit einem Wert, der kleiner als 1 ist, kann davon ausgegangen werden, dass durch die Schadstoffaufnahme keine adversen gesundheitlichen Effekte am Rezeptor auftreten. Dieser Quotient wird in der Literatur häufig auch als "Hazard Quotient", HQ, bezeichnet.

♦ **Hazard Quotient**

$$HQ = \frac{DI}{RfD} = \frac{IR \times C_w}{RfD \times BW}$$

where:

DI	= Daily intake [mg/kg·d]
RfD	= Reference dose [mg/kg·d]
RfD	= NOAEL (LOAEL) $\times$ UF <sup>-1</sup>

Aus der Referenzdosis lässt sich durch Rückrechnung auch die dazu korrespondierende Schadstoffkonzentration im Aufnahmemedium bestimmen, d. h. die Grenzkonzentration, bei der der HQ den Wert von 1 annimmt. Diese Konzentration wird auch als "Risk Based Concentration" bezeichnet:

♦ **Risk Based Concentration**

$$C_w = \frac{HQ \times RfD \times BW}{IR}$$

Ein kritischer Aspekt bei der Berechnung der Risk Based Concentration aus der Referenzdosis ist die Frage, in welchem Umfang vorhandene Hintergrundbelastungen bzw. die daraus resultierende Zufuhr des betrachteten Schadstoffs über andere Aufnahmepfade zu berücksichtigen sind. Erfolgt die Zufuhr ausschließlich über ein Medium, z. B. Trinkwasser, kann die gesamte Referenzdosis über diesen Pfad

ausgeschöpft werden, d. h. der HQ kann den Wert 1 erhalten. Ist eine signifikante Schadstoffexposition über weitere Aufnahmepfade zu besorgen (z. B. Nahrung, atembare Atmosphäre) so muss der HQ entsprechend angepasst werden, da die Summe der pfadspezifischen Schadstoffaufnahmedosen nicht größer als die Referenzdosis sein darf. Im Falle von MTBE kann davon ausgegangen werden, dass eine Hintergrundbelastung in der atembaren Atmosphäre vorhanden ist, so dass auch über diesen Aufnahmepfad dem Rezeptor Mensch eine entsprechende MTBE-Dosis zugeführt wird. Bei der Berechnung einer Risk Based Concentration für den Teilpfad Trinkwasser muss also eine Quotelung des HQ vorgenommen werden.

Für MTBE ergibt sich der folgende Berechnungsansatz (Risk Based Concentration = Public Health Goal, PHG):

♦ **MTBE PHG**

$$C_w = \frac{0.2 \times 100 \text{ mg / kg} \cdot d \times 70 \text{ kg}}{10 \times 1000 \cdot 3 \text{ L / d}}$$

where:

IR = 3 Leq/d  
= Daily water consumption rate as L equivalent/day is used to account for additional inhalation and dermal exposure from household use of drinking water

HQ = 0.2  
= Hazard quotient concerning other source contributions (relative source contribution)

$$C_w = 47 \text{ mg / L}$$

Zur Quantifizierung der MTBE-Teildosis, die über die atembare Atmosphäre zugeführt wird, sind in den USA verschiedene Studien ausgewertet worden (Brown, 1997; ARB, 1996; NSTC, 1996; HEI, 1996). Danach ist davon auszugehen, dass dem Menschen über die atembare Atmosphäre bis zu 80 % der MTBE-Referenzdosis zugeführt wird. Auf Basis dieser Annahme würden für die orale Aufnahme maximal 20 % der Referenzdosis zur Verfügung stehen, um sicherzustellen, dass die Gesamtexposition die Referenzdosis nicht überschreitet ( $\rightarrow$  HQ = 0.2). Andere Aufnahmepfade wie beispielsweise die Schadstoffzufuhr über Nahrungsmittel spielen im Fall von MTBE keine Rolle. Die Referenzdosis für MTBE wurde auf 100 mg/kg·d festgelegt (Robinson et al., 1990). Diese Dosis basiert auf Daten aus tierexperimentellen Untersuchungen, die mit einem Sicherheitsfaktor von 1E-3 zur Extrapolation auf adverse Effekte für die menschliche Gesundheit beaufschlagt wurden. Ein weiterer Sicherheitsfaktor von 1E-1 wurde hinzugerechnet, um zu berücksichtigen, dass MTBE im Verdacht steht, als Humankarzinogen zu wirken. Als Körpergewicht wurden 70 kg, also das durchschnittliche Körpergewicht eines Erwachsenen, angenommen. Bei der Abschätzung der täglichen oralen Wasseraufnahme wurde ein Wert von 3 Liter Trinkwasser zugrunde gelegt. Diese Aufnahmerate, die als Äquivalentmenge (Leq/d) angegeben wird, berücksichtigt, dass bei der Verwendung von MTBE-haltigen Trinkwasser im Hausbereich neben der oralen Exposition weitere Expositionen entstehen können. Hierunter sind die MTBE-Zufuhr aus der atembaren Atmosphäre, die

durch Volatilisierung aus dem Trinkwasser beim Kochen, Duschen, Waschen, Baden, etc. verursacht wird, sowie die MTBE-Aufnahme durch den dermalen Kontakt mit kontaminiertem Wasser zu subsumieren. Die aufgenommene MTBE-Menge aus diesen Teilpfaden entspricht einer zusätzlich zugeführten MTBE-haltigen Wassermenge von 1 l/d.

Unterschiede bei der Festlegung der risk based concentration für MTBE im Trinkwasser auf Basis einer Referenzdosis, die sich im Vergleich mit den Werten der einzelnen Bundesstaaten zeigen, resultieren in erster Linie daraus, dass zum Teil voneinander abweichende Expositionsfaktoren bei der Berechnung verwendet wurden (z. B. Trinkwasseraufnahmerate, Quotelung des HQ).

Die Ableitung einer akzeptablen MTBE-Konzentration im Trinkwasser unter der Annahme, dass MTBE als humankanzerogene Verbindung einzustufen ist, folgt der These, dass jegliche Exposition unabhängig von der Höhe der zugeführten Dosis zu einer Krebserkrankung führen kann. Dabei korreliert die Expositionshöhe mit der Wahrscheinlichkeit, mit der ein zusätzlicher Krebsfall in der exponierten Population auftritt. Zur quantitativen Darstellung dieser funktionalen Abhängigkeit wird ein sogenannter cancer slope Faktor im Rahmen von Dosis-Wirkungs-Untersuchungen bestimmt. Der cancer slope Faktor drückt aus, wie hoch das zusätzlich zu erwartende Krebsrisiko pro zugeführter Schadstoffdosis ist und wird in der Einheit  $[\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{d}]^{-1}$  angegeben. Für eine bekannte Aufnahmedosis errechnet sich das daraus resultierende Risiko einer zusätzlichen Krebserkrankung wie folgt:

♦ **Risk**

$$R = DI \times CSF$$

where:

DI	= Daily Intake $[\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{d}]$
CSF	= Cancer slope factor $[\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{d}]^{-1}$
R	= Risk [-]

Bei einem festgelegten akzeptablen zusätzlichen Krebsrisiko lässt sich aus der oben angegebenen Gleichung die dazu resultierende Schadstoffkonzentration im Aufnahmemedium ableiten. Für MTBE im Trinkwasser ergibt sich der folgende Berechnungsansatz:

♦ **Risk Based Concentration**

$$C_w = \frac{BW \times R}{CSF \times IR}$$

♦ **MTBE PHG**

$$C_w = \frac{70 \text{ kg} \times 1E-6}{1.8E-3 [\text{mg} / \text{kg} \cdot \text{d}]^{-1} \times 3 \text{ Leq} / \text{d}}$$

$$C_w = 13 \mu\text{g} / \text{L}$$

where:

- IR = 3 Leq/d  
 = Daily water consumption rate as L equivalent/day is used to account for additional inhalation and dermal exposure from household use of drinking water
- R = 1E-6  
 = Default lifetime excess individual cancer risk
- CSF = 1.8E-3 [mg/kg·d]<sup>-1</sup>  
 = Derived from dose-response extrapolation

Für die Berechnung des MTBE-PHG unter der Annahme, dass MTBE als kanzerogene Verbindung einzustufen ist, wurde ein cancer slope Faktor von 1.8E-3 [mg/kg·d]<sup>-1</sup> und ein akzeptiertes zusätzliches Krebsrisiko von 1E-6, d. h. eine zusätzliche Krebserkrankung pro 1 Million exponierter Personen wird akzeptiert, zugrunde gelegt. Der MTBE cancer-slope-Faktor basiert auf Daten aus verschiedenen tierexperimentellen Dosis-Wirkungs-Studien nach inhalativer und oraler Exposition (Chun et al., 1992; Belpoggie et al. 1995, 1998). Zur Zeit wendet ausschließlich Kalifornien das kanzerogene Wirkungskonzept zur Ableitung eines Richtwertes für MTBE im Trinkwasser an.

In der Zwischenzeit ist auch in Europa ein Risk Assessment für MTBE im Rahmen der Bewertung von Schadstoffen der EU-Richtlinien "Commission Regulation (EC) No. 1488/94" und "Council Regulation (EEC) 793/93" durchgeführt worden ist. Der Bericht mit den Ergebnissen der Untersuchungen ist als vorläufige Endfassung im Juni 2001 (<http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>) sowie als Zusammenfassung im Europäischen Amtsblatt veröffentlicht worden (L319/30, 04.12.2001, [http://www.europa.eu.int/eur-lex/en/oj/2001/l\\_31920011204en.html](http://www.europa.eu.int/eur-lex/en/oj/2001/l_31920011204en.html)). Voraussichtlich im September 2002 wird die Schlussfassung des Endberichts vorliegen. Die Bearbeiter der Studie kommen zu dem Ergebnis, dass spezifische Maßnahmen zur Reduzierung der Risiken für die menschliche Gesundheit erforderlich sind (s. a. nachfolgende Tabelle).

**EU Risk Assessment**

- ◆ Human Exposure via Environment
  - Need for measures to limit risk with regard to the potability of water (taste and odor)
- ◆ Aquatic Ecosystems
  - Need for information with regard to the characterization of risks to aquatic ecosystems due to surface water emission (ROC: fish, wildlife)
- ◆ Aquatic Ecosystem
  - Need for measures to limit the risks as a consequence of exposure arising from releases to surface water
- ◆ Groundwater
  - Need for measures to limit risks with regard to the potability of water (taste and odor)

Als Aufnahmepfade, die zu einer MTBE-Exposition führen können, werden die atembare Atmosphäre im Bereich bestimmter Arbeitsplätze und das Trinkwasser identifiziert. Der adverser Effekt bei der Trinkwasseraufnahme wird ausschließlich in der geruchlichen bzw. geschmacklichen Beeinträchtigung gesehen. Für aquatische Ökosysteme und das Grundwasser wird ebenfalls ein potentielles Risiko infolge möglicher Expositionen durch MTBE festgestellt. Ergänzend wird die Empfehlung gegeben, dass weitere Informationen benötigt werden, um das Risiko für spezifische Populationen des aquatischen Ökosystems quantifizieren zu können. Dazu sind die zu erwartenden bzw. die bereits erfolgten MTBE-Einträge in Oberflächengewässer und deren Auswirkungen auf relevante Rezeptoren (Fische, andere Bestandteile des aquatischen Ökosystems) zu berücksichtigen.

Als generelle Strategie zur Limitierung der identifizierten Risiken im Bereich Umwelt und Grundwasser (s. a. nachfolgende Tabelle) schlagen die Berichtersteller vor, entsprechend der geltenden europäischen Gesetzgebung, anthropogene MTBE-Einträge in das Grundwasser zu verhindern.

**EU Strategy For Limiting Risks**

- ◆ Prevention of anthropogenic inputs
- ◆ Monitoring programs for early detection of MTBE in groundwater
- ◆ Remediation of past release sites in critical areas
- ◆ Exchange of information
- ◆ Implementation of BAT

Durch Auflegung eines geeigneten Monitoringprogramms soll die frühzeitig Detektion von MTBE in den Grundwasserressourcen in den Mitgliedsstaaten der Europäischen Gemeinschaft sichergestellt werden. Weiterhin wird empfohlen, dass mit MTBE kontaminierte Altstandorte nach Möglichkeit untersucht und saniert werden sollten, wenn sie sich in (Grundwasser-) kritischen Gebieten befinden. Ein weiteres wesentliches Element zur Risikolimitierung ist die Implementation der "Best Available

Techniques" (BAT) bei der Errichtung und dem Betrieb von Anlagen, in denen MTBE-haltige Produkte produziert, umgeschlagen oder gelagert werden. Neben den wissenschaftlich-technischen Maßnahmen wird auch insbesondere die Notwendigkeit für einen verstärkten internationalen Wissensaustausch zwischen den fachlich Beteiligten hervorgehoben.

## 9.2 Modellbildung

Eine wesentliche Basis für die Ableitung risikoorientierter Grenzkonzentrationen stellen die expositionsrelevanten Deskriptoren dar. Hierzu gehören beispielsweise personenbezogene Schadstoffaufnahmedosen und Aktivitätsprofile der exponierten Rezeptoren aber auch vorhandene (Hintergrund-) Belastungen durch MTBE in den verschiedenen Umweltkompartimenten, um eine vollständige Bilanzierung der potentiellen MTBE-Exposition vornehmen zu können. Diese Daten, wenn überhaupt vorhanden, sind in der Regel nur Momentaufnahmen der aktuell gemessenen Belastungssituation, die keine Prognose zur zukünftigen Entwicklung von Expositionsszenarien erlauben. Neben geeigneten Monitoringprogrammen zur Erhebung von Messwerten sind daher insbesondere modellhafte Ansätze zur Evaluierung der benötigten Informationen erforderlich.

Die kalifornische Umweltbehörde (California Environmental Protection Agency, Cal/EPA) hat als Grundlage für die Festlegung von expositionsrelevanten Parametern eine multikompartimentelle Modellierung zur Verteilung von MTBE in den verschiedenen Umweltkompartimenten durchgeführt. Ziel der Modellierung war die Quantifizierung der MTBE-Aufnahmedosen über die Teilpfade orale, inhalative und dermale Aufnahme unter der Annahme, dass im Grundwasser eine Kontamination durch MTBE vorliegt. Ebenso untersucht wurde im Rahmen einer modellhaften Abschätzung, in welchem Umfang vorhandene Hintergrundbelastungen in der atembaren Atmosphäre einen Beitrag zur Gesamtexposition der Bevölkerung durch MTBE liefern. Die Ergebnisse der Modellierung spiegeln naturgemäß die spezifischen kalifornischen Gegebenheiten wider und sind damit nicht ohne weiteres auf die Situation in Europa oder Deutschland übertragbar.

Der von der Cal/EPA gewählte konzeptionelle Ansatz, durch ein multimediales Verteilungsmodell eine gesamtheitliche Betrachtung des Umweltsystems vorzunehmen, ist sicherlich zielführend, um die relevanten Massenflüsse zwischen einzelnen Kompartimenten einschließlich ihrer räumlichen und zeitlichen Variabilität quantifizieren zu können. Diese Einschätzung ist auch vor dem Hintergrund sehen, dass für die Festlegung effizienter Risikominimierungsstrategien im Hinblick auf potentiell zu erwartende MTBE-Expositionen diejenigen Kompartimente identifiziert werden sollten, die den größten Anteil am Gesamtrisiko eines oder mehrerer adverser Effekte an exponierten Rezeptoren aufweisen.

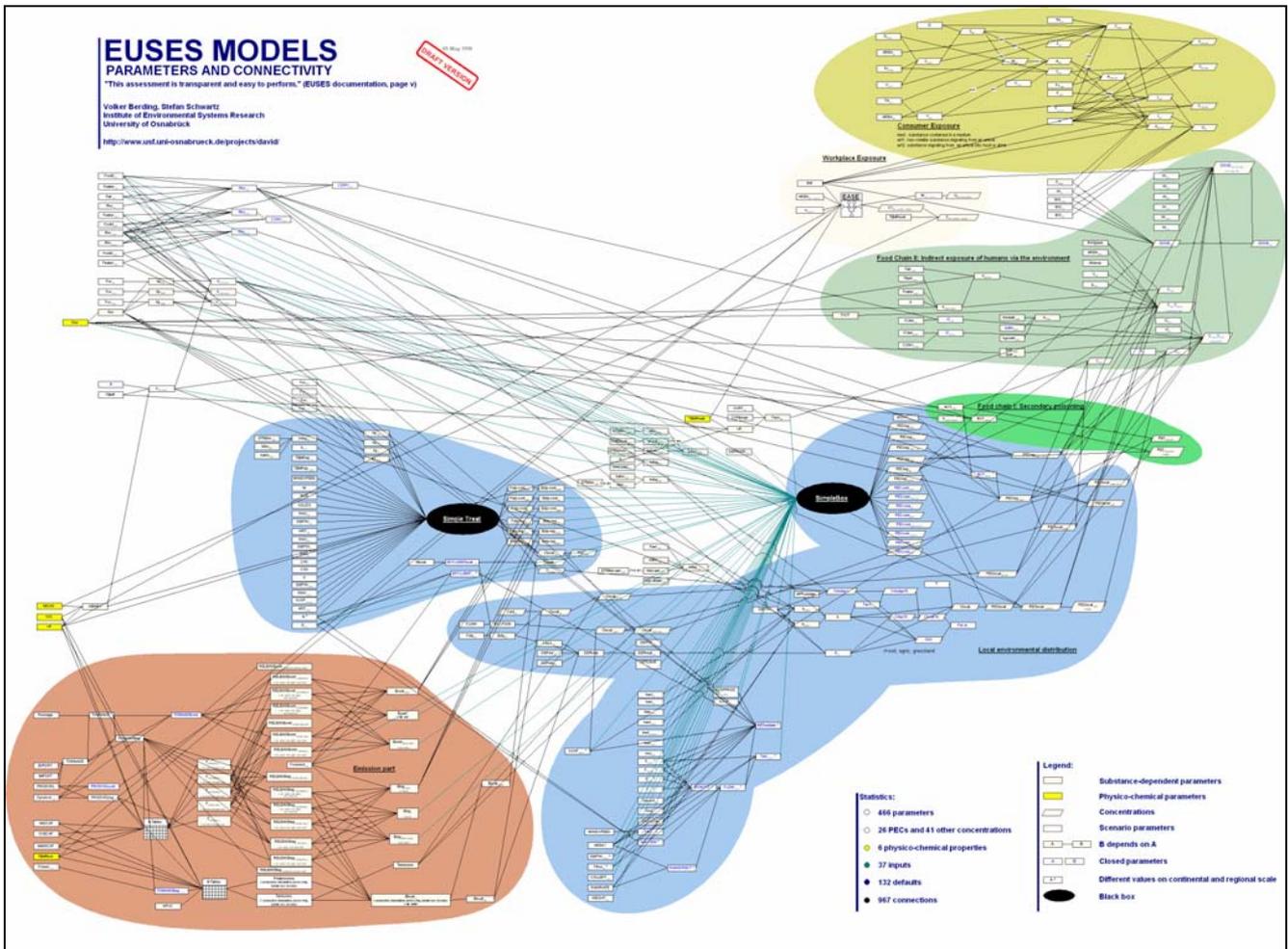
Überträgt man das Multikompartiment-Konzept auf Deutschland bzw. auf Baden-Württemberg erfordert dies die Erhebung regional-typischer Daten wie z. B. MTBE-Konzentrationen in Boden-, Grund- und Oberflächengewässer, MTBE-Konzentrationen in der atembaren Atmosphäre, geologische, hydrogeologische, hydrodynamische und klimatisch-meteorologische Parameter, emissions- und expositionsrelevante Parameter. Da eine deterministische Betrachtungsweise im Rahmen der Multikompartiment-Modellierung wenig geeignet ist, belastbare prognostische Aussagen über räumliche und zeitliche Verläufe von Konzentrationen bzw. Massenflüsse zu liefern, sollte ein verstärktes Augenmerk darauf gerichtet werden, dass sensitive Inputparameter als Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen zur Verfügung stehen und somit eine probabilistische Modellierung erlauben. Daneben würde diese konzeptionelle Vorgehensweise die zu erwartende Variabilität der Inputparameter angemessen berücksichtigen.

Eine Übersicht über Multikompartiment-Modelle, die insbesondere auch auf regulatorischer Ebene eingesetzt werden, ist in der nachfolgenden Tabelle enthalten:

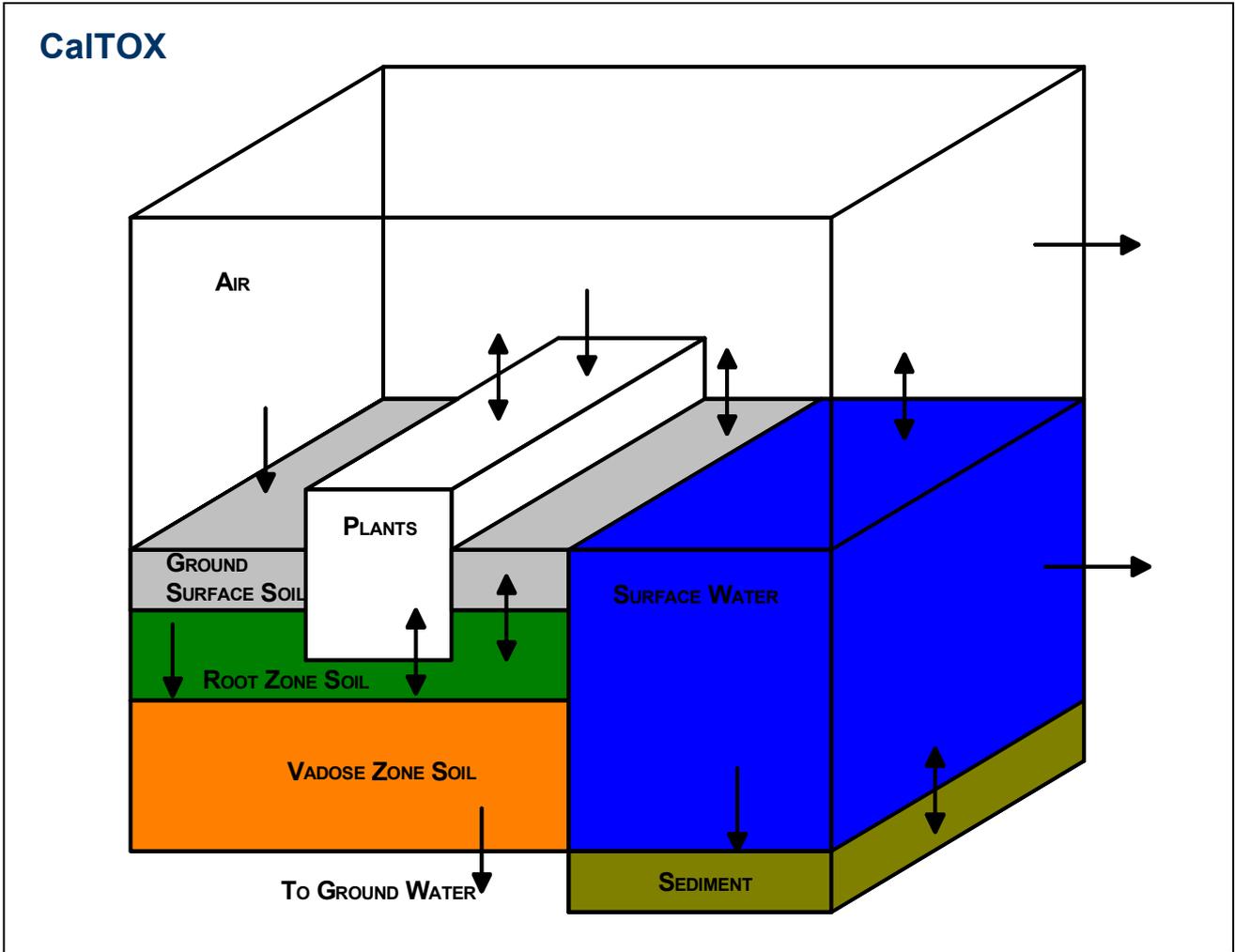
#### Modeling Tools

- ◆ EUSES
- ◆ CalTOX
- ◆ Mackay Level I-IV

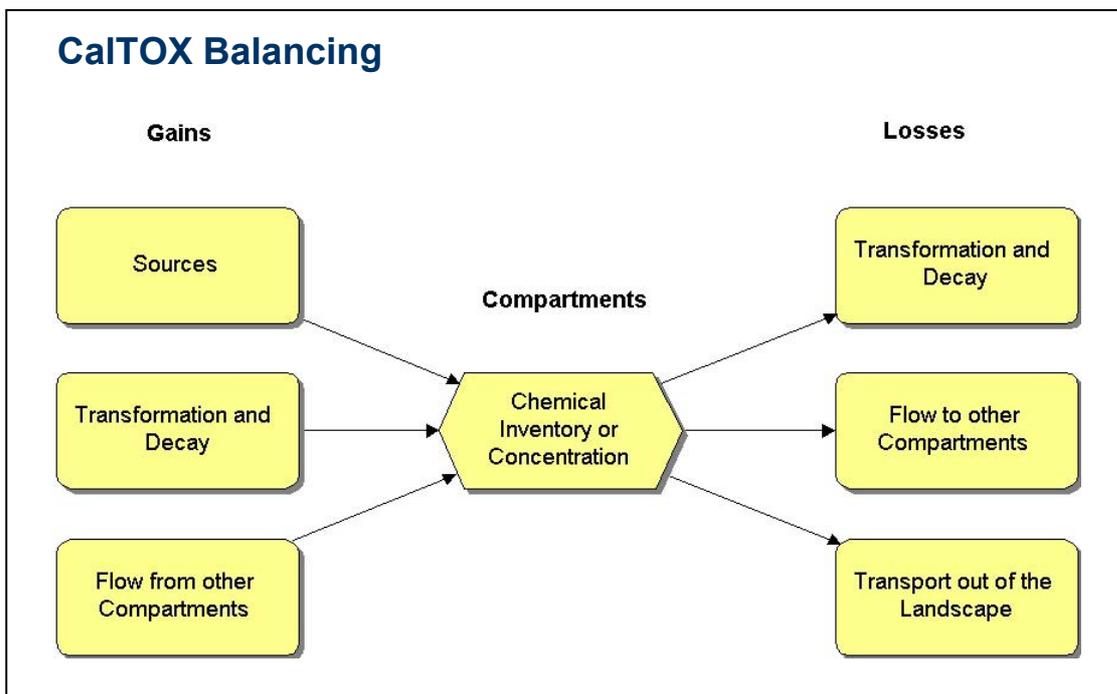
Das Modell EUSES (European Union System for the Evaluation of Substances) wurde zur Implementation des "Technical Guidance Document" (TGD) für das Risk Assessment neuer und existierender Chemikalien in den Mitgliedsstaaten der europäischen Gemeinschaft entwickelt. EUSES umfasst vier Expositionsszenarien (Schadstoffaufnahme über die Nahrungskette, Schadstoffaufnahme über die Umwelt, Schadstoffaufnahme am Arbeitsplatz, Schadstoffaufnahme aus Haushaltsprodukten). Durch die Verknüpfung mit Emissionsfaktoren und Daten zur Verteilung von Schadstoffen in der Umwelt werden die resultierenden Effekte für verschiedene Rezeptoren (Mikroorganismen, aquatische Organismen, terrestrische Organismen, Vögel, Säugetiere, menschliche Gesundheit) abgeschätzt. Diese werden als "Predicted Effect Concentrations" (PEC) angegeben und den "Predicted No Effect Concentrations" (PNEC) gegenübergestellt. Insgesamt können mit EUSES 26 PEC und 41 weitere Konzentrationen berechnet werden, wofür sechs physikalisch-chemische Parameter, 37 weitere Inputs zur Charakterisierung der Schadstofffreisetzung und -verteilung sowie 132 "default values" zur Beschreibung von Expositionsszenarien verwendet werden. Die komplexe Struktur von EUSES lässt sich daran erkennen, dass insgesamt 967 Verknüpfungen zwischen den einzelnen Parametern existieren und sowohl innerhalb als auch zwischen den einzelnen EUSES-Modulen auftreten können. Eine Übersicht über die Parameterverknüpfungen ist der nachfolgenden Abbildung (Berding et al. 1998) zu entnehmen. Mit EUSES wurden bereits Risk Assessments für eine Reihe von Substanzen, die den "High Production Volume Chemicals" (HPVC) zuzurechnen sind, durchgeführt.



CalTOX ist ein Multikompartment-Modell der Cal/EPA, mit dem u. a. die Verteilung von MTBE in der Umwelt und die sich daraus ergebenden Schadstoffaufnahmedosen für den Rezeptor menschliche Gesundheit berechnet wurden. CalTOX umfasst sieben verschiedene Kompartimente: die atembare Atmosphäre, den oberflächennahen Bodenbereich, die vadosa Zone, das Grundwasser, Oberflächengewässer, Pflanzen und Sedimente (s. a. die nachfolgende Abbildung) und basiert auf dem Fugazitätskonzept nach Mackay (DTSC, 1997). Durch den Vergleich mit den tolerablen bzw. akzeptablen Schadstoffaufnahmedosen werden die entsprechenden Risikofaktoren für jeden Teilaufnahmepfad sowie integriert für die Gesamtaufnahme ermittelt. Mit CalTOX kann auch invers modelliert werden, d. h. für vorgegebene Risikofaktoren werden die dazu korrespondierenden maximalen Schadstoffgehalte in den einzelnen Kompartimenten bestimmt. Daneben erlaubt CalTOX die Verwendung von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen für alle Eingabeparameter, so dass eine probabilistische Modellierung möglich ist.



Ein weiteres wesentliches Element von CalTOX ist die Kompartiment bezogene Bilanzierung von Schadstoffen (s. nachfolgende Abbildung). Durch die Quantifizierung der jeweiligen Stoffzu- bzw. Stoffabflüsse können neben Schadstoffsinken auch Persistenzzeiten bestimmen werden.



Basierend auf den Bilanzierungsergebnissen lassen sich Prognosen darüber ableiten, welche Kompartimente durch die Schadstoffverteilung in der Umwelt am stärksten betroffen werden und in welchem Umfang Maßnahmen zur Risikominimierung erforderlich werden. Zudem erleichtert die Bilanzierung die Identifikation der "Points of Exposure" (POE), also der Kompartimente, die die signifikantesten Beiträge zur Gesamtschadstoffexposition liefern.

Als dritter Modellansatz sind die Verteilungsmodelle nach Mackay zu nennen (Mackay, 2001). Diese auf dem Fugazitätsprinzip basierenden Modelle ermöglichen die Abschätzung von Schadstoffkonzentrationen in verschiedenen Kompartimenten bzw. von Massenflüssen zwischen Kompartimenten. Abhängig von den gewählten Randbedingungen stehen vier Modellvarianten (Level I – IV) zur Verfügung. Die Mackay-Modelle wurden u. a. zur Identifizierung von Prioritätskontaminanten, die im Anhang zur EU-Wasserrahmenrichtlinie aufgeführt werden, herangezogen und bilden die methodische Grundlage für CalTOX.

### 9.3 Vorschläge für einen (nationalen) modellbildenden Ansatz

Defizite bestehen insbesondere bei der Abschätzbarkeit einer möglichen Grundwassergefährdung durch MTBE. Dabei ist der Fokus für einen modellbildenden Ansatz nicht nur auf bereits eingetretene Schäden, sondern auch auf die zukünftig zu erwartenden Einträge in das Grundwasser zu richten. Durch eine multikompartimentelle Bilanzierung von Massenflüssen und des Schadstoffinventars ließen sich Herkunft und Verbleib von MTBE quantitativ erfassen. Auf Basis dieser Bilanzierung, in die auch vorhandene Messdaten aus Monitoringprogrammen integriert werden sollten, könnten Risiken für relevante Rezeptoren und, falls erforderlich, Art und Umfang von Maßnahmen zur Risikominimierung abgeleitet werden. Die nachfolgende Übersicht gibt einen Überblick über mögliche Zielstellungen, die mit diesem Modellansatz verfolgt werden können:

#### Ziele eines (nationalen) modellbildenden Ansatzes

- ◆ Multikompartimentelle Massenbilanzen  
(einschließlich der Erfassung von interkompartimentellen Massenflüssen)
- ◆ Identifizierung der relevanten "Points Of Exposure" (POE)
- ◆ Quantifizierung von Expositionsfaktoren
- ◆ Risikoabschätzung für relevante Rezeptoren

Für die Modellierung kommen grundsätzlich die in Abschnitt 9.2 vorgestellten Werkzeuge in Frage. Allerdings müssen für die standortbezogenen und expositionsrelevanten Parameter entsprechende Anpassungen vorgenommen werden. Hierbei sollte ein besonderes Augenmerk daraufgerichtet werden, dass für sensitive Parameter, also die Parameter, die den größten Einfluss auf die Modellierungsergebnisse haben, Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen verwendet werden, um auftretende Parametervariabilitäten angemessen zu berücksichtigen.

## Literatur

ARB (1996):

Preliminary ambient oxygenates data of the California ARB Laboratory Information System, and San Francisco Bay Area Air Quality Management District (BAAQMD). Ambient air toxics data on MTBE. Laboratory and Monitoring Division, California Resources Board (ARB), California Environmental Protection Agency (Cal/EPA). Sacramento, California.

Belpoggi, F., Soffritti, M., Maltoni, C. (1995):

Methyl tertiary-butyl ether (MtBE) - a gasoline additive - causes testicular and lymphohaematopoietic cancers in rats. *Toxicol. Ind. Hlth.* 11(2), 119-149.

Belpoggi, F., Soffritti, M., Maltoni, C. (1998):

Pathological characterization of testicular tumours and lymphomas-leukaemias, and of their precursors observed in Sprague-Dawley rats exposed to methyl tertiary-butyl ether (MTBE). *Eur. J. Oncol.* 3(3): 201-206.

Berding, V., Schwartz, S. (1998):

EUSES Models. Parameters and Connectivity. Institute of Environmental System Research. University of Osnabrueck. <http://www.usf.uni-osnabrueck.de/projects/david/>

Brown, S.L. (1997):

Atmospheric and potable water exposure to methyl tertiary-butyl ether (MTBE). *Reg. Toxicol. Pharmacol.* 25(3): 256-276.

Chun, J.S., Burleigh-Flayer, H.D., Kintigh, W.J. (1992). Methyl tertiary ether: vapor inhalation oncogenicity study in Fisher 344 rats. Bushy Run Research Center Report No. 91N0013B. November 13. Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Inc. submitted to the U.S. EPA under TSCA Section 4 Testing Consent Order 40 CFR 799.5000 with cover letter dated November 19, 1992. EPA/OPTS#42098. Export, Pennsylvania: Bushy Run Research Center.

Department of Toxic Substances Control (1997): CalTOX Version 2.3. Description of modifications and revisions. Human and Ecological Risk Division. California Environmental Protection Agency.

Health Effects Institute, HEI (1996):

The potential health effects of oxygenates added to gasoline. A review of the current literature. April. A special report of the Health Effect Institute's Oxygenates Evaluation Committee. Cambridge, Massachusetts.

Mackay, D. (2001):

Multimedia environmental models. The fugacity approach. Second edition. Lewis Publishers. CRC Press. Boca Raton.

New England Interstate Water Pollution Control Commission (2000):

A survey of state experiences with MTBE contamination at LUST sites. [www.neiwpcc.org/mtbemain.html](http://www.neiwpcc.org/mtbemain.html)

NSTC (1996):

Interagency assessment of potential health risks associated with oxygenated gasoline. February. OSTP through the President's NSTC, CENR and Interagency oxygenated Fuels Assessment Steering Committee. Washington D.C.

Robinson, M., Brunner R.H., Olson, G.R. (1990):

Forteen- and ninety-day oral toxicity studies of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) in Sprague-Dawley rats. *J. Am. Coll. Toxicol.* 9(5): 525-540.

Squillace, P.J., Zogorki, W.G., Wilber, W.G., and Price, C.V. (1995):

A preliminary assessment of the occurrence and possible sources of MTBE in ground water of the United States, 1993-1994. U.S. Geological Survey Open File Report 95-456

U.S. Environmental Protection Agency (2001):

Map of state drinking water regulations and guidelines for MTBE. Office of Underground and Storage Tanks (OUST). [www.epa.gov/swrust1/mtbe/dwmap.htm](http://www.epa.gov/swrust1/mtbe/dwmap.htm)

Zogorski, J.S., Morduchowitz, A., Behr, A.L., Baumann, B.J., Conrad, D.L., Drew, R.T., Korte, N.E., Lapham, W.W., Pankow, J.F., and Washington, E.R. (1997):

Fuel oxygenates and water quality: in Interagency Assessment of Oxygenated Fuels. National Science and Technology Council, Committee on Environment and National Resources, Washington D.C.

## 10 Runder Tisch und Diskussion

### 10.1 Orientierendes Monitoring auf MTBE in bayerischen Gewässern

Dr. Rudolf Stockerl, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft

#### 1 Gegenstand und Ziel des Monitorings

Aufgrund von Meldungen und Hinweisen Mitte bis Ende der 90er Jahre über teilweise erhebliche Grundwasserschäden durch den Kraftstoffzusatz MTBE in den Ballungsräumen der USA, zunehmend aber auch in Deutschland, hat das Bayerische Landesamt für Wasserwirtschaft (LfW) in Zusammenarbeit mit einigen regionalen Wasserwirtschaftsämtern in den Jahren 1999/2000 ein orientierendes Untersuchungsprogramm auf MTBE in bayerischen Gewässern durchgeführt. Ziel dieses Programms war es, Informationen sowohl über die von punktuellen Schadensquellen ausgehende Gefahr als auch über die diffuse Hintergrundbelastung in den Gewässern zu gewinnen. Untersucht wurden deshalb nicht nur Proben von Grundwasser im unmittelbaren Umfeld ausgewählter Tankstellen und Ölraffinerien als potentielle Eintragsquellen, sondern auch Grundwasser von entfernten Messstellen sowie oberirdische Fließgewässer und Niederschlagswasser, insgesamt mehr als 500 Wasserproben.

#### 2 Experimentelles

Alle Wasserproben wurden am Zentrallabor des LfW mit dem GC-MS-Verfahren analysiert. Die Vorbereitung der Fließgewässer- und Niederschlagswasserproben für die GC-Trennung erfolgte nach der sog. „Purge-and-trap“-Methode mit einer Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l. Im Gegensatz dazu wurde bei den Grundwasserproben das übliche Headspace-Verfahren mit einer deutlich höheren Bestimmungsgrenze von 1,0 µg/l angewendet.

#### 3 Untersuchungsergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Monitorings vorgestellt, soweit sie für die Thematik des Fachgesprächs, nämlich den Eintrag von MTBE aus diffusen Quellen, relevant sind.

##### 1.1 Grundwasser

Abb. 1 zeigt eine Häufigkeitsverteilung aller MTBE-Untersuchungsergebnisse an Grundwassermessstellen, die nicht von punktuellen Schadensquellen beeinflusst sind bzw. bei denen ein Einfluss zumindest nicht zu vermuten ist.

##### 1.2 Fließgewässer

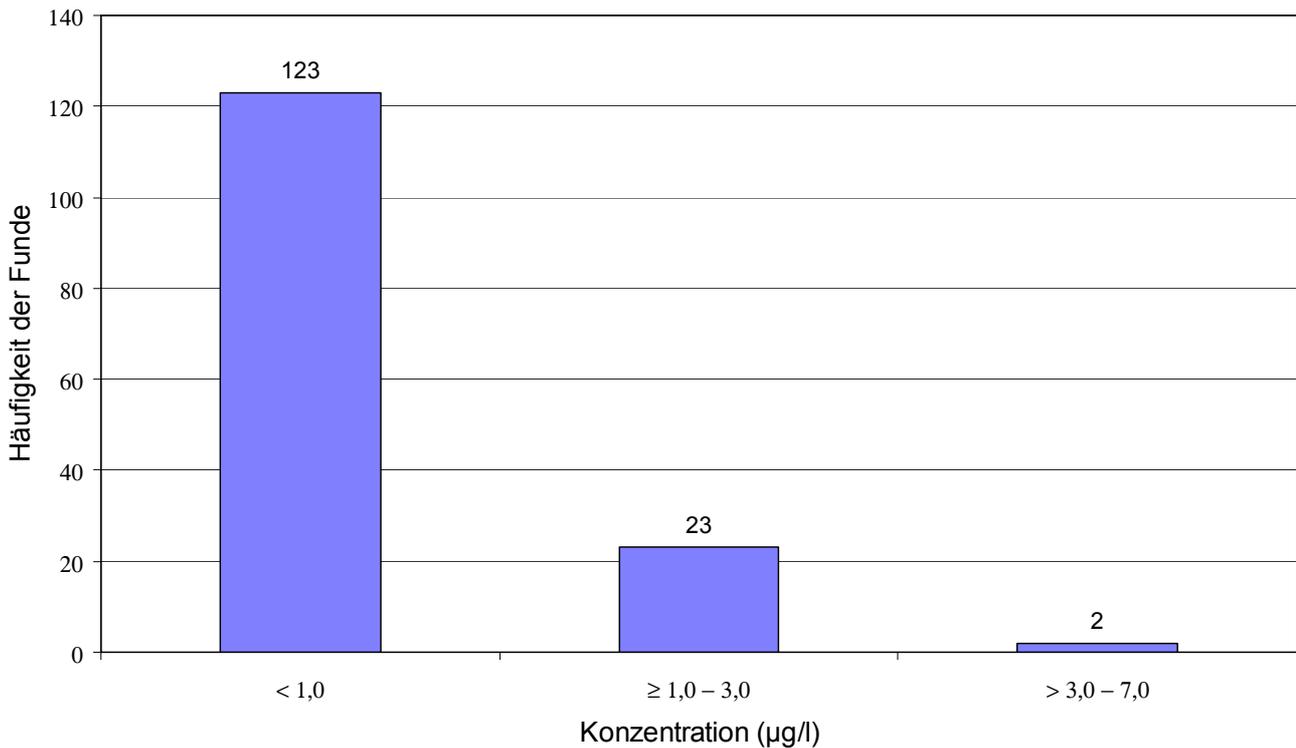
Abb. 2 zeigt eine Häufigkeitsverteilung der MTBE-Untersuchungsergebnisse an allen 93 Fließgewässer-Hauptmessstellen der Technischen Gewässeraufsicht des Freistaates Bayern. Die Hauptmessstellen sind gleichmäßig über die Landesfläche verteilt und erfassen alle größeren Fließgewässer.

##### 1.3 Niederschlagswasser

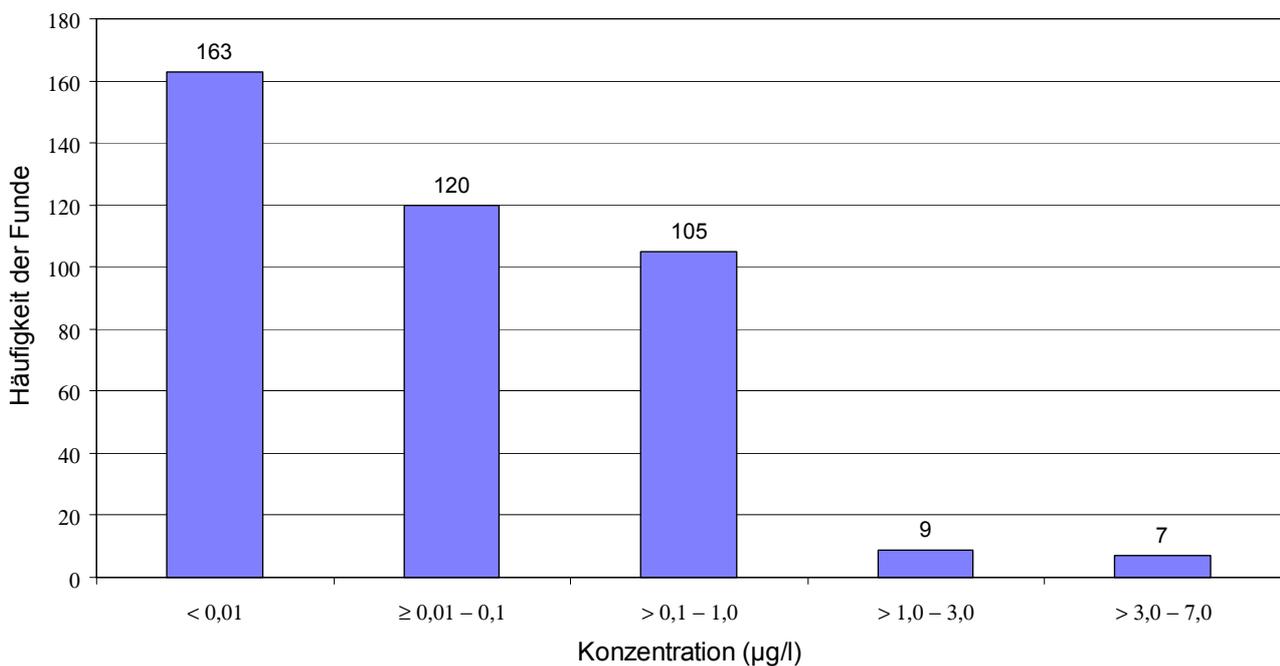
Um dem Einfluß des atmosphärischen Eintrags von MTBE nachzugehen, wurden auch die Niederschlagsmessstellen des bayernweiten Messnetzes „Stoffeintrag Grundwasser (MSGw)“ beprobt. Abb. 3 zeigt die Untersuchungsergebnisse an den insgesamt 9 Messstellen des Messnetzes für insgesamt 6 Beprobungsreihen.

Nach einem ersten deutlichen Nachweis von ca. 0,05 bis 0,3 µg/l an fast allen Messstellen, an einer Stelle sogar ca. 0,8 µg/l MTBE, im November 1999 konnte bei allen folgenden Beprobungen, abgesehen von einigen wenigen Ergebnissen im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l, MTBE nicht mehr nachgewiesen werden. Da diese Beprobungen ausschließlich im Frühjahr bzw. Sommer

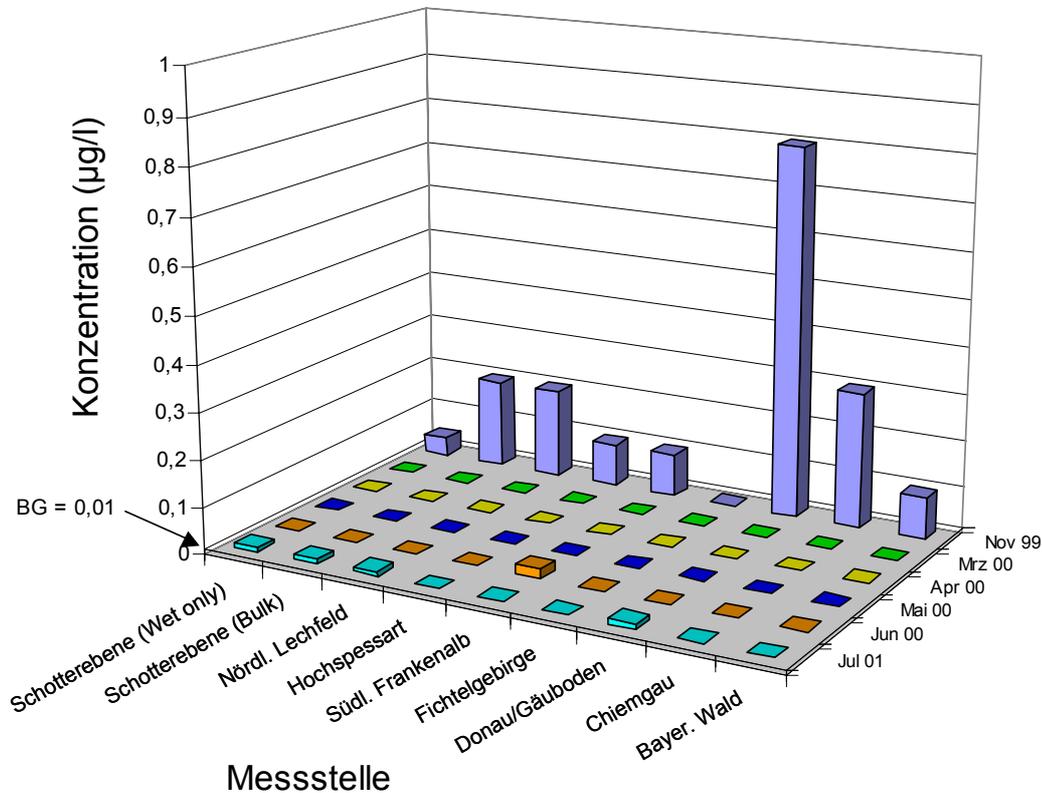
**Abb. 1: MTBE-Funde in bayerischen Grundwässern**



**Abb. 2: MTBE-Funde in bayerischen Fließgewässern**



### ABB. 3: MTBE im Niederschlag



erfolgten, drängt sich eine eventuelle jahreszeitliche Abhängigkeit der MTBE-Belastung des Niederschlags auf. Leider konnten wir aber diese Vermutung letztendlich nicht verifizieren, da uns die Ergebnisse der November-Beprobung aufgrund einer erst später sich zeigenden Blindwertproblematik nicht mehr uneingeschränkt vertrauenswürdig erschienen. Eine weitere Beprobung in den Spätherbst- bzw. Wintermonaten war aus organisatorischen Gründen leider nicht mehr möglich.

#### 4 Bewertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der vorgestellten Untersuchungen an bayerischen Grundwässern, insbesondere aber an den flächendeckenden Fließgewässer-Hauptmessstellen lassen den Schluss zu, dass im Großen und Ganzen von einer diffusen Hintergrundbelastung der Gewässer von bis zu 1 µg/l MTBE auszugehen ist. Ergebnisse über 1 µg/l kommen nur vereinzelt vor, wobei bei den Grundwasserergebnissen im Einzelfall u.U. auch ein nicht bekannter punktueller Einfluss als Ursache in Frage kommt.

Um die weitere Entwicklung der Hintergrundbelastung zu verfolgen, werden auch nach Abschluss des Untersuchungsprogramms Wasserproben – allerdings unregelmäßig - im Rahmen der Technischen Gewässeraufsicht auf MTBE untersucht. Bei Proben, die auf leicht flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe oder BTX untersucht werden müssen, wird wegen der identischen Analytik regelmäßig auch auf MTBE mituntersucht.

## 10.2 Grundwasser-Geringfügigkeitsschwelle für MTBE

### Dr. Theo v.d. Trenck, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Referat Biologische Umweltbeobachtung

- Entwurf eines Gutachtens für den LAWA Unterausschuss "Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS)" -

#### Produktion und Verwendung

MTBE (Methyl-tertiär-butylether) ist der am häufigsten eingesetzte der sauerstoffhaltigen Benzin-zusatzstoffe, die im Fachjargon als „Oxygenate“ bezeichnet werden. Er wird in Deutschland seit Beginn der 80er Jahre vor allem zur Oktanzahlerhöhung dem Benzin zugemischt, so daß man ihn hier vornehmlich, aber nicht ausschließlich, in den Super Plus Benzinen findet (bis zu 14% MTBE; Achten & Püttmann, 2001a). Als Sauerstoffträger verbessert er außerdem die Verbrennung im Motor und hilft so, den Ausstoß vor allem an Kohlenmonoxid deutlich zu verringern (Oxygenat).

In den USA steht MTBE mit einer Produktionsmenge von ca. 10 Millionen t/Jahr mittlerweile nach Ethylen, Propylen und 1,2-Dichlorethan an vierter Stelle aller organischen Chemikalien (Johnson et al., 2000; WHO, 1998). Allein die hohe Produktionsziffer bedingt ein hohes Verunreinigungspotential der Umwelt im allgemeinen und des Grundwassers im besonderen. Dies ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass bei jeder Betankung eines Kfz die auch MTBE enthaltenden Benzindämpfe aus dem „leeren“ Tank durch flüssiges Benzin verdrängt und in die Atmosphäre abgegeben werden (English Environment Agency, 1999). Diese Emissionen wurden auch nach Einführung des Saugrüssels in Deutschland nicht im erwarteten Umfang unterbunden. Zu den Verdunstungsverlusten kommen Verluste durch undichte Tanks und durch Verschütten beim Umfüllen. MTBE ist bis zu etwa 50 g/l wasserlöslich, wird also mit Niederschlägen teilweise aus der Atmosphäre ausgewaschen und mit dem Regenablauf und dem Sickerwasser weiter in der Umwelt verteilt. Im Untergrund wird der Stoff mit Grundwasserfließgeschwindigkeit transportiert, ist biologisch schwer abbaubar und hat einen auffälligen Geruch und Geschmack sogar in Konzentrationen von weniger als 100 µg/l.

#### Kontaminationspotential und Vorkommen in Wasserproben

Die toxische Wirkung des MTBE ist nur unzureichend untersucht, und es existieren wenige Daten über die potentielle Gefahr, die dieser Stoff für das Schutzgut Grundwasser darstellt. Durch seine geringe Adsorption an das Aquifermaterial breiten sich Grundwasserfahnen von MTBE schneller aus als z.B. BTEX-Fahnen und verunreinigen größere Grundwasservolumina (English Environment Agency, 1999). Der weitverbreitete Einsatz von MTBE, seine hohe Mobilität mit dem Grundwasser und seine unzureichende biologische Abbaubarkeit machen diesen Stoff zu einer problematischen Grundwasserkontaminanten. Aus diesen Gründen wird es schwierig sein, die natürliche Abbaubarkeit im Untergrund als Sanierungsstrategie einzusetzen, wenn MTBE als Schadstoff auftritt (Schirmer & Weiß, 1999).

In den USA kommt MTBE in 5 bis 10% aller öffentlichen Trinkwassernetze in messbaren Konzentrationen vor, und einige Trinkwasserbrunnen mussten bereits wegen Verunreinigung mit MTBE geschlossen werden (Doll & Püttmann, 1999). Eine Studie des Staates Maine ergab, daß dort 16% von 950 zufällig ausgewählten privaten Trinkwasserbrunnen und ebenfalls 16% von 800 zufällig ausgewählten öffentlichen Trinkwassernetzen MTBE in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l enthielten (Johnson et al., 2000). In 1% der Brunnen überstiegen die MTBE-Konzentrationen sogar den regionalen Standard von 38 µg/l (Garrett, 1999).

In Süddeutschland wird MTBE seit 1999 systematisch im Grundwasserabstrom von Tankstellen und Raffinerien gemessen. Dabei wiesen in Baden-Württemberg etwa ein Drittel der Proben mit Konzentrationen um 1 µg/l und höher positive Befunde auf (LfU, 2000). In Bayern wurden im Regenwasser MTBE-Konzentrationen um 0,03 µg/l gefunden (Hagenguth, 2001), was gut mit dem Gehalt von ca. 0,05 µg/l übereinstimmt, der in Kiesteichen ohne Zulauf gemessen wurde und vorläufig nur durch Eintrag mit Niederschlägen erklärt werden kann (Pahlke et al., 2000). Vom Umweltbundesamt wurden die Emissionen in Deutschland im Jahr 1999 auf 2300 Tonnen geschätzt, die sich im Gleichgewichtszustand zu 94 % in die Luft und zu 5,9 % in das Wasser verteilen (Pahlke et al., 2000). Zur Analytik wird die Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion verwendet. Dabei werden Bestimmungsgrenzen von 1 µg/l mit der Dampfphaseanalyse (DIN 38407 F9) und von 0,02 µg/l mit der *purge-and-trap*-Technik (DIN 38407 F19) erreicht (Hagenguth, 2001). Unter Einsatz der Festphasenmikroextraktion konnte bei einem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis von 10:1 eine Nachweisgrenze von 0,01 µg/l erreicht werden (Achten & Püttmann, 2001b).

MTBE-Gehalte in Rhein, Main, Elbe und Oder bewegen sich zwischen 0,01 und 0,07 µg/l (Püttmann, 1999). Konzentrationen im Grundwasser urbaner Gebiete liegen zwischen <0,2 µg/l und 23 mg/l mit einem Medianwert unter 0,2 µg/l (WHO, 1998). Da MTBE ein anthropogener Kraftstoffzusatz ist und in der unbeeinflussten Natur nicht vorkommt, ist als Hintergrundwert im Grundwasser (H-W) die Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l anzusetzen.

### **Sensorisch begründeter Schwellenwert**

Grundlage von Empfehlungen für Trinkwassergrenzwerte ist die recht niedrige Geruchs- und Geschmacksschwelle des MTBE von 5 bis 15 µg/l (English Environment Agency, 1999; Schwartz, 1999). So hat die amerikanische Umweltbehörde 1997 einen sensorisch begründeten Eingreifwert von 20 bis 40 µg/l empfohlen, der in Kalifornien, Maryland, New Hampshire und New York in vollziehbare Werte in Höhe von 20 µg/l oder darunter umgesetzt wurde (Johnson et al., 2000). Der Staat Kalifornien setzte im Dezember 1998 aufgrund der geruchlichen und geschmacklichen Beeinträchtigung für Trinkwasser einen Standard von 5 µg/l als sog. sekundäres maximales Belastungsniveau (*secondary maximum contaminant level*) fest. Ein primäres maximales Belastungsniveau (*primary maximum contaminant level*), das dagegen auf gesundheitsschädlichen Wirkungen basiert, wird in Kalifornien bei 14 µg/l erwogen (Lovett, 1998; Schwartz, 1999).

Eine finnische Studie zur Charakterisierung des Umweltrisikos durch MTBE im Auftrag der Europäischen Union (EU) gibt für die sensorische Wahrnehmung des Stoffes in wässriger Lösung Spannbreiten von 2,5 bis 190 µg/l als Geruchsschwelle und von 2,5 bis 690 µg/l als Geschmacksschwelle an (FEI, 2001a). Die großen Unterschiede sind durch eine Reihe von Gründen bedingt, zu denen neben der unterschiedlichen Empfindlichkeit, Ausbildung und Erfahrung der Probanden auch die Härte und die Temperatur des Wassers zählen. In realen Situationen ist der Schwellenwert also orts- und fallspezifisch und auch vom Chlorierungsgrad und anderen Kontaminanten des Wassers mitbestimmt. In einem vor kurzem nach ISO-Richtlinien in Dänemark durchgeführten sensorischen Test wurden Schwellenwerte von 7,4 µg/l (Geruch) und 7,3 µg/l (Geschmack) ermittelt (FEI, 2001a).

Eine überarbeitete Version der EU-Studie (FEI, 2001b) greift aus dem mehrere hundert µg/l überstreichenden Bereich der in der Literatur wiedergegebenen Geruchs- und Geschmacksschwellen einen Wert von 15 µg/l als Schwelle der sensorischen Wahrnehmung heraus. Der im Vorentwurf (FEI, 2001a) zitierte dänische Test wird in dieser Version (FEI, 2001b) nicht mehr erwähnt.

Ein Bericht aus dem dänischen Fleischforschungsinstitut, das den fraglichen Test durchgeführt hat, läßt jedoch keine Zweifel an der Durchführung des Tests gemäß internationalem Standard und an der

Validität des Ergebnisses offen (Møller, 2000). Danach hatten acht Probanden die Aufgabe, an drei aufeinanderfolgenden Tagen jeweils 6 Wasserproben jeder MTBE-Konzentration (1, 3, 6, 10 und 15 µg/l) auf Geruch und ebensoviele auf Geschmack zu testen. Nach dem sogenannten Dreiecksverfahren hatte eine Testperson immer drei Proben gleichzeitig zu beurteilen, von denen zwei identisch waren. Die abweichende Probe musste herausgefunden werden. Die statistische Auswertung ergab keine Signifikanz bei den beiden niedrigsten Konzentrationen, während alle Konzentrationen von 6 µg/l und darüber hochsignifikant (0,1% Irrtumswahrscheinlichkeit) identifiziert wurden. Die Validität dieses Tests wird weiter bestätigt durch einen von der gleichen Autorin durchgeführten Geschmackstest mit Forellenfilets. Die Forellen waren vorher 14 Tage lang MTBE-haltigem Wasser exponiert worden (0, 15, 31 und 56 µg MTBE/l). Ab einer MTBE-Konzentration von 31 µg/l konnte eine statistisch signifikante Geschmacksbeeinträchtigung der Forellenfilets festgestellt werden (Petersen und Møller, 2001).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der dänische Trinkwassergrenzwert für MTBE von vorher 30 µg/l auf 5 µg/l abgesenkt. Er entspricht damit dem ebenfalls sensorisch begründeten maximalen Belastungsniveau in Kalifornien. Da eine Geringfügigkeitsschwelle für Grundwasser entsprechend den Anforderungen der Trinkwasserverordnung neben der Unbedenklichkeit für die menschliche Gesundheit auch das Kriterium einer ästhetisch einwandfreien Wasserqualität erfüllen muß (Röder et al., 1999), ist der Wert von **5 µg/l**, der die sensorische Wahrnehmbarkeit gerade unterschreitet, als **Geringfügigkeitsschwelle für Grundwasser** anzusetzen.

### Humantoxikologische Kriterien

Der Wert von 5 µg/l liegt deutlich unterhalb der gesundheitsschädlichen Konzentrationen, soweit diese bekannt sind. Die toxikologischen Informationen über MTBE wurden von der Weltgesundheitsorganisation in einem Kriterienband veröffentlicht (WHO, 1998). Nach Auswertung der toxikologischen Daten ordnete die deutsche MAK-Kommission den Stoff MTBE der Kategorie 3B der krebserzeugenden Arbeitsstoffe zu, für die "aus Tierversuchen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vorliegen, die jedoch zur Einordnung in eine andere Kategorie nicht ausreichen. Zur endgültigen Entscheidung sind weitere Untersuchungen erforderlich." Da der Stoff keine genotoxischen Wirkungen aufweist, konnte ein MAK-Wert von 180 mg/m<sup>3</sup> festgesetzt werden, für den die lokale Reizwirkung das bestimmende Kriterium ist (DFG, 2000).

Bei oraler Aufnahme ist nach den von der WHO (1998) veröffentlichten Daten ein LOAEL an der Ratte von 440 mg/(kg-d) als humantoxikologisches Bewertungskriterium zugrunde zu legen. Bei Ansatz eines Sicherheitsfaktors von 2000 ergibt sich daraus ein TDI-Wert von 220 µg/(kg-d), wobei dieser Gesamtfaktor durch die Extrapolation auf einen NOAEL (Faktor 10), auf eine chronische Versuchsdauer (Faktor 2) und durch die Inter- und Intraspeziesextrapolation (jeweils ein Faktor 10) begründet ist. Der Faktor 2 für die Extrapolation auf chronische Substanzeinwirkung ist durch das Verhältnis der LOAEL-Werte der subchronischen und chronischen Inhalationsstudien begründet, das 2 beträgt und damit anzeigt, daß MTBE keine starke Kumulationswirkung entfaltet. Mit einer Zuteilungsquote von 10% des TDI-Wertes auf das Trinkwasser ergäbe sich (ohne Berücksichtigung der kanzerogenen Wirkung) eine gesundheitlich tolerierbare Trinkwasserkonzentration von 660 µg/l. Maßgeblich für die Geringfügigkeitsschwelle im Grundwasser von 5 µg/l ist jedoch die Unterschreitung der sensorischen Wahrnehmungsschwelle, um das Grundwasser auch als Trinkwasserressource zu erhalten.

MTBE wirkt bei einmaliger Gabe von 3000 bis 3800 mg/kg an Ratten tödlich. Das entspricht einer letal wirkenden Konzentration im Trinkwasser (L-W) von ca. 90.000 mg/l.

Neben der zur Begründung der Orientierungswerte für MTBE zitierten Literatur existiert eine große Fülle weiterer Arbeiten über diesen Stoff, die auch nicht annähernd genannt werden kann, da sie an der Bewertung des Grundwassergefährdungspotentials nichts wesentliches ändert. Nicht unerwähnt bleiben soll jedoch eine aktuelle Bewertung des MTBE aus der Sicht des Referats Luftqualität und Verkehr der LfU Baden-Württemberg (Scholz, 2001), die die vorliegende Empfehlung unterstützt und zusätzliche Aspekte zum Eintrag von MTBE in die Umwelt und resultierenden Konzentrationen in den Umweltmedien beisteuert.

### Orientierungswerte für Sickerwasser und Grundwasser

Aus den genannten Daten lassen sich für eine Beurteilung von MTBE-Konzentrationen im Grundwasser folgende Eckwerte ableiten:

Hintergrundwert (H-W) = 0,02 µg/l

Vorsorgewert\* [ $V = (H \cdot P)^{1/2}$ ] = 0,3 µg/l

Prüfwert (P-W = Geringfügigkeitsschwelle) = 5 µg/l

Toleranzgrenze\* des Prüfwertes zur Eingrenzung eines ggfs. zu sanierenden Bereiches oder für die Zulassung mittelfristig oder kurzfristig zu tolerierender

Kontaminationen [ $P_{\max}\text{-W} = P \cdot (L/P)^{1/9}$ ] = 32 µg/l

Wert eines extremen Risikos zur Bestimmung der Steilheit der Risiko-

Kennlinie (L-W)\* = 90 g/l

\* Die Bedeutung dieser Wertekategorie ist in v.d. Trenck & Jaroni (2001) erläutert.

### Orientierungswert für die Bodenluft

Zur Ermittlung der mit dem Grundwasser-Prüfwert im Gleichgewicht stehenden Bodenluftkonzentration wird die dimensionslose Henry-Konstante (H [-]) benötigt (Reisinger & Grathwohl, 1996), die ein Maß für die Verflüchtigung eines Stoffes aus wässriger Lösung ist. Bei Squillace et al. (1997) sind für diese Konstante des MTBE Werte zwischen 0,021 und 0,123 bei 25°C angegeben. Da im Temperaturbereich des Grundwassers (um 10°C) die Verdunstungsneigung geringer ist, ist ein Wert von 0,0068 zugrunde zu legen, der sich aus der Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten ergibt, die etwa einen Faktor 2 je 10°C beträgt (Squillace et al., 1996). Damit ergibt sich bei einer Konzentration im Grundwasser ( $C_{GW}$ ) auf Prüfwert-Niveau nach der Beziehung

$$C_{BL} = H \cdot C_{GW}$$

eine Bodenluftkonzentration ( $C_{BL}$ ) von 0,034 mg/m<sup>3</sup>

( $C_{BL} = 0,0068 \cdot 5 \mu\text{g/l} = 0,034 \text{ mg/m}^3 = 34 \mu\text{g/m}^3$ ).

### Literatur

Ch. Achten & W. Püttmann (2001a) Method for determination of methyl *tert*-butyl ether in gasoline by gas chromatography. Journal of Chromatography A. 910, 377-383

Ch. Achten & W. Püttmann (2001b) Empfindliche Messmethode für Methyl-*tertiär*-butylether (MTBE) in Wasser. UTA 1, 22-25

DFG (2000): MAK- und BAT-Werte-Liste 2000. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 36, Wiley-VCH, Weinheim

A. Doll & W. Püttmann (1999) Natural Attenuation – Sanierung von Mineralölkontaminationen in Boden und Grundwasser durch natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse in den USA. Altlasten Spektrum 6/99, 331-339

English Environment Agency (1999) The fuel additive MTBE – a groundwater protection issue? National Groundwater and Contaminated Land Centre, Head Office; Bristol, UK

- FEI (2001a) Risk assessment MTBE. Unveröffentlichter Entwurf einer Studie des *Finnish Environment Institute* in Zusammenarbeit mit der *National Product Control Agency for Welfare and Health* und des *Finnish Institute of Occupational Health* im Auftrag der Europäischen Union, 20. 1. 2001, Helsinki
- FEI (2001b) Risk reduction strategy tert-butyl methyl ether, draft of May 23, 2001. Entwurf einer Studie des *Finnish Environment Institute* in Zusammenarbeit mit der *National Product Control Agency for Welfare and Health* und des *Finnish Institute of Occupational Health* im Auftrag der Europäischen Union
- D. Garrett (1999) Maine seeks to drop MTBE from its clean fuels program. *Environmental Science & Technology*, Jan. 1, 9A
- H. Hagenguth (2001) persönliche Mitteilung am 15. 1. 2001; Dr. Hagenguth, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Lazarettstr. 67, 80636 München
- R. Johnson, J. Pankow, D. Bender, C. Price, J. Zogorski (2000) MTBE – To what extent will past releases contaminate community water supply wells? *Environmental Science & Technology*, May 1, 210A-217A
- LAWA (1998) Geringfügigkeitsschwellen (Prüfwerte) zur Beurteilung von Grundwasserschäden und ihre Begründung. Bericht des ad-hoc-Arbeitskreises „Prüfwerte“ der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser vom 21. 12. 1998, unveröffentlicht
- LfU (2000) Grundwasserüberwachungsprogramm – Ergebnisse der Beprobung 1999. Berichte Grundwasserschutz Nr. 14 der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe
- R.A. Lovett (1998) California proposes tighter MTBE standard. *Environmental Science & Technology*, July 1, 304A
- S. Møller (2000) Test report. Threshold value for MTBE. Bericht Nr. 07023/Stm/MT des Dänischen Fleischforschungsinstitutes (Slagteriernes Forskningsinstitut) vom 7. 11. 2000
- G. Pahlke, H. Leonhard, M. Tappe (2000) Mögliche Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE als Kraftstoffzusatz in Deutschland und Westeuropa. *Erdöl, Erdgas, Kohle* 116, 498-504
- G.I. Petersen, S. Møller (2001) Evaluation of threshold values for tainting of fish (*Oncorhynchus mykiss*) by MTBE. Bericht im Auftrag der dänischen EPA, Juni 2001, Hørsholm, Dänemark
- W. Püttmann (1999) Institut für Mineralogie, Umweltanalytik und Zentrum für Umweltforschung der J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Georg-Voigt-Str. 14, 60325 Frankfurt/M; persönliche Mitteilung am 28. 9. 99
- C. Reisinger & P. Grathwohl (1996) Formulierung einer Verfahrensempfehlung zur Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX etc.) aus kontaminierten Böden (Berechnungsverfahren und Methoden). Im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg; Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Geologisches Institut, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, 89 S.
- R. Röder, K.T. v.d. Trenck, Ch. Markard, Ch. Kühl, H. Slama, (1999) Ableitungskriterien für Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 11, 212-218
- M. Schirmer & H. Weiß (1999) Einfluß refraktärer Substanzen wie Methyltertiärbuthylether (MTBE) auf den „Natural Attenuation“-Ansatz in Grundwasserleitern. *Altlasten Spektrum* 6/99, 340-344
- W. Scholz (2001) Risikobewertung der Kraftstoffkomponente Methyl-tertiär-Butylether (MTBE). Unveröffentlichter Entwurf zum gegenwärtigen Stand der Risikobewertung des MTBE aus Sicht der Abteilung 3 der LfU Baden-Württemberg, Karlsruhe (10 Seiten, 17 Literaturzitate)
- D.A. Schwartz (1999) MTBE health assessment may loosen California's drinking water standard. *Environmental Science & Technology*, Feb. 1, 60A-61A
- P.J. Squillace, J.S. Zogorski, W.G. Wilber, C.V. Price (1996) Preliminary assessment of the occurrence and possible sources of MTBE in groundwater in the United States, 1993-1994. *Environ. Sci. & Technol.* 30, 1721-1730
- P.J. Squillace, J.F. Pankow, N.E. Korte, J.S. Zogorski (1997) Review of the environmental behavior and the fate of MTBE. *Environ. Toxicol. & Chem.* 16, 1836-1844
- K.T. v.d. Trenck & H. Jaroni (2001) Vergleichende Bewertung von Umweltschadstoffen anhand von Risiko-Kennlinien. In: G. Rippen, Hrsg., "Handbuch Umweltchemikalien", Band 1, II-1.2.1, S. 1-116 + Anhang (56. Erg. Lfg. 9/01), ecomed Verlag, Landsberg
- TrinkwV (1990) Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung, TrinkwV) vom 12. Dezember 1990; *BGBl. I*, S. 2613-2629
- TrinkwV (2001) Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001. *Bundesgesetzblatt Teil I Nr. 24*, 959ff. Tritt am 1. 1. 2003 in Kraft
- WHO (1998) Methyl tertiary-butyl ether (MTBE). *Environmental Health Criteria Report No. 206*, World Health Organization, Genf, Schweiz

## 10.3 Zusammenfassung der Diskussionsbeiträge

Bei den Vorträgen dieses Fachgesprächs haben sich als zentrales Problem die folgenden Fragestellungen abgezeichnet:

- Stellt MTBE eine Grundwassergefährdung dar?
- Besteht die Gefahr, dass sich bei dem derzeitigen Einsatz von MTBE in Deutschland oder Europa eine größere Grundwasserbelastung aufbaut, die sehr schlecht zu sanieren und in den Wasserwerken auch nur sehr schwer zu entfernen ist?
- Oder führt der Einsatz von MTBE mit den derzeitigen Konzentrationen im Benzin auch auf längere Sicht zu keinem größeren Problem im Grundwasser?
- Ist die gegenwärtige Datenlage ausreichend, um eine Gefährdungsabschätzung durchführen zu können?

Im folgenden wurde versucht, die Antworten der Diskussionsteilnehmer auf diese Ausgangsfragen und die sonstigen Diskussionsbeiträge thematisch strukturiert und stark zusammengefasst wiederzugeben.

### **Messungen:**

Die bisherigen Messungen sind überwiegend Momentaufnahmen der derzeitigen Situation. Ein relativ großes Defizit besteht noch bei der Erfassung der zeitlichen Veränderungen. In Zukunft sollte die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen verstärkt verfolgt werden.

Die sehr hohe zeitliche Variabilität der Messwerte in Oberflächengewässern lässt darauf schließen, dass eine hohe Zahl von unbekanntem flussnahen Punktquellen existiert. Aus der Abschätzung des diffusen Eintrags durch Regen- und Abflusswasser lässt sich derzeit lediglich etwa 1/3 der MTBE-Belastung der Flüsse erklären; die anderen 2/3 der Belastung müssen demnach aus flussnahen Emissionsquellen stammen.

Es kann offenbar davon ausgegangen werden, dass viele regional begrenzte MTBE-Kontaminationen des Grundwassers existieren, die aber nur schwer zu ermitteln sein dürften.

### **Einträge, Emissionsquellen:**

Zu unterscheiden ist zwischen diffusen und punktuellen Einträgen.

Der Kfz-Verkehr stellt eine diffuse Quelle mit niedrigen, aber weiträumig verteilten Emissionen dar. Schadensfälle treten dagegen punktuell auf und können zu sehr hohen Einträgen führen. Die Verluste bei Herstellung, Transport und Umschlag von Kraftstoff sind auch als punktuelle Einträge anzusehen, allerdings mit langfristigen Beiträgen zur Emission.

Bislang besteht weitgehende Unsicherheit über die Quellen der Emission – woher stammen die wesentlichen Einträge?

Es gibt bislang keinen Beleg dafür, dass mit den Auspuffemissionen die hauptsächlichen Emissionen erfasst sind.

**Kfz-Verkehr:** Die Auspuffemissionen von MTBE sind vom Umweltbundesamt für Deutschland auf etwa 1000 t/a abgeschätzt worden.

Die Kraftstoffverdampfung durch Tankatmung und Warmabstellen soll in modernen Kfz durch eingebaute Aktivkohlefilter verhindert werden. Ob diese Rückhaltetechnik auch MTBE effektiv adsorbiert, ist nicht belegt.

**Tankstellen:**

Der MTBE-Eintrag in die Umwelt über die Betankung von Kraftfahrzeugen ist unbekannt. Berücksichtigt werden müssen Einträge in die Luft sowie Einträge in den Boden, und zwar sowohl durch Tropfverluste als auch möglicherweise durch direkten Übergang aus der Gasphase in den Boden (Gasdiffusion).

Direkte Messungen in Tankstellennähe sind bislang kaum vorhanden.

Messungen in einer deutschen Großstadt haben bei der Hälfte der in Betrieb befindlichen Tankstellen, die erfasst wurden, Grundwasserbelastungen ergeben mit MTBE-Konzentrationen bis in den 10 mg/l-Bereich. Dies deckt sich mit Erfahrungen aus anderen Untersuchungen, dass MTBE im Boden von Tankstellen sowohl bei offiziellen als auch bei inoffiziellen Messungen gefunden wird, auch nach Schadensfällen, die von behördlicher Seite aus als abgeschlossen gelten.

Für die Praxis des Vollzugs besteht in solchen Fällen ein dringender Bedarf nach verbindlichen Grenzwerten für den Boden, damit eine rechtliche Grundlage für entsprechende Untersuchungen gegeben ist.

Weiterhin wurde auf Erkenntnisse verwiesen, nach denen sich auch an modernen Tankstellen mit Gasrückführungssystemen MTBE-Fahnen im Boden ausbilden können.

Es stellt sich damit die Frage, ob Tankstellen, die nach dem Stand der Technik eingerichtet und betrieben werden und bei denen keine Schadensfälle bekannt sind, trotzdem im Normalbetrieb MTBE-Emissionen aufweisen. Dieser Frage wurde von den Diskussionsteilnehmern erhebliche Bedeutung beigemessen.

Für eine systematische Untersuchung dieses Problems bieten sich Tankstellen an neuen Standorten (etwa in den neuen Bundesländern) an, die nach dem neuesten Stand der Technik errichtet worden sind und keine Altlastenproblematik haben. Falls MTBE selbst an solchen Standorten in nennenswerten Konzentrationen im Grundwasser gefunden werden sollte, dann dürfte dies als nicht akzeptabel zu bewerten sein.

**Kläranlagenabläufe:**

Die wenigen bislang vorliegenden Messungen zeigen MTBE-Konzentrationen zwischen 20 ng/l und 20 µg/l, mit enormen Schwankungsbreiten.

Hier und auch für andere Messorte gilt: Wichtig sind längere Zeitreihen an festen Messstellen, um Aussagen über eine durchschnittliche Belastung treffen zu können.

**Industrielle Einleiter:** Dazu gibt es in Deutschland bisher nur sehr vereinzelte Erkenntnisse. So teilt etwa die BASF in ihrem Umweltbericht mit, dass das Werk Ludwigshafen im Jahr 2001 insgesamt 4,7 t MTBE in den Rhein eingeleitet hat.

**Sonstige Einträge:** Als potentielle MTBE-Emissionsquellen sind auch Wasseraufbereitungsanlagen für Grundwassersanierungen zu betrachten. Nach wie vor werden viele Aufbereitungsanlagen für kontaminiertes Grundwasser lediglich mit Blick auf die Parameter MKW und AKW ausgelegt. Erhebliche MTBE-Konzentrationen verbleiben damit im aufbereiteten Grundwasser und werden direkt oder indirekt abgeleitet.

**Trinkwasseraufbereitung:** In vielen Wasserwerken, insbesondere bei Verwendung von Uferfiltrat, enthält das Rohwasser bereits heute MTBE. Für die Wasserwerke ist MTBE eine äußerst schwierig zu entfernende Komponente; mit den derzeit vorhandenen Aufbereitungsmaßnahmen ist eine effektive Entfernung von MTBE nicht realisierbar.

**Altlastensanierung, Schadensfälle:**

MTBE muss Standardparameter werden bei der Behandlung von Altlasten und Schadensfällen. In normalen Routineprogrammen, in denen BTX erfasst werden, sollte MTBE mitgemessen werden, was kaum zusätzlichen Aufwand erfordert.

Ein verbindlicher Bezugswert bzw. Geringfügigkeitsschwellenwert seitens der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wird dringend benötigt, damit der Vollzug weiß, ab welchen Konzentrationen gehandelt werden muss und welche Sanierungsziele erreicht werden müssen.

Dies würde auch zur Klärung der Frage beitragen, mit welchen Folgekosten bei MTBE-Schadensfällen zu rechnen ist und wer für die Übernahme der Sanierungskosten aufzukommen hat.

Dem Unterausschuss „Geringfügigkeitsschwellen“ der LAWA liegt ein Entwurf zur Bewertung von MTBE-Verunreinigungen des Grundwassers vor (vgl. Kap. 10.2). Darin wird ein auf der niedrigen Geruchs- und Geschmacksschwelle basierender Orientierungswert von 5 µg/l vorgeschlagen, der dem dänischen Trinkwassergrenzwert entspricht und in Baden-Württemberg im Jahr 2002 per Erlass des Ministeriums für Umwelt und Verkehr eingeführt wurde.

In der Schweiz gilt ein Sanierungswert von 200 µg/l als Grenzwert.

Ein Vorsorgewert für Grundwasser von 2 µg/l wird derzeit dort diskutiert.

Eine stichpunktartige Erhebung bei verschiedenen Landratsämtern in Baden-Württemberg hat ergeben, dass zahlreiche Landkreise Probleme mit MTBE-belasteten Standorten haben. Beispiele sind der Landkreis Calw mit drei Altlasten im Bereich 400 µg/l MTBE, die ehemalige Kasernentankstelle der Stadt Karlsruhe, Sanierungsbrunnen im Rhein-Neckar-Kreis mit MTBE-Gehalten von 2.000 bis 4.000 µg/l, oder eine Grundwassermessstelle im Landkreis Ravensburg, die nach der Bodensanierung durch Aushub untersucht wurde und bei der man 20 m unterstromig noch Werte bis mehrere 10.000 µg/l gemessen hat. Dass man seitlich im Abstrom daneben nichts mehr findet, deutet auf einen offensichtlich eng begrenzten Stromfaden hin.

Messprogramme zur Überprüfung von MTBE-Belastungen im Grundwasser bei älteren Schadensfällen sollten unbedingt auch den weiteren Abstrom erfassen. Damit trägt man der Erkenntnis Rechnung, dass sich MTBE-Fahnen relativ schnell vom Bereich der Eintragsstelle lösen können.

Wegen der sehr schlechten Abbaubarkeit und der hohen Mobilität von MTBE sind MTBE-Fahnen im Grundwasser in der Regel sowohl räumlich als auch zeitlich deutlich ausgeprägter sind als BTX-Fahnen.

**Zukünftige Messungen:**

Eine Verbesserung der gegenwärtigen Datenlage zu MTBE in den verschiedenen Umweltmedien ist notwendig.

**Luft:** In den USA geht man davon aus, dass 80% der menschlichen MTBE-Aufnahme über den Luftpfad erfolgt. In Deutschland dürfte die Belastung über den Luftpfad aufgrund der niedrigeren Außenluftkonzentrationen wahrscheinlich deutlich niedriger liegen. Es stellt sich deshalb die Frage, mit welcher Intensität bei uns Luftmessungen betrieben werden sollten.

Die in einer ersten Messkampagne im Raum Mannheim-Heidelberg gefundenen Immissionskonzentrationen mit Spitzenwerten von über 20 µg/m<sup>3</sup> bei Halbstundenwerten machen deutlich, dass es offenbar zu erheblichen Belastungen im kurzzeitigen Bereich kommen kann. Dies spricht für die Notwendigkeit, solche Messungen weiterzuführen, um die Emittentenstruktur aufzuklären und um die Einträge über den Luftpfad und das Regenwasser in das Oberflächen- und Grundwasser abzuschätzen.

Von einer Gesundheitsgefährdung muss bei diesen Konzentrationen in der Luft nach dem bisherigen Erkenntnisstand nicht ausgegangen werden. Von erheblicher Umweltbedeutung sind aber die über

den Luftpfad stattfindenden Einträge ins Grundwasser, wo MTBE über Jahre oder Jahrzehnte erhalten bleibt.

**Grundwasser:** Notwendig ist die Erfassung der zeitlichen Entwicklung der MTBE-Belastung im Grundwasser.

Eine der entscheidenden Fragen ist, ob es in der Zukunft zu einer Zunahme der MTBE-Belastung im Grundwasser kommen wird.

Mit der neuen **EU-Wasserrahmenrichtlinie** wird u.a. das Verschlechterungsverbot für Grundwasser festgeschrieben. Allerdings gibt es für MTBE bislang noch kein Qualitätsziel.

#### **Modellrechnungen:**

Die in den USA verwendeten Modelle errechnen eine Gewässerbelastung durch MTBE, die die tatsächlichen Verhältnisse im wesentlichen richtig wiedergibt.

Reichen die Daten, die in Deutschland bislang vorhanden sind, bereits für eine Modellierung aus? Modelle wie etwa CalTOX benötigen zahlreiche Inputparameter: Neben Konzentrationswerten in den verschiedenen Umweltmedien wie Luft, Niederschlag, Oberflächen- und Grundwasser, die mittlerweile in begrenzter Zahl vorliegen, sind z.B. noch Kenntnisse über die Verteilungsfunktionen und die sie beeinflussenden Größen notwendig.

Für Baden-Württemberg gilt, dass hier die hydrogeologischen Verhältnisse gut bekannt sind; Sickerwasserraten werden landesweit im 300-Meter-Raster bestimmt.

Auch Stoffflussabschätzungen werden im Land für verschiedene Parameter im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie durchgeführt.

Insofern werden die Chancen für eine Modellrechnung als relativ gut eingeschätzt.

Als Hauptproblem wird das mangelnde Wissen über die Emissionsquellen von MTBE angesehen: Wo kommt das MTBE her? Aus den Messdaten lässt sich dies bisher nicht entnehmen.

Die **Emittentenstruktur** ist bislang unbekannt und muss geklärt werden.

In künftige Untersuchungen sollte nicht nur MTBE, sondern auch seine **Abbauprodukte** mit einbezogen werden.

#### **Entwicklung des MTBE-Gehalts in Kraftstoff:**

Die EU-Richtlinie 98/70/EG zur Kraftstoffqualität sieht vor, dass der Aromatengehalt im Benzin ab 2005 von bisher 42% auf max. 35% abgesenkt wird. Damit stellt sich die Frage, mit welchen Maßnahmen die notwendigen Oktanzahlen gewährleistet werden sollen. Nachdem in der Stellungnahme des Umweltbundesamts aus dem Jahr 2000 Entwarnung hinsichtlich der Verwendung von MTBE gegeben worden ist, kann man davon ausgehen, dass MTBE in verstärktem Maß eingesetzt werden wird. Der Verband der MTBE-Produzenten in Europa hat bereits angekündigt, dass die MTBE-Produktion bis 2005 **verdoppelt** werden soll.

Es sollte deshalb bei MTBE ein Kenntnisstand erreicht werden, der eine Abschätzung erlaubt, ob eine Verdopplung der eingesetzten MTBE-Menge im Kraftstoff auch zu einer Verdopplung der Grundwasserbelastung führt.

Auf der Grundlage umfassender Messungen und Modellrechnungen wird die Frage zu beantworten sein, ob MTBE im Kraftstoff weiterhin akzeptabel ist oder ob eine Verwendungsbeschränkung oder ein Verbot (wie in Dänemark) erwogen werden muss.

## 11 Zusätzliche Literaturhinweise zum Thema MTBE

Empfehlung der EU-Kommission vom 7. November 2001 über die Ergebnisse der Risikobewertung und über die Risikobegrenzungsstrategien für die Stoffe: Acrylaldehyd; Dimethylsulfat; Nonylphenol; Phenol, 4-Nonyl-, verzweigt; **tert-Butylmethylether**.

In: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L 319/30 vom 4.12.2001. Download unter:  
[http://europa.eu.int/eur-lex/pri/de/oj/dat/2001/l\\_319/l\\_31920011204de00300044.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/pri/de/oj/dat/2001/l_319/l_31920011204de00300044.pdf)

EU RISK ASSESSMENT MTBE, Final Draft of 6/2001, S. 286. Download unter:

[http://ecb.jrc.it/Documents/Existing-Chemicals/RISK\\_ASSESSMENT/DRAFT/R313\\_0106\\_env\\_hh.pdf](http://ecb.jrc.it/Documents/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/DRAFT/R313_0106_env_hh.pdf)

Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), UMWELT-MATERIALIEN NR. 151, Bern 2002:

Abschätzung der Altlastenrelevanz von Methyl-tert-butylether (MTBE). Download unter:  
<http://www.umwelt-schweiz.ch/buwal/shop/files/pdf/phpyeb9SE.pdf>

WHO Environmental Health Criteria No. 206: Methyl tertiary-butyl Ether, 1998

I. Tesseraux, G. Koss: Toxikologie von MTBE als Bestandteil des Otto-Motoren-Kraftstoffes.  
Bundesgesundheitsbl. 1999 (42) 332-343

Umweltbericht BASF AG, Standort Ludwigshafen, Daten und Fakten 2001 Bereich Wasser:

[http://www.basf.de/basf/img/umwelt/ub00/pdf\\_datan/d+f\\_rc\\_lu\\_d\\_wasser.pdf](http://www.basf.de/basf/img/umwelt/ub00/pdf_datan/d+f_rc_lu_d_wasser.pdf)

UMEG 2002: Abschlussbericht zur Messung von MTBE in Mannheim/Heidelberg von Mai 2001 bis Juni 2002.

[http://www.umeg.de/berichte/ausgewaehlte/mtbe\\_ma\\_hd.pdf](http://www.umeg.de/berichte/ausgewaehlte/mtbe_ma_hd.pdf)