

Programm Lebensgrundlage Umwelt
und ihre Sicherung (BWPLUS)

**Herkunft und Bilanzierung des Eintrags
des Benzinzusatzes Methyl-tert-butylether (MTBE)
und seinen Abbauprodukten in Grundwasser
mittels multikompartimenteller Modellierung**

Peter Grathwohl, Torsten Schmidt, Martin Bittens, Simeon Valtchev

Universität Tübingen
Zentrum für angewandte Geowissenschaften (ZAG)

Förderkennzeichen: BWR 22001

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des
Landes Baden-Württemberg gefördert

Juni 2005



Center for Applied Geoscience

EBERHARD KARLS
UNIVERSITÄT
TÜBINGEN



Herkunft und Bilanzierung des Eintrags des Benzinzusatzes Methyl-tert-butylether (MTBE) und seinen Abbauprodukten in Grundwasser mittels multikompartimenteller Modellierung

Projektleitung:

Prof. Dr. Peter Grathwohl/Dr. Torsten Schmidt

Verfasser:

Simeon Valtchev

Dr. Torsten Schmidt

Martin Bittens

Kontakt:

Dr. Torsten Schmidt

Zentrum für angewandte Geowissenschaften (ZAG)

Umweltchemie und -analytik

Wilhelmstr. 56

D-72074 Tübingen

Telefon: 07071-29 73147

Telefax: 07071-29 5139

E-mail: torsten.schmidt@uni-tuebingen.de

Tübingen, 29. Juni 2005

Inhaltsverzeichnis

1 ZUSAMMENFASSUNG.....	1
2 EINFÜHRUNG.....	3
3 MTBE-EINTRAGSPFADE IN DIE UMWELT.....	5
4 STOFFEIGENSCHAFTEN.....	7
4.1 CHEMISCH-PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN.....	7
4.2 HUMANTOXIKOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN UND SENSORISCHE WAHRNEHMUNGSSCHWELLE.....	8
4.3 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER HENRY-KONSTANTEN.....	9
4.4 ABBAU.....	12
5 MODELLIERUNG: KONZEPT UND MODELLPARAMETER	15
5.1 MODELLIERUNGSKONZEPT.....	15
5.2 MODELLIERUNG DER MTBE KONZENTRATIONEN IN EINER MODELLREGION.....	17
5.3 EINGANGSPARAMETER.....	19
5.3.1 Umweltdaten.....	19
5.3.2 Chemisch-physikalische Eingangsparameter.....	22
5.3.3 Emissionen.....	22
5.3.3.1 MTBE-Freisetzung durch Verdunstungsverluste.....	23
5.3.3.2 MTBE in Abgasen.....	25
5.3.3.3 Emissionen bei der Produktion und Verarbeitung.....	26
5.4 PROBABILISTISCHE MODELLIERUNG.....	27
6 ERGEBNISSE.....	29
6.1 MTBE IN DER MODELLREGION.....	29
6.1.2 Szenario „Keine Advektionsverluste“.....	29
Jahreszeitliche Schwankungen.....	32
Eintrag in Oberflächenwasser auf regionaler Skala.....	32
Eintrag in die Atmosphäre durch Produktionsanlagen.....	34
Eintrag in Grundwasser.....	35
Grundwassermessungen in der Modellregion.....	37
Vergleich von Umweltmesswerten und Modellergebnissen	38
„Worst case“-Trendanalyse.....	39
6.1.2 Advektionsszenario.....	40
6.2 TBF UND TBA.....	41
6.3 MTBE-SUBSTITUTE	44
6.4 SENSITIVITÄTSANALYSE.....	47
6.5 MODELLVERGLEICH.....	49
6.6 PUNKTQUELLEN.....	49
7 SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	52
LITERATUR.....	55

Tabellen

Tab. 1: Klassifizierung des MTBE-Eintrags in Grundwasser.....	6
Tab. 2: Variation der chemisch-physikalischen Eingabeparameter.....	7
Tab. 3: Dimensionslose Henry-Konstante und lineare Regressionswerte A und B für die dimensionale (K_H) und dimensionslose Henry-Konstante.....	10
Tab. 4: Anteile der Bildungsreaktionen MTBE zu TBF, MTBE zu TBA und TBF zu TBA	12
Tab. 5: Abbauprodukte und Abbauraten für MTBE, TBF und TBA.....	13
Tab. 6: Umweltdaten zur Charakterisierung der Region Mittlerer Oberrhein West.....	21
Tab. 7: Kinetische Eingangsdaten.....	21
Tab. 8: MTBE-Verbrauch in Deutschland, berechnet aus den Kraftstoffanalysen.....	23
Tab. 9: Emissionsfaktoren für die Berechnung von Benzinverluste.....	24
Tab. 10: Variationsbreite von Emissionsfaktoren und berechnete MTBE-Verluste durch Emissionen.....	26
Tab. 11: Wahrscheinlichkeitsverteilung für Modelleingabeparameter.....	27
Tab. 12: Ergebnisse des Level III Modells für die Modellregion Mittleren Oberrhein West bei 2.6 kg/h MTBE-Freisetzung in die Atmosphäre ohne advektiven Ein- und Austrag.....	29
Tab. 13: Vergleich der Ergebnisse des Level III Modells für die Modellregion Mittlerer Oberrhein West ohne und mit MTBE-Freisetzung ins Oberflächenwasser, ohne advektiven Ein- und Austrag.....	33
Tab. 14: Modellierungsergebnisse für regionale MTBE-Konzentrationen in der Atmosphäre	34
Tab. 15: MTBE in Luft, Oberflächenwasser und Niederschlag aus Verschieden Gebiete.....	38
Tab. 16: Ergebnisse des Standard Multispecies Model für MTBE, TBF und TBA.....	43
Tab. 17: Vergleich der Level III-Modellierungsergebnisse.....	45
Tab. 18: Vergleich der MTBE-Konzentrationen berechnet mit LevelIII, CalTOX und EUSES.....	49
Tab. 19: MTBE im Grundwasser in Europa nahe Punktquellen.....	50

Abbildungen

Abb. 1: Wichtige diffuse und punktuelle Eintragspfade für MTBE in Grundwasser.....	5
Abb. 2: Experimentell ermittelte Abhängigkeit zwischen $\ln K_H$ und $1/T$ für MTBE, TAME, DIPE und ETBE.....	10
Abb. 3: Experimentell ermittelte Abhängigkeit zwischen $\ln K_H$ und $1/T$ für MTBE, TBF und methyl acetate.....	11
Abb. 4: Vereinfachtes Schema des Phasentransfers und der Abbaupfade von MTBE und der Transformationsprodukte TBF und TBA.....	12
Abb. 5: Region Mittlerer Oberrhein mit Probenahmepunkten des MTBE-Monitoring der LfU.....	18
Abb. 6: Region Mittlerer Oberrhein West: Niederschlag, organischen Kohlenstoffgehalt im Boden, Seendichte und Grundwasserneubildung.....	20
Abb. 7: Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der modellierten MTBE-Konzentration in der Atmosphäre.....	30
Abb. 8: Ergebnisse der Level III Modellierung für die Region Mittlerer Oberrhein West....	31
Abb. 9: Vergleich zwischen den berechneten MTBE-Konzentrationen in den Umweltkompartimenten für Jahres-, Winter- und Sommerszenarien.....	32
Abb. 10: Wahrscheinlichkeitsverteilung der berechnete Porenwasserkonzentration im Boden.....	35
Abb.11: Mittlerer Oberrhein West - erwarteter jährlicher Eintrag von MTBE in das Grundwasser basierend auf berechneten Porenwasserkonzentrationen im Boden.....	36
Abb. 12: Verteilung der von LfU in 2002 beprobten Messstellen nach nachgewiesenen MTBE- Konzentrationen und Emittentenmessstellen.....	37
Abb. 13: Ergebnisse der Level III Modellierung für die Region Mittlerer Oberrhein West für das Szenario ohne advektiven Eintrag, mit advektiven Austrag.....	41
Abb. 14: Vergleich zwischen den berechneten MTBE-Konzentrationen über die Jahreszeit für das Szenario ohne advektiven Eintrag, mit advektiven Austrag.....	42
Abb. 15: Relative Belastung der Umweltkompartimenten durch MTBE, TBA und TBF.....	44
Abb. 16: Relative berechnete Konzentrationen von MTBE, ETBE; TAME und DIPE in den Umweltkompartimenten.....	46
Abb. 17: Vergleich der berechneten Aufenthaltszeiten von MTBE, ETBE, TAME und DIPE.....	46
Abb. 18: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse für MTBE.....	48

1 ZUSAMMENFASSUNG

Ziele des Projekts sind die Identifizierung und Quantifizierung der Eintragspfade und die Bestimmung der MTBE-Massenflüsse zwischen Umweltkompartimenten. Die Resultate der Modellierung werden zu einem Vergleich verschiedener diskutierter MTBE-Alternativen verwendet.

Im Rahmen des ersten Projektabschnitts wurde eine Literaturdatenbank über Methyl-*tert*-butylether (MTBE) aufgebaut. Die Datenbank umfasst Berichte, Monographien, wissenschaftliche Veröffentlichungen und andere Informationen zu den Themenbereichen Regelwerke, Risk Assessment und Sanierungstechnologien sowie Links zu relevanten Datenquellen im Internet. Weiterhin wurden experimentelle und abgeschätzte Daten zu den wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften, Reaktions- und Abbauraten von MTBE, den Hauptabbauprodukten von MTBE, *tert*-Butylalkohl (TBA) und *tert*-Butylformiat (TBF) sowie für einige MTBE-Substitutionsprodukte wie Ethyl-*tert*-butylether (ETBE), *tert*-Amylmethylether (TAME) und Diisopropylether (DIPE) in einer weiteren Datenbank zusammengestellt.

Da die Temperaturabhängigkeit der Luft-Wasser-Verteilung von großer Bedeutung für die Modellierungsergebnisse ist, wurde dieser Parameter in Laborexperimenten für MTBE sowie seine Abbau- und Substitutionsprodukte bestimmt.

In der zweiten Phase des Projektes wurde das Umweltverhalten von Methyl-*tert*-butylether (MTBE) im regionalen Maßstab untersucht. Für ein Modellgebiet in Baden-Württemberg, dessen geologische Struktur im wesentlichen durch quartäre Kiese und Sande des Oberrhein-Grabens gebildet wird, wurde ein stationäres multikompartimentelles Transportmodell entwickelt. Verkehrsbedingte MTBE-Emissionen wurden auf Basis von Daten zum Kraftstoffverbrauch und zur Verkehrsintensität abgeschätzt. Zusätzlich wurden Emissionsfaktoren herangezogen, um verschiedene Freisetzungsprozesse während der Kraftstoffproduktion und des Kraftstoffgebrauchs zu quantifizieren. Zur Abschätzung des Eintrags von MTBE in das Grundwasser wurden die aus den Emissionen resultierenden MTBE-Konzentrationen im Bodenwasser berechnet und mit einem Modell zur Grundwasserneubildung verknüpft.

Zur Berücksichtigung von Emissionen aus Produktions- bzw. Verarbeitungsprozessen der im betrachteten Modellgebiet vorhandenen Raffinerien wurde das "European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES)" genutzt.

Das Verhalten der relevanten MTBE-Abbauprodukte, *tert*-Butylalkohol (TBA) und *tert*-Butylformiat (TBF), wurde mit einem Multispecies-Modell untersucht, in das vier Umweltkompartimente integriert wurden. In einem Szenario mit gleichem advektiven Ein- und Austrag von MTBE in der betrachteten Region können die abgeschätzten TBF-Konzentrationen in der Atmosphäre mehr als dreifach größer als die von MTBE werden. Die erwarteten TBA-Konzentrationen in der Atmosphäre sind um drei Größenordnungen geringer als die von MTBE.

Das entwickelte stationäre Multikompartiment-Modell wurde genutzt, um das Umweltverhalten von MTBE mit dem der möglichen Alternativprodukte Ethyl-*tert*-butylether (ETBE), *tert*-Amylmethylether (TAME) sowie Diisopropylether (DIPE) zu vergleichen. Im Ergebnis hat sich gezeigt, dass alle untersuchten Kraftstoffadditive mit Ausnahme von DIPE ein ähnliches Umweltverhalten aufweisen.

Mit einer Sensitivitätsanalyse konnte gezeigt werden, dass das verwendete Modell gegenüber den Parametern, die zur Charakterisierung des Kompartiments Atmosphäre in der Modellregion verwendet wurden, am sensitivsten reagiert. Unter den stoffspezifischen Parametern hatte die Luft-Wasser-Verteilungskonstante (Henry-Konstante), deren Temperaturabhängigkeit in der ersten Phase des Projekts ermittelt wurde, den größten Einfluss auf die Modellierungsergebnisse.

Während des Projekts sind bereits zwei wissenschaftliche Veröffentlichungen erschienen (ARP UND SCHMIDT, 2004; ARP ET AL., 2005, siehe Anhang), eine weitere mit den Ergebnissen der regionalen Stoffflussmodellierung befindet sich in Vorbereitung. Auf den beiden ersten europäischen Konferenzen zu MTBE 2003 in Dresden und 2004 in Barcelona wurden Projektergebnisse vorgestellt (Kurzfassungen siehe Anhang), Ende Mai 2005 wurde außerdem in Zusammenarbeit mit dem UFZ Leipzig-Halle eine Fortbildungsveranstaltung für Behörden und Ingenieurbüros zur MTBE-Problematik durchgeführt (s. Anhang).

2 EINFÜHRUNG

MTBE ist eine der meistproduzierten organischen Verbindungen weltweit. Allein in der EU werden ca. 3 Mio. t pro Jahr produziert und ungefähr soviel verbraucht (EFOA, 2004). Mehr als 98 % des MTBE wird dem Benzin als Antiklopffmittel zugemischt (als Ersatz für Bleialkylverbindungen), die verbleibenden 2 % werden als Lösungsmittel und für die Herstellung von Isobutylen verwendet. Andere bekannte Verwendungen von MTBE sind in der Medizin zur Auflösung von Gallensteinen und in der chemischen Analytik als chromatographischer Eluent (HANSEN ET AL., 2002).

Die Eigenschaft von MTBE die Klopfanfälligkeit zu vermindern ist seit dem zweiten Weltkrieg bekannt. 1973 wurde die erste Produktionsanlage in Italien errichtet und seitdem wurde MTBE als Benzinzusatz verwendet, in relevanten Mengen allerdings erst seit dem zunehmenden Ersatz und Verbot von Bleialkylverbindungen ab etwa 1985. Als Antiklopffmittel wird MTBE in einem Gehalt von 2-5 Vol.-% dem Benzin vermischt. Bei höheren Konzentrationen (10-15 Vol.-%) begünstigt MTBE (und andere sauerstoffhaltige Verbindungen) die vollständige motorische Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Zur Verbesserung der Luftqualität wurden daher verbindliche Mindestgehalte solcher Verbindungen (verwendet werden vor allem MTBE und Ethanol) in vielen urbanen Gebieten der USA eingeführt.

Die Zunahme an Positivbefunden von MTBE im Grundwasser und in Oberflächengewässern hat das Interesse verstärkt, ein besseres Verständnis über die Verteilung von MTBE in der Umwelt und über die Prozesse, die das Umweltverhalten von MTBE bestimmen, zu erhalten. MTBE gelangt sowohl durch Punktquellen als auch durch diffuse Quellen in die Umwelt. Auf regionalem Maßstab können Punktquellen jedoch kaum berücksichtigt werden, d.h. es muss vereinfacht angenommen werden, dass MTBE mehr oder weniger diffus verteilt ist. Da die relativen Massenflüsse durch Punktquellen auf regionaler Skala aber klein sind, ist diese Annahme in der Regel gerechtfertigt. Dies wird auch durch das nahezu ubiquitäre Auftreten von MTBE in Luft- und Wasserproben bestätigt.

Ebenso von Interesse, aber bisher in wissenschaftlichen Untersuchungen kaum berücksichtigt, sind auftretende Abbauprodukte von MTBE. Hierzu gehören Methylacetat, Aceton sowie, als Verbindungen von besonderer Bedeutung, *tert*-Butylalkohol (TBA) und *tert*-Butylformiat (TBF), deren Vorkommen in der Umwelt maßgeblich auf den Abbau von MTBE zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu MTBE werden diese Verbindungen in Umweltproben nur selten analysiert. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass TBF in Wasser schnell hydrolysiert und die analytische Bestimmung von TBA im Spurenbereich kleiner 1 µg/L mit Routinemethoden kaum

möglich ist. Es ist davon auszugehen, dass in Proben, in denen MTBE nachgewiesen werden konnte, auch TBF und TBA in gewissem Umfang vorhanden sind.

In einigen Ländern Europas werden alternativ zu MTBE andere Kraftstoffadditive verwendet. Eines dieser Alternativprodukte ist Ethyl-*tert.*-butylether (ETBE), das in Frankreich, Spanien und Italien eingesetzt wird. 2002 belief sich die ETBE-Produktion in Europa auf ca. 13 % der Menge an MTBE (MIRABELLA, 2003). Allerdings ist zur Zeit in vielen Ländern ein Übergang von MTBE zu ETBE im Gang, z. B. wurde die Produktion der Raffinerie Miro in Karlsruhe vor kurzem vollständig auf ETBE umgestellt (W. SCHOLZ, persönliche Mitteilung 2005). Auch wenn als Grund für die Substitution vielfach auf das angeblich weniger problematische Umweltverhalten von ETBE verwiesen wird (siehe Kapitel 6.3), ist der maßgebliche Grund wohl eher die steuerliche Förderung der Verwendung nachwachsender Rohstoffe im Treibstoffbereich auf EU-Ebene. Da ETBE aus (Bio)ethanol hergestellt wird, gilt diese Förderung auch für ETBE. Die Umwandlung von ETBE unter Umweltbedingungen verläuft ähnlich wie bei MTBE und führt in der Atmosphäre ebenfalls zur Bildung von TBF als Hauptabbauprodukt (WALLINGTON AND JAPAR, 1991), durch biologischen Abbau entsteht TBA als zentraler Metabolit (SCHMIDT ET AL., 2004).

Ein weiteres Alternativprodukt, *tert*-Amylmethylether (TAME), wird in Finnland als Kraftstoffadditiv genutzt. Neben diesen Verbindungen eignet sich auch Diisopropylether (DIPE) als Additiv. Allerdings ist über die Transformationsprodukte der beiden letztgenannten Verbindungen nur sehr wenig bekannt. Zu vermuten ist eine ähnliche Umsetzung wie für MTBE und ETBE zu den entsprechenden Alkoholen *tert*-Amylalkohol (aus TAME) und Isopropanol (aus DIPE).

Ziel dieses Projekts ist es, die bestehenden Wissenslücken bezüglich der Herkunft von MTBE und dessen Abbauprodukten in Grund- und Oberflächenwasser zu schließen. Es sollten die relative Bedeutung diffuser und punktueller Eintragspfade bezüglich des MTBE-Massenflusses geklärt werden. Aufbauend auf Multikompartiment-Modellen wurde der MTBE-Massenfluss auf einer regionalen Skala abgeschätzt und mit vorhandenen Daten der Landesumweltbehörden verglichen, was die Zuordnung einer Kontamination zu Punkt- oder diffusen Quellen ermöglicht. Die Hintergrund-Konzentrationen können auch zur Ableitung von Zielvorgaben bei Sanierungsmassnahmen verwendet werden. Die entwickelte Vorgehensweise kann darüber hinaus für eine Beurteilung möglicher MTBE-Ersatzstoffe (z. B. ETBE, TAME, DIPE) und anderer verkehrsbürtiger Umweltschadstoffe dienen.

3 MTBE-EINTRAGSPFADE IN DIE UMWELT

Abbildung 1 zeigt die wichtigsten diffusen und punktuellen Eintragspfade für MTBE in Grund- und Oberflächenwasser. 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, geht in Atmosphärenwasser über und wird mit dem Niederschlag in die ungesättigte Bodenzone eingetragen (nasse Deposition). Es kann auch ein direkter Austausch mit der Bodenluft in der ungesättigten Zone stattfinden. In der Atmosphäre unterliegt MTBE einem Abbau über OH-Radikale. Schließlich kann der Ablauf von Straßenwasser MTBE in höheren Konzentrationen als im Regen enthalten. Ein weiterer diffuser Eintragspfad kann die Infiltration von Oberflächenwasser ins Grundwasser sein. Dieser Eintragspfad konnte z.B. anhand eines langjährigen MTBE-Monitorings in Kanton Zürich gezeigt werden (SCHMIDT, 2002) Der Eintrag von unverbranntem Benzin einschließlich MTBE durch Motorboote auf Oberflächengewässern wurde ebenfalls nachgewiesen (SCHMIDT ET AL., 2004b).

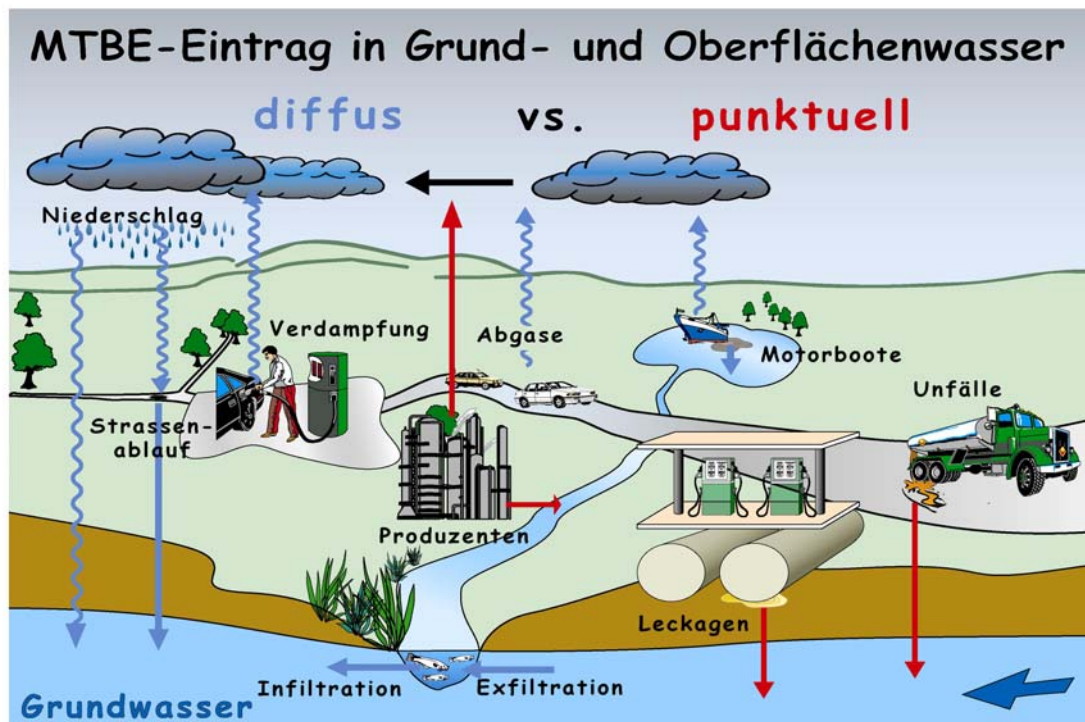


Abb. 1: Wichtige diffuse und punktuelle Eintragspfade für MTBE in Grund- und Oberflächenwasser.

Von den genannten Eintragspfaden, die zu Grund- und Oberflächenwasserkonzentrationen im niedrigen oder Sub- $\mu\text{g/L}$ -Bereich führen, sind Einträge über Punktquellen (Leckagen, Havarien und Unfälle beim Umschlag und beim Transport von Benzin) klar zu unterscheiden, die erheblich höhere Konzentrationen verursachen. Tabelle 1 stellt wichtige Unterschiede von diffusen und Punktquellen zusammen.

Tab. 1: Klassifizierung des MTBE-Eintrags in Grundwasser

	Diffuse Quellen / Hintergrundkonzentrationen	Punktquellen
Eintragsursache	Regulärer Gebrauch	Vor allem ungewollte Freisetzungen (z. B. Unfälle)
Eintragsweg	Vorwiegend über die Atmosphäre durch Austausch mit Bodenluft, nasse Deposition, Strassenablauf und Infiltration von Oberflächenwasser	Unfall oder Tankleckage
Konzentrationsbereich	< 2 $\mu\text{g/L}$ (oft 0.01-0.1 $\mu\text{g/L}$)	Meist >> 2 $\mu\text{g/L}$
Korrelation mit BTEX	Selten	Häufig
Eintrags-Zeitspannen	Langfristig	Abhängig von der Quelle
Mögliche/notwendige Maßnahmen	Nur indirekt durch emissionsseitige Begrenzung (z.B. Reduktion oder Ersatz von MTBE in Benzin)	Sanierung

4 STOFFEIGENSCHAFTEN

4.1 CHEMISCH-PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

MTBE ist eine farblose Flüssigkeit mit auffälligem Geruch und Geschmack. MTBE hat einen niedrigen Siedepunkt (55.3 °C) und hohen Dampfdruck (s. Tab. 2), was dazu führt, dass es leicht verdampft und in die Atmosphäre gelangt. MTBE ist sehr gut wasserlöslich und aufgrund des niedrigen $\log K_{oc}$ ist Sorption an Sedimente und Bodenpartikel kaum zu erwarten. Die Bioakkumulation ist ebenfalls gering, der Biokonzentrationsfaktor (BCF, bio-concentration factor) liegt in der Größenordnung von 1.5 (EFOA, 2002). Die anderen mituntersuchten Ether weisen ähnliche Eigenschaften auf.

Tab. 2: Variation der chemisch-physikalischen Eingabeparameter für MTBE, TBA, TBF und Alternativprodukte. Die Werte sind aus verschiedenen Literaturquellen entnommen (s. Anhang 1).

Parameter	MTBE	TBA	TBF	ETBE	TAME	DIPE
Molekulargewicht [g/mol]	88.15	74.12	102.13	102.18	102.18	102.18
Octanol-Wasser Verteilungskoeff. $\log K_{ow}$ [-]	0.94 - 1.6	0.35 - 0.73	1.0 - 1.2	1.74 - 1.92	1.55 - 1.95	1.52 - 1.88
Schmelzpunkt [K]	164 - 165	298.8	n.a.	179.15	n.a.	186.4 - 187.7
Wasserlöslichkeit [g/L]	43 - 51 (25°C)	1E+3 (25°C)	17 (25°C)	12 (20°C)	20 (25°C)	9 (20°C)
Dampfdruck [Pa]	17600 - 60500	5413 - 5852	n.a.	11965 - 16500	10002 - 13263	17290 - 19830
Henry Konstante, 25°C [-]	0.0216 - 0.0555	0.0004 - 0.0006	0.0241 - 0.0285	0.0564 - 0.0972	0.054 - 0.1096	0.0774 - 0.1050
Diffusionskoeff. in Luft [m ² /d]	0.62 - 0.885	0.85	0.72	0.6	0.60	0.75
Diffusionskoeff. in Wasser [m ² /d]	3.6 - 9.1E-5	9.84E-5	7.22E-5	6.34E-05	6.37E-05	6.7E-5
Organischer Kohlenstoff-Wasser Verteilungskoeffizient $\log K_{oc}$ [-]	0.02 - 1.1	0.41	1.91	1.57	1.62	1.02
Treibstoff-Wasser Verteilungskoeffizient $\log K_{iw}$ [-]	1.20	-0.62	n.a.	1.78	1.78	2.56
Abbaukonstante in der Atmosphäre [cm ³ /(molec*s)]	3.20E-12	1.12E-12	7.4E-13	4.8-8.8E-12	5.5-7.9E-12	1.02E-11

MTBE sorbiert nur schwach an die Bodenmatrix und gelangt daher schnell ins Grundwasser. Im Unterschied zu Ethanol, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen reicht schon eine geringe

Menge Benzin im Boden aus, um Grundwasser mit MTBE langfristig zu verschmutzen (DAKHEL ET AL., 2003). Uferfiltration erwies sich als ziemlich wirkungslos, um MTBE-Konzentrationen im Wasser zu verringern (ACHTEN ET AL., 2002)

Aufgrund der geringen Sorption an die organische Bodenmatrix wird MTBE fast mit Grundwasserfließgeschwindigkeit transportiert. Ein biologischer Abbau von MTBE ist im Boden und im Grundwasser unter natürlichen Verhältnissen durch eine Massenbilanzierung nicht nachweisbar, da der Abbau im Vergleich zu allen anderen Benzinkomponenten nur sehr langsam erfolgt und ausgedehnte Schadstofffahnen gebildet werden können (SCHMIDT ET AL., 2004; SCHIRMER, 2002).

4.2 HUMANTOXIKOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN UND SENSORISCHE WAHRNEHMUNGSSCHWELLE

MTBE wurde in der EU hinsichtlich humantoxikologischer und anderer Risiken untersucht und als Hautreizmittel und Feuerrisiko eingestuft. Die akute Toxizität von MTBE ist gering. MTBE weist keine humangenetischen oder reproduktiven (Fortpflanzungs-) Risiken auf (HANSEN ET AL., 2002). 1999 hat die Internationale Behörde für Krebsforschung (International Agency for Research on Cancer, IARC) die Substanz untersucht und sie in Gruppe 3 eingestuft. Das bedeutet, dass MTBE aufgrund unzureichender Hinweise beim Menschen und nur beschränkter Hinweisen in Tierversuchen nicht als Humankarzinogen angesehen wird (MCGREGOR, 2004). Auch wenn die Mehrzahl der vorhandenen Studien diese Einschätzung stützt, gibt es doch auch gegenteilige Bewertungen (z. B. MEHLMAN, 2002). Die MAK-Kommission hat MTBE in Kategorie 3B eingestuft, das heißt, als Stoff klassifiziert, der wegen erwiesener/möglicher krebserzeugender Wirkung Anlass zur Besorgnis gibt, für den die Datengrundlagen aber nicht ausreicht, um ihn in eine andere Kategorie einzustufen. Ein Risiko der Fruchtschädigung braucht bei Einhaltung des MAK-Wertes und des BAT-Wertes allerdings nicht befürchtet werden (DFG, 2004).

Im Gegensatz zu seiner vermutlich geringen Toxizität, hat MTBE einen sehr starken und unangenehmen Geruch und Geschmack. Die niedrige Geruchs- und Geschmacksschwelle des MTBE ist die Grundlage von Empfehlungen für Trinkwasserwerte. Im EU Risk Assessment Bericht sind die folgenden durchschnittlichen Schwellenwerte angegeben (HANSEN ET AL., 2002): 0.19 mg/m³ für die geruchliche Wahrnehmung in Luft, 15 µg/L für die geruchliche Wahrnehmung in Wasser und 40 µg/L für die geschmackliche Wahrnehmung in Wasser. Im Jahre 2000 wurden in einem nach ISO-Richtlinien durchgeführten sensorischen Test Schwellenwerte von 7.4 µg/L (Geruch) und 7.3 µg/L (Geschmack) ermittelt (DMRI, 2000).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der dänische Trinkwassergrenzwert für MTBE auf 5 µg/L festgelegt. 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, ist der Wert von 5 µg/L, der die sensorische Wahrnehmbarkeit gerade unterschreitet, als Geringfügigkeitsschwelle für Grundwasser anzusetzen (v.D. TRENCK, 2002) und derzeit per ministeriellem Erlass in Baden-Württemberg auch anzuwenden. In der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wurde kürzlich trotz zu erwartender Überschreitung der sensorischen Schwellen ein abweichender Wert von 15 µg/L durch die Ministerkonferenz verabschiedet (LAWA, 2004).

4.3 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER HENRY-KONSTANTEN

Die Luft-Wasser-Verteilungskonstante (Henry-Konstante) ist ein wichtiger Parameter für die Modellierung der Verteilung von umweltrelevanten Schadstoffen. Die Henry-Konstante K_H hängt stark von der Temperatur ab. Die Verteilung eines Stoffes in der Umwelt zwischen der Wasserphase und der Atmosphäre ändert sich daher mit der Temperatur erheblich. Da für die Henry-Konstante von MTBE widersprüchliche Daten aus der Literatur zur Verfügung standen und für die Alternativprodukte und Abbauprodukte von MTBE wenig valide Daten existieren, wurde die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten experimentell ermittelt.

Die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante, K_H , lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$\ln K_H \approx -A/T + B$$

A und B sind hier stoffspezifische Konstanten.

Wird K_H durch die ideale Gaskonstante R (in atm L mol⁻¹) und die Temperatur T (in K) geteilt, ergibt sich eine dimensionslose Henry-Konstante oder Luft-Wasser-Verteilungskonstante K_{aw} als Verhältnis zweier molarer Konzentrationen:

$$K_{aw} = \frac{K_H}{RT}$$

Die experimentellen Ergebnisse für MTBE, Alternativ- und Abbauprodukte sind in Tabelle 3 und Abbildung 2 dargestellt.

Vergleicht man die K_H -Werte von MTBE mit denen der Alternativprodukte unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit, so zeigt sich, dass MTBE im Temperaturbereich zwischen 9°C und 40°C die niedrigste K_H aufweist. Unterhalb von 9°C besitzt TAME den niedrigsten K_H -Wert der experimentell getesteten Kraftstoffadditive. Die Ergebnisse belegen,

dass die Alternativprodukte tendenziell eher zu einer Verteilung in die Atmosphäre neigen. Ein solches Verteilungsverhalten ist grundsätzlich als vorteilhaft anzusehen, da in der Atmosphäre die Abbau- und Verdünnungsprozesse am effektivsten sind. Die Unterschiede sind allerdings nur sehr gering.

Tab. 3: Dimensionslose Henry-Konstante (K_{aw}) und lineare Regressionswerte A und B für die dimensionsbehaftete (K_H) und dimensionslose Henry-Konstante.

T [K]	MTBE		ETBE		TAME		DIPE		TBF		Methylacetat	
	K_{aw}	s.d.	K_{aw}	s.d.	K_{aw}	s.d.	K_{aw}	s.d.	K_{aw}	s.d.	K_{aw}	s.d.
278.15	0.0106	0.00069	0.0156	0.0005	0.0099	0.0025	0.0234	0.0017	0.0131	0.0003	n.d.	n.d.
283.15	0.0152	0.0012	0.0207	0.0027	0.0154	0.0007	0.0311	0.0012	0.0151	0.0023	n.d.	n.d.
288.15	0.0210	0.0015	0.0299	0.0028	0.0217	0.0019	0.0496	0.0034	0.0196	0.0011	n.d.	n.d.
293.15	0.0271	0.0001	0.0377	0.0015	0.0300	0.0014	0.0709	0.0037	0.0226	0.0043	n.d.	n.d.
298.15	0.0330	0.0019	0.0670	0.0059	0.0541	0.0017	0.1046	0.0078	0.0282	0.0044	n.d.	n.d.
303.15	0.0440	0.0020	0.0913	0.0043	0.0708	0.0026	0.1407	0.0132	0.0352	0.0040	0.0078	0.0007
308.15	0.0600	0.0034	0.1179	0.0055	0.0884	0.0011	0.1844	0.0178	0.0408	0.0180	0.0096	0.0001
313.15	0.0736	0.0010	0.1875	0.0106	0.1141	0.0050	0.2605	0.0037	Hydrolyse		0.0116	0.0003
323.15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.0181	0.0012
Regressionsanalyse												
	MTBE	s.d.	ETBE	s.d.	TAME	s.d.	DIPE	s.d.	TBF	s.d.	MA	s.d.
K_{aw} [-]												
A	4745	109	6215	233	6228	245	6084	120	3348	105	4141	135
B	12.6	0.4	18.1	0.8	17.8	0.8	18.1	0.5	7.67	0.36	8.79	0.43
R^2	0.996		0.99		0.991		0.998		0.995		0.997	
K_H [atmm ³ mol ⁻¹]												
A	5041	109	6510	234	6522	243	6378	120	3640	106	4455	137
B	9.83	0.37	15.4	0.8	15.1	0.8	15.4	0.4	4.95	0.36	6.13	0.44
R^2	0.997		0.991		0.992		0.998		0.996		0.997	

s.d.: Standardabweichung

Abbildung 3 zeigt die experimentellen Ergebnisse und die entsprechenden Regressionskurven für MTBE, TBF, Methylacetat, Aceton und TBA. Außer TBF zeigen die untersuchten Verbindungen im Vergleich zu MTBE kleinere K_H -Werte, d.h. sie weisen eine höhere Affinität zur wässrigen Phase auf. Methylacetat und Aceton, die in der Atmosphäre beim Abbau von MTBE gebildet werden können, werden zu einem großen Maß in die Wasserphase in der Atmosphäre übergehen. Bei einem Eintrag in Oberflächenwasser gehen diese Verbindungen viel weniger als die Ether in die Atmosphäre über. Für TBA gilt dies in noch größerem Maße, allerdings ist seine Entstehung beim atmosphärischen Abbau von MTBE umstritten (SMITH ET AL., 1991).

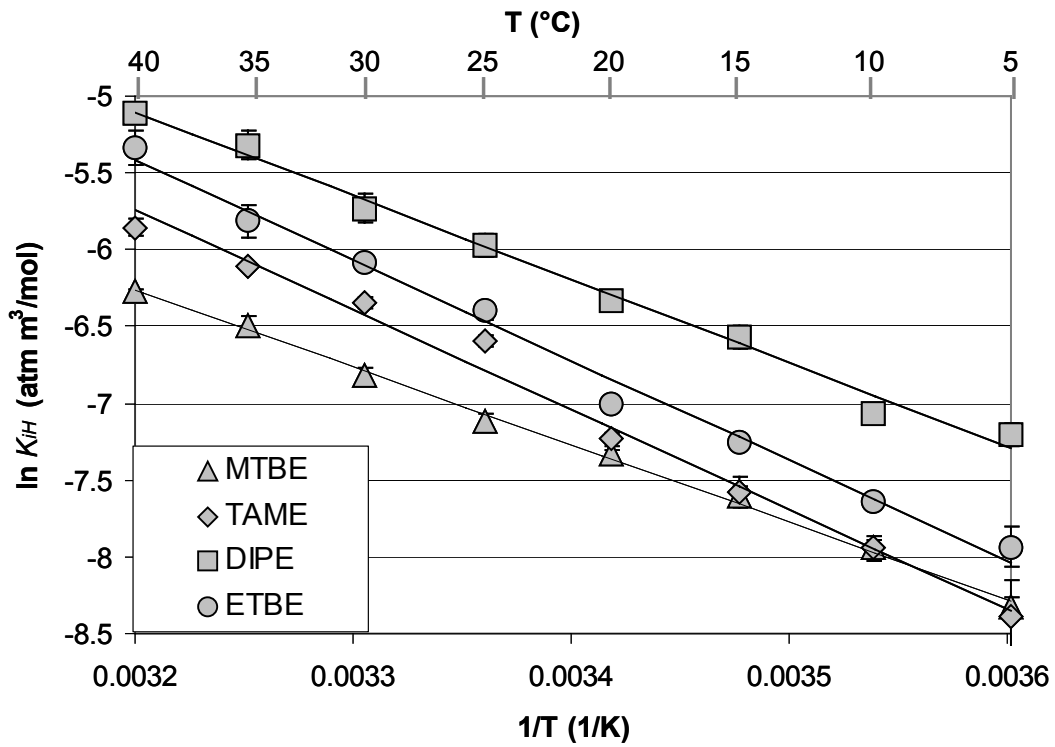


Abb. 2: Experimentell ermittelte Abhängigkeit zwischen $\ln K_H$ [atm. m^3/mol] und $1/T$ [1/K] für die vier Dialkylether MTBE, TAME, DIPE und ETBE.

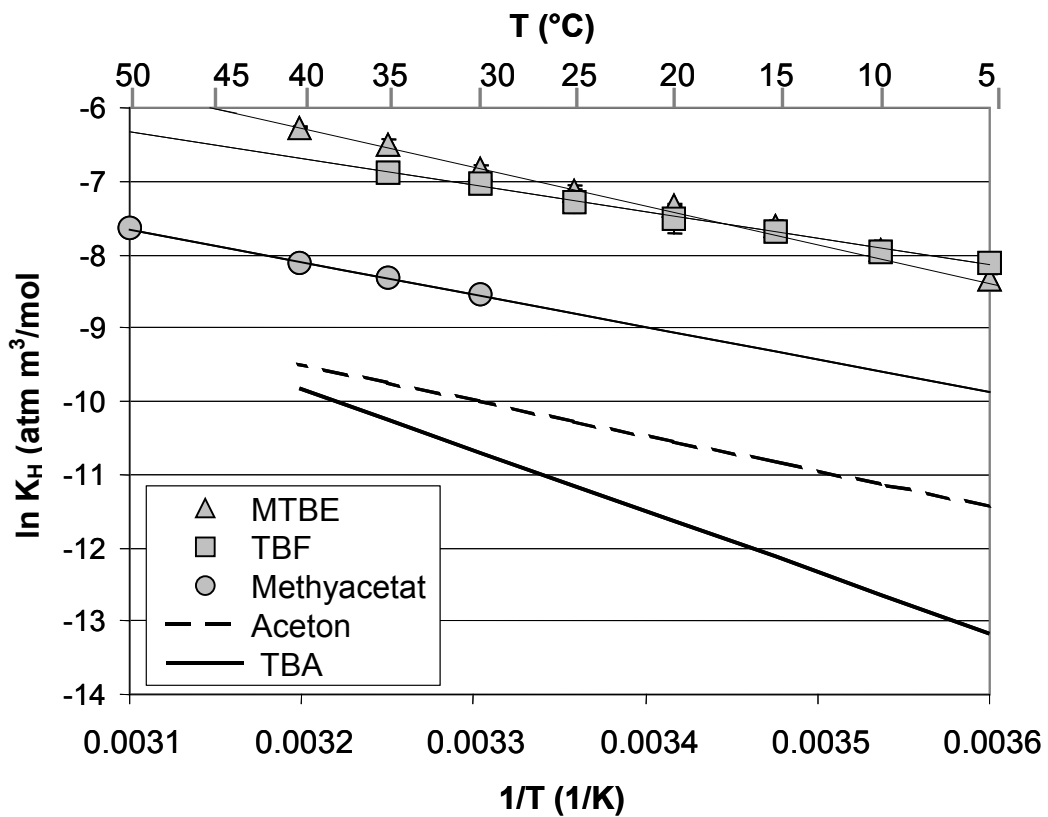


Abb. 3: Experimentell ermittelte Abhängigkeit zwischen $\ln K_H$ [atm m^3/mol] und $1/T$ [1/K] für MTBE, TBF und Methylacetat, sowie Literaturdaten für Aceton und TBA (STAUDINGER UND ROBERTS, 2001; SNIDER UND DAWSON, 1985).

Eine ausführliche Diskussion der experimentellen Ergebnisse ist als wissenschaftliche Veröffentlichung erschienen (ARP UND SCHMIDT, 2004 – s. Anhang 2).

4.4 ABBAU

Abb. 4 gibt einen Überblick über den Phasentransfer sowie die Abbaewege von MTBE, TBF und TBA. Der MTBE-Abbau in der Wasserphase konnte unter Laborbedingungen nachgewiesen werden (ACHTEN, 2002). Allerdings gilt MTBE in Oberflächengewässern als relativ stabil, so dass für die Modellierung kein Abbau in diesem Kompartiment angenommen wurde (s. Tab. 4).

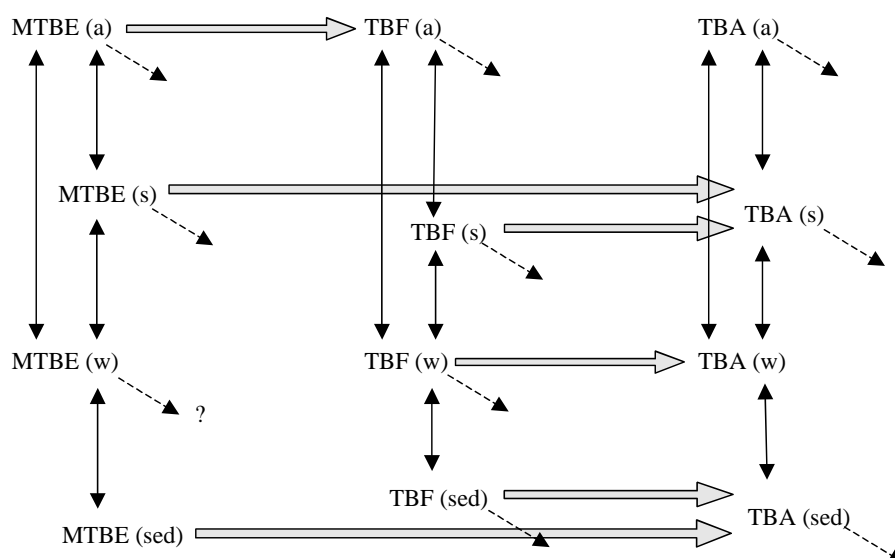


Abb. 4: Vereinfachtes Schema des Phasentransfers (vertikale Pfeile) und der Abbaewege (horizontale Pfeile) von MTBE und der Transformationsprodukte TBF und TBA. Die diagonalen Pfeile stellen Transformation in andere Produkte dar. (a) = Atmosphäre, (s) = Boden, (w) = Wasser, (sed) = Sediment.

Tab. 4: Anteile der Bildungsreaktionen MTBE zu TBF, MTBE zu TBA und TBF zu TBA.

Reaktion	Anteil im Boden (θ_s)	Anteil im Wasser (θ_w)	Anteil in der Atmosphäre (θ_a)	Anteil im Sediment (θ_{sed})
MTBE → TBF	0	0	0.68	0
MTBE → TBA	0.4	0	0	1
TBF → TBA	1	1	0	1

In der Atmosphäre entstehen durch Reaktion mit Hydroxylradikalen neben TBF in geringem Umfang weitere Abbauprodukte wie Methylacetat, Aceton und Formaldehyd, die bei der Modellierung nicht berücksichtigt wurden. TBF ist auch ein Abbauprodukt von ETBE (WALLINGTON AND JAPAR, 1991).

Tab. 5: Abbauprodukte und Abbauraten für MTBE, TBF und TBA

Atmosphäre	k @ 25°C [cm ³ /molec*s]	A [cm ³ /molec*s]	Ea [kJ/mol]	Produkte ^a	Ref.
MTBE (CAS 1634-04-4)	3.20E-12 3.09E-12 2.84E-12	(5.2+/-1.7)E-12 (4.0+/-1.3) E-12	1.3+/-0.8 0.85+/-0.59	60%TBF, 40%(Ac+ FA)	JAPAR ET AL. (1990) BENNET & KERR (1990)
	2.80E-12			76%TBF,37% FA, 17% MA, 2,1% Ac	TUAZON ET AL. (1991)
	2.99E-12 3.09E-12	(5.1+/-1.6)E-12	1.29+/-0.83	68%TBF, 48%FA, 14% MA, 2,6% Ac, 6,2%TBA	SMITH ET AL. (1991) WALLINGTON & JAPAR (1991)
TBF (CAS 762-75-4)	3.20E-13 7.37E-13				JAPAR ET AL. (1990) SMITH ET AL. (1991)
TBA (CAS 75-65-0)	1.00E-14 1.07E-12	(3.3+/-1.6)E-12	2.58+/-1.25	Ac, FA	JAPAR ET AL. (1990) WALLINGTON & JAPAR (1991)
Wasser	k [1/s]	ln(A) [1/s]	Ea [kJ/mol]	Produkte	REF
MTBE ^{c)}	7.94E-8 (18°C) 1.50E-8 (4°C)				ACHTEN ET AL. (2002) ACHTEN ET AL. (2002)
TBF ^{b)}	1.0E-6	(18.3+/-2.3)	78.1+/-5.4	100%TBA, 100% Ameisensäure	CHURCH ET AL. (1999)
TBA	stabil?				
Boden					
MTBE	9.6E-8 (a) (max) 1.27E-8 (median) 8.2E-9 (b) (min)			40-100 % TBA	SCHMIDT ET AL. (2004)
TBF ^{b,d)}	n _w ^s . 1.0E-6	ln(n _w ^s) + (18.3+/-	78.1+/-5.4	100%TBA, 100% Ameisensäure	CHURCH ET AL. (1999)
TBA	8.45E-9				SCHIRMER ET AL. (2003)
Sediment					
MTBE	2.5E-7 (max) 1.69E-8 (median) 1.41E-9 (min)			100%TBA	SCHMIDT ET AL. (2004)
TBF ^{b,d)}	n _w ^{sed.} . 1.0E-6	ln(n _w ^{sed.}) + (18.3+/-2)	78.1+/-5.4	100%TBA, 100% Ameisensäure	CHURCH ET AL. (1999)
TBA	5.16E-7 (max) 2.69E-7 (median) 3.00E-9 (min)				SCHMIDT ET AL. (2004)

a) Ac = Aceton, FA = Formaldehyd, MA = Methylacetat; b) Raten sind stark pH-abhängig, die gezeigten Werte gelten für den pH-Bereich 5-7; c) nach ACHTEN ET AL. (2002), die Ergebnisse könnten durch Mikroorganismen, die wegen Mangel an anderen Substrate an MTBE adaptierten; beeinflusst sein, d) n_w bezeichnet den Anteil der wässrigen Phase, hier angenommen als n_w^s = 0.3 für Boden und n_w^{sc} = 0.8 für Sediment;

TBF hydrolysiert in Wasser sehr schnell zu TBA. In Böden und Sedimenten entsteht als Hauptabbauprodukt TBA, das häufig stöchiometrisch, mit TBF als mögliches kurzlebigen Zwischenprodukt, gebildet wird (SCHMIDT ET AL., 2004). Üblicherweise wurde TBA in Böden

bei diesen Untersuchungen nur mit einer Wiederfindungsrate von 40 % nachgewiesen, während die Wiederfindung aus Sedimenten 100 % betrug. Die gemessenen Abbauraten für TBA weisen darauf hin, dass TBA in Böden schwerer abbaubar ist als MTBE, jedoch in Sedimenten einem Abbau leichter zugänglich zu sein scheint (SCHIRMER ET AL., 2003). Der Abbau von TBF in Böden und Sedimenten erfolgt über eine schnelle Hydrolyse zu TBA.

Die Anteile der einzelnen Bildungsreaktionen in verschiedenen Umweltkompartimenten ist Tabelle 4 zu entnehmen. Daten über die Abbauprodukte und Abbauraten befinden sich in Tabelle 5 und Anhang 3.

5 MODELLIERUNG

5.1 MODELLIERUNGSKONZEPT

Um ein besseres Verständnis zum Verbleib von MTBE in der Umwelt zu erhalten und um das Transportverhalten und die daraus resultierenden Konzentrationen in Umweltkompartimenten zu modellieren, werden häufig sogenannte multimediale Modelle eingesetzt, mit denen verschiedene Szenarien betrachtet werden (ACHTEN, 2002; KLASMEIER, 2003). Multimediale Modelle wurden entwickelt und angewandt, um den Verbleib und das Verhalten von Stoffen in der Umwelt (Luft, Süß- und Meereswasser, Boden, Sediment, Biota) zu untersuchen. Die Voraussetzungen für den Einsatz dieser Modelle sind ausreichende Daten über die betrachteten Substanzen und die relevanten Umweltkompartimente. Wichtig sind die Verteilungseigenschaften, welche die Gleichgewichtsverteilung zwischen den Medien steuern und die Reaktionseigenschaften, die die Geschwindigkeit der Umsetzung bestimmen.

Auf regionaler Skala sind die Verhältnisse zwischen Schadstoffquelle und Rezeptor extrem komplex. Die Integration aller relevanten Prozesse, die das Schadstoffverhalten in der Umwelt beeinflussen, lässt sich mit Hilfe mathematischer Modelle vornehmen. Experimentelle Untersuchungen, die in der Regel auf kontrollierte und vereinfachte, durch wenige Variable charakterisierbare Systeme beschränkt sind, können hierzu nur Teilbeiträge liefern. Aufgrund der Komplexität und der zeitlichen Dynamik in der Umwelt ist es unwahrscheinlich, dass die Vorhersagekraft solcher Modelle sehr genau sein wird. Die Ergebnisse der Modellierung sollten aber konsistent, reproduzierbar und plausibel sein. Sie können durch Vergleiche mit Umweltmesswerten validiert werden (MACKAY ET AL., 2001).

Modelle, die für Berechnungen im regionalen Maßstab angewendet werden, sind üblicherweise die sogenannten Kompartiment-, Box- oder Euler'schen Modelle. In diesen Modellen wird die Umwelt in eine Anzahl verschiedener Zellen unterteilt, die hinsichtlich ihrer Größe festgelegt sind und für die eine homogene Zusammensetzung angenommen wird (z. B. Oberflächenwasser, Luft, Boden, Sediment, Vegetation). In Kompartimentmodellen bestehen die Zellen aus einer oder mehreren Phasen. Die Phasen in jedem Kompartiment stehen miteinander im Gleichgewicht, z. B. die Phasen Wasser, Luft und Feststoff im Kompartiment Boden.

Häufig basieren Kompartimentmodelle auf dem Fugazitätsprinzip. Die Verteilung von Schadstoffen zwischen verschiedenen Kompartimenten wird dabei durch ihre Fugazität beschrieben, d.h. durch die Tendenz von Schadstoffen, eine Phase zu verlassen. Die Migration eines Schadstoffes von einer Phase in eine andere wird über die Differenz der Fugazitäten gesteuert, die zwischen den Phasen existieren. Der Vorteil des Fugazitätskonzeptes liegt darin, dass für ein aus mehreren Phasen im Gleichgewicht bestehendes Kompartiment eine einzige

Fugazität gilt und die Massenbilanz mit einer Gleichung beschrieben werden kann. Fugazität und Konzentration sind einander proportional und über einen Proportionalitätsfaktor, die Fugazitätskapazität, miteinander verknüpft. Bei niedrigen (in der Regel in der Umwelt vorliegenden) Konzentrationen ist diese Beziehung linear. Die Fugazitätskapazitäten können aus den Schadstoffeigenschaften berechnet werden (MACKAY, 2001).

Multimediale Modelle, d.h. Modelle, die mehrere Umweltmedien integrieren, sind aus zwei Gründen adäquate Werkzeuge, um das Verhalten und den Verbleib von MTBE in der Umwelt zu modellieren. Durch die Annahme einer gleichförmigen Verteilung eines Schadstoffes in einem gegebenen Umweltkompartiment eignen sich multimediale Modellierungen gerade zur Simulation von Substanzen, die, wie MTBE, überwiegend aus diffusen Quellen freigesetzt werden. Für die Berechnung deren Massenflüsse in der Umwelt auf regionaler Skala können punktuelle Quellen vernachlässigt werden. Zudem kann aufgrund der Verteilungseigenschaften von MTBE erwartet werden, dass die Verbreitung in der Umwelt relativ leicht durch Verteilung in die Atmosphäre und in andere mobile Wasserphasen (Oberflächengewässer, Porenwasser in Sedimenten und Böden, Grundwasser) erfolgt. Das Konzept der Kompartimentmodellierung ermöglicht auch einfache Abschätzungen der relativen Bedeutung sogenannter Senken und eine transparente Analyse der Vorhersageunsicherheit (KAWAMOTO ET. AL, 2003).

Unsicherheiten in der Modellierung bestehen darin, dass eine Reihe von Vereinfachungen vorgenommen werden müssen, die mögliche Parametervariationen, wie sie üblicherweise unter Umweltbedingungen auftreten, nicht berücksichtigen. Dies betrifft die Annahme von stationären Verhältnissen bei Niederschlag und Windgeschwindigkeit, von konstanten Bedingungen bei der Temperatur, der Höhe der atmosphärischen Durchmischungsschicht, den atmosphärischen Hydroxylradikalkonzentrationen, von homogen strukturierten Umweltkompartimenten sowie von gleichförmigen diffusen Einträgen in der Modellregion.

Die folgenden Modelltypen bzw. Modelle wurden für die Berechnungen herangezogen:

Mackay Level III (MACKAY, 2001)

Dieser Modelltyp beschreibt eine multimediale Umwelt im „steady-state“. Die einzelnen Kompartimente stehen nicht im Gleichgewicht und es gelten daher unterschiedliche Fugazitäten für jede Phase. Die Kinetik einzelner Prozesse wird durch intermediale Transportraten beschrieben. Advektion und Eliminierung durch Transformation werden berücksichtigt.

In der Atmosphäre kann der Eintrag eines Schadstoffs durch Emission, Advektion aus Nachbarregionen oder durch Volatilisierung aus dem Boden oder Wasser stattfinden. Der Austrag aus der Luft erfolgt durch Advektion, Deposition (mit Aerosol oder Niederschlag) oder Abbau. In den Boden können die Schadstoffe durch Emission (Leckagen) oder Deposition

eingetragen werden. Die Prozesse, die zum Austrag aus dem Boden führen, sind Volatilisierung in die Luft, Abbau und Abfluss ins Oberflächenwasser. Ins Oberflächenwasser gelangen die Schadstoffe auch durch Aerosole und Niederschlag und Desorption aus Sedimenten. Aus dem Wasser können sie durch Verdampfung in die Luft, Advektion aus der Region, Abbau und Sorption an Sedimente ausgetragen werden.

Im verwendeten Level III Model wird die gesättigte Bodenzone (Grundwasser) nicht als eigenes Umweltkompartiment berücksichtigt. Daher wurde die für das Kompartiment Boden berechnete Schadstoffkonzentration unter der Annahme, dass sich die Luft-, Wasser- und Feststoffphasen im Boden im Gleichgewicht befinden, verwendet, um die resultierende Porenwasserkonzentration zu bestimmen. Durch Verknüpfung mit einem Grundwasserneubildungsmodell konnte aus dieser Porenwasserkonzentration der Schadstoffmassenfluss in das Grundwasser abgeschätzt werden.

Das **Standard Multispecies Model** (CAHILL ET AL., 2003) ist ein allgemeines 4-Kompartiment (Luft, Boden, Oberflächenwasser, Sedimenten) Modell, das die Simulation von bis zu vier intermediär gebildeten Transformationsprodukten ermöglicht.

CalTOX besteht aus einem 7-Kompartiment Modell, (Atmosphäre, Oberflächengewässer, Sediment, Pflanzen, drei Bodenkompimente). Schadstoffquellen können als konstante Emittenten von Schadstoffen in die Atmosphäre, in Oberflächengewässer oder in die Bodenzone integriert werden. Außerdem ist es möglich, Modellierungen mit Anfangsbelastungen des Bodens in der Wurzelzone und/oder in der ungesättigten Zone durchzuführen. Grundwasser wird als Rezeptor von Sickerwasser aus der ungesättigten Zone berücksichtigt, ähnlich wie für das Level III-Modell beschrieben.

EUSES, European Union System for the Evaluation of Substances (EC, 2004)

EUSES ist ein ineinander "geschachteltes" Umweltsimulationsmodell, in dem eine lokale in eine regionale Umgebung eingebettet ist, die wiederum mit einer kontinentalen Umgebung verknüpft ist. Die Simulationen im regionalen Maßstab erfolgen mit einem Level III Modell, das sechs Kompartimente integriert (Atmosphäre, Wasser, Sediment und drei Bodenkompimente).

5.2 MODELLIERUNG DER MTBE KONZENTRATIONEN IN EINER MODELLREGION

Das Verhalten von MTBE auf regionalem Maßstab wurde für den westlichen Bereich des Mittleren Oberrheins untersucht. Diese Region wurde ausgewählt, weil dort ein relativ einheitlicher Grundwasserleiter vorhanden ist, der durch quartäre Kiese und Sande des Oberrhein-Grabens gebildet wird. Außerdem lässt sich dieses Gebiet durch eine hohe und

statistisch gut erfasste Verkehrsbelastung charakterisieren. Die ausgewählte Region umfasst ein Gebiet von 995 km². In diesem Bereich befinden sich 86 Grundwassermessstellen, die in einer Beprobungskampagne im September und Oktober 2002 von der LfU Karlsruhe untersucht wurden (LfU, 2004). In 27 der beprobten Messstellen konnte MTBE nachgewiesen werden (s. Abb. 5).

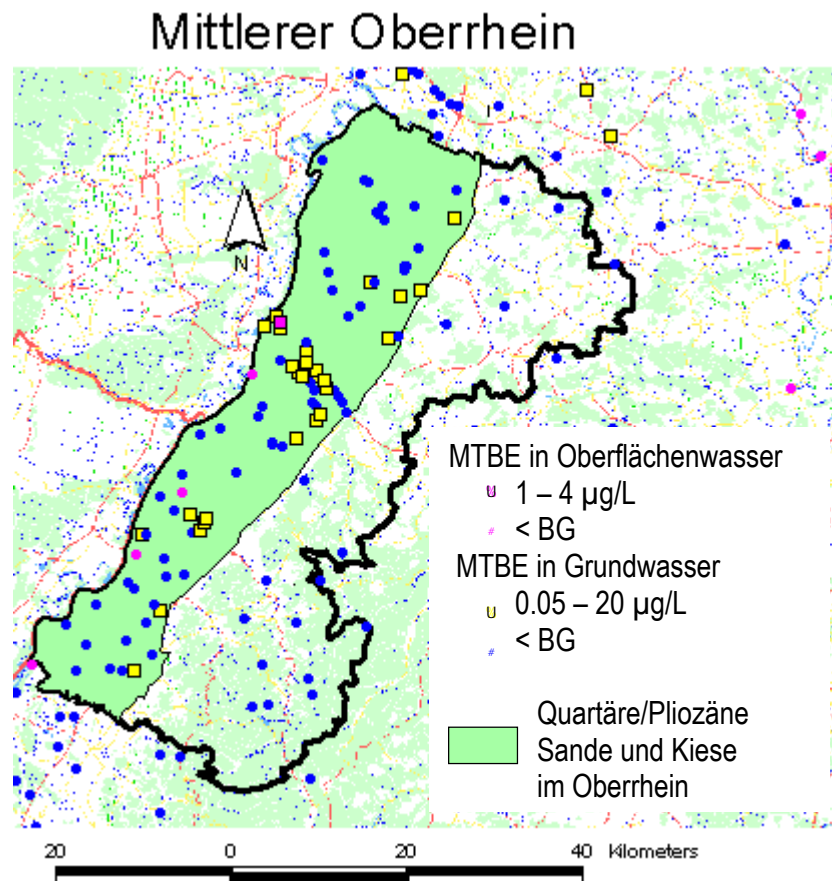


Abb. 5: Region Mittlerer Oberrhein mit Probenahmepunkten des MTBE-Monitoring der LfU. Die Modellregion erfasst den Bereich des Grundwasserleiters im Westen (grün), dessen geologische Struktur durch quartäre Kiese und Sande des Oberrhein-Grabens gebildet wird.

5.3 EINGANGSPARAMETER

5.3.1 Umweltdaten

Die spezifischen Daten zur Charakterisierung der Modellregion wurden dem Wasser- und Bodenatlas Baden-Württemberg (WABOA, 2004) entnommen. Zur Berechnung des flächenbezogenen durchschnittlichen Niederschlags (900 mm/a), des organischen Kohlenstoffgehaltes im Boden (2.3 %) und der Seendichte (2.2 %) in der Modellregion wurden digitalisierte Karten herangezogen (Abb. 6).

Die durchschnittliche Windgeschwindigkeit in der Region beträgt 2.9 m/s. Dieser Wert ist für das mittlere und nördliche Oberrheintiefland repräsentativ und basiert auf Daten der letzten 15 Jahre, die in der Wetterstation Söllingen aufgezeichnet wurden (TRAUP & KRUSE, 1996).

Niederschlagsraten, Temperaturen und Windgeschwindigkeiten wurden als Jahres-, Sommer- und Wintermittelwerte verwendet und basieren auf in der Modellregion erhobenen Daten (s. Tab. 6). Bei den meisten Parametern sind auch die typischen Schwankungsbreiten der Werte angegeben.

Die Temperaturwerte basieren auf den durchschnittlichen Tagestemperaturen in Karlsruhe (DW, 2004). Für Parameter wie die Höhe der atmosphärischen Durchmischungsschicht, (OH)-Radikalkonzentration, Anteil der Aerosol- und suspendierten Partikeln oder Anteile der einzelnen Phasen im Boden wurden die in den Modellen vorgegebenen generischen Werte verwendet (MACKAY ET AL. 1992; SCHWARZENBACH ET AL. 2002; KAWAMOTO ET AL. 2003). Eine ähnliche Vorgehensweise wurde auch für die Festlegung der benötigten kinetischen Parameter gewählt (s. Tab. 7). Hier wurden Werte für Massentransferkoeffizienten (MTC) verwendet, die als plausible Schätzwerte für variable Umweltbedingungen gelten, z. B. für Aerosol- und Sediment-Depositionsraten (MACKAY ET AL. 1992; BIDLÉMAN, 1988).

Andere MTC basieren auf der chemischen Diffusion oder auf Parametern wie der Niederschlagsrate oder der Verweilzeit in der Atmosphäre und wurden stoff- bzw. regionspezifisch abgeleitet.

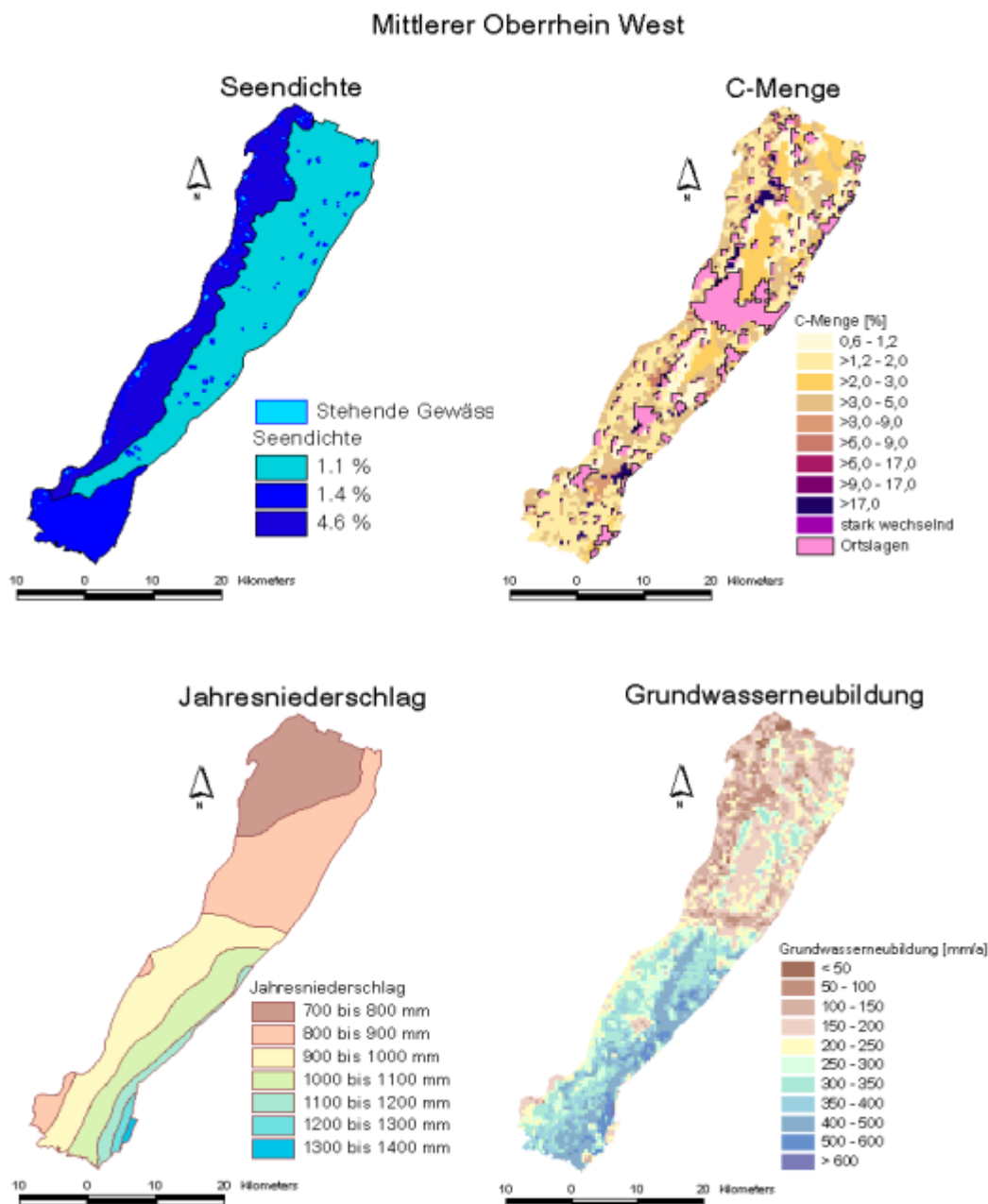


Abb. 6: Region Mittlerer Oberrhein West: digitalisierte Karten des Niederschlags, organischen Kohlenstoffgehaltes im Boden, Seendichte und Grundwasserneubildung (WaBoA, 2004) aus denen die flächenbezogenen durchschnittlichen Werte zur Charakterisierung der Modellregion entnommen wurden.

Tab. 6: Umweltdaten zur Charakterisierung der Region Mittlerer Oberrhein West.

Fläche [km ²]	995
Temperatur [°C]	10 (1 bis 20) (J) 18 (15 bis 20) (S) 3 (1 bis 6) (W)
Atmosphäre	
Durchmischungshöhe [m]	1000 ± 300 (J) 1100 ± 200 (S) 900 ± 200 (W)
Windgeschwindigkeit bei 10 m Höhe [m/s]	2.2 bis 3.6 (J) 2.2 bis 2.7 (S) 3.3 bis 3.6 (W)
Niederschlag [mm]	900 ± 100 (J) 550 ± 50 (S) 350 ± 50 (W)
[OH]-Radikalkonzentration [molec/cm ³]	0.5-2.0×10 ⁶ (J) 1.0-2.0×10 ⁶ (S) 0.5-1.5×10 ⁶ (W)
Aerosol Anteil, vol/vol [-]	2.0×10 ⁻¹¹
Wasser	
Anteil an der Oberfläche [-]	0.02 (0.015-0.045)
Durchschnittliche Tiefe [m]	3 ± 0.3
Verweilzeit im Wasser, Advektion [h]	800 ± 100
Boden	
Anteil Luft, vol/vol [-]	0.2
Anteil Wasser, vol/vol [-]	0.3
Organischer Kohlenstoffgehalt, kg/kg [-]	0.023 ± 0.01
Dichte [kg/m ³]	2400 ± 200
Sediment	
Feststoffanteil, vol/vol [-]	0.2
Organischer Kohlenstoffgehalt, kg/kg [-]	0.04 ± 0.01

(J) = Jahres-, (S) = Sommer-, (W) = Winterdurchschnittswert.

Tab. 7: Kinetische Eingangsdaten.

Transportgeschwindigkeiten	[m/h]
Luft-Wasser MTC * (Luftfilm)	12
Luft-Wasser MTC (Wasserfilm)	0.03
Trockene Deposition Aerosole	7.2×10 ⁻¹¹
Boden-Luft MTC	0.02
Boden-Wasser MTC	2.0×10 ⁻⁶
Boden-Luft Grenzfläche MTC	3.8
Sediment-Wasser Diffusion MTC	0.0001
Sediment Deposition	5.0×10 ⁻⁷
Sediment Resuspension	2.0×10 ⁻⁷
Sickerwasserrate Boden	2.6×10 ⁻⁵
Feststoffmobilisierung Boden	5.1×10 ⁻⁹

* MTC (mass transfer coefficient) - Massentransferkoeffizient

5.3.2 Chemisch-physikalische Eingangsparameter

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften von MTBE, seinen Hauptabbauprodukten TBF und TBA sowie der MTBE-Alternativprodukte sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Diese Parameter wurden als Eingangsparameter für die Modellierung verwendet. Die Henry-Konstante wurde für die Modellierung über einen Temperaturbereich zwischen 0 und 20° C variiert, der für die Modellregion typisch ist (DW, 2004). Die Abbauraten in der Atmosphäre wurden durch die Arrhenius-Gleichung berechnet und sind ebenfalls temperaturabhängig:

$$k_{\text{air}} = A e^{-E_a/RT}$$

mit k_{air} – Abbauraten in der Atmosphäre;

A – präexponentieller Faktor;

E_a – Aktivierungsenergie;

R – universale Gas-Konstante;

T – Temperatur.

In der Modellierung wurde kein Abbau im Wasser und Boden berücksichtigt.

5.3.3 Emissionen

Für die Abschätzung der Emissionen wurde zunächst der MTBE-Verbrauch in Baden-Württemberg in der Modellregion berechnet.

Im Jahr 2001 wurden in Deutschland insgesamt 27 949 000 t Kraftstoffe (Normal + Eurosuper + SuperPlus) verbraucht (Tab. 8). Der durchschnittliche MTBE-Gehalt in diesen Kraftstoffsorten lag bei 2.45 %. Der Kraftstoffverbrauch in Baden-Württemberg belief sich im Jahr 2001 auf 3 707 000 t (SLBW, 2004), und entsprach damit 13.3 % der in Deutschland verbrauchten Kraftstoffe. Unter der Annahme, dass sich die MTBE-Gehalte und die Marktanteile der einzelnen Kraftstoffsorten in Baden-Württemberg nicht von denen in Deutschland insgesamt unterscheiden, lässt sich für das Jahr 2001 ein MTBE-Verbrauch in Baden-Württemberg von 90 700 t abschätzen. Dies entspricht etwa den Verbrauchsmengen in der Schweiz.

Tab. 8: MTBE-Verbrauch in Deutschland, berechnet aus den Kraftstoffanalysen (UBA, 2003).

Sorte		1992	1996	2000	2001
Normal,	Menge Benzin, Mio. t	12.312	11.284	9.630	8,970
91 ROZ	MTBE-Gehalt	0.8 Vol.-%	0.3 Vol.-%	0.67%	0,43 Vol.-%
	MTBE-Menge, kt	98.5	33.9	64.5	38,8
Eurosuper	Menge Benzin, Mio. t	11.876	16.355	18.091	17,925
95 ROZ	MTBE-Gehalt	1.65 Vol.-%	1.6 Vol.-%	3.65%	3,0 Vol.-%
	MTBE-Menge, kt	196	261.7	660.3	537,6
Super Plus	Menge Benzin, Mio. t	2.238	1.590	1.086	1,054
98 ROZ	MTBE-Gehalt	8.4 Vol.-%	6.2 Vol.-%	10.67%	10,2 Vol.-%
	MTBE-Menge, kt	188	98.6	115.9	107,5
Super,	Menge Benzin, Mio. t	4.664	0.780	0	0
verbleit	MTBE-Gehalt	2.2 Vol.-%			
98 ROZ	MTBE-Menge, kt	102.6	17.2	0	0
MTBE - Gesamtmenge, 1000 t		585.1	411.4	840.7	683.9

Hauptquellen für MTBE-Emissionen in die Umwelt sind Kraftfahrzeuge mit Ottomotoren, Motorboote und stationäre Motore (HANSEN ET AL., 2002). Die Emissionen sind hauptsächlich gasförmig und lassen sich in zwei Kategorien unterteilen: Emissionen durch Abgase und Emissionen durch Verdunstung.

5.3.3.1 MTBE-Freisetzung durch Verdunstungsverluste

MTBE-Emissionen durch Verdunstung sind abhängig von der Temperatur und finden während des Herstellungsprozesses in der Raffinerie, bei Verladung und Transport, bei der Betankung von Kraftfahrzeugen, aber auch beim Betrieb und während der Stillstandzeiten von Kraftfahrzeugen statt. Für die Abschätzung der MTBE-Freisetzung durch Verdunstungsprozesse in die Atmosphäre können ebenfalls Emissionsfaktoren herangezogen werden. In der Literatur lassen sich für einzelne Phasen im Lebenszyklus von MTBE spezifische Emissionsfaktoren finden, die in Tabelle 9 zusammengestellt sind.

Tab. 9: Emissionsfaktoren für die Berechnung von Benzinverlusten.

Prozess	Emissionsfaktor [kg/t]	Ref.
Gesamtverluste Raffinerien → Tankstellen	1	BUA, 1997
Gesamtverluste Raffinerien → Tankstellen	1.42	HANSEN ET AL., 2002
Tankatmung (intermediate storage tanks)	0.16	HANSEN ET AL., 2002
Tankatmung (gas station tanks)	0.08	HANSEN ET AL., 2002
Leckagen und Tropfverluste Raffinerien → Tankstellen (0.008g/l)	0.01	PAHLKE, 2000
Tropfverluste bei Betankung (0.08 g/l)	0.11	PAHLKE, 2000
Tropfverluste bei Betankung	0.13	BUA, 1997
Tropfverluste bei Betankung	0.14	HANSEN ET AL., 2002
Tropfverluste bei Betankung	0.08	HANSEN ET AL., 2002
Verdampfungsverluste bei Betankung	1.3	BUA, 1997
ohne Rückhaltesystem	1.48	HANSEN ET AL., 2002
80% Leistung des Rückhaltesystems	0.31	HANSEN ET AL., 2002
50% Leistung des Rückhaltesystems	0.93	PAHLKE, 2000
Verdampfungsverluste aus Fahrzeugen	10.9*	BUA, 1997
Verdampfungsverluste beim Fahrzeugbetrieb (diurnal and hot soak emissions, and running losses)	1	HANSEN ET AL., 2002
Verdunstungsverluste aus Fahrzeugen	2.3	geschätzt**

* Dieser Emissionsfaktor ist viel größer als die neueren Faktoren und wurde in den weiteren Berechnungen nicht berücksichtigt. ** UMEG, 2002a: Die Verdunstungsemissionen des Straßenverkehrs (Emissionen durch Heiß/Warmabstellen) bei Fahrzeugen mit Otto-Motoren betragen 23 % der gesamten NMVOC-Emissionen des Straßenverkehrs in Baden-Württemberg [NMVOC (non-methane volatile organic compounds) - flüchtige organische Verbindungen ohne Methan]. Im Jahr 2000 wurden in Baden-Württemberg 37 489 t NMVOC-Emissionen ermittelt d.h. 8 620 t Verdunstungsverluste. Aus 3 773 000 t Benzinverbrauch in Baden-Württemberg in Jahr 2000 wurde ein Emissionsfaktor von 2.3 kg/t berechnet.

Einige dieser Faktoren weisen allerdings große Schwankungsbreiten auf, wie beispielsweise der Emissionsfaktor für Betankungsvorgänge. Dessen Größe hängt insbesondere davon ab, ob Rückhaltesysteme für gasförmige Emissionen an den Betankungssystemen eingesetzt werden und wie effizient diese Systeme arbeiten.

5.3.3.2 MTBE in Abgasen

In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Bestimmung von Emissionen durch Abgase beschrieben. Der Bericht zum europäischen Risk Assessment für MTBE gibt für Personenkraftfahrzeuge und Kleintransporter der Emissionsklassen EURO 1 und EURO 2 einen grob geschätzten Emissionsfaktor von 7 kg Gesamtkohlenwasserstoff (TOC, total organic carbon) pro 1 t Kraftstoff an (HANSEN ET AL., 2002). Im Jahr 2003 erreichten mehr als 90 % der Fahrzeugflotte in Baden-Württemberg mindestens die Emissionsklasse EURO 1. Gleichzeitig erfüllten in diesem Jahr ein Teil der Kraftfahrzeuge bereits die Bedingungen der Emissionsklasse 3 und höher (W. SCHOLZ, LFU-KA, persönliche Mitteilung, 2004). Unter der Annahme, dass die Gesamtemissionen durch Abgase ungefähr den Emissionen der Kraftfahrzeuge der Emissionsklassen 1 und 2 entsprechen, wurden im Jahr 2001 in Baden-Württemberg ca. 25 950 t TOC emittiert.

Im gleichen Bericht wird ein Emissionsfaktor von 2 % MTBE als TOC bei den Emissionsklassen 1 und 2 angegeben. Dabei wird angenommen, dass der MTBE-Gehalt in Kraftstoffen 10 % beträgt (HANSEN ET AL., 2002). Für Kraftstoffe mit einem MTBE-Gehalt von 2.45 % ergibt sich daraus ein Emissionsfaktor von 0.5 %. Die Emissionen aus Abgasen in Baden-Württemberg im Jahr 2001 lassen sich danach auf 130 t abschätzen. Daten aus den USA zeigen, dass der Anteil des MTBE in den unverbrannten Benzinkohlenwasserstoffen etwa 25 % des Anteils im Kraftstoff entspricht (PAHLKE, 2000). Bei einem durchschnittlichen MTBE-Anteil im Kraftstoff von 2.45 % würde der MTBE-Anteil an den mit dem Abgas emittierten Kohlenwasserstoffen 0.6 % betragen. Die MTBE-Emissionen in Baden-Württemberg hätten sich nach diesem Berechnungsansatz im Jahr 2001 auf 156 t belaufen. Nach einer anderen Studie werden 0.5 % des MTBE-Anteils in Kraftstoffen durch Abgase emittiert (BROWN, 1997 IN SCHMIDT, 2000). Basierend auf diesen Zahlen wären in Baden-Württemberg im Jahr 2001 ungefähr 450 t MTBE über Abgase emittiert worden. Da sich in den Vereinigten Staaten die Randbedingungen, insbesondere bei den Kraftfahrzeugtypen und bei den MTBE-Gehalten im Kraftstoff, von denen in Deutschland bzw. in Baden-Württemberg zum Teil deutlich unterscheiden, wird die letztgenannte Abschätzung für die weiteren Berechnungen nicht berücksichtigt.

Die berechneten MTBE-Verluste durch die verschiedenen Prozesse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Die Daten zu den Fahrleistungen des Kraftfahrzeugverkehrs für die Region Mittlerer Oberrhein wurden aus den Gesamtfahrleistungen in Baden-Württemberg im Jahr 2002 abgeleitet (SLBW, 2004). Es wurde abgeschätzt, dass dort ca. 9.7 % der Fahrleistungen erbracht werden. Daraus

Tab. 10: Variationsbreite von Emissionsfaktoren und berechnete MTBE-Verluste durch Emissionen (Abgase und Verdunstung) basierend auf dem Kraftstoffverbrauch in Baden-Württemberg im Jahr 2001 bei einem durchschnittlichen MTBE-Gehalt von 2.45 %.

Prozess	Emissionsfaktor [kg/t]	MTBE Verlust (bei einem Kraftstoffverbrauch von 3,707,000 t und 2.45 % MTBE-Gehalt), t
Raffinerien – Tankstellen	1 - 1.42	91 - 129
Verdampfungsverluste (Tankstellen)	0.31 - 1.48	28 - 134
Tropfverluste bei der Betankung	0.08 - 0.14	7- 13
Verdampfungsverluste beim Fahrzeugbetrieb	1 – 2.3	91 - 209
Emissionen durch Abgase	0.5 - 0.7 % der unverbrannten KW	130 - 156
Gesamtverlust MTBE in BW 2001 [t]		347 - 641

resultieren MTBE-Emissionen in die Atmosphäre in der Größenordnung von 34 bis 64 t/a. Bezogen auf den westlichen Bereich des Mittleren Oberrhein ergibt sich daraus eine Emissionsrate für MTBE von 16 bis 30 t/a (1.8 bis 3.5 kg/h), die als Eingangswert zur Berechnung von Emissionen in die Atmosphäre infolge von Handhabung (Lagerung, Transport und Distribution) und verkehrsbedingter Freisetzung von MTBE benutzt wurde.

5.3.3.3 Emissionen bei der Produktion und Verarbeitung

Der Bericht zum europäischen Risk Assessment von MTBE enthält standortspezifische Daten über Emissionsfaktoren zum Eintrag in die Atmosphäre von 14 Produktions- und Verarbeitungsstandorten. Die Faktoren reichen von 2×10^{-6} bis 8×10^{-4} , wobei der letztgenannte Wert um den Faktor 6 niedriger ist, als der in EUSES vorgegebene Emissionsfaktor. Der MTBE-Produktionsstandort in Karlsruhe hatte im Jahr 2000 eine Produktionskapazität von 120 000 t (HANSEN ET AL., 2002). Wenn man den am häufigsten genannten Emissionsfaktor von 2×10^{-4} zugrunde legt, ergibt sich bei dieser Produktionskapazität eine MTBE-Emission in die Atmosphäre von 24 t/a.

5.4 PROBABILISTISCHE MODELLIERUNG

Um die Variabilität der benötigten Parameter zu erfassen, wurden für die Modellierung Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen verwendet (Tab. 11). Bei Parametern mit einem unbekanntem Variationsverhalten wurde eine Lognormal-Verteilung (Standardabweichung: 10 % vom Mittelwert) angenommen. Parameter, denen sich mehrere Werte zuordnen ließen, wurden mit einer gleichförmigen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion charakterisiert.

Im Ergebnis wird für jede probabilistische Modellierung bzw. deren Ausgabeparameter jeweils eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion erhalten.

Tab. 11: Wahrscheinlichkeitsverteilung für Modelleingabeparameter.

Parameter	Einheit	Mittelwert	Standard- abweichung	höchstwahr- scheinlich	Min.	Max.	Verteilung
<u>Chemische Parameter</u>							
MTBE							
<i>Abbau</i>							
Arrhenius Parameter							
A	[cm ³ /mlc*s]	5.10E-12	8.00E-13				Lognormal
Ea	[J]	1300	415				Lognormal
<i>Verteilung</i>							
K _H [#]	[Pa*m ³ /mol]			35	20	65	gleichförmig
logK _{OW}	[-]			0.94	0.85	1.3	gleichförmig
logK _{OC}	[-]			0.9	0.7	1.1	gleichförmig
ETBE							
<i>Abbau</i>							
Arrhenius Parameter							
A	[cm ³ /mlc*s]	4.70E-12	7.40E-13				Lognormal
Ea	[J]	470	150				Lognormal
<i>Verteilung</i>							
K _H [#]	[Pa*m ³ /mol]			45	20	95	gleichförmig
logK _{OW}	[-]			1.74	1.65	2.0	gleichförmig
logK _{OC}	[-]			0.95	0.95	1.57	gleichförmig
TAME							
<i>Abbau</i>							
k _{air}	[cm ³ /mlc*s]			7.2E-12	5.5E-12	8.0E-12	gleichförmig
<i>Verteilung</i>							
K _H [#]	[Pa*m ³ /mol]			36	17	80	gleichförmig
logK _{OW}	[-]			1.92	1.74	1.95	gleichförmig
logK _{OC}	[-]			1.62	1.4	1.8	gleichförmig

Tab. 11: Fortsetzung...

Parameter	Einheit	Mittelwert	Standardabweichung	höchstwahrscheinlich	Min.	Max.	Verteilung
DIPE							
Abbau							
k_{air}	[cm ³ /mlc*s]	1.01E-11	1.0E-12				lognormal
Verteilung							
$K_H^{\#}$	[Pa*m ³ /mol]			82	40	175	gleichförmig
logK _{OW}	[-]			1.52	1.52	1.88	gleichförmig
logK _{OC}	[-]			1.5	1.02	2.2	gleichförmig
Emissionen							
atmosphärisch	[kg/h]			2.6	1.5	4.0	gleichförmig
Umweltparameter							
Temperatur	[°C]			10	1	20	gleichförmig
Konzentration OH-Radikale	[(OH·)/cm ³]			1.0E+06	5.0E+05	2.0E+06	gleichförmig
Organischer Kohlenstoffgehalt	(wt/wt)						
Schwefelstoff	[-]	0.2	0.02				Lognormal
Boden	[-]	0.023	0.03				Lognormal
Sediment	[-]	0.04	0.01				Lognormal
Dichte							
Feststoff	[kg/m ³]	2400	240				Lognormal
Fisch	[kg/m ³]	1000	100				Lognormal
Schwefelstoff	[kg/m ³]	1500	150				Lognormal
Kompartiment Größe							
Oberflächenwasseranteil	[%]	2.2			1.5	4.5	gleichförmig
atm. Durchmischungsschicht	[m]	1000			700	1300	gleichförmig
Durchschnittliche Wassertiefe	[m]	3			2.7	3.3	gleichförmig
Niederschlag	[mm]	900	100				Lognormal
Windgeschwindigkeit	[m/s]	2.9	0.3				Lognormal
intermediale Transportraten							
Luftseite Luft-Wasser MTC ^{##}	[m/h]	20	2				Lognormal
Wasserseite Luft-Wasser MTC	[m/h]	0.03	0.001				Lognormal
Boden-Luft Diffusion MTC	[m/h]	0.02	0.002				Lognormal
Boden-Wasser Diffusion MTC	[m/h]	2.00E-06	2.00E-07				Lognormal
Boden-Luft Grenzschicht MTC	[m/h]	4	0.4				Lognormal
Sediment-Wasser Diff. MTC	[m/h]	1.00E-04	1.00E-05				Lognormal
Sediment Deposition	[m/h]	5.00E-07	5.00E-08				Lognormal
Aerosol trockene Deposition	[m/h]	3.6	0.36				Lognormal

[#] K_H : die Variation entspricht der Temperaturschwankung

^{##} MTC – mass transfer coefficient/ Massentransferkoeffizient

6 ERGEBNISSE

6.1 MTBE IN DER MODELLREGION

6.1.1 Szenario „Keine Advektionsverluste“

In diesem Szenario wird angenommen, dass der Massenfluss von den Nachbarregionen in die Modellregion westlicher mittlerer Oberrhein dem Massenfluss aus dieser Region hinaus äquivalent ist, und daher Advektion in der Atmosphäre kein relevanter Eliminierungsweg ist. Diese Annahme ist geeignet, um eine Situation zu untersuchen, wo das betrachtete Gebiet eine ähnliche Verkehrsbelastung hat wie die umliegenden Gebiete. Die Region mittlerer Oberrhein weist eine ziemlich starke Verkehrsbelastung auf, und man kann diese Annahme als realistisches Worst-Case-Szenario betrachten, d. h., es ist unwahrscheinlich, dass der advective Schadstoffeintrag in die Modellregion größer als der Austrag ist. Wenn man berücksichtigt, dass in Frankreich in hohem Maße ETBE neben MTBE verwendet wird, kann man sogar eher einen viel niedrigeren Eintrag als Austrag erwarten, weil die vorherrschende Windrichtung SSW-NNE ist (siehe auch Advektionsszenario in Kapitel 6.1.2).

Die Ergebnisse aus der Level III-Modellierung sind in Tabelle 12, Abb. 7 und Abb. 8 dargestellt.

Tab. 12: Ergebnisse des Level III Modells für die Modellregion Mittlerer Oberrhein West bei einer mittleren MTBE-Freisetzung in die Atmosphäre von 2.6 kg/h ohne advektiven Ein- und Austrag.

		Atmosphäre	Wasser	Boden	Sediment	Gesamt
molare Konzentration	[mol/m ³]	2.69E-09	1.68E-07	1.13E-07	1.59E-07	
Konzentration		0.24	0.015	6.6	10.9	
		[μg/m ³]	[μg/L]	[ng/kg]	[ng/kg]	
Masse	[kg]	235.63	0.97	0.97	0.01	237.58
Verweilzeit (nur Reaktion)	[h]	91.4				
zwischenkompartimentelle Massenflüsse						
Luft-Wasser	[kg/h]	9.54E-03				
Wasser-Luft	[kg/h]	8.85E-03				
Luft-Boden	[kg/h]	6.21E-03				
Boden-Luft	[kg/h]	5.71E-03				
Boden-Wasser	[kg/h]	4.93E-04				
Wasser-Sediment	[kg/h]	3.27E-05				
Sediment-Wasser	[kg/h]	3.26E-05				

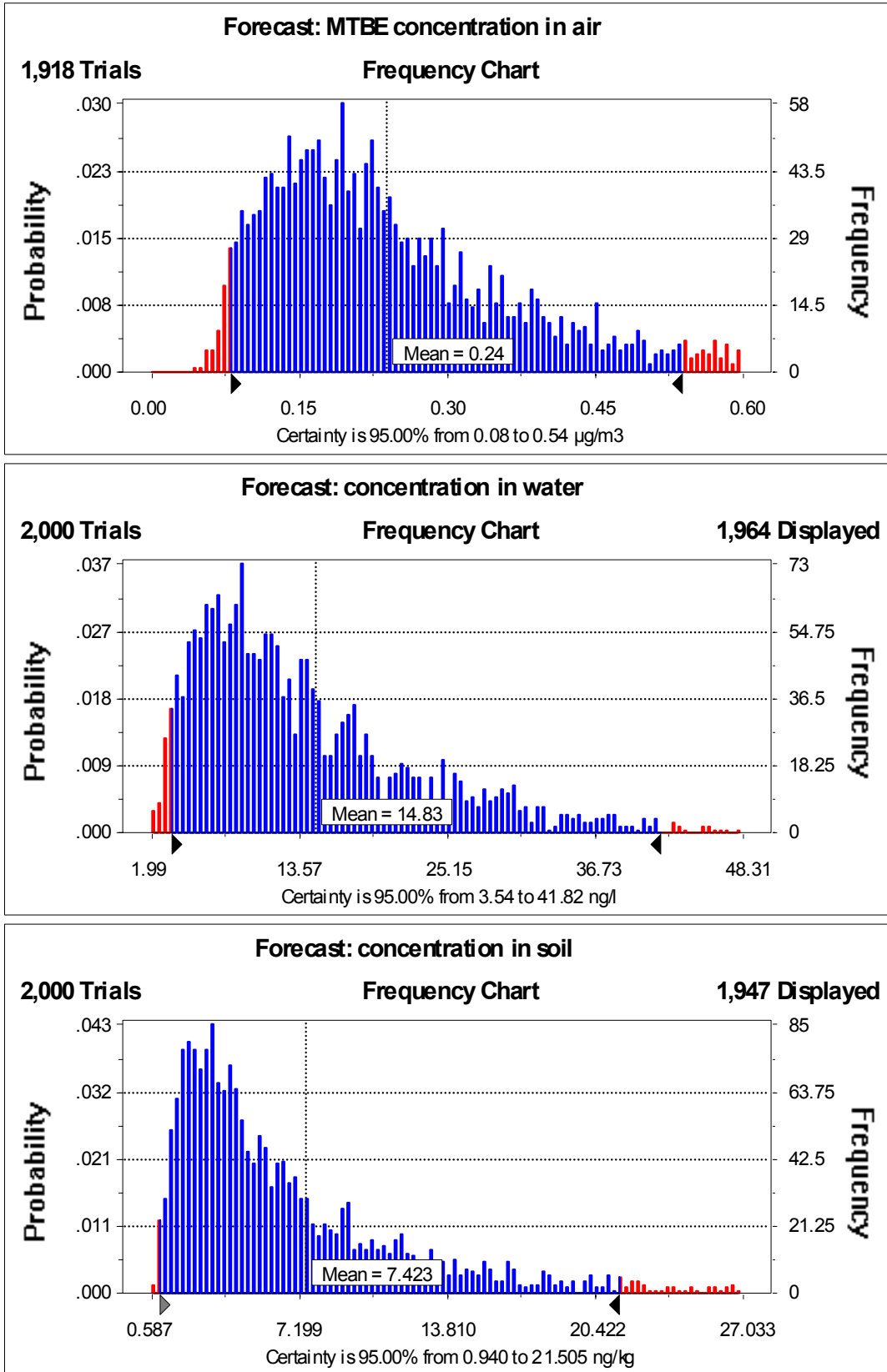


Abb. 7: Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der modellierten MTBE-Konzentrationen in der Atmosphäre, Oberflächenwasser und Boden.

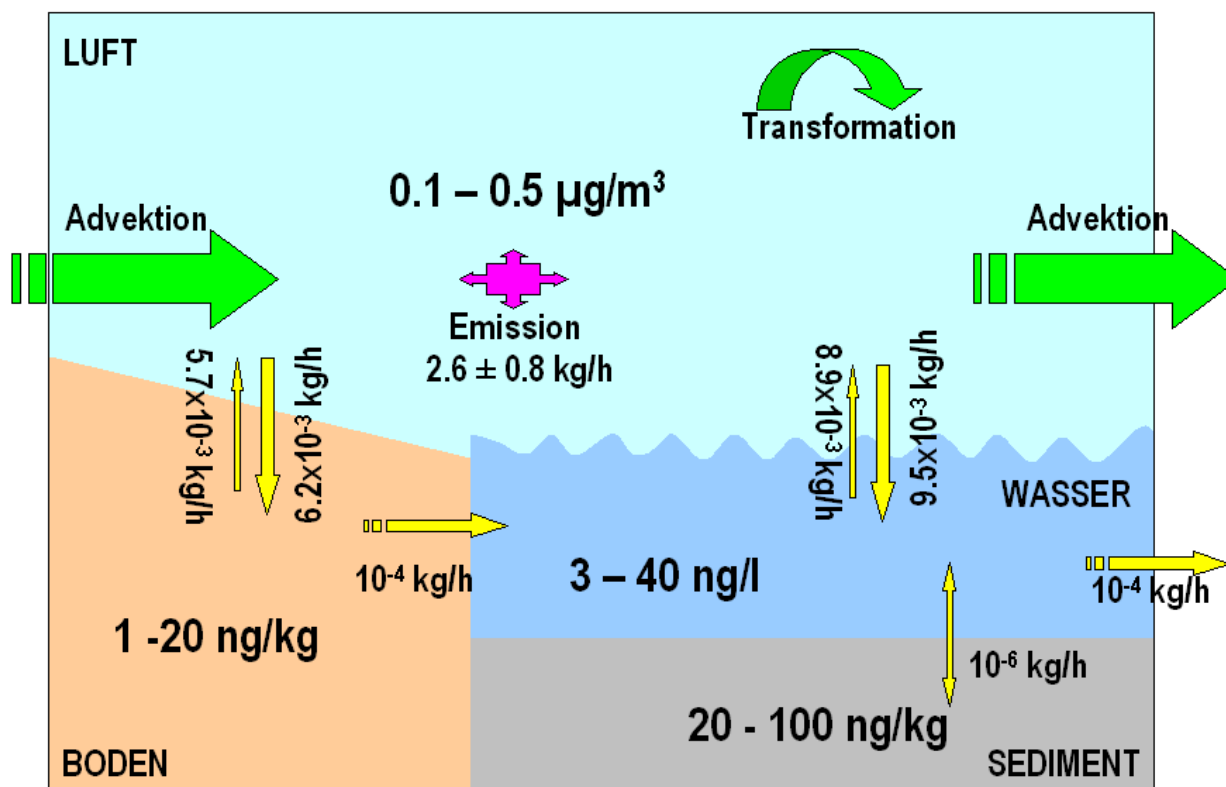


Abb. 8: Ergebnisse der Level III Modellierung für die Region Mittlerer Oberrhein West. Es sind die steady-state MTBE-Konzentrationen in den Umweltkompartimenten und die Austauschraten (Pfeile) gezeigt.

In Tab. 10 sind die Ergebnisse als deterministische Werte dargestellt, berechnet aufgrund der mittleren Werte der Eingabeparameter. Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der modellierten MTBE-Konzentrationen in den Kompartimenten Luft, Wasser und Boden, welche aus der Variierung der Inputparameter folgen, sind in Abb. 7 dargestellt. In Abb. 8 sind die berechneten zwischenkompartimentellen Austauschraten dargestellt. Die zu erwartenden regionalen MTBE-Konzentrationen im Kompartiment Atmosphäre liegen im Bereich von 0.1 bis $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Trotz der großen Differenzen bei den Massentransferfaktoren auf beiden Seiten der Grenzfläche Luft-Wasser befinden sich die Kompartimente Atmosphäre und Wasser fast im Gleichgewicht, da die Zu- und Abflussraten zum bzw. aus dem Kompartiment Wasser nahezu identisch und vergleichsweise gering sind. Es sollte beachtet werden, dass dies ein „steady-state“ Model ist, d.h. die Schadstoffkonzentrationen und Massen in den individuellen Umweltkompartimenten ändern sich nicht über die Zeit. Dabei ist das System aber nicht im Gleichgewicht aufgrund der stetigen Flüsse (zwischen den Kompartimenten und über die Systemgrenzen hinweg) und der Transformationsprozesse (Abbau in der Luft).

Jahreszeitliche Schwankungen

Die untersuchten Konzentrationsvariationen über die Jahreszeit zeigen niedrigere Konzentrationen in allen drei Kompartimenten im Sommer (Abb. 9). Der Hauptgrund sind die höheren (OH)-Konzentrationen und Durchmischungshöhe der Atmosphäre, welche die Gesamtmenge im System beeinflussen, weil die Emissionen in der Luft stattfinden. Die Henry-Konstante hat einen großen Einfluss auf die Konzentrationen im Wasser und Boden, die dort im Sommer relativ noch niedriger als in der Luft sind.

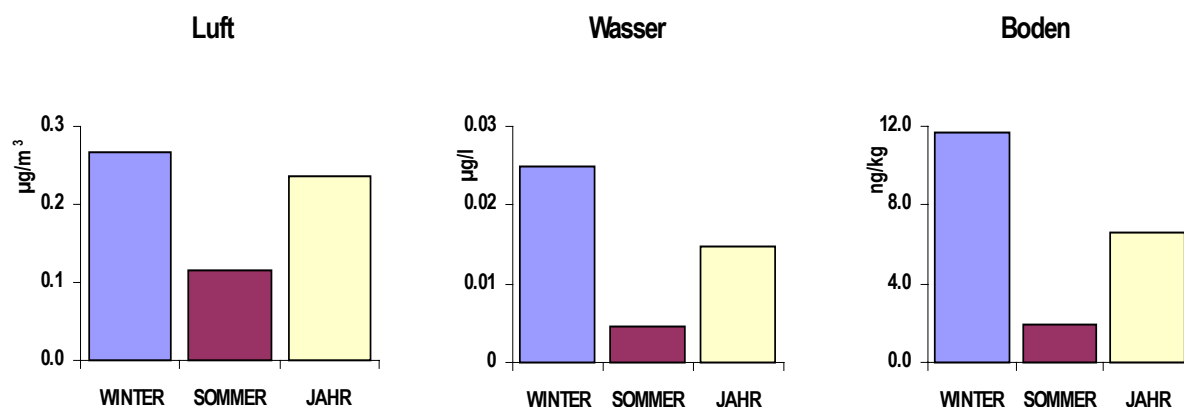


Abb. 9: Vergleich zwischen den berechneten MTBE-Konzentrationen in den Umweltkompartimenten Luft, Wasser und Boden für Jahres-, Winter- und Sommerszenarien.

Eintrag in Oberflächenwasser auf regionaler Skala

Im Bericht zum europäischen MTBE Risk Assessment (HANSEN ET AL., 2002) werden MTBE-Emissionen in Oberflächengewässer angenommen, die ca. 2 % der entsprechenden Emissionen in die Atmosphäre betragen. Eine Simulation mit einer MTBE-Emission in dieser Größenordnung in das Kompartiment Wasser zeigt, dass die MTBE-Konzentration im Wasser stark beeinträchtigt und der Transferkoeffizient Wasser-Luft dann maßgeblich wird (Tab. 13). Ein weiteres vergleichsweise stark betroffenes Kompartiment sind Sedimente. Dort werden die Konzentrationen um den Faktor 6 bis 7 zunehmen.

Tab. 13: Vergleich der Ergebnisse des Level III Modells für die Modellregion Mittlerer Oberrhein West ohne und mit MTBE-Freisetzung ins Oberflächenwasser, ohne advektiven Ein- und Austrag.

Freisetzung			
in die Luft	[kg/h]	2.6	2.6
ins Wasser	[kg/h]	keine	0.052
Konzentration			
Atmosphäre	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0.23	0.24
Wasser	[$\mu\text{g}/\text{L}$]	0.015	0.092
Boden	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	9.9	10.1
Sediment	[ng/kg]	10.9	67.8
Masse			
Atmosphäre	[kg]	235.63	239.78
Wasser	[kg]	0.97	6.02
Boden	[kg]	0.97	0.98
Sediment	[kg]	0.01	0.06
Gesamt		237.58	246.84
Verweilzeit (nur Reaktion)	[h]	91.4	93.3
zwischenkompartimentelle Massenflüsse			
Luft-Wasser	[kg/h]	9.54E-03	9.71E-03
Wasser-Luft	[kg/h]	8.85E-03	5.49E-02
Luft-Boden	[kg/h]	6.21E-03	6.32E-03
Boden-Luft	[kg/h]	5.71E-03	5.82E-03
Boden-Wasser	[kg/h]	4.93E-04	5.02E-04
Wasser-Sediment	[kg/h]	3.27E-05	2.03E-04
Sediment-Wasser	[kg/h]	3.26E-05	2.02E-04

Geringe Emissionen in den Boden und ins Wasser werden großen Einfluss auf die Modellergebnisse haben. Jedoch haben Freisetzungen im Boden nur lokale Bedeutung. In Oberflächenwasser sind Freisetzungen durch Motorboote und Industrie möglich. Das Level III Model ist so konfiguriert, dass die Kompartimente keine räumliche Auflösung haben und nur durch ihre Volumen und Phaseneigenschaften charakterisiert sind. Das Oberflächenwasserkompartiment steht für eine Vielzahl von Gewässer, die verschiedene Tiefe und zum Teil keine Verbindung miteinander haben. Da die Annahme einer gleichverteilten Emission ins Oberflächenwasser irreführend sein kann und mangels Daten über Freisetzungen auch sehr unsicher wäre, wurde für diese Untersuchung keine Freisetzung ins Oberflächenwasser

angenommen. Für die Untersuchung individueller Gewässer sollten spezifischere Modelle eingesetzt werden, wie am Beispiel des Zürichsees gezeigt wurde (SCHMIDT ET AL., 2004b).

Eintrag in die Atmosphäre durch Produktionsanlagen

Wird der Einfluss der atmosphärischen Emissionen aus den MTBE-Produktionsanlagen im Untersuchungsgebiet berücksichtigt, steigen die MTBE-Konzentrationen in allen Kompartimenten proportional an (s. Tab. 14). Aus dem EU Risk Assessment Bericht (HANSEN ET AL., 2002) wurden die niedrigsten, häufigsten und höchsten Emissionsfaktoren verwendet und daraus der Beitrag der Produktion entsprechend berechnet. Die Freisetzung aus Produktionsprozessen ist für die Modellregion spezifisch und kann nicht direkt in das Szenario ohne Advektion integriert werden, da dann die gleiche Zunahme in den Nachbarregionen angenommen würde. Deswegen wurden die Emissionen aus Produktion in einem gesonderten Szenario nur mit advektivem Austrag untersucht, d.h. ohne Verkehrsemissionen und ohne advektiven Eintrag. In diesem Szenario wurde der advektive Verlust berechnet und dann von der Produktionsemission abgezogen, um den Beitrag der Produktion zur Gesamtemission in der Modellregion abzuschätzen. Dieser Beitrag wurde dann zur Verkehrsemission addiert, um die Gesamtemission im Szenario ohne Advektion zu berechnen.

Auch wenn die Emissionsfaktoren mit Unsicherheiten behaftet sind, wirken sich die durch Produktionsanlagen hervorgerufenen Emissionen nicht kumulativ auf die durch den Kraftfahrzeugbetrieb bedingten Emissionen im regionalen Maßstab aus. Für die Modellregion ist der berechnete Beitrag der Produktion nur ein geringer Anteil der Gesamtemissionen, aber man muss berücksichtigen, dass der Einfluss skalenabhängig ist. Wenn nur eine kleine Region um die Produktionsanlage betrachtet wird, steigt der relative Anteil der Produktionsemissionen.

Tab. 14: Modellierungsergebnisse für regionale MTBE-Konzentrationen in der Atmosphäre unter Berücksichtigung verschiedener Emissionsfaktoren für Produktion.

Emissionsfaktor	Emission aus Produktion	Beitrag zu Gesamtemission	Emission aus Verkehr	Gesamtemission (Verkehr + Produktion)	Konzentration in der Atmosphäre
	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[µg/m³]
2.00E-06	0.24	0.001	22.9	22.9	0.24
2.00E-04	24	0.79	22.9	23.6	0.25
8.00E-04	96	3.07	22.9	25.8	0.27

Im Bereich von Produktions- und Verarbeitungsanlagen sind auch Freisetzungen in Oberflächenwasser und Boden möglich. Wie schon erwähnt, haben solche solche Emissionen aber nur eine sehr beschränkte Reichweite und sind daher nur von lokaler Bedeutung. Da der

Fokus des Projektes auf einer regionalen Stoffflussmodellierung lag, wurde daher kein Eintrag aus Produktion in Boden und Oberflächenwasser berücksichtigt.

Eintrag in Grundwasser

Die Ergebnisse aus der Modellierung wurden herangezogen, um die Auswirkungen der Freisetzung von MTBE auf das Grundwasser in der Modellregion abzuschätzen. Hierzu wurde ein Modell zur Grundwasserneubildung verwendet (WABOA, 2004). Die Porenwasserkonzentrationen im Boden wurden in einem regionalen worst-case-Szenario zur Berechnung der aus der Grundwasserneubildung resultierenden MTBE-Konzentrationen im Grundwasser herangezogen. Diese Annahme ist sinnvoll, da Prozesse wie Sorption und Abbau in der ungesättigten Zone für MTBE nicht relevant sind. Vorausgesetzt werden musste allerdings, dass sich Luft-, Wasser- und Feststoffphasen im Boden im Gleichgewicht befinden. Bei punktuellen Benzinfreisetzungen in den Boden ist dieses Szenario allerdings nicht anwendbar. Hier können lokal um Größenordnungen höhere MTBE-Konzentrationen auftreten.

Die berechneten regionalen MTBE-Eintragsraten in Grundwasser basieren auf der mittleren Porenwasser-Konzentration von 20 ng/L, die einer Bodenkonzentration von 7 ng/kg entspricht. Unter Einbezug der Variabilitäten der Eingabeparameter lässt sich das Ergebnis als eine Wahrscheinlichkeitsverteilung darstellen (Abb. 10).

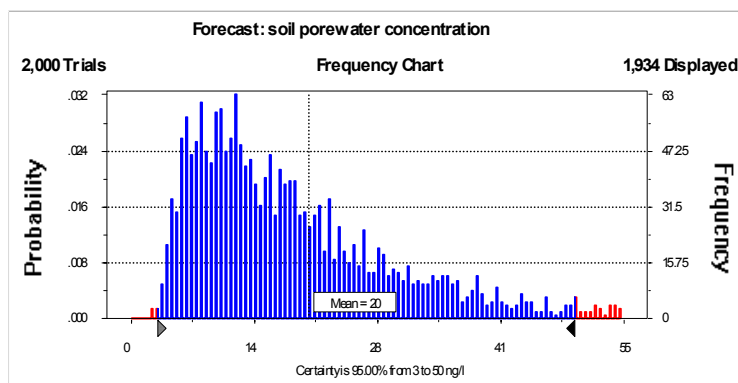


Abb. 10: Wahrscheinlichkeitsverteilung der berechneten Porenwasser-konzentration im Boden. Der blaue Konzentrationsbereich ist durch das 95%-Perzentil definiert.

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung berücksichtigt die Parametervariabilität, nicht aber die Modellunsicherheiten, wie z. B. die Annahme von „steady-state“ Niederschlag, homogene Zusammensetzung des Mediums und gleichverteilte diffuse Emissionen.

Da das Gebiet um die Stadt Karlsruhe durch ein erhöhtes Verkehrsaufkommen gekennzeichnet ist, wurde die Modellregion in zwei Bereiche geteilt, die einerseits die Stadtregion Karlsruhe und andererseits den Rest des Modellgebietes umfassten. Der Stadtkreis Karlsruhe weist verkehrsbedingte Emissionen auf, die etwa um den Faktor 3,5 höher sind als die in der übrigen Region. Der resultierende jährliche Eintrag von MTBE in das Grundwasser wurde auf Basis eines Modells zur Grundwasserneubildung für die Modellregion berechnet (s. Abb. 11).

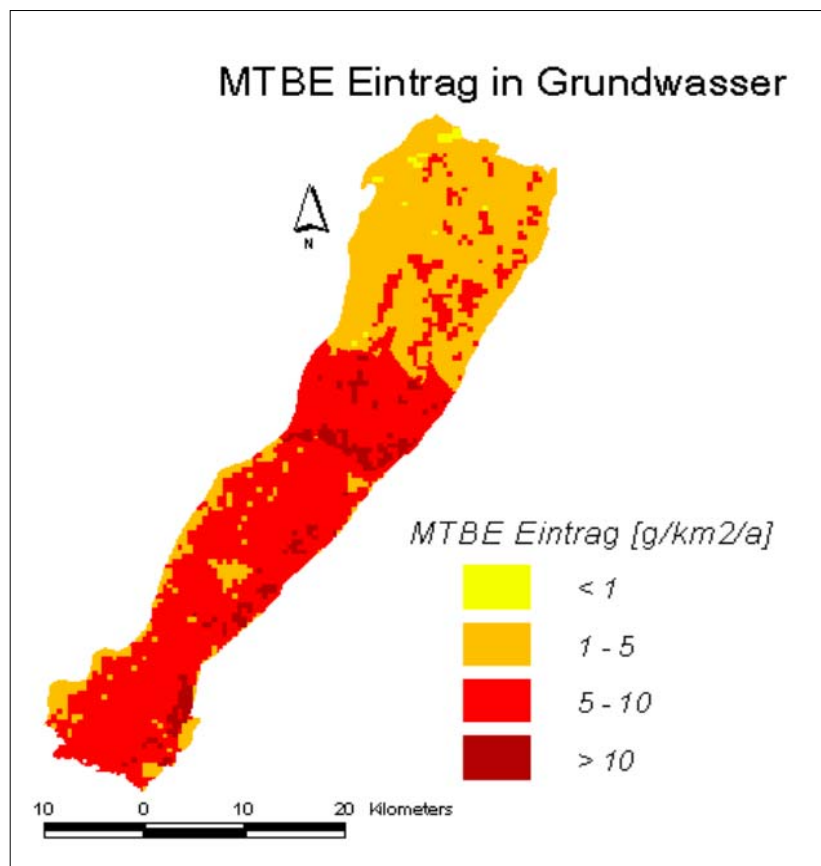


Abb. 11: Mittlerer Oberrhein West - erwarteter jährlicher Eintrag von MTBE in das Grundwasser basierend auf berechneten Porenwasserkonzentrationen im Boden.

Die in der Abbildung aufgeführten Eintragsraten geben größenordnungsmäßig einen Überblick darüber, wo die Gebiete mit dem höchstem Gefährdungspotential durch Einträge von MTBE in das Grundwasser liegen. Im Wesentlichen sind dies Gebiete mit hoher Verkehrsintensität und hoher Grundwasserneubildung. Aufgrund seines niedrigen K_{oc} konzentriert sich MTBE in der gesättigten Zone nicht und häufiger Eintrag ins Grundwasser verursacht keine höhere Konzentrationen. Wenn der Schadstoff im wesentlichen über den Niederschlag und damit die Grundwasserneubildung eingetragen wird, ist keine Zunahme der Schadstoffkonzentration im Grundwasser über die Zeit wahrscheinlich.

Ein anderer möglicher Eintragspfad für Schadstoffe ins Grundwasser ist die Infiltration von Oberflächenwasser. Beim Szenario ohne Advektion mit diffuser MTBE-Emission in die Atmosphäre, liegt die abgeschätzte Schadstoffkonzentration im Oberflächenwasser ($0.015 \mu\text{g/L}$) in der gleichen Größenordnung wie die im Porenwasser des Bodens ($0.020 \mu\text{g/L}$). Die Infiltration von Oberflächenwasser würde zu ähnlichen Belastungen im Grundwasser führen wie durch den Eintrag von Porenwasser über die Grundwasserneubildung. Nur bei sehr hohen MTBE-Gehalten im Oberflächenwasser aufgrund von punktuellen Einträgen kann eine Beeinträchtigung der Grundwasserqualität durch Infiltration erwartet werden.

Grundwassermessungen in der Modellregion

In der Modellregion befinden sich 86 Grundwassermessstellen, die in einer Beprobungskampagne im September und Oktober 2002 von der LfU Karlsruhe untersucht wurden (LfU, 2004). In 27 der beprobten Messstellen ließ sich MTBE nachweisen (s. Abb. 12, Abb. 5). Die gemessenen Konzentrationen lagen im Bereich

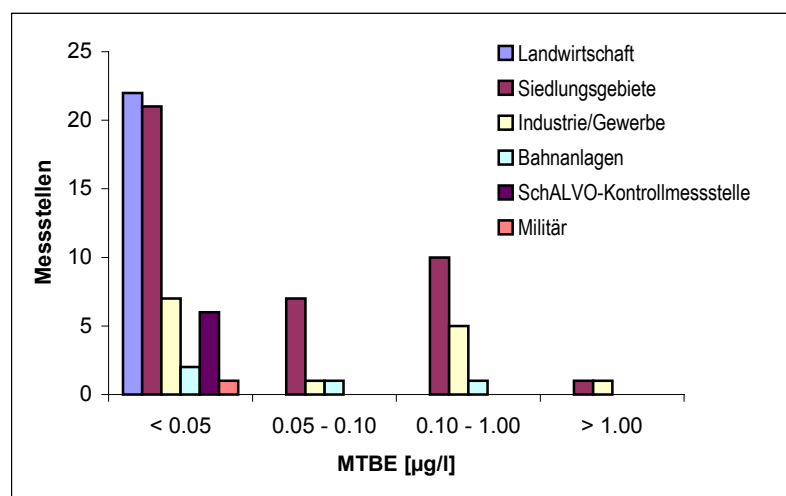


Abb. 12: Monitoring LfU 2002 - Nach nachgewiesenen MTBE-Konzentrationen und Emittenten.

von 0.05 bis $18 \mu\text{g/l}$ und konnten städtischen und industriellen Quellen zugeordnet werden. In keiner der untersuchten Messstellen des Verdichtungsmessnetzes Landwirtschaft wurde MTBE nachgewiesen.

Vergleich von Umweltmesswerten und Modellergebnissen

Es liegen keine Daten für die Modellregion westlicher mittlerer Oberrhein vor, um die prognostizierten Resultate zu prüfen. MTBE-Messungen in der Atmosphäre im Gebiet Heidelberg/Mannheim ergaben Konzentrationen zwischen 0.5 und 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in städtischen Gebieten und Maximalwerte in den Stadtzentren (UMEG, 2002). Geringere Konzentrationen traten am Stadtrand und in Industriegebieten auf (Tab. 15). In weniger besiedelten stadtfernen Gebieten lagen die ermittelten MTBE-Gehalte unterhalb von 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. In einer weiteren Messkampagne (CREUTZNACHER, 2001) traten Konzentrationen (als 14-tägiger Mittelwert) von 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in einem Waldgebiet bei Heidelberg, 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in offener Landschaft in der Nähe der Stadt Kehl und 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in einem Waldgebiet in ca. 30 bis 40 m Entfernung von einer Autobahn auf.

Tab. 15: MTBE in Luft, Oberflächenwasser und Niederschlag in verschiedenen Gebieten.

Luft:		
Mannheim/ Heidelberg		
Stadtzentren, Industrie	0.9-1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	UMEG, 2002
Land/Forstwirtschaft	<0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	UMEG, 2002
Thüringen, städtische Gebiete	0.3-2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	TLUG, 2004
Schweiz, ländliche Gebiete	0.04-0.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	BUWAL, 2002
Leipzig, Auwald	0.1-0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	SCHUMANN ET AL., 2005
Oberflächenwasser:		
verschiedene Oberflächengewässer	<10-200 ng/L	EFFENBERGER ET AL., 2001
städtische Bäche	<10-300 ng/L	ACHTEN ET AL., 2002A
Rhein, Neckar	<50-360 ng/L	SACHER, 2002
Niederschlag:		
Frankfurt	<10-80 ng/L	ACHTEN ET AL., 2001
Österreich	12-53 ng/L	WWK, 2003

Neuere Daten aus Thüringen zeigen MTBE-Konzentrationen in der Atmosphäre zwischen 0.3 und 2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. An einem Messpunkt – in Erfurt – betrug der MTBE-Gehalt 4.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 4 von 24 Beprobungen wiesen Konzentrationen von weniger als 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ auf (TLUG, 2004). Alle Beprobungspunkte lagen in städtischen Gebieten, in der Nähe von Tankstellen und Tanklagern, an Parkplätzen sowie an Schrottplätzen.

Obwohl die Messdaten aus anderen Gebieten stammen, sind für die Modellregion ähnliche Werte zu erwarten. Die prognostizierten atmosphärischen Konzentrationen stimmen gut mit den wenigen experimentellen Werten überein. Allerdings muss betont werden, dass es sich bei experimentellen Werten in der Regel um räumliche und zeitliche Punktmessungen handelt, während die berechneten Konzentrationen steady-state und Gleichverteilung in der Atmosphäre der Modellregion voraussetzen. Dies erklärt insbesondere höhere Messwerte im Bereich starker Emissionen in die Atmosphäre (Tankstellen, sehr hohe Verkehrsdichte). So wurden in Finnland

maximale MTBE-Konzentrationen von 50000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ an Tankstellen während Betankungsvorgängen ermittelt (ACHTEN, 2001).

Das Monitoringprogramm zur Oberflächengewässerüberwachung der LfU wurde mit einer Bestimmungsgrenze von 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ durchgeführt. Diese vergleichsweise hohen Konzentrationen in Oberflächengewässern werden in der Regel nur bei punktuellen Eintragungen (z. B. unterhalb von Produktionsstätten oder bei Schiffsleckagen) erreicht. Daher konnte nur in einer Wasserprobe im Ölhafen Karlsruhe MTBE nachgewiesen werden. (LfU, 2004). Das Monitoring des Rheins zeigte für 1999 Positivbefunde für MTBE bei Karlsruhe zwischen 0.07 und 0.16 $\mu\text{g}/\text{L}$.

Im Rahmen des Projekts BWR22001 wurden von April bis Oktober 2004 regelmäßig Niederschlags- und Straßenablaufproben in Tübingen genommen. In diesen Proben war kein MTBE oberhalb der Nachweisgrenze von 0.074 $\mu\text{g}/\text{L}$ vorhanden.

„Worst case“-Trendanalyse

Aufgrund der EU-Direktive 98/70/EEC ist der Zusatz von bis zu 15 Volumen% MTBE in Ottokraftstoffen zulässig. Das ist etwa sechsmal mehr als der Durchschnittsgehalt, der für die Berechnung der bei der Modellierung eingesetzten MTBE-Emissionsraten verwendet wurde. Als worst-case-Szenario auf der Eintragsseite wurde daher mit dem maximal zulässigen MTBE-Gehalt als Eingabeparameter gerechnet, um vorherzusagen, welche Maximalwerte die erwarteten MTBE-Konzentrationen in der Umwelt erreichen können. Die Level III Modellergebnisse zeigen, dass die erwarteten Umweltkonzentrationen proportional mit der Emissionsmenge steigen, also ebenfalls um etwa den Faktor 6. Noch weiter würden die erwarteten Wasserkonzentrationen steigen, wenn eine Freisetzung von 2 % der Gesamtemission ins Oberflächenwasser angenommen wird. In der Atmosphäre würden die abgeschätzten Konzentrationen auf 0.5 bis 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, im Oberflächenwasser auf 0,2 bis 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ und die mittleren Porenwasser-Konzentrationen auf 80 bis 120 ng/L steigen. Im gleichen Maße würde auch der Eintrag ins Grundwasser zunehmen. Die durch diffuse Emissionen auf regionaler Skala verursachten MTBE-Konzentrationen im Grund- und Oberflächenwasser würden aber selbst bei Maximaleintrag von MTBE bei weitem nicht die Geringfügigkeitschwelle von 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ erreichen.

6.1.2 Advektionsszenario

In einem weiteren Szenario wurde eine Situation berücksichtigt, in der kein MTBE in den Nachbarregionen verwendet wird. Eine solche Situation wäre z. B. gegeben, wenn in Frankreich ausschließlich ETBE gebraucht wird. In diesem Szenario wurde kein advektiver Transport von MTBE in das Modellgebiet hinein angenommen, da die vorherrschende Windrichtung SSW ist (TRAUP ET AL., 1996). Im Advektionsszenario kann der advektive Austrag und somit der Einfluss auf umliegende Gebiete, in denen kein MTBE benutzt wird, berechnet werden. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn Entscheidungen auf regionaler oder nationaler Ebene zur Regulierung von umweltrelevanten Stoffen getroffen werden sollen. Im Falle von MTBE ist Dänemark eine Vereinbarung mit der Erdölindustrie zum freiwilligen Verzicht auf die Vermarktung MTBE-haltigen Benzins eingegangen. Obwohl die lokal bedeutsamen Punkteinträge an MTBE dadurch wirkungsvoll minimiert werden können, wird dennoch eine erhebliche Menge an MTBE aus den Nachbarländern, vor allem Deutschland, über Advektion eingetragen.

Die Ergebnisse für dieses Szenario sind in Abb. 13 dargestellt. In der Modellregion werden demnach 97 % des freigesetzten MTBE die Region durch Advektion verlassen. Dieser Prozess kann aber nicht als Senke betrachtet werden, weil die Schadstofffrachten lediglich die Systemgrenzen überschreiten und damit das Problem nur verlagert wird. Zusätzlich muss darauf hingewiesen werden, dass im oben skizzierten Fall (Verwendung von ETBE in Frankreich, von MTBE in Deutschland) aufgrund der vergleichbaren Eigenschaften beider Ether die Summe der Stoffflüsse beider Verbindungen dem MTBE-Stofffluss im Szenario ohne Advektion etwa entsprechen würde.

Der Verlust an MTBE infolge der Reaktion mit Hydroxylradikalen in der Atmosphäre beträgt nur 3 % der gesamten Abbaurate. Nur bei unrealistisch kleinen Windgeschwindigkeiten von kleiner 0.1-0.2 m/s würde der atmosphärische Abbau den advektiven Austrag überwiegen.

Dieses Szenario zeigt, wie wichtig der Lufttransport für die MTBE-Verbreitung in der Umwelt ist und auch, dass der MTBE-Einsatz Gebiete beeinflussen kann, die sich entfernt von der Emissionsquelle befinden.

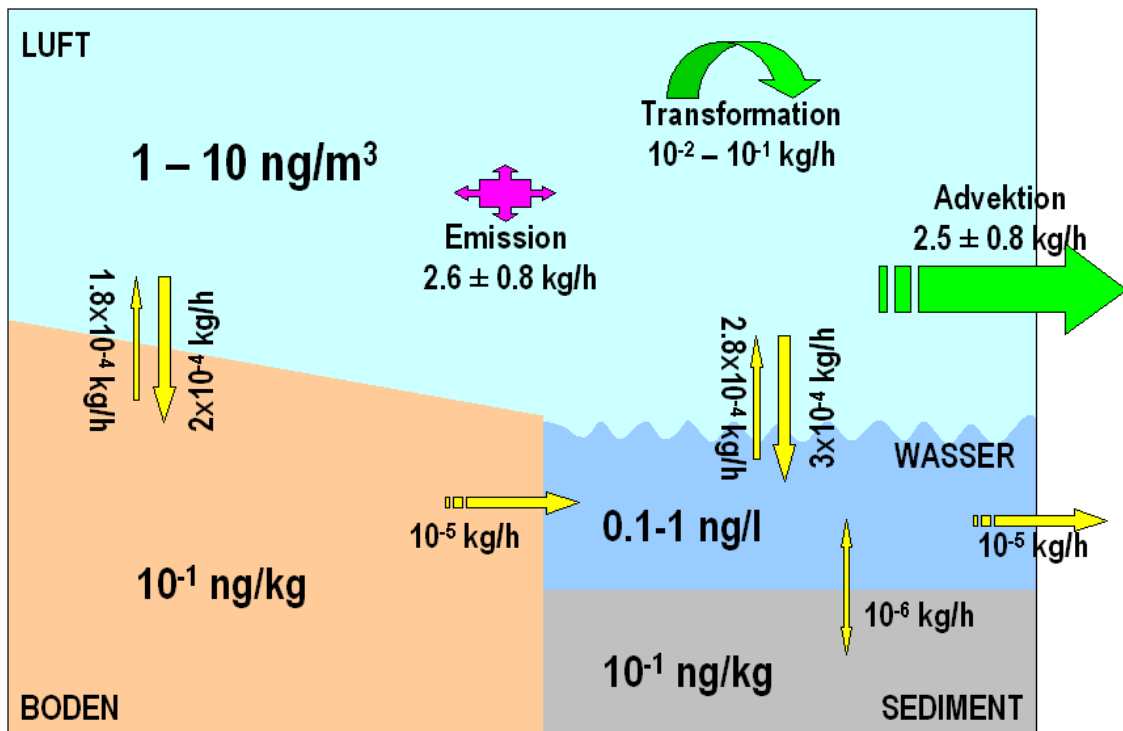


Abb. 13: Ergebnisse der Level III Modellierung für die Region Mittlerer Oberrhein West für das Szenario ohne advektiven Eintrag, mit advektiven Austrag. Es sind die steady-state MTBE-Konzentrationen in den Umweltkompartimenten und die Austauschraten (Pfeile) gezeigt.

Im Gegensatz zum Szenario ohne Advektion zeigen beim Advektionsszenario saisonale Schwankungen 15-20 % niedrigere Luftkonzentrationen im Winter (Abb. 14). Dieses Ergebnis folgt aus der höheren Windgeschwindigkeit im Winter. Der Trend entspricht den gemessenen Konzentrationen im Raum Mannheim/Heidelberg (UMEG, 2002) und ist ein Hinweis dafür, dass der advektive Transport eine Rolle spielt, da vermutlich der Eintrag aus umliegenden Regionen geringer als der Austrag ist.

6.2 TBF UND TBA

Das Standard-Multispezies-Modell (CAHILL ET AL., 2003) wurde ausgewählt, um das Verhalten und den Verbleib von TBF und TBA, den Hauptabbauprodukten von MTBE, in der Umwelt zu

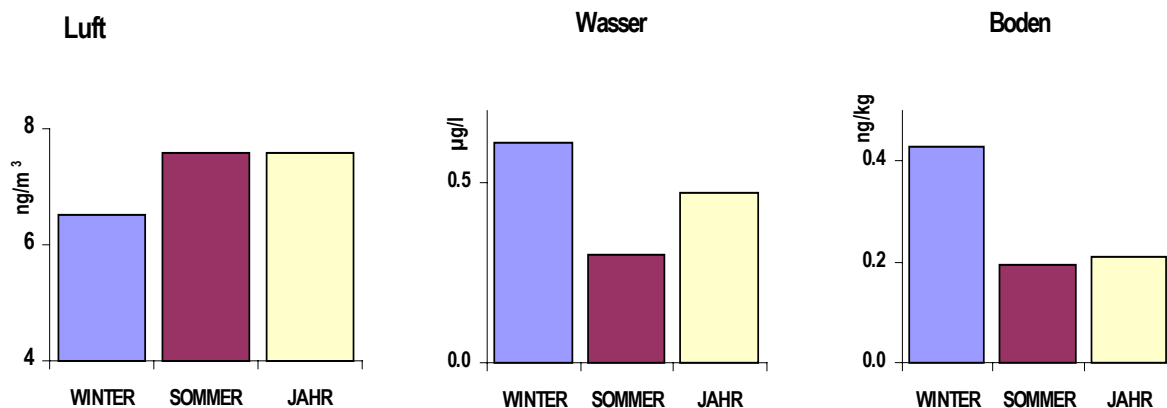


Abb. 14: Vergleich zwischen den berechneten MTBE-Konzentrationen in den Umweltkompartimenten Luft, Wasser und Boden über die Jahreszeit für das Szenario ohne advectiven Eintrag, aber mit advektivem Austrag.

untersuchen. Die angenommenen Transformationspfade und Anteile der Bildungsreaktionen sind in Abb. 4 und in Tab. 3 dargestellt. Es wurde keine Bildung von TBA aus MTBE in der Luft angenommen, obwohl eine solche Reaktion in geringem Maße möglich wäre (SMITH ET AL., 1991). Beide Grundscenarien (advectiver Eintrag gleich Austrag und nur advectiver Austrag) wurden untersucht. Im Hauptszenario (advectiver Eintrag gleich Austrag) sind die prognostizierten stationären TBF-Konzentrationen in der Atmosphäre mehr als dreimal höher als MTBE (s. Tab. 16). In Oberflächengewässern tritt TBA in höheren Konzentrationen auf als TBF und MTBE. In der Atmosphäre sind die berechneten steady-state TBA-Konzentrationen sehr gering.

TBF und TBA wurden sehr selten in Umweltproben gemessen, da TBF sehr schnell hydrolysiert und Messungen von TBA im Spurenbereich ($< 1 \mu\text{g/L}$) als laboranalytische Routineuntersuchungen immer noch kaum möglich sind. Es ist aber zu erwarten, dass in den Proben, in denen MTBE nachweisbar ist, auch TBF und TBA vorkommen sollten.

In Europa wurde bisher kein Überwachungsprogramm für TBF oder TBA durchgeführt, und auch aus den USA sind nur wenige Messdaten für TBA bekannt. SNIDER & DAWSON (1985) berichteten atmosphärische TBA-Konzentrationen in einem städtischen Gebiet von $0.36 \pm 0.21 \mu\text{g/m}^3$. Außerhalb der Stadt wurde kein TBA nachgewiesen. Höhere Konzentrationen wurden nach dem Abendverkehr gemessen. PANKOW ET AL. (2003) lieferten umfassendere Daten aus einer zweijährigen Untersuchung an 13 Messstellen in kleinstädtischen bis urbanen Gebieten. Die gemessenen troposphärischen TBA-Konzentrationen liegen im Bereich von 0.02 bis $0.45 \mu\text{g/m}^3$. Interessanterweise korrelieren die Werte nicht mit den gleich-

Tab. 16: Ergebnisse des Standard-Multispezies-Modells für MTBE, TBF und TBA.

			MTBE	TBF	TBA
advektiver Eintrag gleich Austrag					
Konzentration	Atmosphäre	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0.23	0.77	2.70E-03
	Wasser	[ng/L]	14	32	60
	Boden	[ng/kg]	6	20	27
Eintrag	Atmosphäre	[kg]	235	770	2.7
	Wasser	[kg]	0.9	2.1	4.0
	Boden	[kg]	0.7	2.3	3.1
kein advektiver Eintrag, nur Austrag					
Konzentration	Atmosphäre	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	5.0E-03	2.0E-04	2.2E-09
	Wasser	[ng/L]	0.46	8.3E-03	1.3E-02
	Boden	[ng/kg]	0.2	5.1E-03	5.6E-03
Eintrag	Atmosphäre	[kg]	5.0	0.2	2.2E-06
	Wasser	[kg]	3.0E-02	5.5E-04	8.4E-04
	Boden	[kg]	2.4E-02	6.0E-04	6.5E-04

zeitig gemessenen MTBE-Konzentrationen. Zu Hintergrundkonzentrationen von MTBE, TBF oder TBA im Boden oder in Sedimenten gibt es unseres Wissens keine experimentellen Daten.

Im Szenario mit advektivem Eintrag gleich Austrag sind in allen Kompartimenten die berechneten „steady-state“ Konzentrationen der Abbauprodukte höher als die des Ausgangsstoffs MTBE. Der Grund sind niedrigere Abbauraten für die Produkte als für MTBE (Abb. 15a). Allerdings ist die Datengrundlage für die Abbauprodukte deutlich schlechter als die für MTBE.

In einem Modell auf europäischem Maßstab (ARP ET AL. 2005, s. Anhang 3) sind die modellierten MTBE-Konzentrationen in der Atmosphäre ($0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ähnlich wie die von TBF ($0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Die Diskrepanz lässt sich mit der Berücksichtigung von Advektion erklären. Im Europäischen Modell nehmen ARP ET AL. eine Verweilzeit der Luft im Modellbereich von 100 h an, die ähnlich lang wie die MTBE-Verweilzeit infolge Abbau (ca. 90 h), aber viel kürzer als die von TBF (ca. 380 h) ist. Im vorhandenen Modellszenario spielt Advektion keine Rolle und TBF zeigt wegen seines langsamen Abbaus höhere Konzentrationen. Das lässt sich durch die Ergebnisse dieses Transformationsmodells für das Szenario mit Advektion veranschaulichen (Abb. 15b). In diesem Fall ist der advektive Austrag sehr schnell (Verweilzeit ca. 3 h) im Vergleich zu den TBF- und TBA-Entstehungsraten und der Ausgangsstoff MTBE bildet 96 % von der Gesamtschadstoffmasse (MTBE+TBA+TBF) im System.

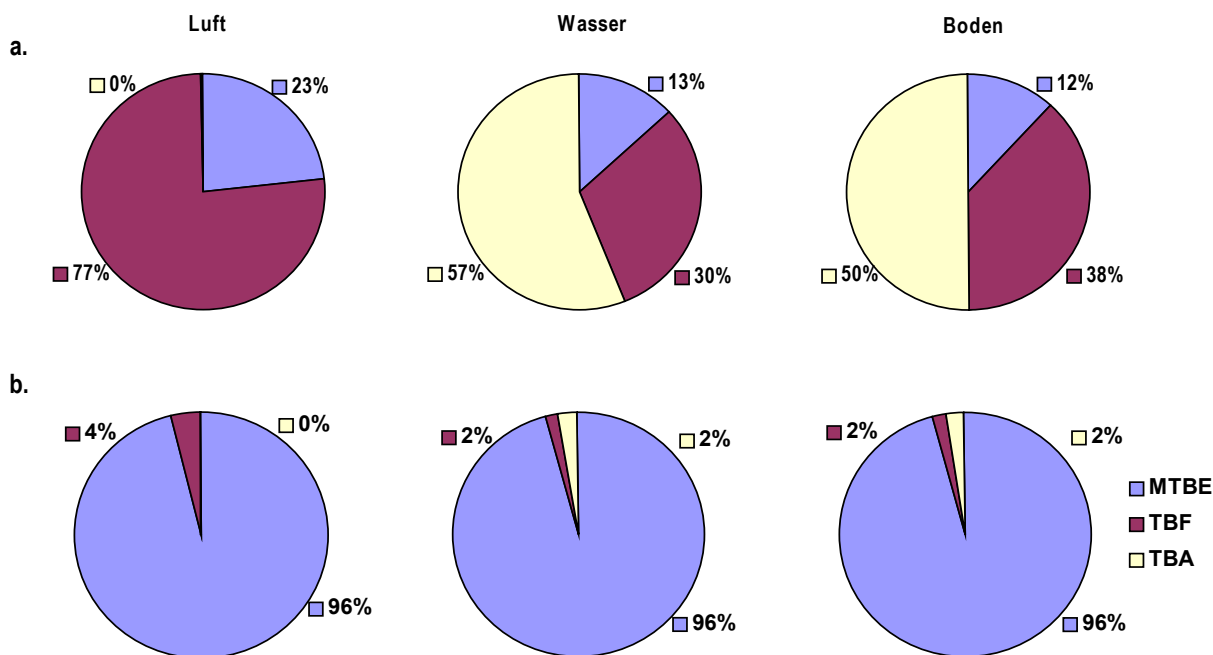


Abb. 15: Relative Belastung der Umweltkompartimente durch MTBE und seine Abbauprodukte TBA und TBF. a) advektiver Eintrag gleich Austrag; b) ohne advektiven Eintrag, mit advektivem Austrag.

Im Oberflächenwasser sind die auf europäischem Maßstab modellierten MTBE-Konzentrationen ($0.25 \mu\text{g/L}$) erheblich höher als die von TBF ($0.006 \mu\text{g/L}$) und TBA ($0.03 \mu\text{g/L}$), was sich mit dem angenommenen Eintrag ins Oberflächenwasser von 4.4 % erklären lässt.

6.3 MTBE-SUBSTITUTE

Mit dem Level III-Modell wurde das Umweltverhalten verschiedener Verbindungen untersucht, die alternativ zu MTBE eingesetzt werden können. Von besonderem Interesse ist dabei ETBE. ETBE ist der bevorzugte Ersatz von MTBE, weil es aus Ethanol, das aus Biomasse gewonnen wird, hergestellt werden kann, und daher in den Geltungsbereich der EU-Direktive zur Förderung des Einsatzes nachwachsender Rohstoffe fällt. Im Gegensatz zu MTBE ist bisher nur wenig über das Umweltverhalten von ETBE bekannt. Eine umfassende Risikoanalyse wurde für diese Verbindung nicht durchgeführt. Den Modellberechnungen liegen die gleichen Emissionsszenarien zugrunde, die für die Simulation von MTBE verwendet wurden. Zwar

unterscheiden sich die Alternativprodukte von MTBE hinsichtlich ihrer Verdampfungs- und Verbrennungsraten und der Konzentrationen in Kraftstoffen (zur Erreichung eines vergleichbaren Sauerstoffgehaltes wie beim Einsatz von MTBE). Der ETBE-Zusatz führt zu einem etwas niedrigeren Reid-Dampfdruck im Benzin (0.3 bar statt 0.6 bar für MTBE), wodurch sich die Verdampfungsrate aus dem Kraftstoff entsprechend verringert. Andererseits wird mehr ETBE benötigt, um den gleichen Sauerstoff-Gehalt im Benzin zu erreichen (18 % ETBE vs 15 % MTBE für 2.7 % Sauerstoff-Anteil). ETBE hat einen etwas höheren Energiegehalt, daher sollte der Kraftstoffverbrauch etwas niedriger sein. Jedoch sind die Unterschiede nur gering und es wurden die gleichen Emissionen für alle vier verglichenen Ether (MTBE, ETBE, TAME, DIPE) angenommen. Grundsätzlich zeigen die betrachteten Alternativprodukte, mit Ausnahme von DIPE, ein ähnliches Verteilungsverhalten in der Umwelt (Tab. 17, Abb. 16).

Tab. 17: Vergleich der Level III-Modellierungsergebnisse für MTBE und verschiedene Alternativprodukte, Szenario „advektiver Eintrag gleich Austrag“.

			MTBE	ETBE	TAME	DIPE
Konzentration	Atmosphäre	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0.24	0.19	0.09	0.02
	Wasser	[ng/L]	14.8	9.1	5.5	0.5
	Boden	[ng/kg]	6.62	4.30	7.06	0.25
Eintrag	Atmosphäre	[kg]	235	190	90	20
	Wasser	[kg]	0.97	0.60	0.36	0.04
	Boden	[kg]	0.97	0.63	1.03	0.04
Verweilzeit	Reaktion	[h]	91	73	35	8

MTBE hat die relativ höchsten Konzentrationen in den Umweltkompartimenten Luft und Wasser. Die zu erwartenden DIPE-Konzentrationen sind in allen Umweltkompartimenten niedriger als die von MTBE. TAME würde sich im Boden aufgrund seines höheren K_{oc} stärker anreichern als MTBE.

DIPE wird vergleichsweise schnell durch Reaktion umgesetzt - 28 % des gesamten Austrags (Abb. 17). Diese Eigenschaft ist bei Berücksichtigung von Advektion vor allem bei windarmen Wetterbedingungen von Bedeutung. Die Verwendung von DIPE würde wegen der günstigen Henry-Konstanten auch die geringsten Auswirkungen auf das Kompartiment Wasser hervorrufen.

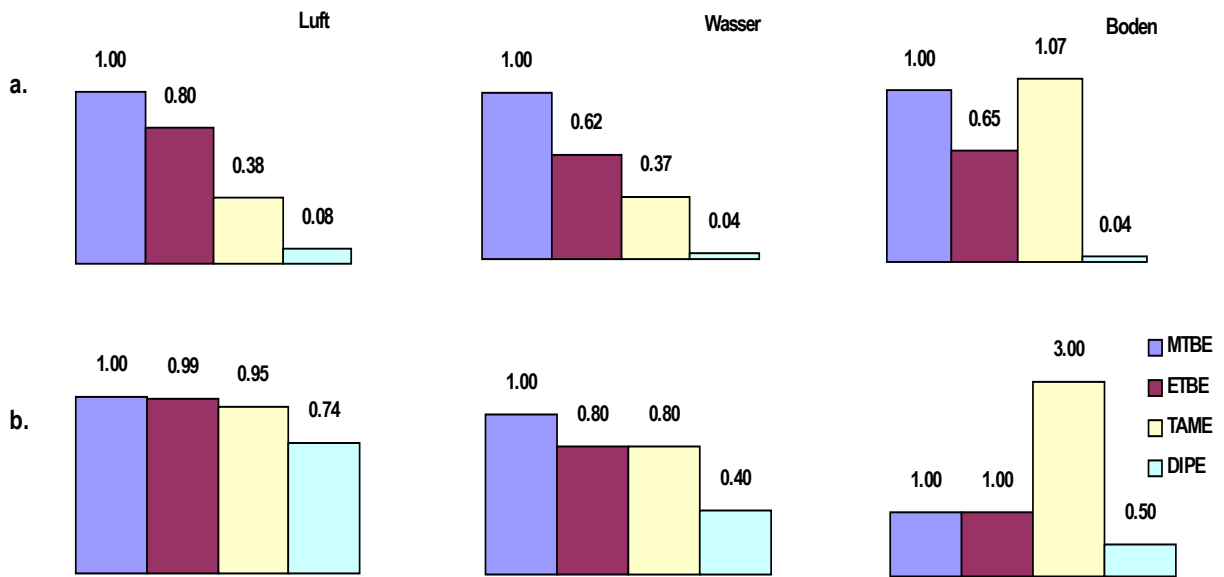


Abb. 16: Relative berechnete Konzentrationen von MTBE, ETBE, TAME und DIPE in den Umweltkompartimenten; MTBE-Konzentration = 1. a) advektiver Eintrag gleich Austrag; b) ohne advektiven Eintrag, mit advektivem Austrag.

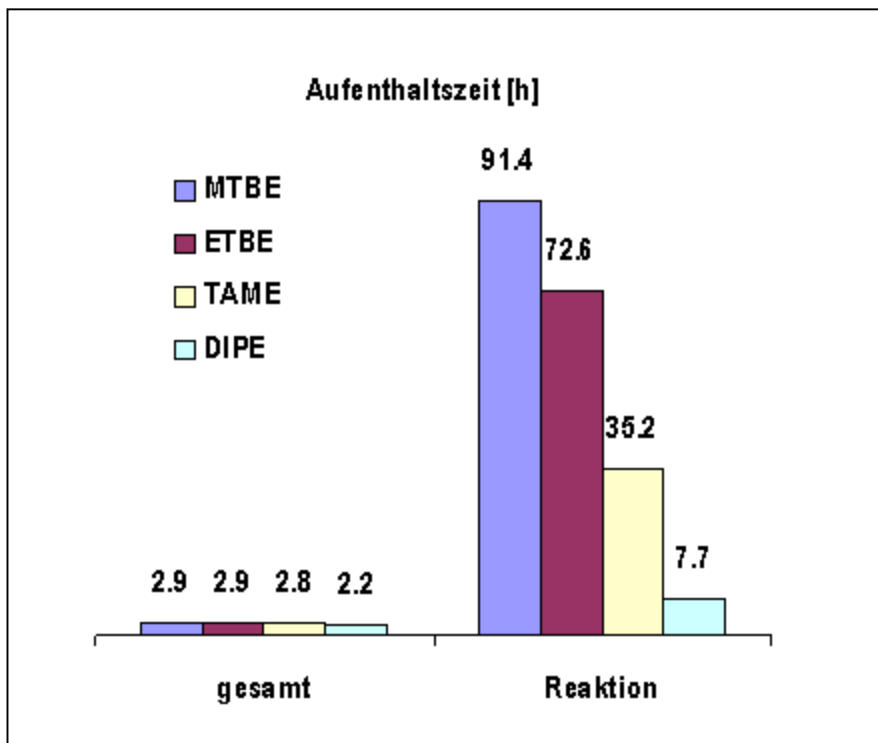


Abb. 17: Vergleich der berechneten Aufenthaltszeiten von MTBE, ETBE, TAME und DIPE. Die Gesamt-Aufenthaltszeit bezieht sich auf das Szenario, in dem advektiver Austrag stattfindet, die Reaktions-Aufenthaltszeit auf das Szenario ohne Advektionsverluste.

6.4 SENSITIVITÄTSANALYSE

Die Empfindlichkeit der Modellierungsergebnisse auf die Variabilität der Eingabeparameter wurde durch Sensitivitätsanalysen ermittelt, die mit dem Tornado-Modul des Software-Pakets Crystal Ball 2000TM v. 5.2 (Decisioneering Inc., Denver, USA) durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalysen bei der Berechnung von MTBE-Konzentrationen in der Atmosphäre, im Wasser und im Boden sind in Abbildung 18 zusammengefasst. Die vertikale Linie in der Mitte jeder Grafik zeigt das Ergebnis der Modellierung für einen Parameter mit einem Basisdatensatz. Der linke Balken zeigt, wie sich das Ergebnis ändert, wenn der Wert des entsprechenden Eingabeparameters verringert wird. Der Balken rechts von der vertikalen Linie stellt den entgegengesetzten Trend, also die Veränderung der Schadstoffkonzentration bei zunehmendem Wert des Eingabeparameters, dar. Blaue Balken bedeuten dabei eine Erhöhung, rote Balken eine Verringerung der entsprechenden Schadstoffkonzentrationen. Ein Lesebeispiel: Mit sinkender OH-Radikalkonzentration (Balken links) steigt die MTBE-Konzentration in der Atmosphäre (blauer Balken), da der atmosphärische Abbau an Bedeutung verliert.

Neben der Emissionsrate, die offensichtlich die Modellierungsergebnisse am stärksten beeinflusst, sind insbesondere die Parameter für die Modellierung sensitiv, mit denen die Modellumgebung charakterisiert wird. Hierzu gehört die Advektionsrate in der Atmosphäre, die gleichzeitig hoch variabel und unsicher ist. Dies wirkt sich auch auf die MTBE-Konzentrationen im Wasser und im Boden aus, da die Advektionsrate die Transferraten durch die Grenzflächen beeinflusst. Ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Ergebnisunsicherheit hat die Höhe der atmosphärischen Durchmischungsschicht. Alle Parameter, die das Kompartiment Atmosphäre beschreiben, wirken sich mit ihrer Variabilität direkt auf die Ergebnisse der übrigen Kompartimente aus, da die MTBE-Einträge in die Umwelt zunächst in die Atmosphäre erfolgen. In der Wasserphase ist der Einfluss der sensitivsten Parameter auf die Konzentration annähernd gleich groß. Sowohl in der Wasser- als auch in der Bodenphase ist Unsicherheit bei den berechneten MTBE-Konzentrationen in erster Linie auf die Henry-Konstante zurückzuführen, die damit auch die wichtigste chemische Kenngröße darstellt und deren Variabilität mit der Temperatur daher auch experimentell untersucht wurde (siehe oben). Ein weiterer wichtiger Parameter im Hinblick auf die Unsicherheit bei der Modellierung der Verteilungsprozesse im Boden ist der organische Kohlenstoffgehalt.

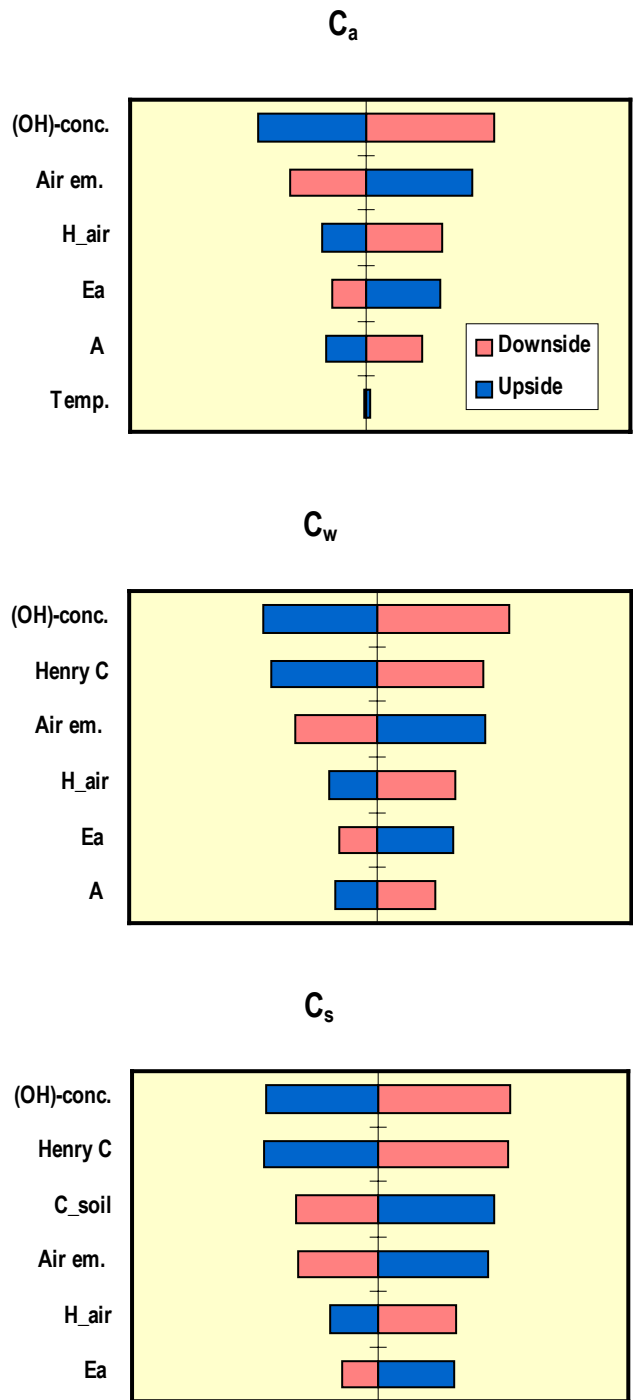


Abb. 18: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse für MTBE in der Atmosphäre (C_a), im Wasser (C_w) und im Boden (C_b). Auf der x-Achse sind die Konzentrationen relativ zur Gesamtkonzentration in der jeweiligen Phase dargestellt. Die y-Achse bezeichnet die Eingabeparameter, die den größten Einfluss auf das Ergebnis aufweisen. *Air em* – Emissionen in die Atmosphäre; *Air adv. res. t* – Verweilzeit in der Atmosphäre der Modellregion (Advektion); *H_{air}* – Höhe der atmosphärischen Durchmischungsschicht; *(OH)-conc.* – atmosphärische Hydroxylradikalkonzentration; *A*, *E_a* – Arrhenius Parameter; *Henry C* – Henry Konstante; *C_{soil}* – organischer Kohlenstoffgehalt im Boden.

6.5 MODELLVERGLEICH

Simulationen zum Umweltverhalten von MTBE, seiner Hauptabbauprodukte und der möglichen Alternativprodukte wurden auch mit den Modellen CalTOX und EUSES durchgeführt. Trotz der komplexeren Modellumgebung von CalTOX (zusätzliches Pflanzenkompartiment und drei Bodenkompimente), die insbesondere eine größere Anzahl einzelner Transport- und Verteilungsprozesse integriert und somit eine umfassende Anzahl an Eingabeparametern benötigt, liegen die Ergebnisse der Modellierung in der Größenordnung, die mit dem einfacheren Level III-Modell erhalten wurde. Eine Ausnahme ist die mit EUSES berechnete MTBE-Konzentration im Oberflächenwasser, die vergleichsweise höher liegt (Tab. 18). Dies ist mit der EUSES-Modellstruktur zu erklären, in der der Regionalbereich mit den Kontinental- und Lokalbereichen verknüpft ist. Aufgrund der Produktionsmenge wird die Hintergrundkonzentration für die Kontinentalskala und eine Schadstoffkonzentration für die Lokalskala berechnet. Da beide in Wechselwirkung mit dem Regionalskala stehen, werden die Regionalkonzentrationen automatisch ebenfalls beeinflusst. Außerdem wird eine Freisetzung ins Oberflächen- und Abwasser mittels vorgegebenen Anteilwerten standardmäßig angenommen. Aufgrund dieser Freisetzung wurden dann ähnlich wie bei ARP ET AL. (2005) höhere Schadstoffkonzentrationen im Oberflächenwasser berechnet.

Das im Projekt als Excel[®]-Spreadsheet entwickelte Level III-Modell wurde in der Anwendung für dieses Projekt bevorzugt, da es weniger Eingabeparameter erfordert und, im Gegensatz zu EUSES, eine probabilistische Modellierung möglich ist, welche die zeitliche und örtliche Variabilität verschiedener Parameter entsprechend berücksichtigen kann.

Tab. 18: Vergleich der MTBE-Konzentrationen berechnet mit LevelIII, CalTOX und EUSES für die Modellregion; Szenario ohne advektiven Eintrag mit advektivem Austrag.

Konzentration MTBE		Level III	CalTOX	EUSES
Atmosphäre	[ng/m ³]	7.6	43	30
Oberflächenwasser	[ng/L]	0.5	0.1	27
Porenwasser Boden	[ng/L]	0.63	1	3

6.6 PUNKTQUELLEN

Punktuelle Freisetzungen aufgrund von Schadensfällen wurden in diesem Projekt nicht berücksichtigt. Zum einen sind sie nur lokal von Bedeutung (dort aber ganz erheblich), zum anderen sind sie auf einer regionalen Skala für eine Massenflussbetrachtung nicht relevant. Eine Plausibilitätsüberlegung kann dies schnell zeigen. In der Modellregion werden jährlich derzeit

etwa 16-30 t MTBE in die Atmosphäre freigesetzt (siehe oben). Da man bei Punktquellen typischerweise Freisetzungen von Benzin und nicht von reinem MTBE findet, entspricht dies bei einem Durchschnittsgehalt von 2.45 % MTBE im Benzin etwa 650-1200 t freigesetztem Benzin. Zum Transport dieser Menge Benzin werden etwa 30-80 Tanklastwagen benötigt (Durchschnittsvolumen 20 m³), das heißt zur Freisetzung einer äquivalenten Menge MTBE durch Punktquellen müssten jährlich z. B. 30-80 Tanklastwagen in der Modellregion verunglücken und das transportierte Benzin vollständig in die Umwelt emittiert werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass solche punktuellen Freisetzungen bei weitem nicht in dieser Frequenz stattfinden. Trotzdem sind Punktquellen sehr wichtig, weil sie die größten Probleme im Grundwasser verursachen, und die resultierenden lokalen MTBE-Konzentrationen im Bereich von mehreren Hundert mg/L liegen können. Einige Beispiele solcher punktueller Freisetzungen von erheblicher lokaler Bedeutung sind in Tab. 19 aufgeführt.

Tab. 19: MTBE im Grundwasser in Europa nahe Punktquellen

Land	Ursache	Jahr	Max. beobachtete MTBE-Konz. [µg/L]	Max. beobachtete TBA-Konz. [µg/L]	Quelle
Österreich	Altlast Tankstelle	2000	1600	n.u.	SCHUHMACHER, 2000
Dänemark	Leckagen Tankstellen	1997/1998	550000	n.u.	ANONYMOUS, 1998
Finnland	Kontaminierte Standorte	1996-1998	330000	n.u.	HANSEN ET AL., 2002
Frankreich	Unfall	1996	2000	n.u.	NOURI ET AL., 1996
Deutschland	Leckagen bei Tanklagern/Raffinerien	1998/1999	185000	n.u.	PAHLKE, 2000
Deutschland	Nähe von Tankstellen	1999	730	n.u.	KLINGER ET AL., 2002
Deutschland	Nähe von Tankstellen	1999/2000	830	n.u.	ANONYMOUS, 2001
Deutschland	Leckagen Tankstellen	2000	87000	n.u.	EFFENBERGER, 2001
Deutschland	32 Schadensfälle BW	Daten seit 2000	52100	n.u.	HAHN, 2004
Niederlande	Leckagen Tankstellen	1999	120	n.u.	LANGENHOFF, 2000
Spanien	Nähe Tankstellen	2001	700	60	ROSELL ET AL., 2003
Schweiz	Transportunfall	1994	123000	930 ^a	MUNZ ET AL., 1998
Schweiz	Leckagen Tankstellen	1999/2000	270	29	OWN UNPUBLISHED WORK
Schweiz	Transportunfall	1998-2000	165000	840	OWN UNPUBLISHED WORK
Großbritannien	Leckagen Tankstellen	1996-2000	830000	n.u.	KOMEX-EUROPE, 2000

n.u.: nicht untersucht oder keine Angabe

Auch in Baden-Württemberg sind eine Reihe von MTBE-Schadensfällen bekannt. Nach Angaben der Landesanstalt für Umweltschutz liegen Daten über MTBE-Schadensfälle in 23 Landkreisen vor. In 18 dieser Landkreise sind insgesamt 32 MTBE-Schadensfälle bekannt geworden. Am häufigsten liegen die Ursachen bei Leckagen an Tankstellen und Tanklagern. Zwei Drittel der gemessenen Maximalkonzentrationen liegen im Bereich 100 – 1000 µg/L, ein Drittel sogar bei > 1000 µg/L mit einem Spitzenwert von 52000 µg/L. All diesen Punktquellen ist gemein, dass die Geringfügigkeitsschwelle von 15 µg/L zum Teil ganz erheblich überschritten wird, so dass dieses Wasser nicht mehr ohne Aufbereitung als Trinkwasser verwendet werden könnte.

7 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND EMPFEHLUNGEN

Obwohl keine Messdaten vorliegen, die speziell in der Modellregion erhoben wurden, zeigen die modellierten Ergebnisse für MTBE eine gute Übereinstimmung mit Daten, die in ähnlichen Regionen ermittelt wurden. Allerdings ist zu beachten, dass die Messpunkte sich meistens in städtischen Gebieten oder in der Nähe von potentiellen Emissionsquellen befanden, während die Modellierungsergebnisse die regionalen Konzentrationen im jeweiligen Gesamtkompartiment reflektieren.

Unter der Annahme, dass MTBE in gleichem Ausmaß in umliegenden Regionen verwendet und emittiert wird, spielt der Abbau in der Atmosphäre die wichtigste Rolle zur Verringerung der Konzentrationen in der Umwelt. In dem entwickelten Model kann dies als „worst-case“ betrachtet werden, da die Verkehrsbelastung ziemlich hoch ist und es kaum zu erwarten ist, dass in den Nachbarregionen mehr MTBE emittiert wird. In dem Szenario ohne advektiven Eintrag ist der dominante Prozess, der zur Eliminierung von MTBE maßgeblich beiträgt, die Advektion in der Atmosphäre. Das bedeutet allerdings, dass MTBE nur in benachbarte Gebiete transportiert wird. Eine Entfernung aus der Umwelt findet dadurch nicht statt. MTBE verhält sich in dieser Hinsicht wie andere Luftschadstoffe und die atmosphärische Reichweite hängt von seiner Persistenz und den klimatischen Bedingungen ab.

Die Parameter, die das Kompartiment Atmosphäre beschreiben, haben, gemeinsam mit den Emissionsraten, den stärksten Einfluss auf die Modellierungsergebnisse und sollten entsprechend sorgfältig festgelegt werden. Konzentrationsunterschiede zwischen ländlichen Gebieten einerseits und städtischen oder industriellen Gebieten andererseits sind zu erwarten, weil der Verbrauch und daher die Emissionen erheblich höher sind. Die Henry-Konstante ist der substanzspezifische Parameter, der bei der Prognose der Wasser- und Bodenkonzentrationen die größte Bedeutung besitzt. Die Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten muss daher in Modellen beachtet werden.

Aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit und vergleichsweise schlechten Abbaubarkeit ist MTBE ein grundwasserrelevanter Schadstoff selbst bei normalem Gebrauch, bei dem kein direkter Eintrag in den Grundwasserleiter stattfindet. Doch die in diesem Fall modellierten und experimentell verifizierten Hintergrundkonzentrationen sind beträchtlich niedriger als die, die von undichten Lagertanks und Unfällen verursacht werden.

Die erwarteten Hintergrundbelastungen im Grundwasser sind weit unterhalb der von von der Trenck vorgeschlagenen Geringfügigkeitsschwelle (GFS) von 5 µg/L (VON DER TRENCK, 2002). Diese GFS wäre somit nicht nur geeignet, um negative Effekte durch MTBE in konsumiertem Wasser auszuschließen, sondern könnte auch als Richtwert zur Unterscheidung von diffusen

Quellen (kleiner als GFS) und Punktquellen (oft erheblich größer als GFS) genutzt werden. Die Anhebung der GFS auf 15 µg/L aufgrund der Beratungen im Rahmen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (LAWA, 2004) ist in dieser Hinsicht nicht sinnvoll.

Hinsichtlich der Bewertung sehr kleiner MTBE-Konzentrationen, die durch diffuse Einträge bedingt sein können, muss aber auch auf die Position der Wasserversorger in Deutschland hingewiesen werden. In Testsystemen, mit denen die Trinkwasserrelevanz organischer Stoffe geprüft wird, ist MTBE der einzige relevante Benzinbestandteil (ebenso allerdings die anderen Ether). MTBE wird während der Uferfiltration weder abgebaut noch durch Sorption eliminiert und es ist mit Routineverfahren schlecht aus Rohwasser zu entfernen. Dementsprechend finden sich tatsächlich geringe Spuren von MTBE im Trinkwasser, das aus Uferfiltrat gewonnen wird (BAUS 2005). Für die Wasserversorger ist das Auftreten von MTBE im Trinkwasser aber generell nicht akzeptabel, ungeachtet der Konzentrationen und der toxikologischen Relevanz oder geschmacklicher Beeinträchtigungen, weil auch geringste Benzinbestandteile im Trinkwasser von den Konsumenten nicht akzeptiert würden. Da die Entfernung von MTBE nicht oder nur mit erheblichem Aufwand möglich ist, sei daher die drastische Reduzierung der Umweltkonzentrationen an MTBE unerlässlich (SACHER 2002).

Entsprechend der EU-Direktive 98/70/EEC beträgt das gesetzliche Limit für MTBE in Kraftstoffen 15 Vol %, d. h., der erlaubte MTBE-Gehalt ist um den Faktor 6 höher als der Gehalt, der für die hier vorgestellten Modellberechnungen herangezogen wurde. Bei Verwendung des zulässigen Maximalgehaltes würden sich die vorhergesagten MTBE-Konzentrationen entsprechend proportional erhöhen, allerdings immer noch weit unter der GFS bleiben.

Im Hinblick auf mögliche Alternativprodukte für MTBE wird ETBE als Option diskutiert, da es aus Bioethanol produziert werden kann. Im Vergleich mit MTBE zeigt ETBE jedoch, genauso wie andere Alternativprodukte, ein ähnliches Umweltverhalten, wenn angenommen wird, dass diese Additive in etwa in den gleichen Mengen wie MTBE den Kraftstoffen zugesetzt und im Fahrzeugbetrieb emittiert werden. Ein abweichendes Verhalten kann aus den Modellierungsergebnissen einzig für DIPE abgeleitet werden, das schneller in der Atmosphäre abgebaut wird und eine (günstige) höhere Henry-Konstante besitzt.

Das Monitoring von MTBE sollte auf der Emissionsseite erfolgen. Die prognostizierten MTBE-Konzentrationen, insbesondere in Grund- und Oberflächengewässer, liegen deutlich unterhalb der in der Routineüberwachung analytisch zu erreichenden Bestimmungsgrenzen. Daher erscheint der Aufwand für ein generelles Monitoring-Programm im Hinblick auf den zu erwartenden Informationsgewinn zu hoch. Ausnahmen sind zum einen die wiederholte Beprobung von Grundwassermessstellen über längere Zeiträume, um über Zeitreihen die

Modellvorhersagen bezüglich weiterer Entwicklungen zu validieren, zum anderen ein einmaliges Screening vieler Messstellen mit dem Ziel, unbekannte Punktquellen zu identifizieren.

Höhere Konzentrationen an MTBE sind lediglich in städtischen und industriellen Gebieten oder im Umfeld potentieller Emittenten zu erwarten. An örtlich begrenzten punktuellen Einträgen aufgrund von ungewollten Benzinfreisetzen (z. B. Tankleckagen, Betankungsverluste, Unfälle) sollte MTBE daher ebenso wie seine Hauptmetaboliten TBA und TBF in die Überwachung einbezogen werden. Dies gilt sowohl im Hinblick auf mögliche hohe Konzentrationen im Grundwasser, die zu Beeinträchtigungen an nahe gelegenen Rezeptoren führen können, als auch bezüglich der Verwendung von MTBE als fast konservativer (also nicht reagierender oder sorbierender) Tracer, der solche Freisetzungen frühzeitig anzeigen kann.

Aufgrund des derzeitigen Trends, die Produktion von MTBE verstärkt durch ETBE zu substituieren, sollten auch die genannten Substituten grundsätzlich in solche Untersuchungen einbezogen werden.

8 LITERATUR

- ACHTEN, C., W. PÜTTMANN, J. KLASMEIER. 2002. Compartment modeling of MTBE in the generic environment and estimations of the aquatic MTBE input in Germany using the EQC model. *J. Environ. Monit.* **4**, 747-753.
- ACHTEN, C., A. KOLB, AND W. PÜTTMANN, 2002a. Methyl *tert*-Butyl Ether (MTBE) in River and Wastewater in Germany.1. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3652-3661.
- ACHTEN, C., A. KOLB, W. PÜTTMANN, 2001. Methyl *tert*-butyl ether (MTBE) in urban and rural precipitation in Germany. *Atmos. Environ.* **35**, 6337-6345.
- ANONYMOUS, 2001. Grundwasserüberwachungsprogramm: Ergebnisse der Beprobung 2000, 14. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- ANONYMOUS, 1998. Handlingsplan for MTBE, Miljø- og Energiministeriet Miljøstyrelsen, København.
- ARP, H.P., K. FENNER, T.C. SCHMIDT. 2005. Predicting MTBE, TBF and TBA levels in the Environment Using the Fugacity Approach. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 3237-3244.
- ARP, H.P., T.C. SCHMIDT 2004. Air-Water Transfer of MTBE, Its Degradation Products, and Alternative Fuel Oxygenates: The Role of Temperature. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 5405-5412.
- BAUS, C., F. SACHER, H.J. BRAUCH. 2005. Efficiency of ozonation and AOP for methyl-*tert*-butylether (MTBE) removal in waterworks. *Ozone Sci. Eng.* **27**, 27-35.
- BIDLEMAN, T., 1988. Atmospheric processes. Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapour-particle partitioning. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 361-367.
- BUA, BERATERGREMIIUM FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE, 1997. Benzin (Ottokraftstoffe). BUA Stoffbericht 200 (August 1996), Hirzel, Stuttgart.
- BUWAL, BUNDESAMT FÜR UMWELT, WALD UND LANDSCHAFT, 2002. Abschätzung der Altlastenrelevanz von Methyl-*tert*-butylether (MTBE). Umwelt-Materialien Nr. 151, Altlasten/Gewässerschutz, Bern.
- CAHILL, T.M., I. COUSINS, D. MACKAY, 2002. General Fugacity Based Model to Predict the Environmental Fate of Multiple Chemical Species. *Environ. Tox. Chem.* **22**, 483-493.
- DAKHEL, N., G. PASTERIS, D. WERNER, P. HÖHENER, 2003. Small-Volume Releases of Gasoline in the Vadose Zone: Impact of the Additives MTBE and Ethanol on Groundwater Quality *Environ. Sci. Technol.* : **37**, 2127-2133.
- DMRI, DANISH MEAT RESEARCH INSTITUTE, 2000. Analysis to determine a threshold value for MTBE. Test Report No. 07023/Stm/MT, Ref No. A 0023.
- DW, DEUTSCHER WETTERDIENST, 2004. wetter.com AG, www.wetter.com
- EC, 2004. European Union System for the Evaluation of Substances 2.0 (EUSES 2.0). Prepared for the European Chemicals Bureau by the National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, The Netherlands. Available via the European Chemicals Bureau, <http://ecb.jrc.it>

- EFFENBERGER, M., H. WEIß, P. POPP, M. SCHIRMER, 2001. Untersuchungen zum Benzininhaltstoff Methyl-tertiär-butylether (MTBE) in Grund- und Oberflächenwasser in Deutschland. *Grundwasser* 2/2001, 51-60.
- EFOA, EUROPEAN FUEL OXYGENATES ASSOCIATION, 2004. MTBE Resource Guide. (www.efoa.org/mtbe)
- HAHN, R., 2004. MTBE-Untersuchungen an Punktquellen in Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- HANSEN, B.G., S.J. MUNN, S. PAKALIN, C. MUSSET, M. LUOTAMO, J. DE BRUIJN, F. BERTHAULT, S. VEGRO, G. PELLEGRINI, R. ALLANOU, S. SCHEER (Eds), 2002. EUR 20417 EN - European Union Risk Assessment Report Tert-butyl methyl ether. Environment and quality of life, 19. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 282 pp.
- KAWAMOTO, K., J.S. AREY, P.M. GSCHWEND, 2003. Emission and Fate Assessment of Methyl Tertiary Butyl Ether in the Boston Area Airshed Using a Simple Multimedia Box Model: Comparison with Urban Air Measurements. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **53**, 1426-1435.
- KLASMEIER, J., 2003. Modeling surface water exposure to MTBE, First European Conference on MTBE Proceedings, Sep 8-9, 2003, Dresden, p. 32-38.
- KLINGER, J., C. STIELER, F. SACHER, H.J. BRAUCH, 2002. MTBE (methyl tertiary-butyl ether) in groundwaters: Monitoring results from Germany. *J. Environ. Monit.* **4**, 276-279.
- KOMEX-EUROPE, 2000. A Review of Current MTBE Usage and Occurrence in Groundwater in England and Wales. R&D Publication 97, Environment Agency, London.
- LANGENHOFF, A.A.M., 2000. Methyl tertiary-butyl ether (MTBE), and its occurrence in The Netherlands. 29907 30653, TNO, Apeldoorn.
- LAWA, LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER, 2004. Ableitung von Geringfügigkeits-schwellenwerten für das Grundwasser, Düsseldorf.
- LfU, LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ, 2004. Datenblatt MTBE – Grundwassermonitoring.
- MACKAY D. 2001. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach - Second Edition, Lewis Publishers, Boca Raton FL.
- MACKAY, D., S. PATERSON, W.Y. SHIU, 1992. Generic Models for Evaluating the Regional Fate of Chemicals. *Chemosphere* **24**, 695.
- MCGREGOR, D., 2004. The current status of MTBE mammalian toxicology. 2nd European Conference on MTBE, Barcelona, Spain, 2004.
- MCKONE, T.E., K.G. ENOCH, 2002. CalTOX, A Multimedia Total Exposure Model Spreadsheet User's Guide. School of Public Health, University of California, Berkeley, CA 94720.
- MEHLMAN, M.A., 2002. Carcinogenicity of methyl-tertiary butyl ether in gasoline, Carcinogenesis Bioassays and Protecting Public Health. *Annals of the New York Academy of Sciences*, pp. 149-159.
- MIRABELLA, W. 2003. MTBE & ETBE European Key Tools to Address EU Alternative & Bio-Fuels Ambition. Lyondell Chemical Europe Inc., Presentation at Sofia Initiative on Local Air Quality (SILAQ), Sofia, Bulgaria April 9, 2003.
- MUNZ, C., R. GÄLLI, G. KIAYIAS, B. SCHMID, 1998. Risk assessment, mass balance and successful remediation of a major gasoline spill in a residential area. In: anonymous

- (Editor), Sixth International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil. Thomas Telford, Edinburgh, pp. 1067-1068.
- NOURI, B., B. FOUILLET, G. TOUSSAINT, R. CHAMBON, P. CHAMBON, 1996. Complementary of purge-and-trap and head-space capillary gas chromatographic methods for determination of methyl-tert.-butyl ether in water. *J. Chromatogr. A* **726**, 153-159.
- PAHLKE, G., H. LEONHARD, M. TAPPE, 2000. Mögliche Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE als Kraftstoffzusatz in Deutschland und Westeuropa. *Erdöl Erdgas Kohle* **10**, 498-504.
- PANKOW, J.F.; LUO, W.; BENDER, D.A.; ISABELLE, L.M.; HOLLINGSWORTH, J.S.; CHEN, C.; ASHER, W.E.; ZOGORSKI, J.S. 2003. Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. *Atmos. Environ.* **37**, 5023-5046.
- ROSELL, M., LACORTE, S., GINEBREDÀ, A. AND BARCELO, D., 2003. Simultaneous determination of methyl tert.-butyl ether and its degradation products, other gasoline oxygenates and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in Catalonian groundwater by purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **995**, 171-184.
- SACHER, F., 2002. Vorkommen von MTBE in Grund- und Oberflächenwässern – Bedeutung für die Wasserversorgung. In:Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE (Methyl-tertiär-butylether) als Kraftstoffzusatz, MTBE-Fachgespräch am 21.2.2002 in Karlsruhe Tagungsband Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe; Luftqualität, Lärm, Verkehr 5, 68-80
- SCHIRMER, M., 2002. MTBE als Benzinhaltstoff - Probleme mit dem "Natural Attenuation"-Ansatz bei Benzinschadensfällen. In:Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE (Methyl-tertiär-butylether) als Kraftstoffzusatz, MTBE-Fachgespräch am 21.2.2002 in Karlsruhe Tagungsband Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe; Luftqualität, Lärm, Verkehr 5, 33-42.
- SCHIRMER, M.; B.J. BUTLER, C.D. CHURCH, J.F. BARKER, N. NADARAJA, 2003. Laboratory evidence of MTBE biodegradation in Borden Aquifer material. *J. Contam. Hydrol.* **60**, 229-249.
- SCHMIDT, T.C., M. BITTENS, H.P. ARP, S.B. HADERLEIN, 2003. Transfer pathways of MTBE into groundwater: the role of diffuse vs. point sources. Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten, Band 31, First European Conference on MTBE, 8-9 September 2003 Dresden University of Technology.
- SCHMIDT, T.C., S.B. HADERLEIN, 2000. Does the use of MTBE pose environmental problems in Switzerland? EAWAG, Report for the Swiss Agency for Environment, Forests and Landscape (BUWAL).
- SCHMIDT, T.C., M. SCHIRMER, H. WEIß, S.B. HADERLEIN, 2004. Microbial degradation of methyl tert-butyl ether and alcohol in the subsurface. *J. Contam. Hydrol.* **70**, 173-203.
- SCHMIDT, T.C., S.B. HADERLEIN, R. PFISTER, R. FORSTER, 2004b. Occurrence and fate modeling of MTBE and BTEX compounds in a Swiss Lake used as drinking water supply. *Water Res.* **38**, 1520–1529.
- SCHUHMACHER, R., 2000. Studie zum Vorkommen von Methyl-tert-Butylether in österreichischem Grund- und Oberflächenwasser, IFA Tulln, Tulln.

- SCHUMANN, U., A. TEICHMANN, K. DETTMER, W. ENGEWALD, 2005. Poster ANAKON, Regensburg, 15.-18.03.05.
- SCHWARZENBACH, R., P. GSCHWEND, D. IMBODEN, 2002. Environmental Organic Chemistry. 2nd ed., John Wiley, New York.
- SLBW, STATISTISCHES LANDESAMT BADEN-WÜRTTEMBERG, 2004. Kraftfahrzeugbestand und Kraftstoffverbrauch im Straßenverkehr in Baden-Württemberg seit 1950 (<http://www.statistik.baden-wuerttemberg.de>)
- SMITH, J.F.; T.E. KLEINDIENST, E.E. HUDGENS, C.D. MCIVER, 1991. The photooxydation of methyl tertiary butyl ether. *Int. J. Chem. Kin.* **23**, 907-924.
- SNIDER, J. R.; G.A. DAWSON, 1985. Tropospheric light alcohols, carbonyls, and acetonitrile – Concentrations in Southwestern United States and Henry Law data. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **90**, 3797-3805.
- STAUDINGER, J.; P.V. ROBERTS, 2001. A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere* **44**, 561-576.
- TLUG, THÜRINGISCHE LANDESANSTALT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE, 2004. Datenblatt MTBE – Monitoring. Prüfbericht Nr. AUA 5950.1-00.
- TRAUP, S., B. KRUSE, 1996. Winddaten für Windenergienutzer. Deutscher Wetterdienst.
- TRRP, TEXAS RISK REDUCTION PROGRAM, 2005. Toxicity and Chemical/Physical Properties. Texas Natural Resource Conservation Commission (TNRCC).
- TUAZON, E.C., W.P.L. CARTER, S.M. ASCHMANN, R. ATKINSON, 1991. Products of the gas-phase reaction of methyl tert-butyl ether with the OH radical in the presence of NO_x. *Int. J. Chem. Kinet.* **23**, 1003-1015.
- UBA, UMWELTBUNDESAMT, 2003. Umweltrelevanz des Stoffes Methyltertiärbutylether (MTBE) unter besonderer Berücksichtigung des Gewässerschutzes. (www.umweltbundesamt.de/verkehr/kraftubst/additiva/mtbe.htm)
- UMEG ZENTRUM FÜR UMWELTMESSUNGEN UMWELTERHEBUNGEN UND GERÄTESICHERHEIT, 2002. Abschlussbericht zur Messung von MTBE in Mannheim / Heidelberg von Mai 2001 bis Juni 2002. UMEG Bericht Nr. 31-19/2002, Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Stuttgart.
- UMEG ZENTRUM FÜR UMWELTMESSUNGEN, UMWELTERHEBUNGEN UND GERÄTESICHERHEIT, 2002a. Luftschadstoff-Emissionskataster Baden-Württemberg 2000, Quellengruppe Verkehr. UMEG Bericht Nr. 4-06 2002.
- V.D. TRENCK, T., 2002. Grundwasser-Geringfügigkeitsschwelle für MTBE. In: Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE (Methyl-tertiär-butylether) als Kraftstoffzusatz, MTBE-Fachgespräch am 21.2.2002 in Karlsruhe Tagungsband Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe; Luftqualität, Lärm, Verkehr 5, 98-102.
- WABOA, WASSER- UND BODENATLAS BADEN-WÜRTTEMBERG, 2004. Ministerium für Umwelt und Verkehr. - 2., erw. Aufl.: Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg.
- WALLINGTON, T.J., S. JAPAR, 1991. Atmospheric Chemistry of Diethyl Ether and Ethyl tert-Butyl Ether. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 410-415.

WWK, WASSERWIRTSCHAFTKATASTER, 2003. Wassergüte in Österreich Jahresbericht 2002. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien, Juli 2003.

9 LISTE DER ANHÄNGE

- Anhang 1:** Physico-Chemical Properties of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, TBA und TBF.
- Anhang 2:** Arp, H.P., T.C. Schmidt 2004. Air-Water Transfer of MTBE, Its Degradation Products, and Alternative Fuel Oxygenates: The Role of Temperature. *Environ. Sci. Technol.*; 38; 5405-5412.
- Anhang 3:** Arp, H.P., K. Fenner, T.C. Schmidt. 2005. Predicting MTBE, TBF and TBA levels in the Environment Using the Fugacity Approach. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3237-3244.
- Anhang 4:** Schmidt, T.C., M. Bittens, H.P. Arp, S. Haderlein, 2003. Transfer pathways of MTBE into groundwater: the role of diffuse vs. point sources. Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten, Band 31, First European Conference on MTBE, 8-9 September 2003 Dresden University of Technology.
- Anhang 5:** Valtchev S., M. Bittens, H.P. Arp, T.C. Schmidt, 2004. Comparing the environmental fate of MTBE and ETBE using Level III multicompartement model. 2nd European Conference on MTBE, Nov. 4-5, 2004, Barcelona. (*abstract*)
- Anhang 6:** 2005 European MTBE and Other Fuel Oxygenates Training Sessions. Leipzig, May 30-31, 2005. (*flyer and program*)

Anhang I.

VALUES OF PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS

A. Methyl-*tert.*-butylether (MTBE)

OCTANOL-WATER PARTITION COEFFICIENT

Log K _{ow}		
Experimental values		
0.94		Hansch et al. (1995), Funasaki et al.(1985)
1.06		at 20-23°C by Huels AG (1993)
1.24		Fujiwara et al. (1984)
Calculated values		
1.06		Hansch et. al. (1968) in EFOA (2002)
1.43		calculated using the SRC LOGKOWWIN software
Other		
1		Kawamoto et al. (2003)
1.1		Gilbert and Calabrese (1992)
1.2		at 25°C in NTSC (1997), Nihlen et al. (1994), Deeb et al. (2000)
1.3		Veith et al. (1983)
1.6		Komex(2001)

VAPOUR PRESSURE

V, Pa	T, °C	
Experimental values		
33000	25	as 249 mmHg by Daubert and Danner (1985)
33400	25	Ambrose et al. (1976)
26800	20	Huels AG (1993)
27000	20	ARCO (1997)
40600	30	ARCO (1997)
40800	30	ARCO (1997)
59900	40	ARCO (1997)
60500	40	ARCO (1997)
Other		
10890	0	Peters et al. (2002)
17600	10	calculated as 17.6 kPa in Lide (2001)
17590	10	Peters et al. (2002)
26800	20	as 268 hPa in ChemDAT (2002)
31997	20	as 240 mmHg in Mackay et al. (1993)
33197	20	249 mmHg in NJDHSS
26800	20	MABANAFT GmbH (1994)
27210	20	Peters et al. (2002)
27561	20	0.272 atm (Lide,1996) in Kawamoto et al.(2003)
33000	25	REPSOL PETROLEO, S.A. MADRID (1985)
32600	25	as 326 hPa in McKee et al. (1997)
32663	25	as 245 mmHg in Evans and Edlund (1936)
33000	25	as 33 kPa Reid vapour pressure in Irwin (1997)
33197	25	as 249 mmHg in Schmidt and Haderlein (2000)
33237	25	as 249.3 mmHg by Daubert and Danner (1992)
33330	25	as 250 mmHg in Daubert and Danner (1989)
33437	25	as 0.33 atm in NTSC (1997)
33400	25	as 334 hPa in Baehr et al. (1999)
33463	25	as 251 mmHg in Mace and Choi (1998)
33500	25	(range 32 659 - 33 545 Pa) in Mackay et al. (1993)
40880	30	Peters et al. (2002)
53742	38.7	at 100F as 7.8 psi Reid vapour pressure by ARCO (1995)

VAPOUR PRESSURE (continued)

V, Pa	T, °C	
54000	38	as 54 kPa Reid vapour pressure in OFA/ACFA
55120	38	as 8 psi Reid vapour pressure in EFOA (2002)
55000	38	as 55 kPa Reid vapour pressure in EFOA (2002)
59690	40	Peters et al. (2002)
32600	n.a.	CambridgeSoft Chemfinder
33300	n.a.	SRC
32600	n.a.	Miljøstyrelsen (1998)

SOLUBILITY

S, g/L	T, °C	
Experimental values		
83.0	0.0	Stephenson (1992)
62.1	5.0	±1.9 g/l, Fischer et al. (2004)
51.0	9.7	Stephenson (1992)
26.0	9.7	Huels AG (1993)
42.0	19.8	Stephenson (1992)
48.0	19.8	Merck (1989)
42.0	20.0	estimated as 4200 mg/L in EFOA (2002)
48.0	20.0	as 0.048 g/cm ³ in Lahvis and Rehmann (2000)
35.5	20.0	±1.7 g/l, Fischer et al. (2004)
51.0	25.0	as 51000 mg/L by Bennett and Philip (1928)
48.0	25.0	Budavari (1996)
50.0	25.0	Huels AG (1993)
43.0	25.0	based on the results of Stephenson (1992) in Robbins et al. (1993)
51.26	25.0	as 51260 mg/l in Beilstein (na)
31.0	29.6	Stephenson (1992)
25.0	39.3	Stephenson (1992)
19.0	48.6	Stephenson (1992)
Other values		
40.3	n.a.	as -logS 0.34 [log(mol/l)] in Schwarzenbach (2003)
43.0	n.a.	as 43000000 ug/L in Davidson and Parsons (1996)
48.0	n.a.	Miljøstyrelsen (1998)
51.0	n.a.	CambridgeSoft Chemfinder
50.2	n.a.	as 0.57 mol/L in Knox et al. (1993)
51.3	n.a.	as 51.26 g/L in Yalkowski (1989)

HENRY'S LAW CONSTANT

HLC, Pa.m ³ /mol	T, °C	
Experimental values		
53.5	25	as 0.0216 dimensionless by Robbins et al. (1993)
59.5	25	Hine and Mookerjee (1975)
79.3	25	as 0.032 (mean) dimensionless, Callender and Davis (2001)
76.8	25	as 0.031 dimensionless, Callender and Davis (2001)
72.4	25	as 0.0292 dimensionless in Fischer et al. (2004)
74.4	25	as 0.030 dimensionless, Callender and Davis (2001)
137.6	25	as 0.0555 (± 0.0122) dimensionless, Bierwagen et al. (2001)
81.8	25	as 0.0330 dimensionless in Arp et al. (2003)
63.2	25	as 0.0255 dimensionless by Miller and Stuart (2000)
71.9	25	as 0.029 (±0.003) dimensionless by Bradley et al. (2001)
20.9	3	as 0.0091 dimensionless in Fischer et al. (2004)
25.9	5	as 0.0112 dimensionless in Fischer et al. (2004)
24.5	5	as 0.0106 dimensionless in Arp et al. (2003)
16.5	10	as 0.007 dimensionless, Baehr et al. (1999) in Dakhel et al. (2003)
27.5	10	as 0.0117 dimensionless in Fischer et al. (2004)

HENRY'S LAW CONSTANT (continued)

HLC, Pa.m³/mol	T, °C	
35.8	10	as 0.0152 dimensionless in Arp et al. (2003)
23.8	10	Fukuchi et al. in Arp et al. (2003)
35.9	14.8	as 0.015 dimensionless, Callender and Davis (2001)
38.3	15	as 0.016 dimensionless, Callender and Davis (2001)
93.2	15	as 0.0389 dimensionless by Bierwagen et al. (2001)
42.4	15	as 0.0177 dimensionless in Fischer et al. (2004)
50.3	15	as 0.0210 dimensionless in Arp et al. (2003)
54.6	20	as 0.0224 dimensionless in Fischer et al. (2004)
56.0	20	as 0.023 dimensionless, Callender and Davis (2001)
66.0	20	as 0.0271 dimensionless in Arp et al. (2003)
53.6	20	Fukuchi et al. in Arp et al. (2003)
61.0	20.2	as 0.025 dimensionless, Callender and Davis (2001)
89.3	25.2	as 0.036 dimensionless, Callender and Davis (2001)
105.8	29.8	as 0.042 dimensionless, Callender and Davis (2001)
113.3	29.8	as 0.045 dimensionless, Callender and Davis (2001)
179.2	30	as 0.0711 dimensionless by Bierwagen et al. (2001)
121.0	30	as 0.048 dimensionless by Robbins et al. (1993)
110.9	30	as 0.0440 dimensionless in Arp et al. (2003)
99.1	30	Fukuchi et al. in Arp et al. (2003)
141.2	30.2	as 0.056 dimensionless, Callender and Davis (2001)
169.1	35	as 0.0660 dimensionless in Arp et al. (2003)
224.4	40	as 0.0862 dimensionless by Robbins et al. (1993)
143.7	40	as 0.0552 (±0.0008) dimensionless by Vane et al. (2001)
191.6	40	as 0.0736 dimensionless in Arp et al. (2003)
221.8	40	Bierwagen and Keller in Arp et al. (2003)
166.6	40	Fukuchi et al. in Arp et al. (2003)
367.7	45	as 0.139 dimensionless by Robbins et al. (1993)
Calculated values		
70.1	25	Ahlberg et al. (2001)
145.9	25	calculated using the HENRYWIN software (SRC)
13.1	0	Fischer et al. (2004)
45.5	5	as 0.0197 dimensionless, in Komex (2001)
9.9	5	as 0.0043 dimensionless based on the results of Robbins et al. (1993)
16.2	10	as 0.0069 dimensionless based on the results of Robbins et al. (1993)
31.0	10	in Fischer et al. (2004) using data from Rippen (1990) and Peters et al. (2002)
26.1	15	as 0.0109 dimensionless based on the results of Robbins et al. (1993)
41.2	20	as 0.0169 dimensionless based on the results of Robbins et al. (1993)
72.5	20	in Fischer et al. (2004)
98.5	30	as 0.0391 dimensionless based on the results of Robbins et al. (1993)
164.1	30	Fischer et al. (2004)
Method unknown		
55.7	25	US EPA 1993
59.8	25	Schmidt and Haderlein (2000)
59.5	25	as 0.02399 dimensionless, in Zogorski and al. (1997)
111.4	25	as 0.04496 dimensionless, in Zogorski and al. (1997)
141.8	25	as 0.05722 dimensionless, Ulrich (1999)
30.4	25	as 0.01226 dimensionless, in Zogorski and al. (1997)
64.4	25	as 0.026 dimensionless, in Zogorski and al. (1997)
45.6	25	as 0.0184 dimensionless, Mace and Choi (1998)
195.8	25	as 0.079 dimensionless, BUWAL (2001)
50.7	25	Hong et al. (2001)
45.6	20	EPA (1986)
70.1	20	EFOA (2002)
43.8	20	as 0.018 dimensionless in Zogorski and al. (1996)
70.3	n.a.	Mackay et al. (1993)
65.4	n.a.	EFOA (2002)
69.9	n.a.	EFOA (2002)

ORGANIC CARBON PARTITION COEFFICIENT

K_{oc}	
1.05	Gilbert and Calabrese (1992)
2.89	EPA (1995)
5.258	[L/kg], RAIS
6	HSDB (2001)
7.94	as LogKoc 0.9, Kawamoto et al. (2003)
10.23	as Log Koc 1.01, Davidson and Parsons (1996)
10.85	[mL/g] as Log Koc 1.035, Zogorski et al. (1997)
10.96	EPA (1993)
11	Pankow et al. (1997), Zhang et al. (1998)
	Zogorski et al. (1997), Schmidt and Haderlein (2000), Lyman et al. (1982) in
11.2	SRC (1988)
12.3	Zogorski et al. (1997), EPA (1993)
12.6	as Log Koc 1.1 (log L/kg), BUWAL (2001)

FUEL-WATER PARTITION COEFFICIENT

$\log K_{fw}$	
1.2	exp. values from Cline (1991)

B. Ethyl-*tert.*-butylether (ETBE)**OCTANOL-WATER PARTITION COEFFICIENT**

$\text{Log } K_{ow}$	
1.74	Schmidt et al. (2001)
1.88	TRRP (2003)
1.92	calculated using the LOGKOWWIN software (SRC); Meylan & Howard (1995)

VAPOUR PRESSURE

V, Pa	T, °C	
16492	25	as 124 mmHg in Daubert & Danner (1993)
11965	n.a.	as 89.96 mmHg TRRP (2003)
20290	n.a.	in Arp, 2003

SOLUBILITY

S, g/L	T, °C	
12	20°C	Evans and Edlund (1936)
5.03	n.a.	TRRP (2003)

**HENRY'S LAW
CONSTANT**

$\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$	T, °C	
166.1	25	Arp et al. (2003)
240.9	25	Miller & Stuart (2000)
272.6	n.a.	Potter (2001)
245.4	n.a.	TRRP (2003)
140.8	25	VP/WSOL (SRC)
48.7	10	Arp (2003)

ORGANIC CARBON PARTITION COEFFICIENT

log K_{oc}

1.57

TRRP (2003)

0.94

K_{oc} of 8.91 in Arp (2003)**FUEL-WATER PARTITION COEFFICIENT****log K_{fw}**

1.78

calculated values after Cline (1991)

C. *tert.*-Amylmetylether (TAME)

OCTANOL-WATER PARTITION COEFFICIENT

Log K_{ow}	
1.55	Schmidt et al. (2001)
1.92	LOGKOWWIN (SRC)
1.95	TRRP (2003)

VAPOUR PRESSURE

V, Pa	T, °C	
10023	25	75.20 mmHg Daubert & Danner (1985)
13291		99.72 mmHg TRRP (2003)
9100		in Arp 2003

SOLUBILITY

S, g/L	T, °C	
20	n.a.	0.117 mol/l in Schmidt et al. (2001)
4.3	n.a.	TRRP (2003)

HENRY'S LAW CONSTANT

Pa.m ³ /mol	T, °C	
134.1	25	as 0.0541 dimensionless, Arp et al. (2003)
192.4	25	Miller & Stuart (2000)
271.7	25	Meylan & Howard (1995)
	n.a.	as 0.13 dimensionless, TRRP (2003)

ORGANIC CARBON PARTITION COEFFICIENT

log K_{oc}	
1.62	TRRP (2003)

FUEL-WATER PARTITION COEFFICIENT

log K_{fw}	
1.78	calculated values after Cline (1991)

D. Diisopropylether (DIPE)

OCTANOL-WATER PARTITION COEFFICIENT

Log K_{ow}	
1.52	Sangster (1994)
1.88	calculated using the LOGKOWWIN software (SRC)

VAPOUR PRESSURE

V, Pa	T, °C	
19817	25	as 149 mmHg in Daubert & Danner (1989)

17290	20	as 130 torr in Verschueren (1977)
19830	25	as 149.1 torr in Ambrose et al. (1976)

SOLUBILITY

S, g/L	T, °C	
2	20	Hann,R.W. JR. et al. (1977)
8.8	20	Gerhartz (1985)

HENRY'S LAW CONSTANT

Pa.m ³ /mol	T, °C	
260.3	25	Arp, H.P. et al. (2003)
231.0	25	Miller, E. M. et al. (2000)
208.2	25	Nielsen, F. et al. (1994)
191.9	25	Yaws, C.L. et al. (1992)
259.5	25	Schwarzenbach, R.P. et al. (2003)
220.6	25	Fukuchi et al. in Arp et al. (2003)
231.0	25	VP/WSOL (SRC)
73.2	10	Arp, H.P. et al. (2003)
66.6	10	Fukuchi et al. in Arp et al. (2003)
172.8	20	Arp, H.P. et al. (2003)
151.6	20	Fukuchi et al. in Arp et al. (2003)
354.6	30	Arp, H.P. et al. (2003)
307.5	30	Fukuchi et al. in Arp et al. (2003)
678.2	40	Arp, H.P. et al. (2003)
518.1	40	Fukuchi et al. in Arp et al. (2003)

ORGANIC CARBON PARTITION COEFFICIENT

log K _{oc}	
2.2	SRC
1.02	estimated as K _{oc} 10.5 L/kg with PCKOCWIN (SRC)

FUEL-WATER PARTITION COEFFICIENT

log K _{fw}	
2.56	calculated values after Cline (1991)

E. *tert.*-Butylalkohol (TBA)**OCTANOL-WATER PARTITION COEFFICIENT**

Log K _{ow}	
0.35	Hansch et al. (1995)
0.73	LOGKOWWIN (SRC)

VAPOUR PRESSURE

V, mmHg	T, °C	
40.7	25	Daubert & Danner (1989)
44	26	Analytica Co
41.67	25	HSDB (1991)
41.7	25	Boublik et al. (1984)
30.6	20	Sherman (1978)

SOLUBILITY

S, g/L	T, °C	
1E+03	25	Riddick et al. (1985)
miscible		in Arp 2003

HENRY'S LAW CONSTANT

Pa.m ³ /mol	T, °C	
0.1	0	Snider & Dawson (1985) in Arp et al. (2003)
1.5	25	Snider & Dawson (1985) in Arp et al. (2003)
0.9	25	Altschuh et al (1999)
1.2	25	HSDB (1991)

ORGANIC CARBON PARTITION COEFFICIENT

log K _{oc}	
0.41	calculated according to Poole and Poole (1999)

FUEL-WATER PARTITION COEFFICIENT

log K _{fw}	
-0.62	measured by us using the standard addition method described in Schmidt (2002) and the analytical method described in Zwank (2001)

F. *tert.*-Butylformiat (TBF)**OCTANOL-WATER PARTITION COEFFICIENT**

Log K _{ow}	
1.2	LOGKOWWIN (SRC)
1	ACD Solaris

SOLUBILITY

S, g/L	T, °C	
17.4	25	Church et al. (1999)

HENRY'S LAW CONSTANT

Pa.m ³ /mol	T, °C	
59.8	25	Church et al. (1999)
70.6	25	in Arp (2003)

ORGANIC CARBON PARTITION COEFFICIENT

log K_{oc}
1.91

ACD Solaris

REFERENCES

- ACD Solaris: values calculated with Advanced Chemistry development (ACD) Software Solaris V4.67 were extracted from Chemical Abstracts using SciFinder Scholar
- Achten, C., W. Püttmann, J. Klasmeyer. 2002. Compartment modeling of MTBE in the generic environment and estimations of the aquatic MTBE input in Germany using the EQC model. *J. Environ. Monit.*, 4, 747-753.
- Ahlberg, R., J-P. Gennart, R. E. Mitchell, M. Schulte-Koerne, E. Thomas, H. Vahervuori, H. Vrijhof, and C.D. Watts, 2001. An Environmental Risk Assessment of MTBE Use in Europe.
- Altschuh J et al; *Chemosphere* 39: 1871-87 (1999)
- Ambrose D., J.H. Ellender, C.H.S. Sprake and R. Townsend. 1976. Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds, XLIII. Vapor Pressures of Some Ethers, *J. Chem. Thermodynamics*, 8: 165-178.
- Ambrose, D.; Ellender, J.H.; Sprake, C.H.S.; Townsend, R. 1976. Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds. XLIII. Vapor Pressures of Some Ethers.; *J. Chem. Thermodyn.*; 8:165-78.
- Analytica Chemical Company, Mexico (<http://www.analytyka.com.mx>)
- ARCO Chemical Company, 1990. MTBE- A Key Ingredient for Environmentally Cleaner Gasoline.
- ARCO Chemical Company, 1995. MTBE Use and Possible Occurrences in Water Supplies. Prepared by William J. Piel. May 10. 4 pp. Newton Square, Pennsylvania.
- ARCO Chemical Company, 1997 in EFOA (2002)
- Arp, H.P., and T. Schmidt. Temperature Dependency of the Air-Water Transfer of MTBE, Alternatives and Degradation Products. 2003 (unpublished data)
- Atkinson, R. 1989. Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph No. 1.*
- Atkinson, R. 1994. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 2*, p. 134.
- Atkinson, R.; Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds; *Journal of Physical and Chemical Reference Data. Monograph No. 1.* 1989.
- Baehr, A.L., P.E. Stackelberg, and R.J. Baker, 1999. Evaluation of the Atmosphere as a Source of Volatile Organic Compounds in Shallow Groundwater: *Water Resources Research*, v. 35, no. 1, p. 127-136, 127-136.
- Bennett, G.M., W.G. Philip, 1928. *J. Chem. Soc.*, pp. 1930-7.
- Bennett, P.J., J.A. Kerr, 1990. Kinetics of the Reactions of Hydroxyl Radicals with Aliphatic Ethers Studied under Simulated Atmospheric Conditions: Temperature Dependences of the Rate Coefficients. *J. Atmos. Chem.* 10, 29-38.
- Bierwagen, B.G., A.A. Keller, 2001. Measurement of Henry's Law Constant for Methyl tert-Butyl Ether Using Solid-Phase Microextraction. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20: 1625-1629.
- Bierwagen, B.G., A.A. Keller, 2001a. Hydrophobic Hollow Fiber Membranes for Treating MTBE-Contaminated Water. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1875-1879.
- Borden, R.C., R.A. Daniel, L.E. LeBrun, C.W. Davis, 1997. Intrinsic Biodegradation Rates of MTBE and BTEX in a Gasoline-Contaminated Aquifer. *Wat. Resour. Res.*, 33, 1105-1115.
- Boublik, T.; Fried, V.; Hala, E.; The Vapor Pressures of Pure Substances: Selected Values of the Temperature Dependence of the Vapour Pressures of Some Pure Substances in the Normal and Low Pressure Region. Vol. 17.; Amsterdam, Netherlands: Elsevier Sci. Publ.; 1984
- Bradley, P.M., F.H. Chapelle, J.E. Landmeyer, 2001. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67, 1975-1978.
- Bradley, P.M., F.H. Chapelle, J.E. Landmeyer, 2001. Effect of Redox Conditions on MTBE Biodegradation in Surface Water Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4643-4647.
- Budavari, S. (ed.). 1996. *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 1032.
- BUWAL 2001. TransSim: Stoffdatenbank. BUWAL, Bern, Switzerland.
- BUWAL 2002. Abschätzung der Altlastenrelevanz von Methyl-tert-butylether (MTBE). Umwelt-Materialien Nr. 151 Altlasten / Gewässerschutz, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL, Bern.
- Calculated values using the EPIWIN software of SRC, Syracuse Research Corporation
- Callender, T., L.C. Davis, 2001. Environmental Behavior of Methyl tert-Butyl Ether: A Study of Henry's Law Constant and the Dispersion of MTBE through River Bottom Sand and Soil. Proceedings of the 2001 Conference on Environmental Research, May 21-24, Kansas State University, Manhattan, Kansas.
- CambridgeSoft Chemfinder. Interactiv Chemiacal Database <http://www.chemfinder.com>. Data 27/7-2001.
- ChemDAT, The Merck Chemical Database, Merck 2002.
- ChemFinder.Com online chemical databases (<http://chemfinder.cambridgesoft.com>)
- Chiao, F., R.C. Currie, T.E. McKone, 1994. Intermedia Transfer Factors for Contaminants Found at Hazardous Waste Sites: BENZENE, Draft Final Report for the Office of Scientific Affairs, DTSC and California EPA in support of the CalTOX Model.

- Church, C.D., J.F. Pankow, and P.G. Tratnyek, 2000. Effects of Environmental Conditions on MTBE Degradation in Model Column Aquifers: II. Kinetics. Symposia Papers Presented Before the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society, San Francisco, CA, March 26-30, (<http://cgr.es.eogi.edu/mtbe/>).
- Dakhel, N., G. Pasteris, D. Werner, P. Hohener, 2003. Small-Volume Releases of Gasoline in the Vadose Zone: Impact of the Additives MTBE and Ethanol on Groundwater Quality. *Environ. Sci. Technol.*; ASAP Article; DOI: 10.1021/es026442n
- Daubert, T.E. and R.P. Danner, 1985. Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds, p. 450, American Institute of Chemical Engineers (SRC Database).
- Daubert, T.E., R.P. Danner, 1989. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation. Washington, D.C.: Taylor and Francis.
- Daubert, T.E., R.P. Danner, 1992. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation Part I. Design Institute for Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers. Hemispheric Publishing Corp., Washington D.C.
- Daubert, T.E., R.P. Danner. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation. Washington, D.C.: Taylor and Francis, 1989.
- Daubert, T.E., R.P. Danner. 1993. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds, Data Compilation, Taylor and Francis, New York, NY
- Davidson and Parsons, 1996. Remediating MTBE with Current and Emerging Technologies. Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater Conference, November 13-15, 1996, Houston, pp.15-29.
- Davidson, J.M., 1995. Fate and Transport of MTBE - The latest data. In: Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation Conference. pp. 285-301. November 29 - December 1. Houston, Texas. Dublin, Ohio: NGWA.
- Deeb, R. A., K. M. Scow, and L. Alvarez-Cohen, 2000. Aerobic MTBE Biodegradation: An Examination of Past Studies, Current Challenges and Future Research Directions. *Biodegradation* 11: 171-186.
- EFOA, European Fuel Oxygenates Association, 2002. MTBE Resource Guide. (www.efoa.org/mtbe)
- EPA 1986. Nineteenth Report of the Interagency Committee to the Administration; Receipt and Request for Comments Regarding Priority List of Chemicals. *Federal Register*, 51(210): 41,417-41,432.
- EPA 1993. Technical Information Review. Methyl tertiary Butyl Ether (CAS No. 1634-04-4). Office of Pollution Prevention and Toxics, U.S. EPA, Washington, D.C.
- EPA 1995. MTBE in Water. Draft. Draft by Evelyn Washington. August 1. Office of Ground Water and Drinking Water, U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.: U.S. EPA.
- Evans, T.W.; K.R. Edlund, 1936. Tertiary Alkyl Ethers Preparation and Properties; *Ind. Eng. Chem.* 28:1186-8.
- Fayolle, F., A. François, L. Garnier, D. Godefroy, H. Mathis, P. Piveteau and F. Monot. 2003. Limitations in MTBE Biodegradation. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 58, No. 4, pp. 497-504
- Finneran, K.T., D.R. Lovley, 2001. Anaerobic Degradation of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) and tert-Butyl Alcohol (TBA). *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1785-1790.
- Fischer, A., M. Müller, J. Klasmeier, 2004. Detremination of Henry's Law constant for methyl tert-butyl ether (MTBE) at groundwater temperatures. *Chemosphere* 54, 689-694.
- Fujiwara, Y., T. Kinoshita, H. Sato, I. Kojima, 1984. Biodegradation and Bioconcentration of alkyl ethers. *Yukagaken* 33: 111-114.
- Fuller, E.N., P.D. Schettler, and J.C. Giddings. 1966. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial Engineering and Chemistry* 58:19- 27.
- Funasaki, N., S. Hada and S. Nieya, 1985. Partition Coefficients of Aliphatic Ethers-Molecular Surface Area Approach. *Journal of Physical Chemistry*, 89, 3406.
- Gerhartz, W. (exec ed.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th ed. Vol A1: Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985 to Present., p. VA10 23
- Gilbert, C.E., and E.J. Calabrese, 1992. Developing a Standard for Methyl Butyl Ether in Drinking Water (Chapter 22). In: Gilbert CE, Calabrese EJ (eds.). *Regulating Drinking Water Quality*. Lewis Publishers, p.231-252.
- Gonzalez, B.G., I.O. Uribe, 2001. Mathematical Modeling of the Pervaporative Separation of Methanol-Methylterbutyl Ether Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1720-1731
- Hann, R.W. JR.; Jensen, P.A.; *Water Quality Characteristics of Hazardous Materials.*; NTIS-PB-285946. Texas A&M Univ., College Station Environmental Engineering Div. 1751 PP.; 1977
- Hansch, C., A. Leo, D. Hoekman, 1995. Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Washington, DC: American Chemical Society, 15.
- Hansch, C.; J.E. Quinlan, G.L. Lawrence, 1968. Linear Free Energy Relation between Partition Coefficients and the Aqueous Solubility of Organic Liquids. *J. Org. Chem.*; 33:347.
- Hertwich, E.G.; S.F. Mateles, W.S. Pease, T.E. McKone, 2001. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 928-939.

- Hine, J. and P.K. Mookerjee, 1975. The Intrinsic Hydrophilic Character of Organic Compounds. Correlations in Terms of Structural Contributions. *J. Org. Chem.* 40: 292-298.
- Hong, M.S. et al., 2001. Phytoremediation of MTBE from a Groundwater Plume. *Environ. Sci. Technol.*, 35,1231-1239.
- Howard, P.H., R.S. Boethling, W.F. Jarvis, W.M. Meylan, and E.M. Michalenko, 1991. Handbook of Environmental Degradation Rates. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers, Inc., pp 653-654.
- HSDB 1997. Hazardous Substances Data Bank (HSDB): t-Butyl Methyl Ether. Last revised on April 23, 1997. Bethesda, Maryland: National Library of Medicine (NLM), National Toxicology Program (NTP).
- HSDB 2001. Hazardous Substances Databank (HSDB), A Database of the National Library of Medicine's TOXNET System. <http://toxnet.nlm.nih.gov>
- Huels AG Safety Data Sheet, (04/10/1993).
- Irwin, R.J., 1997. Environmental Contaminants Encyclopedia, National Park Service, Fort Collins, Colorado 80525.
- IST 1999. Comparative MtBE versus Benzene Plume Behavior (Technical Report). Report by IST, Inc. for BP (<http://www.integratedscience.com/>)
- Karickhoff, S.W., 1981. Semi-Empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants of Natural Water Sediments and Soils, *Chemosphere* 10(8):833-846.
- Kawamoto, K., J.S. Arey, P.M. Gschwend, 2003. Emission and Fate Assessment of Methyl Tertiary Butyl Ether in the Boston Area Airshed Using a Simple Multimedia Box Model: Comparison with Urban Air Measurements. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53, 1426-1435.
- Kenaga, E.E., 1980. Correlation of Bioconcentration Factors of Chemicals in Aquatic and Terrestrial Organisms with their Physical and Chemical Properties, *Environ. Sci. Technol.* 14(5):553-556.
- Knox, R.C., D.A. Sabatini, and L.W. Canter, 1993. Subsurface Transport and Fate Processes, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 393-404.
- Komex 2001. Water Quality Guidelines for Methyl Tertiarybutyl Ether (MTBE), Komex International Ltd. Calgary, Alberta for British Columbia Ministry of Environment, Lands & Parks Water Management Branch, Victoria, B.C.
- Kwok, E. S. C. and R. Atkinson, 1995: Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas-Phase Organic Compounds Using a Structure-Reactivity Relationship: An Update. *Atmospheric Environment* 29, 1685-1695.
- Lahvis, M.A., L.C. Rehmann, 2000. Simulation of Transport of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) to Groundwater from Small-Volume Releases of Gasoline in the Vadose Zone. *API Soil & Groundwater Research Bulletin*, No. 10 (<http://www.api.org/ehs/sgresbul.htm>).
- Langer S, E. Ljungstroem, *Comm Eur Communities*, Eur 1994, (15609, Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants Vol 1) pp 114-7 (1994)
- Lide, D.R. (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 76th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1995-1996.,p. 3-277
- Lide, D.R., 2001. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton.
- LOGKOWWIN: calculated using the SRC LOGKOWWIN software based on a structural fragment constant method
- Lyman, W.J. et al., 1982. *Handbook of Chem. Property Estimation Methods* NY: McGraw-Hill p. 4-9.
- Mace, R. E. and W.-J. Choi, 1998. The Size and Behavior of MTBE Plumes in Texas, *Proceedings of the 1998 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water-Prevention, Detection, and Remediation*, Houston, Texas: Westerville, Ohio, National Ground Water Association, p. 1-11.
- Mackay, D. 1982. Correlation of Bioconcentration Factors, *Environ. Sci. Technol.* 16:274-278.
- Mackay, D., W.Y. Shiu, and K.C. Ma, 1993. *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals - volume 3: Volatile Organic Chemicals*. Boca Raton, Florida, Lewis Publishers, 916 pp.
- McKee, R., M. Molyneux, 1997. The Health Hazards and Exposures Associated with Gasoline Containing MTBE. CONCAWE's Health Management Group, Report 97/54, Brussels.
- McKone, T.E. and R.A. Howd, 1992. Estimation Dermal Uptake of Nonionic Organic Chemicals from Water and Soil: I. Unified Fugacity-Based Models for Risk Assessment, *Risk Analysis* 12(4):543-557.
- McKone, T.E, D.H. Bennett, 2002 Chemical-Specific Representation of Air-Soil Exchange and Soil Penetration in Regional Multimedia Models (www-library.lbl.gov/docs/LBNL/466/93/PDF/LBNL-46693.pdf).
- Merck 1989. *The Merck Index: An Encyclopaedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 11th ed. Budavari S, O'Neil MJ, Smith A, Heckelman PE eds. Rahway, New Jersey: Merck & Co., Inc.
- Meylan, W. M.; Howard, P. H. Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients. *J. Pharm. Sci.* 1995, 84, 83-92.
- Meylan, W. M.; Howard, P. H. Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients. *J. Pharm. Sci.* 1995, 84, 83-92.
- Miljøstyrelsen: Handlingsplan for MTBE. June 1998.

- Miller, M.E., J.D. Stuart, 2000. Measurement of Aqueous Henry's Law Constants for Oxygenates and Aromatics Found in Gasolines by the Static Headspace Method, *Anal. Chem.*, 72,622-625.
- Nielsen, F.; Olsen, E.; Frendenslund, A., *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 2133-2138.
- Nihlen A, R. Walinder, A. Lof, G. Johanson, 1994. Toxicokinetics and Irritative Effects of MTBE in Man. Presented at the International Society for Environmental Epidemiology meeting. Durham, North Carolina.
- NSTC 1997. Interagency Assessment of Oxygenated Fuels. Washington, D.C., National Science and Technology Council (NSTC), Committee on Environment and Natural Resources, Executive Office of the President of the United States.
- OFA/ACFA; MTBE Technical Product Bulletin, Oxygenated Fuels Association/Asian Clean Fuels Association in EFOA (2002)
- Othmer, D., M. Thakar, 1953. *Ind. Eng. Chem.*, 45, 589-593.
- Pankow, J.F., R.E. Rathburn, and J.S. Zogorski, 1996. Calculated Volatilization Rates of Fuel Oxygenate Compounds and Other Gasoline-Related Compounds from Rivers and Streams. *Chemosphere*, 33(5): 921-937.
- Pankow, J.F., N.R. Thomson, R.L. Johnson, A.L. Baehr, J.S. Zogorski, 1997. The Urban Atmosphere as a Non-Point Source for the Transport of MTBE and Other Volatile Organic Compounds (VOCs) to Shallow Groundwater.; *Environ. Sci. Technol.* 31:2821-8.
- Peters, U., Nierlich, F., Sakuth, M., Laugier, M., 2002. Methyl Tert-Butyl Ether, Physical and Chemical Properties, *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Release 2003, 6th ed. VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley. DOI, 10.1002/14356007.a16_543, Article Online Posting Date: Jan. 15, 2003.
- Poole, S.K., Poole, C.F., 1999. Chromatographic models for the sorption of neutral organic compounds by soil from water and air. *Journal of Chromatography A* 845 (1- 2), 381-400.
- Potter, F. L., and Argyropoulos P. N. ETBE and Ethanol as Fuel Quality Tools Presentation at Hart World Fuels Conference Latin America & the Carribbean Rio de Janeiro, Brazil, 2001
- RAIS, Risk Assesment Information System. May 2003 Data. (<http://risk.lsd.ornl.gov>)
- Reuter, J.E., B.C. Allen, R.C. Richards, J.F. Pankow, C.R. Goldman, R.L. Scholl and J.S. Seyfried, 1998. Concentrations, Sources and Fate of the Gasoline Additive Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) in a Multiple Use Lake. *Environ. Sci. Tech.* (in press.)
- Riederer, M., 1990. Estimating Partitioning and Transport of Organic Chemicals in the Foliage/Atmosphere System: Discussion of a Fugacity-Based Model, *Environ. Sci. Technol.* 24:829-837.
- Riddick, J.A., W.B. Bunger, Sakano T.K. *Techniques of Chemistry* 4th ed., Volume II. Organic Solvents. New York, NY: John Wiley and Sons., 1985.
- Robbins, G.A., S. Wang, J.D. Stuart, 1993. Using the Static Headspace Method To Determine Henry's Law Constants, *Anal. Chem.*, 65,3113-3118.
- Sangster J; LOGKOW Databank. Sangster Res. Lab., Montreal Quebec, Canada (1994)
- Schirmer, M., J.F. Barker, 1998. A Study of Long-Term MTBE Attenuation in the Borden Aquifer, Ontario, Canada. *Ground Water Monit. Rem.*, 18, 113-122.
- Schmidt, T.C., S.B. Haderlein 2000. Does the Use of MTBE Pose Environmental Problems in Switzerland? Results of a Pilot Study Carried Out at EAWAG March - August 2000. EAWAG, Dübendorf.
- Schmidt, T.C.; Duong, H.-A.; Berg, M.; Haderlein, S.B. *Analyst.* 2001, 126, 405-413.
- Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M.; Imboden, D.M., *Environmental Organic Chemistry*, 2nd ed., Wiley Interscience, Hoboken, NJ, 2003
- Sherman, P.D. Jr.; Butyl Alcohols.; In: Kirk-Othmer *Enycl. Chem. Technol.* 3rd ed. 4:338-45.; 1978
- Smith, A.H. 1987. Infant Exposure Assessment for Breast Milk Dioxins and Furans Derived from Waste Incineration Emissions, *Risk Analysis* 7:347-353.
- Squillace, P.J., J. F. Pankow, N.E. Korte, and J.S. Zogorski, 1997. Review of the Environmental Behavior and Fate of Methyl-tertiary-Butyl Ether. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16, p.1836-1844.
- SRC 1988. Syracuse Research Corporation Calculated Values.
- SRC. Syracuse Research Corporation Calculated Values (esc.syrres.com)
- Stephenson, R.M., 1992. Mutual Solubilities: water - ketones, water - ethers and water - gasoline - alcohols. *J. Chem. Eng. Data* 37, 80-95.
- Texas Risk Reduction Program, Texas Natural Resource Conservation Commission (www.tnrcc.state.tx.us)
- Travis, C.C. and A.D. Arms, 1988. Bioconcentration of Organics in Beef, Milk, and Vegetation. *Env. Sci. Technol.* 22:271-274.
- TRRP. Texas Risk Reduction Program, Texas Natural Resource Conservation Commission (www.tnrcc.state.tx.us)
- Uddameri, V., 2001. MTBE Transport Screening Analysis in Vadose Zone. Risk and Liability Apportionment Assessment. *Environmental Forensics*, 2, 105-112.
- Vane, L.M., F.R. Alvarez, B. Mullins, 2001. Removal of Methyl tert-Butyl Ether from Water by Pervaporation: Bench- and Pilot-Scale Evaluations. *Environ. Sci. Technol.*, 35,391-397.

- Veith, G.D., D.J. Call and L.T. Brooke, 1983. Structure-Toxicity Relationships for the Fathead Minnow, *Pimephales promelas*: Narcotic Industrial Chemicals, Can. J. Fish. Aquat. Sci., 40 743-748.
- Verschueren, K.; Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 1977. New York, NY: van Nostrand Reinhold Company.
- Wallington T.J., J.M. Andino, A.R. Potts, S.J. Rudy, W.O. Siegl, Z. Zhang, M.J. Kurylo and R.E. Huie; Atmospheric chemistry of automotive fuel additives - diisopropyl ether, Environ. Sci. Technol., 27 (1993) 98-104.
- Wallington, T.J., Dagaut, Philippe, Liu, Renzhang, and M.J. Kurylo, 1988. Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with the Fuel Additives Methyl tert-Butyl Ether and tert-Butyl Alcohol over the Temperature Range 240-440 K: Environmental Science & Technology, v. 22, p. 842-844.
- Windholz M. ed., 1983. The Merck index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 10th ed. Rahway, New Jersey, Merck and Co., Inc., p 865.
- Yalkowski, S.H., 1989. Arizona Database of Aqueous Solubility. College of Pharmacy, University of Arizona, Tucson, AZ.
- Yaws, C.L.; Yang, H.-C., *Thermodynamic and Physical Property Data*, C. L. Yaws, ed(s), Gulf Publishing Company, Houston, TX, 1992, 181-206.
- Zhang, Q., L.C. Davis, and L.E. Erickson, 1998. Biodegradation and Remediation of methyl-Tertbutyl Ether. Proceedings of the 28th Annual Biochemical Engineering Conference, Iowa State University, Ames, Iowa, p.23-32.
- Zogorski, J.S., et al., 1997. Fuel Oxygenates and Water Quality, in Interagency Assessment of Oxygenated Fuels: Washington, D.C., Office of Science and Technology Policy, Executive Office of the President, chap. 2, 80 p.

Air–Water Transfer of MTBE, Its Degradation Products, and Alternative Fuel Oxygenates: The Role of Temperature

HANS PETER H. ARP[†] AND
TORSTEN C. SCHMIDT*

Center for Applied Geoscience, Eberhard-Karls-University
Tuebingen, Wilhelmstrasse 56, D-72074 Tuebingen, Germany

The gasoline oxygenate methyl *tert*-butyl ether (MTBE) has become one of the world's most widespread groundwater and surface water contaminants. As a result, there has been increasing interest in the environmental behavior of MTBE and its degradation products, mainly *tert*-butyl formate (TBF) and *tert*-butyl alcohol (TBA). In contrast, the environmental behavior of the proposed alternatives to MTBE, namely ethyl *tert*-butyl ether (ETBE), *tert*-amyl methyl ether (TAME), and diisopropyl ether (DIPE) has hardly been studied yet, although some of them are already in substantial use in various countries. A key parameter for the assessment of the fate, transport, and possible remediation of these contaminants is the air–water partitioning constant (K_{iH}). The K_{iH} is highly temperature dependent, and it is therefore necessary to obtain reliable experimental values at relevant temperatures. Hence, the K_{iH} of MTBE, ETBE, TAME, and DIPE, along with the degradation products, TBF and methyl acetate, were determined from 5 °C–40 °C. The alternatives to MTBE generally had a higher K_{iH} , which implies that, upon emission into the environment, the alternatives partition more readily into the air phase than MTBE. This may favor their use, as it is in the air phase where dilution and degradation are the most effective. The degradation products of MTBE, with the exception of TBF, have much lower K_{iH} values at all temperatures. Hence, the degradation products will have a stronger affinity for the water phase. The temperature dependency of the kinetics of air–water transfer is discussed using a boundary layer model. Only for TBA but not for the ethers a significant effect of temperature was found.

Introduction

The purpose of adding an oxygenate to gasoline is to improve fuel combustion efficiency and to lower exhaust emissions of CO and hydrocarbons. Fuel oxygenates can be simple alcohols (in use have been methanol, ethanol, isopropyl alcohol, isobutyl alcohol, and *tert*-butyl alcohol (TBA)) or dialkyl ethers (methyl *tert*-butyl ether (MTBE), ethyl *tert*-butyl ether (ETBE), *tert*-amyl methyl (TAME), and diisopropyl ether (DIPE) have been used or proposed). Ethers are largely

favoured over alcohols because of technical and economic reasons with MTBE being by far the most important fuel oxygenate to date. Approximately 20 million tons of MTBE are currently consumed worldwide each year (60% in America and 15% in Europe). In Europe, over 78 000 tonnes are emitted annually, with approximately 92.4%, 4.4%, and 3.2% being emitted into the air, water, and soil phase collectively (1). Other ethers in use are ETBE in France, Spain, and Italy, and TAME in Finland. Currently, European ETBE production is 1/8 that of MTBE (2).

The worldwide interest in the environmental processes governing the fate of MTBE is indicated by extensive risk assessments carried out recently by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (3) and the European Union (EU) (1) as well as by numerous international conferences. With the incorporation of MTBE in VOC monitoring programs increasingly more instances of MTBE occurrence in the environment are being reported, including rainwater (4), surface water (5–8), groundwater (1, 2, 7–11), and drinking water (12, 13). What makes MTBE a unique contaminant is (i) its ability to move readily throughout various environmental compartments and (ii) its resistance to degradation in all environmental compartments except air. For instance, MTBE has been found to be the only gasoline constituent contaminating groundwater over long time periods after a spill in the vadose zone (14), and riverbank filtration has recently been found relatively ineffective at lowering MTBE water concentrations (12).

MTBE is introduced into the environment both through point sources (e.g., leaking undergrounds storage tanks (LUSTs)) and diffuse sources (e.g., evaporative and exhaust emissions from automobiles); however, on a regional scale, one can simplify MTBE contamination as being more-or-less homogeneously distributed. This is verified by the omnipresence of MTBE in air and water samples.

Also of interest are the transformation products of MTBE. The transformation of MTBE in air has been studied intensely (15–18), and microbial degradation has been reviewed several times (19–21). The primary degradation intermediates of MTBE are *tert*-butyl formate (TBF) and *tert*-butyl alcohol (TBA), whose existence in the environment is almost completely due to MTBE degradation. Acetone and methyl acetate are important secondary metabolites. Unfortunately, unlike MTBE, TBA and TBF are rarely measured in environmental samples, mainly because TBF undergoes hydrolysis during sample transfer, and the measurement of TBA at trace levels is analytically challenging (22). It is only logical, however, that where MTBE is found, TBF and TBA should be present to some extent. TBF and TBA are also degradation products of ETBE (23). However, for other dialkyl ethers than MTBE, occurrence data in environmental samples are scarce, in particular in the peer-reviewed literature. Though these compounds are of increasing environmental concern, there still exists a great deal of unknown and uncertain physicochemical properties, especially in terms of their partitioning parameters and degradation rates. The Henry's Law constant (K_{iH}), and its temperature dependency, is one such parameter where little or conflicting data exist in the literature for these compounds. Having a complete data set of relevant chemical partitioning and degradation parameters is crucial for environmental contaminants, as an incomplete data set inhibits the success of risk assessments and fate models to make reliable predictions.

* Corresponding author phone: +49-7071-29-7 31 47; fax: +49-7071-29-5139; e-mail: torsten.schmidt@uni-tuebingen.de.

[†] Present address: Swiss Federal Institute of Environmental Science and Technology (EAWAG), Ueberlandstrasse 133, CH-8600 Duebendorf, Switzerland.

TABLE 1. Properties of Investigated Compounds ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

compound	CAS no.	mol. weight [g/mol]	density ρ [g/mL]	refr. index n_{Dl} [-]	aqueous solubility at saturation $C_{iw}^{sat a}$ [mol/L]	vapor pressure p_i^* [kPa]
MTBE	1634-04-4	88.15	0.740	1.369	0.457	32.86
ETBE	637-92-3	102.2	0.740	1.376	0.117	20.29
TAME	994-05-8	102.2	0.771	1.390	0.117	9.10
DIPE	108-20-3	102.2	0.724	1.368	0.079	19.99
TBF	762-75-4	102.1	0.879	1.380	na	na
TBA	75-65-0	74.12	0.789	1.387	miscible	5.60
acetone	67-64-1	58.08	0.791	1.359	miscible	31.68
methyl acetate	79-20-9	74.08	0.934	1.362	3.29	28.89

^a Refs 35 and 36.

TABLE 2. Dimensionless Henry's Law Constant (K_{iaw}) Values and Linear Regression Values A and B for the Dimensional and Dimensionless Henry's Constant (after Eq 3)

T (K)	MTBE		ETBE		TAME		DIPE		TBF		methyl acetate	
	K_{iaw}	SD ^a	K_{iaw}	SD ^a	K_{iaw}	SD ^a	K_{iaw}	SD ^a	K_{iaw}	SD ^a	K_{iaw}	SD ^a
278.15	0.0106	0.00069	0.0156	0.0005	0.0099	0.0025	0.0234	0.0017	0.0131	0.0003	nd	nd
283.15	0.0152	0.0012	0.0207	0.0027	0.0154	0.0007	0.0311	0.0012	0.0151	0.0023	nd	nd
288.15	0.0210	0.0015	0.0299	0.0028	0.0217	0.0019	0.0496	0.0034	0.0196	0.0011	nd	nd
293.15	0.0271	0.0001	0.0377	0.0015	0.0300	0.0014	0.0709	0.0037	0.0226	0.0043	nd	nd
298.15	0.0330	0.0019	0.0670	0.0059	0.0541	0.0017	0.1046	0.0078	0.0282	0.0044	n.d	nd
303.15	0.0440	0.0020	0.0913	0.0043	0.0708	0.0026	0.1407	0.0132	0.0352	0.0040	0.0078	0.0007
308.15	0.0600	0.0034	0.1179	0.0055	0.0884	0.0011	0.1844	0.0178	0.0408	0.0180	0.0096	0.0001
313.15	0.0736	0.0010	0.1875	0.0106	0.1141	0.0050	0.2605	0.0037	hydrolysis		0.0116	0.0003
323.15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.0181	0.0012

	MTBE		ETBE		TAME		DIPE		TBF		MA	
	A	SD ^a	A	SD ^a	A	SD ^a	A	SD ^a	A	SD ^a	A	SD ^a
Regression Analysis of $\ln K_{iaw}$ vs $1/T$ and $\ln K_{IH}$ vs $1/T$												
SD ^a												
K_{iaw} (unitless)												
A	4745	109	6215	233	6228	245	6084	120	3348	105	4141	135
B	12.6	0.4	18.1	0.8	17.8	0.8	18.1	0.5	7.67	0.36	8.79	0.43
R^2	0.996		0.99		0.991		0.998		0.995		0.997	
K_{IH} (atm·m ³ ·mol ⁻¹)												
A	5041	109	6510	234	6522	243	6378	120	3640	106	4455	137
B	9.83	0.37	15.4	0.8	15.1	0.8	15.4	0.4	4.95	0.36	6.13	0.44
R^2	0.997		0.991		0.992		0.998		0.996		0.997	

^a SD, standard deviation.

The K_{IH} is defined as the equilibrium constant of a nonionic species partitioned between the aqueous and air phase, i.e.

$$K_{IH} = \frac{p_i}{C_{iw}} = p_i^* \gamma_{iw} \bar{V}_w \text{ for } i_{(g)} \leftrightarrow i_{(aq)} \quad (1)$$

where p_i is the partial pressure (atm) of the compound i in the air phase (g), C_{iw} is the concentration (mol/L) of the compound in the aqueous phase (aq), p_i^* is the equilibrium vapor pressure (atm) of the pure liquid, γ_{iw} is the activity coefficient (-) of i in water, and \bar{V}_w is the molar volume of water (0.018 L/mol). Dividing K_{IH} by the ideal gas constant (R) and temperature (T), one can calculate a "dimensionless" Henry's Law constant or air-partitioning constant, K_{iaw} :

$$K_{iaw} = \frac{K_{IH}}{RT} \quad (2)$$

The temperature dependence of K_{IH} is most commonly represented as

$$\ln K_{IH} \cong -\frac{A}{T} + B \quad (3)$$

where A and B are compound dependent constants.

The K_{IH} values of the compounds looked at here are highly temperature dependent, and it is therefore desirable to obtain reliable experimental values over a relevant temperature range. Much literature exists on the temperature dependency of the K_{IH} for MTBE (24–29), but little exists for that of the alternatives (28). Interestingly, the reported K_{IH} values for MTBE vary quite substantially, with results differing as much as a factor of 2 (see Table 3). With regard to the degradation products of MTBE, there is one study each for methyl acetate (30) and for TBA (31) and several studies for acetone (31–34). However, no experimental values have been reported for TBF although it is the primary atmospheric degradation product of MTBE.

The aim of this study was to complete the K_{IH} data set for dialkyl ethers and their main degradation products over an ambient temperature range and to resolve the uncertainty of the reported K_{IH} values for MTBE. To validate the results, they were compared to all known literature values and to several empirical predictions. Furthermore, the kinetics of the air–water transfer process of these compounds was studied using a boundary layer model.

Experimental Section

Chemicals. The used chemicals and stated purities were as follows: MTBE (99%), ETBE (99%), methanol (99.9%), (all from Aldrich); TBF ($\geq 99.0\%$), TAME (97% \geq), DIPE (99.0%),

TABLE 3. Comparison of Air–Water Partitioning Constant (K_{iaw}) and A and B Values Determined in This Study with Those Reported in Literature

MTBE	T [°C]	T [K]	this work	(29)	(26)	(24)	(25)	(28) ^a
	3	276.15		0.0091				
	5	278.15	0.0106	0.0112				
	10	283.15	0.0152	0.0117				0.0101
	14.8	287.95			0.015			
	15	288.15	0.0210	0.0177	0.016		0.0405	
	20	293.15	0.0271	0.0224	0.023			0.0220
	20.2	293.35			0.025			
	25	298.15	0.0330	0.0292	0.031	0.022	0.0513	0.0300
	25.2	298.35			0.036			
	29.8	302.95			0.044			
	30	303.15	0.0440			0.048	0.0716	0.0393
	30.2	303.35			0.056			
	35	308.15	0.0660					
	40	313.15	0.0736			0.0862	0.0852	0.0640
	45	318.15				0.139		
	50	323.15				0.154		
		A	4745	4262	6649	7350	2815	5444
		B	12.6	10.74	18.9	21.0	6.55	14.70
ETBE	T [°C]	T [K]	this work	(40)				
	25	298.15	0.0670	0.0972				
TAME	T [°C]	T [K]	this work	(40)				
	25	298.15	0.0541	0.0776				
DIPE	T [°C]	T [K]	this work	(40)	(41)	(42)	(36)	(28)
	10		0.0311					0.0283
	20		0.0709					0.0622
	25	298.15	0.1050	0.0932	0.084	0.0774	0.1047	0.0890
	30		0.1407					0.122
	40		0.2605					0.199
		A	6084					5804
		B	18.1					17.0
methyl acetate	T [°C]	T [K]	this work	(30)				
	25	298.15		0.00527				
	30	303.15	0.0078	0.0072				
	35	308.15	0.0096	0.0088				
		A	4141	4716				
		B	8.79	10.57				
acetone	T [°C]	T [K]	(31)	(32)	(33)	(34) ^b		
	0	273.15	0.00040			0.000318		
	10	283.15		0.000604		0.000554		
	15	288.15			0.00087	0.000897		
	25	298.15	0.0016	0.00118	0.0012	0.001632		
	30	303.15		0.00145		0.002307		
	35	308.15		0.00179	0.0033			
	38.51	311.16				0.003259		
	45	318.15		0.00234	0.0051			
		A	4490	4173	5753	5345		
		B	8.61	7.05	12.8	11.5		
TBA	T [°C]	T [K]	(31)					
	0	273.15	0.000050					
	25	298.15	0.00059					
		A	8030					
		B	19.50					

^a Fukuchi et al. (28) reported their results as the aqueous activity coefficient at infinite dilution. Values were converted using eq 1, and p_i^* values were reported in Table 1. ^b Temperatures should be 0.51, 9.0, 16.61, 25.0, 31.0, and 38.51 °C, respectively.

methyl acetate (95%) (all from Fluka). All compounds were used without further purification. Important physicochemical properties of the investigated compounds are given in Table 1.

Preparation of Solutions. A stock solution of each chemical was prepared individually, by pipetting 1000 μ L of the analyte into a 50 mL volumetric flask containing ~20 mL

of methanol; the flasks were then diluted to the mark with methanol. Working solutions of 575 ppm (ethers and TBF) and 1207 ppm (methyl acetate) were prepared by pipetting the appropriate amount of stock solution into a 250 mL volumetric flask and diluting to the mark. Such high concentrations were necessary to allow accurate determinations because of the rather low K_{iH} values of the investigated

compounds. However, even at these high concentrations only a negligible deviation of the measured K_{IH} values from those at infinite dilution is expected (37). Stock solutions were stored at 4 °C, and working solutions were prepared before use and were left on a lab bench long enough to ensure the solution's temperature had reached equilibrium with the temperature in the lab.

Preparation of Samples. Six 60-mL preweighed glass vials were labeled, and their volume was determined by filling them to the tip with distilled water, weighing them, and dividing the weight of the water by the density of water at its measured temperature. Six silicone/PTFE-lined septa were weighed and labeled to correspond to those of the headspace vials.

Various volumes of the working solution were transferred into the dried headspace vials, so that the ratios of headspace volume to aqueous phase volume (V_{hs}/V_w) in the individual vials ranged from about 1 to 20. Care was taken to pour the solution slow enough to avoid aeration during transfer and to seal the vials immediately, as in this method it is necessary to ensure that the initial concentration in each vial is the same. The vials were weighed, so that later the V_{hs}/V_w could be determined based on the temperature of analysis.

The vials were then placed in a static temperature bath using a Fisherbrand FBH 600 Thermostat set to the desired temperature. Preliminary checks at 25 °C showed that air–water partitioning equilibrium for MTBE was reached in less than 15 min. For temperatures cooler than room temperature, experiments were carried out in a 4 °C cold room. The samples were shaken in the water bath occasionally, and at least 3 h was given for the air–water partitioning equilibrium to be reached.

Analysis by GC-FID. The GC used was a Carlo Erba HRGC 5160, equipped with a 50 m capillary column (CP-Sil-13 CB, Chrompack, 0.32 mm i.d., 1.2 μ m film thickness) and a flame ionization detector (FID). For all measurements, the column temperature was set to 130 °C (isotherm) over 4 min. The FID temperature was 210 °C, and the injector temperature was 180 °C. Nitrogen was used as the carrier gas (170 kPa) for all analyses. The pressure parameters of other gases were set as fuel gas (hydrogen) 70 kPa, air 140 kPa, and makeup (nitrogen) 140 kPa.

At the time of GC analysis, 100 μ L of the headspace was taken using a 100 μ L gastight, valve-locking microsyringe (VICI, A-2, 100 μ L, RN) and was manually injected into the GC. Injections were done as quickly as possible to prevent the possibility of leakage in or out of the syringe. After the run was complete, the syringe was cleaned by removing the piston (plunger) and sticking the needle into the injector for 15 s. This was necessary, as there was always some of the sample remaining in the needle after an injection, which could have been carried over into the next sample, as discussed in ref 30. Fortunately, with the needle used here, only about 5% or less of the sample would be retained in the needle, thereby making this only a minor error source. This error source was not reported in other studies using similar static headspace approaches (e.g., in refs 24 and 38).

Determination of Henry's Law Constants. The procedure used was a static equilibrium approach based on a variable headspace technique introduced by Robbins et al. (24).

For each of the 6 headspace ratios, at least 3 independent GC measurements were done at each temperature. The inverse of the peak area was plotted against the headspace

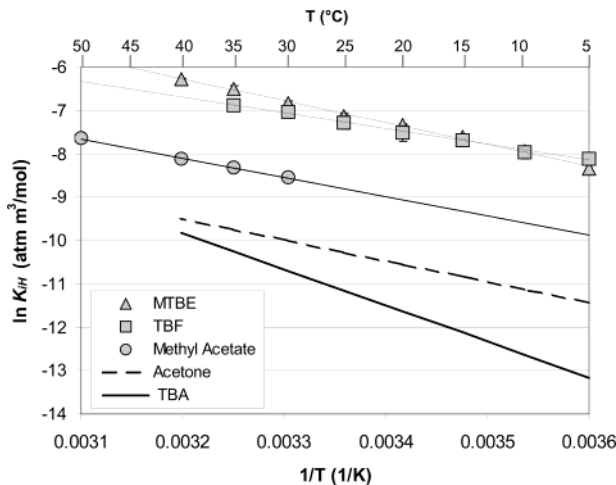


FIGURE 1. Experimental relationship between $\ln K_{IH}$ (atm m^3/mol) values and $1/T$ for MTBE, TBF, and methyl acetate. The literature values for acetone and TBA (27, 31) are also shown here. An additional T axis has been added to facilitate the visualization of temperature effects on K_{IH} . Each data point is the average of three independent replicates, and the standard deviation for each data point is included in the figure but in most cases is smaller than the data symbol.

to aqueous phase volume ratio. As derived in ref 24, dividing the resulting slope by the y-intercept gives K_{iaw} , as

$$\frac{1}{PA} = \frac{1}{RC_{iw0}} \left(\frac{V_{hs}}{V_w} \right) + \frac{1}{RC_{iw0}} \left(\frac{1}{K_{iaw}} \right) \quad (4)$$

where PA is the peak area, C_{iw0} is the initial concentration of the solution before partitioning, V_{hs} is the volume of the headspace, and V_w is the volume of water.

For MTBE, ETBE, TAME, and DIPE, the K_{iaw} was determined at a temperature range from 5 to 40 °C, with a resolution of 5 °C. TBF was determined at a range from 5 to 35 °C, as hydrolysis occurred readily at 40 °C. For methyl acetate, the K_{iaw} was determined at a range from 30 to 50 °C, as at temperatures lower than 30 °C, no difference in peak area could be found. It thus represents the lowest possible air–water partitioning constant for this experimental setup, about $K_{iaw} = 0.007$.

Results and Discussion

Experimental Determination of Henry's Law Constants.

The experimental results for MTBE, TBF, and methyl acetate and the corresponding linear regression curves are shown in Figure 1 and reported in Table 2. Note that each value is an average of three independent measurements. Acetone and TBA were also measured; however, the method used proved insufficient to determine their K_{IH} values, therefore only relations from the literature are shown (27, 31).

Except for TBF at low temperatures, all atmospheric degradation products of MTBE have a lower Henry's Law constant than MTBE, i.e., they partition to a higher extent into water.

The experimental results, and the obtained fit for the other dialkyl ethers, are shown in Figure 2 and reported in Table 2.

The air–water partitioning of the various investigated ethers does not differ as much as of MTBE and its degradation products. Of the four ethers currently considered as fuel oxygenates, MTBE has the lowest Henry's Law constant and thus partitions to the highest extent into atmospheric water (except for TAME below 10 °C).

Knowing the temperature dependency of K_{IH} makes it possible to calculate the enthalpy of air–water transfer ($\Delta_w H$).

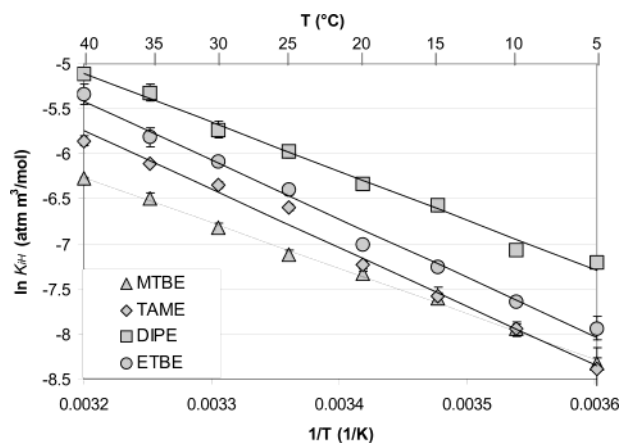


FIGURE 2. Experimental relationship between $\ln K_{IH}$ (atm m^3/mol) values and $1/T$ for MTBE, TAME, DIPE, and ETBE. An additional T axis has been added to facilitate the visualization of temperature effects on K_{IH} . Each data point is the average of three independent replicates, and the standard deviation for each data point is included in the figure but in most cases is smaller than the data symbol.

If the enthalpy of vaporization ($\Delta_{vap}H_i$) is known, the free excess energy of solution (H_{iw}^E) can be determined as well. These enthalpies have been calculated in the Supporting Information section, and the corresponding values are also explained by considering the molar volume and structure of the compounds. A key assumption for eq 3 is that the $\Delta_{aw}H_i$ is constant. In this study, the $\Delta_{aw}H_i$ was calculated for MTBE and DIPE at different temperatures, and though there is some temperature dependence of this enthalpy, accounting for this has little impact on K_{IH} extrapolations. This is discussed in more detail in the Supporting Information.

Comparison with Literature Results. Other authors have investigated the temperature dependency of the Henry's Law constant of MTBE (24–29); however, not much data in the literature exist for the alternatives, especially at temperatures other than 25 °C. The results of this work are compared with various references in Table 3.

For MTBE, the results agreed well with some recent studies (26, 28, 29) but not so well with others (24, 25). Robbins et al. (24) reported a more pronounced temperature dependence, while Bierwagen and Keller (25) measured a much subtler temperature dependence. The reasons that account for the varying results are not so clear. Fischer et al. (29) attributed the differences to the presence of cosolvents (such as methanol) or cosolutes in the other experimental set ups and to the fact that different concentrations were analyzed, thus affecting the activity of MTBE. Referring to eq 1, the aqueous activity coefficient is directly proportional to the K_{IH} ; therefore, a change in the aqueous activity coefficient would cause a proportional change in the K_{IH} . However, methanol was also used in our experiments, and results similar to Fischer et al.'s were obtained. In general, methanol <1% has a negligible cosolvent effect (36), and Robbins et al. and this study used a methanol concentration of 0.01%. The methanol concentration used by Bierwagen and Keller (25) ranged from 0.6 to 3%, with 3% being for the samples with the highest amount of headspace. As the aqueous activity coefficient is expected to decrease with an additional cosolvent, excess methanol would result in less of the chemical in the headspace. As the samples with the highest amount of headspace would be depleted by the additional methanol, it could lead to a smaller peak area in the samples with higher V_{hs}/V_w ratios. This would imply a larger difference in peak areas between the samples with the smallest and largest headspace, and therefore the K_{IH} would be extrapolated somewhat higher than expected (see eq 4). The results of Bierwagen and Keller, who determined the K_{IH} using static

headspace solid-phase microextraction (HS–SPME), are anomalously high and show less of a temperature dependency. The slightly higher levels of methanol used by Bierwagen and Keller (up to 3%) may explain this; however, this cannot be said with certainty. It is interesting to note that in another study in which a HS–SPME method was used to measure K_{IH} , anomalously high values were also found for many semivolatile compounds ($K_{iaw} < 0.06$) such as biphenyl, pyridine, nitrobenzene, 3-hexanone, and ethyl acetate (39). However, the authors did not find an explanation for this behavior. As the relative standard deviation of the determined K_{IH} values in each of the papers is relatively low, the reasons for the differences do not seem to stem from experimental errors.

With the little data available for the other oxygenates, there is a close agreement of values.

Comparison with Empirical Estimations. There exist many different approaches to estimate the Henry's Law constant (37, 43–46). The most straightforward way is to take the ratio of p_i^*/C_{iw}^{sat} . This value cannot predict the value of K_{IH} at infinite dilution but generally gives a good estimate (i.e. within a factor of 2). However, data on the vapor pressure and especially water solubility at a given temperature are not always available.

Hine and Mookerjee (43) developed two predictive methods based on the structure of the compound: a Bond Contribution Method and a Group Contribution Method. In the first method, different contributions are associated with the different types of covalent bonds; the contributions arising from the covalent bonds within a given molecule are then summed to estimate the K_{iaw} . For the Group Contribution Method, contributions come from different groups, where a group consists of a polyvalent atom in the molecule and all the monovalent atoms attached to it. The data set and methodology was expanded by Meylan and Howard (47) and then by EPA and Syracuse Research Corporation for the freely available estimation software, Henrywin (48).

Nirmalakhandan et al. (46) developed a Molecular Connectivity Index (MCI) method, where the K_{iaw} is approximated with the formula

$$\log K_{iaw} = 1.29 + 1.005\Phi_i - 0.468^1\chi_i^v - 1.258I_i \quad (5)$$

where Φ_i is a polarizability parameter, $^1\chi_i^v$ is the molecular connectivity index, and I_i is the hydrogen bonding index. Φ_i is determined by adding up contribution values from each type of atom in the molecule with the contribution due to certain functional groups, multiple bonds, and cyclical structures. $^1\chi_i^v$ is determined via an algorithm involving the valency of each of the atoms and how they are covalently bonded to one another. I_i is assigned a value of 1 when there is an electronegative element (such as oxygen) attached directly to a $-CH$, $-CH_2$, or $-CH_3$ group.

An approach that gives a more detailed look at the molecular interactions that govern air–water partitioning is the polyparameter-Linear Free Energy Relationship (PP-LFER) by Abraham et al. (44)

$$\log L^W = -0.994 + 0.577R_{12} + 2.549(\pi_i) + 3.813(\alpha_i) + 4.841(\beta_i) - 0.869V_{ix} \quad (6)$$

where L^W is the inverse of K_{iaw} , R_{12} is the excess molar refraction, (π_i) is the solute dipolarity/polarizability, (α_i) is the effective hydrogen-bond acidity, (β_i) is the effective hydrogen bond basicity, and V_{ix} is the characteristic molecular volume after McGowan. All the parameters needed, except V_{ix} , should preferably be measured in the lab; however, various estimation methods and large solute data compilations do exist.

TABLE 4. Comparison of Experimental Results for $\ln K_{iaw}$ with Various Empirical Models

compound	$\ln K_{iaw}$ 25 °C exptl	PP-LFER ^a (44)	MCI ^b (46)		bond method Henrywin3 (46)	group method Henrywin3 (46)	p_i^* / C_{iw}^{sat}
			original	corrected			
MTBE	-3.41	-2.13	-0.77	-2.06	-2.49	-2.83	-3.53
TBF	-3.57	na ^f	-2.27	-2.27	-3.77	-3.72	na ^f
methyl acetate	-5.1 ^c	-5.46	-4.81	-4.81	-4.94	-5.34	-5.64
ETBE	-2.67	na ^f	-0.62	-2.61	-2.22	-2.53	-2.66
TAME	-2.88	na ^f	-0.59	-2.58	-2.22	-2.49	-3.46
DIPE	-2.26	-1.82	-0.71	-2.70	-2.22	-1.58	-2.29
acetone	-6.42 ^d	-6.94	-6.08	-6.08	-6.20	-6.42	na ^f
TBA	-7.90 ^d	-7.28	-7.48	-7.48	-7.80	-7.76	na ^f
abs % diff ^e		16.0	44.4	15.6	10.2	9.6	7.2

^a PP-LFER: polyparameter linear free energy relationship; for MTBE ($R_{12} = 0.024$, $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = 0.45$, $\pi_1 = 0.19$, and $V_{1x} = 0.872$); for DIPE ($R_{12} = 0$, $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = 0.41$, $\pi_1 = 0.19$, and $V_{1x} = 1.013$); for methyl acetate ($R_{12} = 0.142$, $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = 0.45$, $\pi_1 = 0.64$, and $V_{1x} = 0.606$); for acetone ($R_{12} = 0.179$, $\alpha_1 = 0.04$, $\beta_1 = 0.51$, $\pi_1 = 0.7$, and $V_{1x} = 0.547$); for TBA ($R_{12} = 0.18$, $\alpha_1 = 0.31$, $\beta_1 = 0.6$, $\pi_1 = 0.3$, and $V_{1x} = 0.731$). ^b Corrected values are from adding a contribution of -0.56 from the ether functional group to the polarizability factor, Φ_i . ^c Extrapolated from data obtained at other temperatures. ^d Reference 31. ^e Absolute % difference was calculated as $(|(\text{experimental value} - \text{estimated value})| / \text{experimental value}) * 100$. ^f na: not applicable or data missing.

Table 4 compares the experimental values determined in this work with empirical predictions. Predictions were, in general, the worst for MTBE and TBF but were for the most part within one natural order of magnitude. The closest prediction came from taking the ratio of vapor pressure to solubility and the worst from the MCI model. However, when examining the data set that the authors of the MCI model included (46), it was noticed that there was a systematic underestimate for all ethers. This could easily be corrected by adding a polarizability contribution term for the ether functional group of -0.56. This value was obtained by optimizing the best fit from eq 5 using the experimental values for ethers measured here and for the experimental values reported in ref 46 for diethyl ether, methylpropyl ether, di-*n*-propyl ether, di-*n*-butyl ether, and methylethyl ether. The PP-LFER was surprisingly off for MTBE. Due to the general accuracy of this model for many other compounds, this likely indicates that the solute parameters used for MTBE are not accurate. This was already noticed in a previous study on fuel-water partitioning (49). Slightly increasing the (β_i) parameter to 0.48 would yield a much better match of experimental and predicted partition constants in both cases.

Kinetics of Air–Water Transfer. The kinetics of air–water transfer can be quantified using an air–water exchange velocity term, v_{iaw} . Three models commonly used to predict this term are the film model, surface renewal model, and boundary layer model (36). In each model, v_{iaw} can be related to the near interface velocity of a molecule in the water phase, v_{iw} , and in the air phase, v_{ia} , through the equation

$$\frac{1}{v_{iaw}} = \frac{1}{v_{iw}} + \frac{1}{v_{ia}K_{iaw}} \quad (7)$$

Based on this equation, one can say that there is an air-phase-controlled regime when

$$\frac{1}{v_{iw}} \ll \frac{1}{v_{ia}K_{iaw}}; \text{ thus } v_{iaw} \approx K_{iaw}v_{ia} \quad (8)$$

and a water-phase-controlled regime when

$$\frac{1}{v_{iw}} \gg \frac{1}{v_{ia}K_{iaw}}; \text{ thus } v_{iaw} \approx v_{iw} \quad (9)$$

A critical air–water partitioning constant, K_{iaw}^{crit} can be defined when $v_{iw} = K_{iaw}^{crit}v_{ia}$. Schwarzenbach et al. (36) constructed a general plot of v_{iaw} vs K_{iaw} at two different wind speeds, using 11 model compounds and a boundary layer

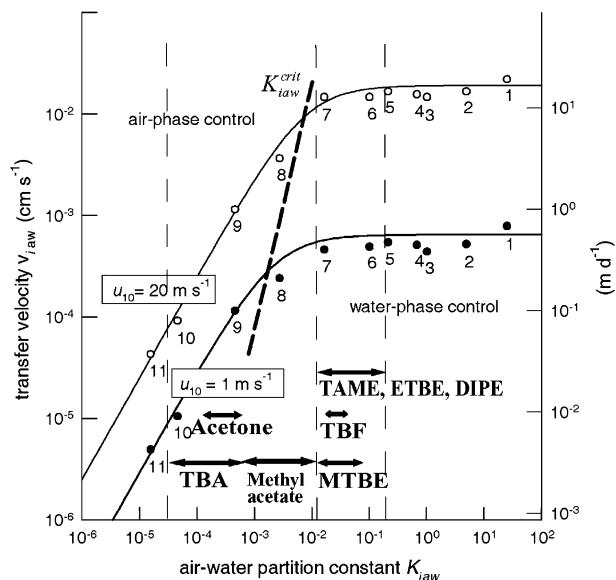


FIGURE 3. v_{iaw} as a function of K_{iaw} at two windspeeds 10 m above the air–water interface at 25 °C, showing the range of K_{iaw} values for various oxygenates over a range of 5–40 °C (adapted from ref 36). Data points 1–11 correspond to a set of model compounds given in ref 36. The bold dashed line denotes K_{iaw}^{crit} and separates air-phase- and water-phase-controlled transfer velocities. The arrows represent the range of temperature-dependent K_{iaw} for the investigated compounds.

model at 25 °C, as is shown in Figure 3. The K_{iaw} for the temperature range 5 °C–40 °C of various fuel oxygenates and degradation products are superimposed on this figure.

As can be seen, the air–water transfer velocity of TBA is extremely dependent on the K_{iaw} and thus temperature, which would be true for any air-phase controlled compound having a K_{iaw} highly dependent on T .

MTBE, ETBE, DIPE, TAME, and TBF are not water-controlled compounds per se. The v_{iaw} for these molecules exhibits some temperature dependence, especially at higher wind speeds and cooler temperatures. Under such conditions, the K_{iaw} of these compounds approach K_{iaw}^{crit} .

Upon a mixed emission of MTBE and its degradation product TBA into the water phase, it can be assessed from Figure 3 that an increase in temperature would greatly aid TBA removal but have a much smaller impact on MTBE removal. For a better illustration of this effect, Figure 4 depicts the “air–water transfer half-life”, $t_{1/2}$, of MTBE and TBA emitted into a river or stream. $t_{1/2}$ refers to the time required

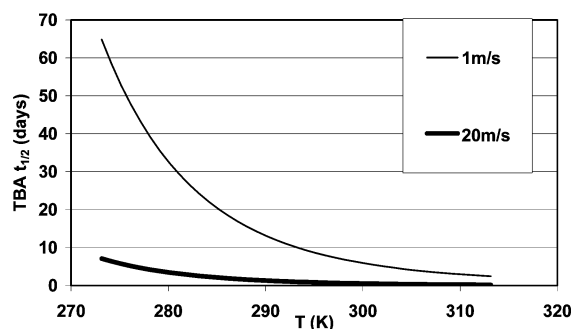
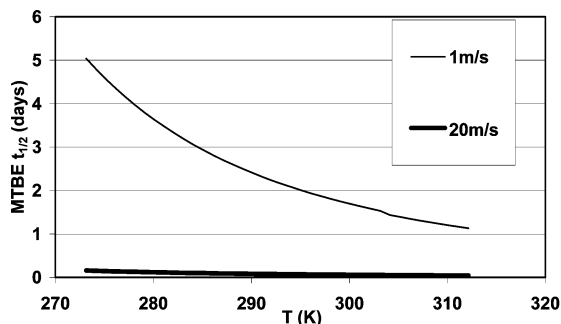


FIGURE 4. Air–water transfer half-life of MTBE as a function of T for MTBE and TBA at two different wind speeds 10 m above the interface surface, $h = 1$ m.

for concentration levels to reach half of their initial value due to air–water partitioning, and it is calculated as (50)

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{(v_{iaw}/h)} \quad (10)$$

where h is the depth of the stream.

MTBE transfer into the air phase is relatively rapid. During calm conditions and cool temperatures, the half-life would be between 4 and 6 days. TBA, however, is more persistent. At cool and calm conditions, one can expect TBA to persist hundreds of days; however, during warm and windy conditions, the transfer of TBA may have a half-life of less than a week.

As ETBE, TAME, and DIPE generally have slightly higher K_{iaw} values than MTBE, one would expect the air–water transfer kinetics to be slightly less temperature dependent than MTBE. TBF would show similar kinetics to the dialkyl ethers; however, one must also acknowledge that TBF readily hydrolyzes to TBA (51).

Other degradation products, such as acetone and methyl acetate, have many different sources as environmental contaminants. Though degradation of MTBE contributes to their presence in the environment, it is difficult to determine by what percentage. Acetone is an air-controlled contaminant, with air–water transfer velocities slightly less dependent on temperature than TBA. Methyl acetate crosses the K_{iaw}^{crit} over an ambient temperature range, so the temperature dependency of its air–water transfer would be more pronounced at cooler temperatures.

Environmental Significance. As it is the water phase where the analyzed contaminants pose the greatest concern, it is crucial to account for the temperature dependency of K_{iH} for risk assessments and remediation strategies, especially for areas with cooler climates and for groundwater. Both the equilibrium K_{iH} and the air–water transfer kinetics of the compounds considered are temperature dependent. One can therefore expect that during steady-state input conditions, the concentrations of the ethers and their degradation products in natural water bodies are influenced by temperature as well as windspeed.

It is possible that the role of TBA as a water contaminant is underestimated. It is likely to be more persistent than MTBE, due to its lower K_{iH} , slower transfer kinetics, and presumably slower degradation rates. As MTBE contamination is so widespread, it is only logical that TBA is as equally widespread. However, as mentioned above, the concentration levels of TBA in the environment are not known, as TBA is difficult to analyze at trace concentrations and is therefore not commonly measured during environmental monitoring.

Intuitively, one would assume that a component with a higher K_{iH} value would lead to less contamination, as it is in the air phase where dilution and degradation are usually the most effective. Based on the results here, one could assume

that DIPE would pollute water less than ETBE and that MTBE would pollute water more so than any of the other ethers, if any of the alternatives were implemented on the same scale. However, since the K_{iH} alone is not sufficient information to make this assessment, it would be more appropriate to base such an assessment on models that account for processes such as multiphase transfer kinetics, degradation, advection, and other relevant processes. Results of such a modeling study will be presented in a forthcoming paper.

Acknowledgments

We thank K. U. Goss and S. B. Haderlein for their support and helpful comments on the manuscript and Erping Bi for laboratory assistance and acknowledge financial support for this study by the state of Baden-Württemberg within its BW+ program (project BWR22001).

Supporting Information Available

A detailed discussion of relevant enthalpies for air–water transfer for the compounds studied in this work, how the relative magnitude of the enthalpies of the compounds can be rationalized based on molecular structure and size considerations (first part), and the temperature dependence of the enthalpy of air–water transfer (Δ_{iH}) (second part). (This issue comes up, as the equation used to extrapolate K_{iH} values at different temperatures (eq 3) is based on the assumption that Δ_{iH} is constant over temperature.) This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Literature Cited

- (1) *EUR 20417 EN – European Union Risk Assessment Report tert-butyl methyl ether*; Hansen, B. G., Munn, S. J., Pakalin, S., Musset, C., Luotamo, M., de Bruijn, J., Berthault, F., Vegro, S., Pellegrini, G., Allanou, R., Scheer, S., Eds.; Office for Official Publications of the European Communities: Luxembourg, 2002; Vol. 19.
- (2) Schmidt, T. C.; Morgenroth, E.; Schirmer, M.; Effenberger, M.; Haderlein, S. B. In *Oxygenates in Gasoline: Environmental Aspects*; Diaz, A. F., Drogos, D. L., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 2002; Vol. 799, pp 58–79.
- (3) *Oxygenates in Water: Critical Information and Research Needs*; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development: Washington, DC, 1998; EPA/600/R-98/048.
- (4) Achten, C.; Kolb, A.; Puttmann, W. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 6337–6345.
- (5) Schmidt, T. C.; Haderlein, S. B.; Pfister, R.; Forster, R. *Water Res.* **2004**, *38*, 1520–1529.
- (6) Achten, C.; Kolb, A.; Puttmann, W.; Seel, P.; Gihl, R. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3652–3661.
- (7) Delzer, G. C.; Ivahnenko, T. *Occurrence and temporal variability of methyl tert-butyl ether (MTBE) and other volatile organic compounds in select sources of drinking water: Results of the focused survey*; Water-Resources Investigations Report 02-4084; U.S. Geological Survey: Rapid City, South Dakota, 2003.
- (8) Grady, S. J. *National survey of methyl tert-butyl ether and other volatile organic compounds in drinking-water sources: Results*

- of the random survey; Water-Resources Investigations Report 02-4079; U.S. Geological Survey: East Hartford, Connecticut, 2003.
- (9) Squillace, P. J.; Zogorski, J. S.; Wilber, W. G.; Price, C. V. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1721–1730.
 - (10) Moran, M. J.; Clawges, R. M.; Zogorski, J. S. In *Oxygenates in Gasoline: Environmental Aspects*; Diaz, A. F., Drogos, D. L., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 2002; Vol. 799, pp 2–16.
 - (11) Klinger, J.; Stieler, C.; Sacher, F.; Branch, H. J. *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 276–279.
 - (12) Achten, C.; Kolb, A.; Puttmann, W. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3662–3670.
 - (13) Grady, S. J.; Casey, G. D. *Occurrence and distribution of methyl tert-butyl ether and other volatile organic compounds in drinking water in the Northeast and Mid-Atlantic regions of the United States, 1993–98*; Water-Resources Investigations Report 00-4228; U.S. Geological Survey: East Hartford, Connecticut, 2001.
 - (14) Dakhel, N.; Pasteris, G.; Werner, D.; Hohener, P. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 2127–2133.
 - (15) Bennett, P. J.; Kerr, J. A. *J. Atmos. Chem.* **1990**, *10*, 29–38.
 - (16) Japar, S. M.; Wallington, T. J.; Richert, J. F. O.; Ball, J. C. *Intern. J. Chem. Kinet.* **1990**, *22*, 1257–1269.
 - (17) Tuazon, E. C.; Carter, W. P. L.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R. *Intern. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 1003–1015.
 - (18) Wallington, T. J.; Dagaut, P.; Liu, R.; Kurylo, M. J. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 842–844.
 - (19) Deeb, R. A.; Stocking, A.; Alvarez-Cohen, L.; Kavanaugh, M. C. In *Oxygenates in Gasoline: Environmental Aspects*; Diaz, A. F., Drogos, D. L., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 2002; Vol. 799, pp 228–242.
 - (20) Fayolle, F.; Vandecasteele, J. P.; Monot, F. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2001**, *56*, 339–349.
 - (21) Schmidt, T. C.; Schirmer, M.; Weiss, H.; Haderlein, S. B. *J. Contam. Hydrol.* **2004**, *70*, 173–203.
 - (22) Schmidt, T. C. *Trac-Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 776–784.
 - (23) Wallington, T. J.; Japar, S. M. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 410–415.
 - (24) Robbins, G. A.; Wang, S.; Stuart, J. D. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3113–3118.
 - (25) Bierwagen, B. G.; Keller, A. A. *Environ. Toxicol. Chem.* **2001**, *20*, 1625–1629.
 - (26) Callender, T.; Davis, L. C. *Environmental Behavior Of Methyl tert-Butyl Ether: A Study Of Henry's Law Constant And The Dispersion Of MTBE Through River Bottom Sand And Soil*; Conference on Environmental Research; Kansas State University, Manhattan, Kansas, 2001;
 - (27) Staudinger, J.; Roberts, P. V. *Chemosphere* **2001**, *44*, 561–576.
 - (28) Fukuchi, K.; Miyoshi, K.; Watanabe, T.; Yonezawa, S.; Arai, Y. *Fluid Phase Equil.* **2002**, *194*, 937–945.
 - (29) Fischer, A.; Muller, M.; Klasmeier, J. *Chemosphere* **2004**, *54*, 689–694.
 - (30) Kieckbusch, T. G.; King, C. J. *J. Chromatogr. Sci.* **1979**, *17*, 273–276.
 - (31) Snider, J. R.; Dawson, G. A. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **1985**, *90*, 3797–3805.
 - (32) Zhou, X.; Mopper, K. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 1864–1869.
 - (33) Betterton, E. A. *Atmos. Environ. A* **1991**, *25A*, 1473–1477.
 - (34) Benkelberg, H. J.; Hamm, S.; Warneck, P. *J. Atmos. Chem.* **1995**, *20*, 17–34.
 - (35) Schmidt, T. C.; Duong, H. A.; Berg, M.; Haderlein, S. B. *Analyst* **2001**, *126*, 405–413.
 - (36) Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M. *Environmental Organic Chemistry*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2003.
 - (37) Staudinger, J.; Roberts, P. V. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **1996**, *26*, 205–297.
 - (38) Hansen, K. C.; Zhou, Z.; Yaws, C. L.; Aminabhavi, T. M. *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 93–96.
 - (39) Dewulf, J.; Van Langenhove, H.; Everaert, P. *J. Chromatogr. A* **1999**, *830*, 353–363.
 - (40) Miller, M. E.; Stuart, J. D. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 622–625.
 - (41) Nielsen, F.; Olsen, E.; Fredenslund, A. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 2133–2138.
 - (42) Yaws, C. L.; Yang, H. C. In *Thermodynamic and Physical Property Data*; Yaws, C. L., Ed.; Gulf Publishing Company: Houston, TX, 1992; pp 181–206.
 - (43) Hine, J.; Mookerjee, P. K. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 292–298.
 - (44) Abraham, M. H.; Andonianhaftvan, J.; Whiting, G. S.; Leo, A.; Taft, R. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1777–1791.
 - (45) Brennan, R. A.; Nirmalakhandan, N.; Speece, R. E. *Water Res.* **1998**, *32*, 1901–1911.
 - (46) Nirmalakhandan, N.; Brennan, R. A.; Speece, R. E. *Water Res.* **1997**, *31*, 1471–1481.
 - (47) Meylan, W. M.; Howard, P. H. *Environ. Toxicol. Chem.* **1991**, *10*, 1283–1293.
 - (48) Syracuse Research Corporation, Henrywin3, free download available as part of EPIsuite v3.11, © U.S. Environmental Protection Agency, 2000, under <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm> (accessed May 2004).
 - (49) Schmidt, T. C.; Kleinert, P.; Stengel, C.; Goss, K. U.; Haderlein, S. B. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 4074–4080.
 - (50) Pankow, J. F.; Rathbun, R. E.; Zogorski, J. S. *Chemosphere* **1996**, *33*, 921–937.
 - (51) Church, C. D.; Pankow, J. F.; Tratnyek, P. G. *Environ. Toxicol. Chem.* **1999**, *18*, 2789–2796.

Received for review May 13, 2004. Revised manuscript received July 27, 2004. Accepted July 27, 2004.

ES049286O

Supporting Information for
“Air-Water Transfer of MTBE, its Degradation
Products and Alternative Fuel Oxygenates:
The Role of Temperature”

Hans Peter H. Arp[#] and Torsten C. Schmidt*

*Center for Applied Geoscience, Eberhard-Karls-University Tuebingen, Wilhelmstr. 56,
D-72074 Tuebingen, Germany*

This section contains 14 pages, 2 Figures and 5 Tables

* Corresponding author
phone +49-7071-29-7 31 47
fax +49-7071-29-5139
e-mail torsten.schmidt@uni-tuebingen.de

Present address:
Swiss Federal Institute of Environmental Science and Technology (EAWAG),
Ueberlandstrasse 133, CH-8600 Duebendorf

1. Dependence of p_i^* , γ_{iw}^∞ , K_{iH} , and Enthalpies on Molecular Volume

An alternative way to express K_{iH} is by using the dimensionless γ_{iw}^∞ value. This conversion is done following eq 1, and requires the knowledge of the p_i^* at the corresponding temperature. Often, the temperature dependence of p_i^* is given using the Antoine equation:

$$\ln p_i^* = A - \frac{B}{(T + C)} \quad (S1)$$

The temperature dependence of p_i^* , γ_{iw}^∞ and K_{iH} can be related to the enthalpy of vaporisation ($\Delta_{vap}H_i$), the aqueous free excess enthalpy of solution (H_{iw}^E), and the enthalpy of air-water transfer ($\Delta_{aw}H_i$), respectively, through the following equations (1).

$$\ln p_i^* \cong -\frac{\Delta_{vap}H_i}{RT} + constant \quad (S2)$$

$$\ln \gamma_{iw}^{sat} \cong \frac{H_{iw}^E}{RT} + constant \quad (S3)$$

$$\ln K_{iH} \cong -\frac{\Delta_{aw}H_i}{RT} + constant \quad (S4)$$

$$\text{where } \Delta_{aw}H_i = \Delta_{vap}H_i - H_{iw}^E \approx A \cdot R \quad (S5)$$

where A is from eq 3 (not to be confused with the A value in eq S1). Note that equations S2-S4 assume that the enthalpies are temperature independent, and that the H_{iw}^E is concentration independent. Using equation S5 and the A values reported in Table 2, $\Delta_{aw}H_i$ was determined for the dialkyl ethers and degradation products. As literature values for the $\Delta_{vap}H_i$ of these compounds were available (2,3), the H_{iw}^E could easily be calculated using eq. S5. The Antoine parameters and resulting enthalpies are given in

Table S1, and the p_i^* and γ_{iw}^∞ , calculated from equations S14 and S1 respectively, are shown in Table S2.

TABLE S1. Antoine Coefficients and Enthalpies at 298.15K for Fuel Oxygenates

	Antoine Parameters			$\Delta_{aw}H_i^a$	$\Delta_{vap}H_i^b$	$H_{iw}^{E b}$	Molecular volume V_{ix}^h
	A	B	C	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	
MTBE	6.070343	-1158.912	-43.200 ^c	41.9	30.0	-11.9	87.18
ETBE	6.073724	-1206.874	-49.190 ^d	52.4	33.0	-19.4	101.27
TAME	3.067822	-1256.258	-50.100 ^d	54.2	37.4	-16.8	101.27
DIPE	16.3417	-2895.73	-43.15 ^c	53.0	32.3	-20.8	101.27
TBF	n.a.	n.a.	n.a.	30.3	36.3	6.0	76.32
Methyl acetate	4.20364	-1164.426	-52.69 ^e	36.9	32.5	-4.4	60.57
Acetone	4.42448	-1312.253	-32.445 ^f	35.2	31.3	-3.9	71.05
TBA	4.49774	-1174.869	-93.92 ^g	64.3	46.7	-17.6	73.09

^a extrapolated from lab results in this work, except TBA and acetone (4); ^b from ref (2) except TBF (3) and TAME (derived from values in (5) using eq. S2) ^c (6) $\log p_i^*(\text{kPa}) = A+B/(T+C)$; ^d (5) $\ln p_i^*(\text{mmHg}) = A+B/(T+C)$; ^e (7) $\log p_i^*(\text{bar}) = A+B/(T+C)$; ^f (8) $\log p_i^*(\text{bar}) = A+B/(T+C)$ ^g (9) $\log p_i^*(\text{bar}) = A+B/(T+C)$; ^h McGowan molecular volume (1)

TABLE S2. p_i^* and γ_{iw}^∞ Values from 5-40°C for Fuel Oxygenates

T [K]	MTBE		ETBE		TAME		DIPE		Methyl acetate		Acetone		TBA	
	p_i^*	γ_{iw}^∞	p_i^*	γ_{iw}^∞	p_i^*	γ_{iw}^∞	p_i^*	γ_{iw}^∞	p_i^*	γ_{iw}^∞	p_i^*	γ_{iw}^∞	p_i^*	γ_{iw}^∞
278.15	0.136	98.8	0.0626	316	0.0358	352	0.0769	386	n.a.	n.a.	0.125	4.8	0.0138	1.4
283.15	0.172	114	0.0812	329	0.0469	423	0.0989	406	n.a.	n.a.	0.160	5.1	0.0200	9.1
288.15	0.215	128	0.104	377	0.0609	468	0.126	518	n.a.	n.a.	0.202	5.4	0.0285	10.6
293.15	0.267	136	0.132	381	0.0782	512	0.159	598	n.a.	n.a.	0.252	5.8	0.0400	12.4
298.15	0.328	137	0.166	548	0.0994	739	0.198	719	n.a.	n.a.	0.313	6.2	0.0553	14.4
303.15	0.399	152	0.207	610	0.125	781	0.244	797	0.353	30.5	0.384	6.5	0.0753	16.8
308.15	0.482	175	0.256	648	0.156	795	0.299	868	0.434	31.1	0.467	7.0	0.101	19.5
313.15	0.578	182	0.313	855	0.193	842	0.362	1026	0.528	31.4	0.564	7.4	0.134	22.7
323.15									0.764	34.9				

As the dialkyl ethers would be expected to have similar (but not identical) hydrogen bonding properties and polarisabilities, one would expect that there may be some relation between the molecular volume with γ_{iw}^{∞} and p_i^* , as an increase in molecular volume increases the van der Waals forces (important for p_i^* and γ_{iw}^{∞}) along with the energy required for cavity formation (important for γ_{iw}^{∞}). Similarly, if the molecular volume had influence on these values for one temperature, it would hold a similar influence on these values at all temperatures, i.e. one would expect a relationship between molecular volume and H_{iw}^E and $\Delta_{vap}H_i$. Goss and Schwarzenbach have indeed reported recently that $\Delta_{vap}H_i$ is negatively proportional to p_i^* (10).

γ_{iw}^{∞} for MTBE is smaller than for the other ethers by at least a factor of 3, and it changes less with temperature, i.e. the H_{iw}^E is smaller. As reported in (6), diethyl ether (which has a smaller molecular volume) has smaller measured γ_{iw}^{∞} values (50, 68, 77 and 86 at 283.15, 293.15, 298.15 and 303.15 K) and a smaller extrapolated H_{iw}^E than MTBE. It appears that the smaller the molecular volume, the smaller γ_{iw}^{∞} and H_{iw}^E . However, for molecules of the same molecular volume, the influence of structure is apparent. Though TAME, DIPE and ETBE have identical molecular weights, the γ_{iw}^{∞} and H_{iw}^E are all somewhat different.

According to (5), one can see that the p_i^* decreases for dialkyl ethers according to the following sequence: MTBE > DIPE > ETBE > TAME \approx IPTBE (isopropyl *tert*-butyl ether) > TAEE (*tert*-amyl ethyl ether). Hence, as the molecular volume increases, the p_i^* decreases, but for molecules of the same volume, the influence of the differences in

van der Waals (vdW) forces are apparent. The vdW force has a positive proportionality to the refractive index (I):

$$\Delta_{disp}G \approx -constant(TSA_i) \left[\frac{n_{Di}^2 - 1}{n_{Di}^2 + 2} \right]^2 \quad (S6)$$

where $\Delta_{disp}G$ is the free energy of the dispersion (which includes vdW interactions), TSA_i is the total surface area (related to volume) and n_{Di} is the refractive index. Therefore, one sees that the decrease in p_i^* for the dialkyl ethers of the same molecular weight, DIPE > ETBE > TAME, is accountable by the increase in vdW forces (or the refractive index, see Table 1). The change in the $\Delta_{vap}H_i$ with vdW forces is the exact opposite, i.e. as the van der Waals forces increase, so does the $\Delta_{vap}H_i$. The p_i^* and $\Delta_{vap}H_i$ for acetone and methyl acetate are almost identical to MTBE. TBA, on the other hand, has a much lower p_i^* at ambient temperatures and a much higher $\Delta_{vap}H_i$, predominantly due to additional H-Bonding in the pure phase.

The trend for the K_{iH} and $\Delta_{aw}H_i$ values of the branched ethers is more complex to rationalize. Referring back to equation 1, K_{iH} is directly proportional to both p_i^* and γ_{iw}^∞ ; however, γ_{iw}^∞ increases with increasing molecular volume (more or less) whilst p_i^* decreases (more or less). Similarly, looking at eq S5, it would be difficult to generalise changes in $\Delta_{aw}H_i$, as the $\Delta_{vap}H_i$ increases with increasing vdW forces and decreasing molecular volume, and H_{iw}^E increases with molecular volume. This could explain why ethers are often noticed to have A values around 6000 (*this work, II*), by considering the case that the changes in $\Delta_{vap}H_i$ and H_{iw}^E compensate each other.

It should be noted that $\Delta_{aw}H_i$ is slightly temperature dependent; hence, one may expect some curvature in a plot of $\ln K_{iH}$ vs. $1/T$. However, for the compounds investigated here this curvature is too slight to interfere with extrapolations based on equation S4 or S5. This is discussed in the next section.

2. Temperature dependence of $\Delta_{aw}H_i$

Thermodynamic Background

In order to see if the temperature dependency of the $\Delta_{aw}H_i$ has an effect on extrapolating K_{iH} values at a given temperature, it is first necessary to reformulate how the K_{iH} is related to $\Delta_{aw}H_i$, as eqs. S4-S5, and the commonly used eq. 3 were based on the assumption that $\Delta_{aw}H_i$ is constant with temperature. Therefore, it must be reexamined how enthalpies and temperature are related to partitioning via the van't Hoff equation. The generic van't Hoff expression for any phase change is:

$$\frac{\partial \ln K_{i12}}{\partial T} = \frac{\Delta_{12}H_i}{RT^2} \quad (S7)$$

Where K_{i12} is a general equilibrium partitioning constant for any equilibrium of compound i between phases "1" and "2". $\Delta_{12}H_i$ is the corresponding enthalpy difference as i goes from phase 1 to phase 2. The temperature dependency of the equilibrium vapour pressure of a liquid, p_i^* , and the mole fraction solubility of a solid, x_{iw}^{sat} , would therefore be given by the following equations:

$$\frac{\partial \ln p_i^*}{\partial T} = \frac{\Delta_{vap}H_i}{RT^2} \quad (S8)$$

$$\frac{\partial \ln x_{iw}^{sat}}{\partial T} = \frac{H_{iw}^E}{RT^2} \quad (S9)$$

$$\text{where } x_{iw}^{sat} = C_{iw}^{sat} \bar{V}_w = \frac{1}{\gamma_{iw}^{sat}} \quad (S10)$$

Recalling eq 1,

$$K_{iH} = \frac{p_i}{C_{iw}} = p_i^* \gamma_{iw} \bar{V}_w \quad (1)$$

and taking the derivative in terms of temperature for a saturated solution and combining eqs. 1, S8, S9 and S10 yields:

$$\frac{\partial \ln K_{iH}^{sat}}{\partial T} = \frac{\partial \ln p_i^*}{\partial T} - \frac{\partial \ln C_{iw}^{sat}}{\partial T} = \frac{\Delta_{vap} H_i - H_{iw}^E}{RT^2} + \frac{\partial \ln \bar{V}_w}{\partial T} \quad (S11)$$

Generally, in the above equations, the enthalpy terms and the molar volume of water are considered to be constant with temperature, and the H_{iw}^E to be independent of concentration, which gives eqs. S2-S4 as solutions. However, there may be chemicals in which the temperature dependency of either the $\Delta_{vap} H_i$, H_{iw}^E or $\Delta_{aw} H_i$ are sensitive enough to make eqs. S2-S4 inappropriate. Therefore, a relationship was formulated between K_{iH} and temperature that accounts for the temperature dependency of the enthalpies.

The temperature dependence of enthalpies is quite complicated (2), but it can be simplified to a linear relationship:

$$\Delta_{i2} H_i = m_{i2} T + b_{i2} \quad (S12)$$

where m_{i2} is the slope and b_{i2} is the constant from a linear regression. The solution of the van't Hoff equation (eq. S7) would then be:

$$\ln K_{i12} = \frac{1}{R} \left(-\frac{b_{i12}}{T} + m_{i12} \ln T \right) + c_{i12} \quad (\text{S13})$$

The temperature dependency of p_i^* , x_{iw}^{sat} , and K_{iH} can therefore be described as:

$$\ln p_i^* = \frac{1}{R} \left(-\frac{b_{ivap}}{T} + m_{ivap} \ln T \right) + c_{ivap} ; \text{ where } \Delta_{vap} H_i = m_{ivap} T + b_{ivap} \quad (\text{S14})$$

$$\ln x_{iw}^{sat} = \frac{1}{R} \left(-\frac{b_{iw}^E}{T} + m_{iw}^E \ln T \right) + c_{iw}^E ; \text{ where } H_{iw}^E = m_{iw}^E T + b_{iw}^E \quad (\text{S15})$$

$$\ln K_{iH} = \frac{1}{R} \left(-\frac{b_{iaw}}{T} + m_{iaw} \ln T \right) + c_{iaw} ; \text{ where } \Delta_{aw} H_i = m_{iaw} T + b_{iaw} \quad (\text{S16})$$

Gorgeényi et al. (12) derived a similar equation to S16 by substituting the Kirckhoff law into the van't Hoff equation (eq S12), and by assuming the heat capacity of chemical i was temperature independent in both the gas and aqueous state. Through this, they derive that b_{i12} is related to the relevant enthalpy at 298°C and m_{i12} is proportional to the heat capacity of i in the given phase (or the difference in heat capacities for eq S16).

For the compounds looked at here, m_{ivap} and b_{ivap} are calculated based on measurements of the $\Delta_{vap} H_i$ in (2), then c_{ivap} is determined using the p_i^* at 298.15K. The variables m_{iaw} , b_{iaw} and c_{iaw} were determined by doing a multivariable regression, using the 'least squares' method of type $y = m1x1 + m2x2 + b$, where $y = \ln K_{iH}$, $m1 = m_{iaw}$, $m2 = b_{iaw}$, $b = c_{iaw}$, $x1 = (\ln T)/R$ and $x2 = -(1/RT)$. The resulting values are reported in Table S3:

TABLE S3. Coefficients for equations S14 and S16, along with p_i^* and K_{iH} at 298.15K.

Compound	Eq. S14 [Pa] ^a			p_i^* ^b [kPa]	Eq. S16 [atm·m ³ ·mol ⁻¹] ^c			R ²	K_{iH} [atm·m ³ ·mol ⁻¹]
	$-m_{ivap}$	b_{ivap}	c_{ivap}		$-m_{iaw}$	b_{iaw}	c_{iaw}		
MTBE	0.0604	47.808	71.09	33.6	0.0924	69.15	84.14	0.997	8.08E-4
ETBE	n.a.	n.a.	n.a.	20.3	0.311	150.9	267	0.992	1.66E-3
TAME	n.a.	n.a.	n.a.	9.1	0.500	20.1	417	0.994	1.36E-3
DIPE	0.0661	51.572	76.01	20.0	0.142	94.9	129.6	0.998	2.58E-3
TBF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.199	-27.8	155	0.996	6.96E-4
Methyl acetate	0.0599	50.142	71.55	28.9	-0.526	-127	-417	1.000	1.49E-4
Acetone	0.0586	48.45	70.07	31.6	-0.367	-69.7	-289	0.954	3.36E-5
TBA	0.1173	81.63	121.9	5.60	-0.25	76.41	36.97	1.000 ^d	1.43E-5

^a b_{ivap} and m_{ivap} were obtained from a linear regression of data in (2); c_{ivap} were derived by substituting literature values for p_i^* at 298.15K in eq S14 to give values in Pa; ^b (1,13); ^c From a regression using data in Table 2, except for Acetone and TBA from data in (4). ^d Note, the coefficients for TBA are based on only 2 data points!

Relevance of temperature dependent $\Delta_{aw}H_i$

In Figure S1, the relationships shown in eq 3, i.e. eq S4 (based on a temperature independent $\Delta_{aw}H_i$) and eq S16 (based on a temperature dependent $\Delta_{aw}H_i$) are compared for MTBE and DIPE, using the appropriate coefficients in Table S3. The difference between these two equations is quite minimal from 0°C to 100°C. Therefore, for these oxygenates, one can assume eq 3 is valid from the freezing to boiling point of water, and that the temperature dependence of $\Delta_{aw}H_i$ does not affect extrapolations of K_{iH} values at various temperatures. This being said, it is still important to measure the K_{iH} at a wide enough range of temperatures (minimum range of 30°C or wider) to ensure reliable extrapolations.

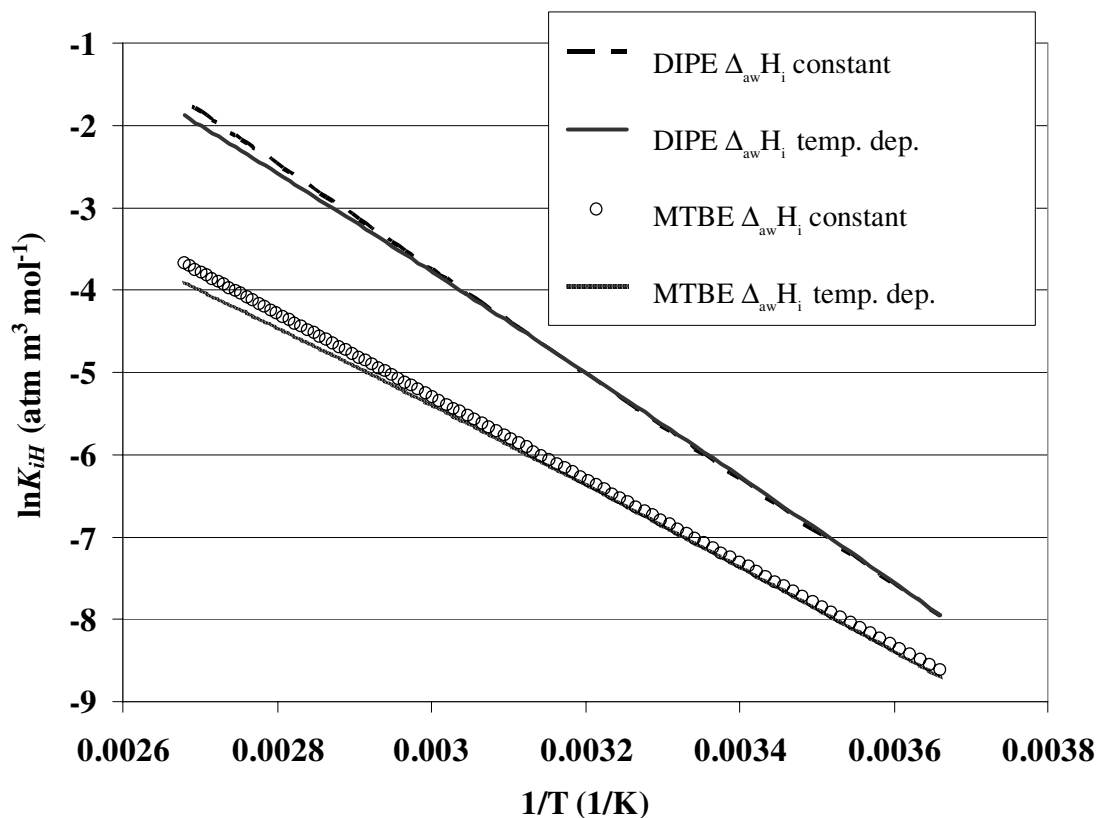
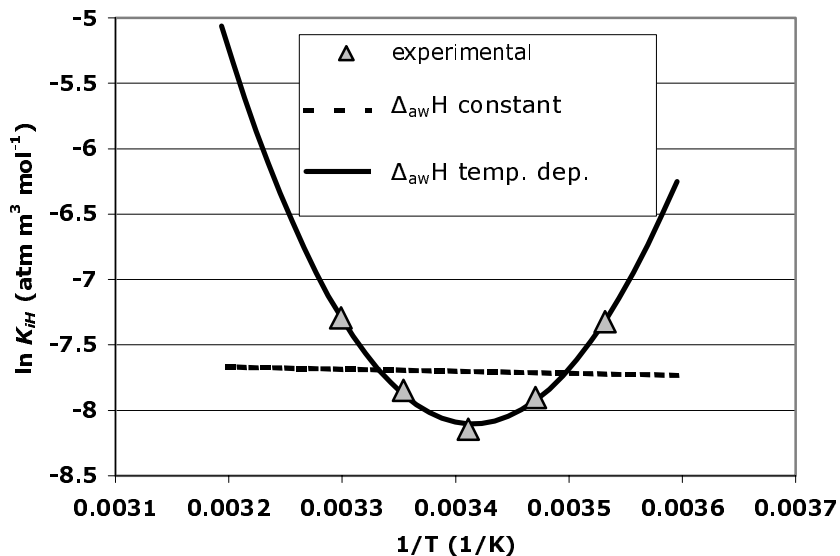


FIGURE S1. Temperature dependency of K_{iH} for MTBE and DIPE, using equations 3 and S16, which assume the $\Delta_{aw}H_i$ to be independent or linearly related to temperature, respectively.

Other molecules with experimental K_{iH} at different temperatures were also looked at, to see if using the relationship in eq S16 yields any extrapolation difference compared with that of eq 3. With the exception of a few cases, the differences were only very subtle. In cases where poor linear relationships between $\ln K_{iH}$ and $1/T$ were noticed in the literature, the use of eq S16 allowed for a much improved fit, for instance, in the cases of methyl isobutyl ketone and isohexane as shown in Figure S2.

a) methyl isobutyl ketone



b) isohexane

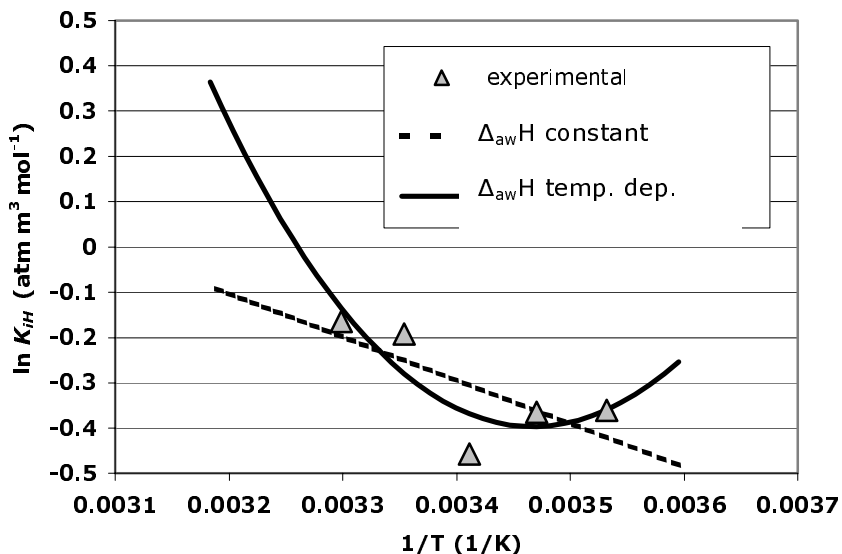


FIGURE S2. Temperature dependency of K_{iH} for methyl isobutyl ketone (above) and isohexane (below), using equations 3 and S16, which assume the $\Delta_{aw}H_i$ to be independent or linearly related to temperature, respectively. Experimental values are from (14).

For both these compounds, at a certain temperature the K_{iH} stopped increasing with temperature, and then started to decrease, which causes the poor correlations of $\ln K_{iH}$ vs $1/T$. One explanation for this change is that the H_{iw}^E decreases rapidly with increasing temperature, and according to equation S5, this could cause the $\Delta_{aw}H_i$ to go from a negative to a positive value. It should be noted that such behavior is rare, though some compounds do have a decreasing H_{iw}^E with increasing temperature (*I*).

Other compounds from (*I4*) that resulted in poor linear correlations of $\ln K_{iH}$ vs $1/T$ where are also compared. In all cases, the R^2 value increased when using the eq. S16 rather than eq. 3. Even in cases where there is a good linear correlation, eq. S16 usually improves the R^2 value by a small amount. The extrapolated regression coefficients and R^2 values of these compounds are shown in Table S4.

TABLE S4. Coefficients for equations 3 and S16 based on linear regression data^a for selected compounds

Compound	Regression for Eq 3 [atm·m ³ ·mol ⁻¹]			Regression for Eq S16 [atm·m ³ ·mol ⁻¹]			
	A	B	R ²	m_{iaw}	b_{iaw}	c_{iaw}	R ²
Methyl isobutyl ketone	160.6	-7.157	0.002	11.47	-3360	-9928	0.993
Isohexane	957.5	2.959	0.497	1.77	-515	-1432	0.718
2,4-Dimethyl phenol	-3307	-16.34	0.555	-5.28	1520	4228	0.748
Methyl cellosolve	-873.8	-6.050	0.023	-6.89	2011	5530	0.200
Nonane	202.1	-0.1847	0.013	1.68	-492	-1353	0.141
Hexane	7530	25.25	0.917	-2.03	656	1653	0.926
1,1,2,2-Tetrachloroethane	2810	1.726	0.194	2.97	-845	-2385	0.309

^a based on K_{iH} values at 10°, 15°, 20°, 25° and 30°C from (*I4*)

For the cases of methyl cellosolve, nonane and 1,1,2,2-tetrachloroethane, the R^2 values are still extremely poor even when accounting for a linear temperature dependence of the

enthalpies. However, usually by the elimination of 1 data point, the R^2 for eq. S16 could increase dramatically, giving a much better correlation than that of eq. 3, as shown in table S5.

TABLE S5. Coefficients for equations 3 and S16 for selected compounds and the exclusion of 1 K_{iH} value^a

Compound	Regression for Eq 3 [atm·m ³ ·mol ⁻¹]			Regression for Eq S16 [atm·m ³ ·mol ⁻¹]			
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>R</i> ²	<i>m</i> _{iaw}	<i>b</i> _{iaw}	<i>c</i> _{iaw}	<i>R</i> ²
Methyl cellosolve	-793.5	-6.00	0.331	3.78	-1112	-3040	0.941
Nonane	634.2	1.238	0.205	3.21	-933	-2578	0.871
1,1,2,2-Tetrachloroethane	2898	1.868	0.319	14.67	-4273	-1178	0.984

^a points omitted were at 20°C, 15°C and 20°C for methyl cellosolve, nonane, and 1,1,2,2-tetrachloroethane, respectively

Görgényi et al. (12) report further instances where a curvature in the $\ln K_{iH}$ vs $1/T$ plot can best be accounted for by Eq. 16. For the compounds listed in Table S4, it may be worthwhile to determine further K_{iH} values to resolve the suitability of equation S16 for these compounds, especially around temperatures where the $\Delta_{aw}H_i$ would be 0 kJ/mol, i.e. where $\Delta_{vap}H_i$ just compensates H_{iw}^E . When dealing with air-water partitioning in practice, it may be necessary to account for non-linear relations between $\ln K_{iH}$ and $1/T$; the model presented above is one such way to approach this.

Literature Cited Supporting Information

- (1) Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M. *Environmental Organic Chemistry*; 2nd ed.; Wiley: New York, 2003.
- (2) Majer, V.; Svoboda, V. *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1985.
- (3) Guthrie, J.P. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3562-3574.
- (4) Staudinger, J.; Roberts, P.V. *Chemosphere* **2001**, *44*, 561-576.
- (5) Krähenbühl, M.A.; Gmehling, J. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 759-762.
- (6) Fukuchi, K.; Miyoshi, K.; Watanabe, T.; Yonezawa, S.; Arai, Y. *Fluid Phase Equilibria* **2002**, *194*, 937-945.
- (7) Polak, J.; Mertl, I. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1965**, *30*, 3526-3528.
- (8) Ambrose, D.; Ellender, J.H.; Sprake, C.H.S. *J. Chem. Thermodyn.* **1974**, *6*, 909-914.
- (9) Brown, I.; Fock, W.; Smith, F. *J. Chem. Thermodyn.* **1969**, *1*, 273-291.
- (10) Goss, K.-U.; Schwarzenbach, R.P. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 3390-3393.
- (11) Syracuse Research Corporation, Henrywin3, free download available as part of EPIsuite™ v3.11, © U. S. Environmental Protection Agency, **2000**, under <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm> (accessed May 2004).
- (12) Görgényi, M.; Dewulf, J.; Van Langenhove, H. *Chemosphere* **2002**, *48*, 757-762.
- (13) Schmidt, T.C.; Duong, H.-A.; Berg, M.; Haderlein, S.B. *Analyst* **2001**, *126*, 405-413.
- (14) Ashworth, Richard A.; Howe, Gary, B.; Mullins, Michael E.; Rogers, Tony N. *Journal of Hazardous Materials* **1988**, *18*, 25-36.

Predicting Methyl *tert*-Butyl Ether, *tert*-Butyl Formate, and *tert*-Butyl Alcohol Levels in the Environment Using the Fugacity Approach

HANS PETER H. ARP,[†]
KATHRIN FENNER,^{*,†} AND
TORSTEN C. SCHMIDT[‡]

Swiss Federal Institute of Technology (ETH) and Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Duebendorf, Switzerland, and Eberhard Karls University Tuebingen, Center for Applied Geoscience (ZAG), Wilhelmstrasse 56, D-72074 Tuebingen, Germany

Through its extensive use as a fuel oxygenate, methyl *tert*-butyl ether (MTBE) is found nearly ubiquitously throughout the environment. To better understand the environmental fate of MTBE, fugacity models are commonly used. However, models developed by the scientific community and by governmental bodies differ in their predictions of relative MTBE concentrations for relevant environmental compartments and of seasonal concentration variations; further, to date they have not considered the formation of transformation products. In this study, the sensitivity of predicted environmental concentrations of MTBE and its two major degradation products, *tert*-butyl formate (TBF) and *tert*-butyl alcohol (TBA), to all types of model input parameters is analyzed in a probabilistic sensitivity analysis. This analysis allowed for an assessment of the most influential parameters for predicting soil, water, and air concentrations and thereby provided insight into why previous modeling studies on MTBE differed. Further, the information from the sensitivity analysis was used to parametrize a multispecies transformation model for predicting European concentration levels of MTBE and, for the first time, TBF and TBA. Water and air concentrations of MTBE predicted with the transformation model were in good agreement with measurements of environmental samples. No studies are available on environmental TBF and TBA levels to compare with model predictions; however, the modeling results indicate that, in the water phase, TBA concentrations may reach appreciable levels. One major uncertainty identified regarding the prediction of TBA levels was the fraction of TBA formed from atmospheric MTBE and TBF.

Introduction

The fuel oxygenate methyl *tert*-butyl ether (MTBE) is a widely used fuel additive and, as a consequence, is found nearly ubiquitously throughout the environment. Although several states in the U.S. have imposed a ban on the use of MTBE

in gasoline or plan to do so, MTBE will continue to be used on a very large scale in the U.S. and elsewhere. Thus, there is great interest in understanding its distribution and the mechanisms involved in its environmental behavior (1–3). MTBE is introduced into the environment both through point sources (e.g., leaking underground storage tanks) and diffuse sources (e.g., automobiles); however, on a regional scale, MTBE contamination is more or less diffuse and well distributed, as verified by the ubiquitous presence of MTBE in air and water samples (1, 4–9). More recently, MTBE was discovered in rain (4) and to be insusceptible to purification via riverbank infiltration (10). The most prominent degradation products are *tert*-butyl formate (TBF) and *tert*-butyl alcohol (TBA) (for molecular structures of all three compounds, see Table S1a in the Supporting Information). Unlike MTBE, these two products are very rarely measured in environmental samples, mainly because TBF undergoes rapid hydrolysis, and the measurement of TBA at trace levels is analytically challenging. It can be expected, however, that, where there is MTBE, TBF and TBA should be present to some extent.

To obtain a better understanding of MTBE fate and its transport behavior and to predict its concentration levels, multimedia models based on the fugacity approach (11) have been employed in various instances by the scientific community (12, 13) and regulatory bodies (1, 2, 5, 14). The results of these multimedia modeling studies vary considerably. The European Union (E.U.) Risk Assessment for MTBE estimated the partitioning of MTBE using a Level I model, which is the simplest type of fugacity model, concluding that 93.9% of MTBE is in the air, 6.0% in the water, and 0.05% in the soil phase (Table 3.11 of ref 1). These results are similar to those obtained in a study of MTBE levels in Germany (14), which was also based on a Level I model. Since the instantaneous equilibrium assumption in Level I models is often regarded as excessively simplistic, it has been suggested that Level III models should be used instead (11). They account for distribution kinetics between various phases as well as for losses of contaminants due to advection and degradation. Achten et al. (13), using estimated German emission levels as input into a Level III model, calculated a MTBE distribution of 81.1% in air, 18.5% in water, and 0.4% in soil. Differing from this was a study by Environment Canada for Southern Ontario (3), which used another region-specific Level III model to predict 56% of MTBE to be in the air, 42% in surface water, and 0.5% in soil and sediment.

The various Level III models also differ in the extent with which they explicitly account for seasonal and spatial variability of input variables such as temperature or OH radical concentrations. A risk assessment conducted by BUWAL (Switzerland) (5) accounted for the temperature dependency of several chemical input parameters, seasonal changes of OH radical concentrations, and the role of wind speed. They reported that modeled atmospheric and surface water concentrations of MTBE could be an order of magnitude greater under winter conditions than under summer conditions. Achten et al., unlike the BUWAL report, did not account for OH radical fluctuations and reported far less seasonal change, i.e., in winter, surface water concentrations were higher by a factor of 2 and atmospheric concentrations by a factor of 1.3 only (13). By contrast, Kawamoto et al. (15) predicted lower surface water and atmospheric concentrations in the northeastern U.S. in winter than in summer.

Overall, the differences in the outputs of these various Level III models are due to different chemical, environmental, and emission input parameters used. These input parameters

* Corresponding author phone: +41-1-823-5085; fax: +41-1-823-5471; e-mail: kathrin.fenner@eawag.ch.

[†] Swiss Federal Institute of Technology and Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology.

[‡] Eberhard Karls University Tuebingen.

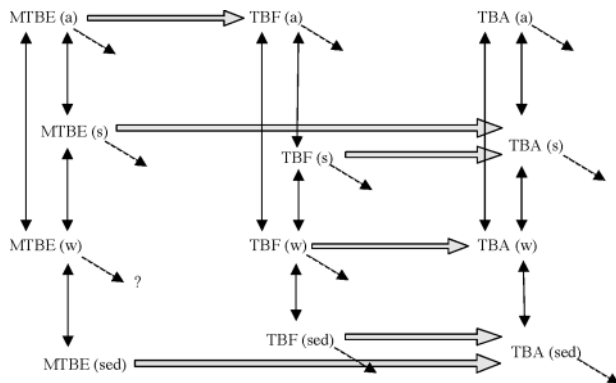


FIGURE 1. Simplified scheme of pathways for transformation (horizontal block arrows) and transfer between compartments (vertical arrows) of MTBE and its transformation products TBF and TBA. Mineralization and degradation into other products than those considered are indicated with diagonal broken arrows. The extent of MTBE transformation in water is considered uncertain and is under discussion in the literature.

are subject to measurement or estimation uncertainty, temporal variability, spatial variability, or any combination of these three. The observed differences prompt the question of what input parameters affect the results of multimedia models for MTBE and its two transformation products the most. Information for TBF and TBA might be especially important since, given the analytical difficulties these two chemicals pose at the trace level, fugacity modeling may be an essential approach for obtaining exposure estimates for these chemicals to be used in risk assessments.

Hence, to improve exposure modeling for MTBE, TBF, and TBA, the objectives of this study were: first, to collect detailed information on chemical and environmental input parameters that are required for modeling their fate in a Level III fugacity model; second, to use these data to conduct a sensitivity analysis of the model results; third, to use the findings from the sensitivity analysis to carefully parametrize a Level III transformation model (16), which accounts for the continuous formation of the transformation products and estimates environmental concentration levels of MTBE, TBE, and TBA in Europe. Finally, predicted concentrations were compared with measured concentrations to judge the predictive abilities of the model. It should be noted that the approach presented here could also be extended to possible MTBE substitutes under discussion provided the necessary input data are available.

Data and Methods Used

Chemical Properties and Transformation Processes. MTBE emitted into the environment will partition between compartments and, depending on which compartment it is in, will be subject to different transformation and advective processes. The four largest environmental compartments considered in typical multimedia models are air, surface water, soil, and sediment. Figure 1 gives an overview of the different pathways for transformation and transfer between compartments for MTBE and its transformation products. Table S1b in the SI contains a summary of reported degradation rate constants, their temperature dependency, and known degradation products formed for the three species MTBE, TBF, and TBA in these compartments.

Air Phase Transformations. MTBE transforms via oxidation with OH radicals to various products such as methyl acetate, acetone, formaldehyde, TBF, and others (see Table S1b). Of these, TBF is the major product, but TBA has also been identified as a possible minor product (17). TBF can partition into atmospheric water droplets, where it might be hydrolyzed to TBA (18). Degradation rates of TBF with OH

radicals have been reported but not the corresponding degradation products (17, 19).

Water Phase Transformations. MTBE is thought to be rather stable in surface water, though it is sensitive to acidic hydrolysis (20) to produce mainly TBA and methanol. Transformation rates, though not transformation products, have been reported for laboratory tests aiming at biodegradation in surface water (see Table S1b) (13). However, since in those tests MTBE was used as a single substrate, it is unknown if the observed degradation actually occurs in natural surface waters. TBF mainly enters the water via partitioning from the air phase and is then readily hydrolyzed to TBA. This hydrolysis reaction is very sensitive to temperature and pH (21). TBA is considered to be stable in surface water.

Soil and Sediment Phase Transformations. There is a great variety of factors governing the degradation of MTBE and TBA in soil and sediment. Several degradation rate constants have been proposed for various environmental conditions (for a critical review, see ref 22). In Table S1b, maximum, minimum, and median values of known degradation rate constants for MTBE and TBA in soil and sediment are listed. The most common degradation product of MTBE is TBA, which is often formed stoichiometrically with TBF as a possible, short-lived intermediate (22). Usually, in these studies, TBA can only be recovered with ~40% yield in soil, whereas it is recovered with 100% yield in sediment. Reported degradation rate constants for TBA imply that TBA appears to be more recalcitrant than MTBE in soil but less recalcitrant in sediment (23). The degradation of TBF in soil and sediment seems to be governed by rapid hydrolysis.

Partitioning. Multimedia models base partitioning on two partition coefficients: the Henry's law constant, K_H , and the organic carbon-water partition coefficient, K_{oc} . When K_{oc} has not been measured directly, which is the case for TBA and TBF, it is usually deduced from K_{ow} based on the one-parameter linear free energy relationship (LFER) given in eq 1 (from ref 11). Such relationships, however, are only valid within a group of chemical homologues (24). Specifically, eq 1 will not yield precise estimates for the K_{oc} of polar compounds such as MTBE, TBF, and TBA. A more reliable estimation technique for the K_{oc} of polar compounds is to use a polyparametric LFER (24), such as the one given in eq 2 (25).

$$K_{oc} = 0.41K_{ow} \quad (1)$$

$$\log K_{oc} = 0.21 + 0.74R_2 - 0.31 \sum \alpha_2^H - 2.27 \sum \beta_2^0 + \frac{2.29V_x}{2.29V_x} \quad (2)$$

In eq 2, the solute parameters R_2 , $\sum \alpha_2^H$, $\sum \beta_2^0$, and V_x describe the ability of the compound for van der Waals, H-donor and H-acceptor interactions, and its molar volume, respectively. Such parameters are only available for MTBE and TBA (see Table 1). For TBF, even its K_{ow} has not been measured and had to be estimated using the KOWWIN estimation software (26). Measured and calculated K_{oc} and K_{ow} values for all three compounds are listed in Table 1.

Partitioning between air and water is known to strongly depend on temperature. The temperature dependency of K_H can be described according to eq 3, where A and B are compound-specific parameters. Experimental values of A and B for all three compounds have been measured (27, 28) and are reported in Table 1. The temperature dependency of K_{oc} is known to be comparably small (29) and has been neglected in our calculations.

$$\ln K_H = -\frac{A}{T} + B \quad (3)$$

TABLE 1. K_H , K_{ow} , and K_{oc} Values for MTBE, TBF, and TBA

compound	Air–Water Partitioning			ref
	K_H at 298 K (Pa m ³ /mol)	A	B	
MTBE	81.1	5041	21.4	27
TBF ^a	69.9	3640	16.5	27
TBA	1.46	8348	28.3	28

compound	Octanol–Water and Organic Carbon–Water Partitioning				ref
	$\log K_{ow}$	ref	eq 1	eq 2	
MTBE	1.54	29	1.15	1.03	22
	1.24	22	0.85		
TBF	1.19 ^c		0.80 ^c	na ^d	na
TBA	0.35	22	-0.037	0.413	na

^a Temperature dependency of TBF is only valid up to 35 °C, as hydrolysis made measurements difficult at higher temperatures ref 27.
^b Substance parameters as reported in ref 30 with $R_2 = 0.024$, $\Sigma\alpha = 0$, $\Sigma\beta = 0.45$, $V_x = 0.8718$ for MTBE and $R_2 = 0.18$, $\Sigma\alpha = 0.31$, $\Sigma\beta = 0.6$, $V_x = 0.7309$ for TBA. ^c K_{ow} determined using the estimation software from ref 26. The subsequent estimation of K_{oc} using eq 1 is thus very approximate. ^d na, no solute parameters available.

Sensitivity Analysis. For the sensitivity analysis of the concentration predictions for the single compounds MTBE, TBF, and TBA, a 4-box Level III model was set up according to the equations and the equilibrium criterion landscape parameters given in ref 11, which are commonly used evaluative environmental parameters for fugacity models. The sensitivity analysis was conducted using a probabilistic Monte Carlo approach. To this end, statistical distributions were assigned to each of the input parameters and sampled according to a Latin Hypercube Sampling (LHS) scheme. For the probabilistic analysis, 2500 runs were conducted. This number was found to deliver sufficiently accurate results for the semiquantitative purpose of this study. Sensitivities were obtained as rank correlation coefficients, $\rho_{i,c}$, between all input parameters (i) and the resulting concentrations (c) for all three compounds in air, water, and soil according to eq 4. Rank correlation coefficients can vary between -1 and 1, respectively, indicating complete negative or positive dependence between input parameter i and output concentration c , and coefficients around 0 indicating complete independence.

$$\rho_{i,c} = \frac{\sum_{k=1}^N (r(i_k) - r_m)(r(c_k) - r_m)}{(\sum_{k=1}^N (r(i_k) - r_m)^2 \cdot \sum_{k=1}^N (r(c_k) - r_m)^2)^{1/2}} \quad (4)$$

In eq 4, N is the number of Monte Carlo runs, $r(i_k)$ and $r(c_k)$ denote the ranks of the values of input parameters i and output concentrations c for a specific run k , and r_m is the mean rank of a total of N runs.

The statistical distributions used for all input parameters are given in Table S2 of the Supporting Information along with an explanation of how they were devised. Of particular interest was the importance of temperature. Where Arrhenius parameters (A_j and Ea_j) were available for an environmental compartment j , the aim was to see whether the standard deviation of the parameters themselves or the temperature dependency of the degradation rate constant contributed more to the output uncertainty. For this purpose, the effect of changing the degradation rate constant with temperature was assessed with a uniform temperature distribution from 6 to 38°. In the sensitivity analysis, this was denoted as $k_j(T)$.

Emission scenarios were varied slightly, i.e., mostly $\pm 20\%$, around three different base case scenarios for the three compounds (for details see Supporting Information). The

TABLE 2. Fractions of Formation for the Reactions of MTBE to TBF and TBA and for the Reaction of TBF to TBA

reaction	fractions of formation			
	soil (θ_s)	water (θ_w)	air (θ_a)	sediment (θ_{sed})
MTBE \rightarrow TBF	0	0	0.68	0
MTBE \rightarrow TBA	0.4	0	0	1
TBF \rightarrow TBA ^a	1	1	0	1

^a Fractions of formation of TBA in soil and sediment refer to the dissolved substance fraction only.

MTBE base case scenario was chosen to be representative of the air:water:soil emission ratio in the E.U.-15 countries (air emissions, 92.4%; water emissions, 4.4%; soil emissions, 3.2%) (1). A pure air emission scenario was considered as base case for TBF as it is formed almost exclusively in the air phase. As the ratio of TBA emitted into air, water, and soil can vary regionally, equal emissions to all three compartments was chosen as the base case scenario. Since our interest here was in sensitivities only and not in absolute concentration predictions, the absolute emission level was not relevant and was kept at a total of 1000 kg/h of each contaminant being emitted into the model domain.

Transformation Model for Predicting E.U. Concentration Levels. To predict steady-state concentrations of MTBE, TBF, and TBA, a 4-box Level III transformation model as introduced earlier was used (31). The geometry of the model and some of the environmental parameters were adapted to represent the area covered by the E.U.-15 countries (see Table S3 in the Supporting Information). The model accounts for the continuous formation of TBF and TBA from MTBE in each environmental compartment. It therefore needs a set of compartment-specific fractions of formation, θ^{xy} , as additional input. They indicate the fraction of transformation product y that is formed out of precursor x in each environmental compartment j . On the basis of the earlier discussion of transformation pathways, fractions of formation as listed in Table 2 were entered into the model. To calculate absolute concentration levels, emission rates for the EU-15 countries as described in Table 3.10 of ref 1 were used, i.e., releases of MTBE of 200 000 kg/d into air, 9 600 kg/d into water (including wastewater discharge), and 7 200 kg/d into soil. Additionally, a background concentration of MTBE in air of 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ was assumed, as this is a concentration typically measured for rural areas (see Table 3).

Calculations were carried out for 5, 10, and 25° to roughly correspond with average European winter, annual, and summer temperatures. The results are meant to depict seasonal averages and not short-term weekly or diurnal fluctuations. Temperature dependency of K_H was considered according to the values given in Table 1. Temperature dependency of degradation rate constants was included for the atmospheric degradation of MTBE and TBA and for hydrolysis of TBF according to the Arrhenius parameters given in Table S2 of the SI. For substance properties that were assumed to be temperature independent, the base case values used in the sensitivity analysis, as given in Table S2, were used as input data. The scenarios for 5 and 25 °C were run twice, once assuming no variation of OH radical concentration, c_{OH} , with temperature and once assuming a 2-fold decrease and increase of c_{OH} compared with the concentration assumed for 10 °C (i.e., 10^6 molecules/cm³). In this way, we could analyze the influence of temperature on substance properties separately from the influence of OH radicals.

Sensitivity Analysis for MTBE, TBF, and TBA

Results. The results of the sensitivity analysis for the single compounds MTBE, TBF, and TBA and the relative emission

TABLE 3. Measured MTBE Levels in the Environment

country	sample information	year	concn	ref
Surface Water (concn in µg/L)				
Denmark	lakes (as drinking water reservoirs)	1998	<LOD–0.59	33
Finland	creeks and rivers Helsinki Area	1998/9	0.2–0.5	1
Finland	Helsinki Boat Harbor (seawater)	1999	0.4–6.1	1
Germany	various rivers	1999	0.007–0.2	4 and 6
Germany	various rivers	2002	0.01–2.4 (avg 0.17)	7
Switzerland	Lake Zurich (boating season)	1999–2003	0.1–1.4 (avg 0.29)	8
Switzerland	Lake Zurich (off season)	2002/3	0.04–0.1 (avg 0.06)	8
UK	rivers	1996	<0.1–0.2	1
Germany	rainwater	2000	<0.01–0.07	4
Air (concn in µg/m³)				
USA and Canada	measured background	1993/8	0.7–2.7	1
USA	suburbs to midsize urban	1995/8	<0.5–10 ^a	15
USA	semirural to urban	1997/9	<0.01–10	9
Germany	measured background	2001	0.1–0.5	34
Switzerland	measured background	2002	0.04–2.5 (avg.0.5)	5
Soil and Sediment				
Europe	no background information available			1

^a On the basis of experimental data referenced in ref 15. Value for rural areas indicated as <0.03–0.6 µg/m³ and for large urban centers as > 10 µg/m³.

scenarios introduced in the method section are shown in the Tornado plots in Figure 2. Additionally, average concentrations in soil and water (in mol/m³ bulk phase) relative to the average concentration in the air phase (in mol/m³) are indicated above the y axes.

It can be seen from Figure 2 that for all compounds the majority of influential parameters for the prediction of air, water, and soil concentrations are parameters specific to the phase of concern or those responsible for partitioning between the phase of concern and an adjacent phase (e.g., cOH for air concentrations and the fraction of organic carbon in soil, foc_s, for soil concentrations). As 30% of the modeled bulk soil phase consists of pore water and 20% of air, K_H is also important for predicting soil concentrations of all compounds. For TBF, on the same grounds and due to its rapid and highly temperature-dependent hydrolysis, hydrolysis parameters are not only important in predicting water but also soil concentrations. Another general finding is that, according to their contribution to total variance, substance-specific parameters are most influential for predicting soil concentrations, while environmental parameters are more influential for predicting water and air concentrations. In comparison, relative emission levels, denoted as Em_j, when varied within ±20%, contribute considerably less to the overall variance, leading to notable sensitivities only in the cases of soil emissions for soil concentrations and water emissions for MTBE and TBF concentrations.

Influential substance-specific parameters are the K_{oc} for soil concentrations of all three compounds and the K_H for water and soil concentrations of all three compounds and also for atmospheric TBA levels. The lower sensitivity of atmospheric MTBE and TBF levels to K_H might be due to the fact that they are mainly emitted into the air phase, and thus the changes in atmospheric MTBE and TBF concentrations via exchange with the soil and water compartments are comparably small. Other influential substance-specific parameters are the Arrhenius parameters in air (for MTBE and TBA) and water (for TBF).

Regarding environmental parameters, cOH, and the residence time in air, Tres_a, are highly influential for air concentrations. For soil concentrations, the organic carbon content of soil, foc_s, is the most influential environmental parameter. For water concentrations several environmental parameters were influential including the residence time in water, Tres_w, the height of water compartment, h_w, the water area of the total surface, *waterpart*, and the mass transfer

coefficients between air and water according to the two-film model (*v_{wa}*, *v_{aw}*).

Discussion. The input parameters that contribute most to output uncertainty are discussed according to two causes: *natural variability* and *parameter uncertainty*. *Natural variability* applies to input parameters that are highly dependent on fluctuating environmental conditions. *Parameter uncertainty* applies to input parameters that are unknown, uncertain, or are difficult to determine. Of course, some input parameters could contribute to the output uncertainty through both causes. In multimedia modeling, the modeler has two options to deal with natural variability: (1) To develop a discretized model that accounts for the variability of quantities such as temperature, wind speed, etc., or (2) to choose an average condition and compare it with extreme conditions. Parameter uncertainties, as defined here, are best dealt with by doing more research to find the most reliable input parameter possible.

Influential input parameters mainly subject to natural variability are the K_H, cOH, Tres_a, Tres_w, K_{oc}, and foc_s. K_H fluctuates mainly with temperature. cOH fluctuates not only with temperature, but diurnally, and with latitude (29). foc_s fluctuates spatially. Tres_a and Tres_w fluctuate almost unpredictably. K_{oc} can be considered to vary spatially due to varying types of organic matter throughout different soils and sediments. In addition, the different approaches used to estimate K_{oc}, as well as Tres_a and Tres_w, make these three parameters also subject to parameter uncertainty. Because of the high model sensitivity to these parameters, we recommend that temperature dependency of K_H should be explicitly accounted for and that cOH, Tres_a, and Tres_w should be adapted to the scenario under consideration. To make soil absorption more region specific, local foc_s values could be used in combination with polyparameteric LFERs to predict sorption to the specific types of organic matter prevailing at the sites of interest, as suggested in ref 32.

A_a and Ea_a contribute to output uncertainty almost exclusively due to parameter uncertainty. Note that for MTBE and TBA the uncertainty of A_a and Ea_a affected the resulting atmospheric concentration levels more than the change in the degradation rate constant within a temperature range of 6–38 °C. It can also be seen from the Tornado plots for MTBE and TBA in Figure 2 that fluctuations of cOH are likely to have more of an impact on atmospheric concentrations than the Arrhenius parameters. This indicates that effort put into obtaining Arrhenius parameters for atmospheric MTBE or

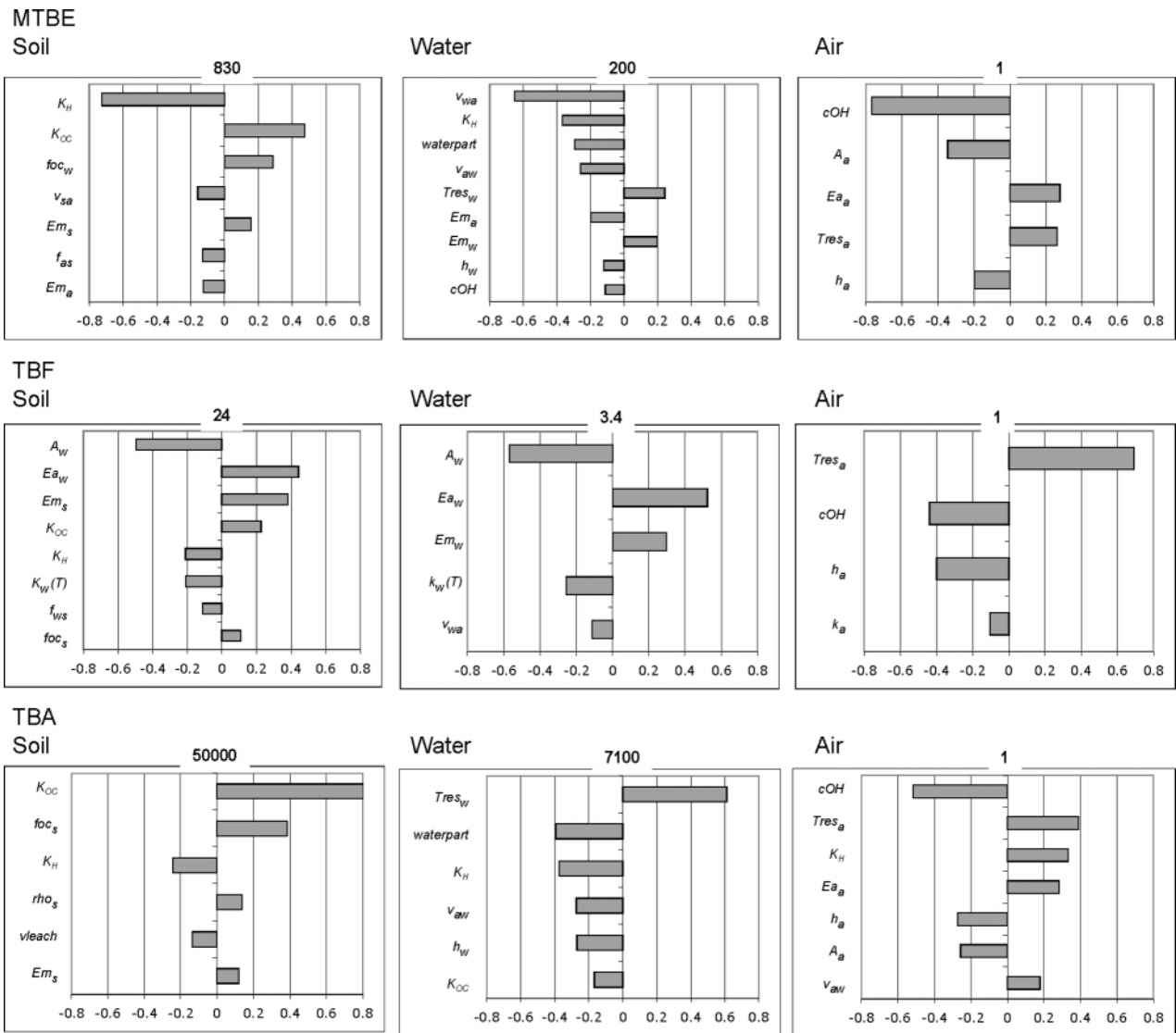


FIGURE 2. Rank correlation coefficients for MTBE, TBF, and TBA concentrations in air, soil, and water. Only those input parameters with $|\rho_{i,c}| > 0.1$ are shown. The number above the y axis in the Tornado plots indicates the average soil and water concentrations (in mol/m³ bulk phase) relative to the average air phase concentrations (in mol/m³). For explanation of symbols, see main text or Supporting Information.

TBA degradation might not be worthwhile when compared with the variance in results introduced through variable and uncertain cOH levels and fluctuations of wind velocities.

The model geometry, determined by the heights of the environmental compartments and the relative sizes of water and soil surface areas, is mainly subject to uncertainty and only to a lesser degree to variability, e.g., changing sea or lake levels. The high influence of *waterpart* shows that a careful choice of system boundaries is crucial for predicting water concentrations of MTBE and its breakdown products. This becomes especially important when coastal areas with no direct emission sources are also considered to fall within the model boundaries.

The sensitivities to emission levels show that even minor changes in soil and water emissions, relative to air emissions, will noticeably impact the concentrations in the respective compartments. Therefore reliable water and soil emission estimates should be obtained and incorporated into the model although, in the literature (e.g., ref 15) such emissions have been considered negligible occasionally. For setting up the transformation model, this finding means that fractions of formation for TBF and TBA should be selected carefully.

Predicted and Measured Levels of MTBE, TBF, and TBA in Europe

Monitored MTBE, TBF, and TBA levels. Table 3 shows a compilation of measured surface water and atmospheric MTBE concentrations.

On the basis of an analysis of Table 3, average surface water concentrations of MTBE in Europe of around 0.05–0.15 $\mu\text{g/L}$ in rural areas and of around 0.15–0.4 $\mu\text{g/L}$ in more populated areas can be identified as rough concentration ranges. For the air phase, not much data exist on atmospheric MTBE levels in Europe. One study found that background concentrations can vary from 0.1 to 0.5 $\mu\text{g/m}^3$ in Germany (34). This is comparable with the lower background rural-suburban levels in the U.S. (9, 15). However, within a given country, the measured concentration can vary substantially. For instance in Switzerland measured levels range from 0.04 to 2.5 $\mu\text{g/m}^3$, with the extremes measured at a rural (Brienzer Rothorn) and an urban site (Basel) (5). Concentration levels can also vary seasonally. Kawamoto et al. (15) determined that winter atmospheric concentrations at various locations

TABLE 4. Predictions from the E.U. Transformation Model for Concentrations of MTBE, TBF, and TBA at Different Temperatures^a

EU-15 scenario	C5 (C5 _{L-OH})	C10	C25 (C25 _{H-OH})	C5/C25 (C5 _{L-OH} /C25 _{H-OH})	C5 _{L-OH} /C5	C25 _{H-OH} /C25	EUSES prediction ^c
MTBE	soil (μg/kg) ^b	0.30 (0.30)	0.24	0.12 (0.12)	2.5 (2.5)	1.0	0.004 (agricultural) 0.57 (industrial)
	water (μg/L)	0.31 (0.31)	0.25	0.17 (0.17)	1.7 (1.8)	1.0	0.10
	air (μg/m ³)	0.16 (0.21)	0.15	0.15 (0.099)	1.0 (2.1)	1.4	0.22
	sed. (μg/kg) ^b	0.31 (0.31)	0.26	0.18 (0.17)	1.8 (1.8)	1.0	0.08
TBF	soil (μg/kg)	0.0032 (0.0024)	0.0024	0.00086 (0.00097)	3.1 (2.0)	0.7	1.1
	water (μg/L)	0.0085 (0.0062)	0.0060	0.0017 (0.0019)	5.1 (3.2)	0.7	1.1
	air (μg/m ³)	0.11 (0.082)	0.11	0.11 (0.13)	1.0 (0.6)	0.7	1.1
	sed. (μg/kg)	0.0077 (0.0056)	0.0054	0.0015 (0.0017)	5.2 (3.3)	0.7	1.1
TBA	soil (μg/kg)	0.0014 (0.0014)	0.0013	0.0011 (0.0012)	1.9 (1.4)	0.8	1.1
	water (μg/L)	0.032 (0.028)	0.032	0.021 (0.024)	1.7 (1.2)	0.8	1.1
	air (μg/m ³)	1.6 × 10 ⁻⁵ (1.6 × 10 ⁻⁵)	2.7 × 10 ⁻⁵	7.8 × 10 ⁻⁵ (6.8 × 10 ⁻⁵)	0.2 (0.2)	0.9	0.9
	sed. (μg/kg)	0.027 (0.023)	0.026	0.018 (0.019)	1.7 (1.2)	0.8	1.1

^a C5, C10, and C25 represent the concentrations levels at 5, 10, and 25 °C and C5_{L-OH} and C25_{H-OH} represent the concentration levels at lower or higher OH radical concentrations at 5 and 25 °C. ^b Soil and sediment concentrations are given in μg/kg bulk wet weight (with wet weight densities of 1.7 kg/L for soil and 1.3 kg/L for sediment respectively). ^c Reference 1, T = 20 °C.

in the Boston area were between 2 and 20 times lower than those in summer.

Neither TBF nor TBA have been monitored in Europe. In the atmosphere, ref 28 reported TBA concentrations in the urban area of Tucson, Arizona, at 0.36 ± 0.21 μg/m³ in February 1982. The authors did not find TBA outside the city, and observed higher concentrations after evening traffic. Pankow et al. (9) recently provided more comprehensive data from a 2-year study at 13 semirural to urban locations. Measured tropospheric TBA concentrations ranged from 0.02 to 0.45 μg/m³ and did not correlate with MTBE concentrations measured simultaneously, which might suggest other atmospheric TBA sources than degradation of MTBE at the investigated sites. For the soil and sediment phases, to the best of our knowledge, no information on background concentrations of MTBE, TBF, or TBA are available for Europe.

Predicted concentrations for MTBE, TBF, and TBA. Table 4 lists the results of the Level III EU transformation model used in this study together with environmental concentrations for MTBE predicted by EUSES, a spatially nested Level III model used in the EU regulatory context to carry out risk assessments (1).

For surface water at the average EU temperature of 10°, the predicted average MTBE concentration in our model is 0.25 μg/L. This predicted concentration is not unreasonable but arguably slightly above expectations based on monitoring data. The results also show a strong decrease of MTBE surface water concentrations with higher temperature, which might explain some of the deviation between modeled and monitored concentrations, since the temperatures at which monitoring data were collected are not known exactly. For a constant OH level, the model predicts an air concentration of 0.15–0.16 μg/m³ over the whole temperature interval studied. This prediction falls between monitored levels in Germany of between 0.1 and 0.5 μg/m³. A comparison of our results at 25 °C with the results from the EUSES model calculations at 20° show that the EUSES model results are only slightly higher for air, but lower by a factor of 2–3 for water and consequently sediment concentrations. For soil,

the transformation model predicts a concentration of 0.12 μg/kg soil at 25 °C. Thus, the prediction of the transformation model, which considers only one type of soil, lies between the concentrations predicted for agricultural soils (0.004 μg/kg) and industrial soils (0.57 μg/kg) in EUSES. Little is known about soil phase concentrations other than in contaminated areas, so these results are hard to evaluate.

With regard to the influence of changing temperature and OH radical concentrations, the consideration of a 4-fold increase in OH radical concentration from 5 to 25 °C causes a decrease in atmospheric MTBE concentration by a factor of 2.1, while water concentrations do not seem to be affected. Changing the temperature from 5 to 25 °C, on the other hand, does not affect atmospheric MTBE concentrations but does lead to reduced concentrations in water and sediment by a factor of 1.8 and in soil by a factor of 2.5. These changes agree well with the decrease of water concentrations in summer predicted by Achten et al. (13) and are to be attributed to the higher volatility of MTBE with rising temperature, as governed by the temperature dependency of K_H. For air concentrations, changing OH levels seem to be much more influential than the temperature dependency of the air degradation rate constant. This finding also explains the larger oscillations of MTBE air and water concentrations for summer and winter conditions reported by BUWAL (5) as compared to those reported by Achten et al. (13). While the BUWAL study accounted for OH fluctuations between winter and summer of 1 order of magnitude, Achten et al. only implicitly accounted for the effect of varying OH levels by changing the air half-life from 3 days in summer to 7 days in winter, i.e., by a factor of about 2.5. The modeling results of Kawamoto et al. (15), which predict concentrations in air and water in summer to be 3–5 times higher than in winter, show an opposite trend to the observed dependence of concentration levels on seasonal changes in temperature and OH levels. This is due to the influence of air emission levels on air and, consequently, water concentrations. In the model of Kawamoto et al., air emissions are reported as being four times higher in summer than in winter (due to the assumption

of temperature dependency of nontailpipe emissions from automobiles).

For TBF, air concentrations were calculated to be similar to MTBE air concentrations. Water concentrations of TBF are very low and highly temperature dependent as was to be expected from its fast and temperature-dependent hydrolysis rate constant. TBF concentrations in the sediment and soil phase are also quite small and temperature dependent. Since the only source of TBF in the model is atmospheric degradation of MTBE, changing OH levels also changes the source term for TBF. This leads to less formation of atmospheric TBF with lower OH levels in the C_{5L-OH} scenario and a reduction of TBF concentrations in all other phases by the same factor.

TBA concentration in surface water was modeled to be around 0.03 µg/L at 10°, which is about 1 order of magnitude lower than MTBE concentrations. In the air phase, the predicted concentration of TBA is several orders of magnitude lower than that measured in the few U.S. studies (9, 28) (3×10^{-5} vs 0.02–0.45 µg/m³). This discrepancy might point out that either the fraction of TBA formed out of MTBE is higher than the hitherto available literature suggests or that the primary source of TBA in the atmosphere is not MTBE degradation, but direct emission of TBA, e.g., from gasoline (22) or its use as solvent. To test how the assumed transformation scheme in Table 2 affects TBA levels, the model was run once more at 10 °C, this time allowing for TBA to be a product of atmospheric MTBE degradation and of TBF hydrolysis in the air with a 5 and 10% yield, respectively (according to Table S1b). The results indicate that the additional formation of TBA from TBF in the atmosphere leads to a 400-fold increase in its atmospheric concentration to 0.01 µg/m³, which, however, is still below measured concentrations. Note that, in this scenario, soil, sediment, and water TBA concentrations also increase by about 1 order of magnitude. This may indicate that TBA levels in all phases may be significantly higher than predicted in our model and strongly suggests that further studies on the hydrolytic conversion of TBF to TBA and of direct degradation of MTBE to TBA in the air phase may be warranted.

Environmental Relevance

For MTBE concentrations in air and water, there was a decent agreement between modeled and monitored results (within a factor of 2). Thus the source term for modeling the formation of TBA and TBF seems to be captured accurately by the transformation model. The main uncertainty specific to the transformation model that could strongly affect predicted TBA and TBF levels, and that could not be tested in the sensitivity analysis for the single species, are the fractions of formation. The exemplary calculation assuming 5 and 10% formation of TBA from MTBE and TBF in air confirms that a good knowledge of the fractions of formation is important for predicting TBF and TBA levels for future risk assessments of these transformation products.

The modeling results show that the different chemical properties of MTBE, TBF, and TBA lead to a markedly different environmental behavior. MTBE is emitted in large amounts, but is fairly rapidly removed, having an overall half life of 4–7 days (excluding groundwater emissions). TBF is a very short-lived intermediate in the water, soil, and sediment phase. It is, however, comparably persistent in the air phase, which leads to similar concentration levels as for MTBE. TBA, on the other hand, which forms out of the short-lived TBF precursor, is persistent in water. Although predicted concentration levels in water are lower than those for MTBE by a factor of 10, it was shown that small fractions of TBA formed out of MTBE and TBF in air or the consideration of other TBA sources might lead to levels that are comparable to those of MTBE.

Still, the average MTBE and TBA concentrations in surface water predicted here are well below toxic, odor, and taste limits (1, 35). However, it is a background that, in the case of point sources, should be accounted for. Furthermore, the presence of gasoline components such as MTBE and TBA in drinking water may not be acceptable to consumers, and removal of these compounds is difficult by commonly applied treatment technologies.

Acknowledgments

We thank Martin Bittens, Satoshi Endo, Martin Scheringer, Simeon Valtchev, and Luc Zwank for helpful comments on this manuscript. T.S. acknowledges financial support for this study by the state of Baden-Wuerttemberg within its BW+ program (Project BWR22001).

Supporting Information Available

Reference tables on degradation rates and products formed, a table with base case values and distributions for all input parameters, a description of how distributions were devised, and a table with environmental parameters specific to the EU transformation model. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Literature Cited

- (1) EUR 20417 EN - European Union Risk Assessment Report tert-butyl methyl ether; Hansen, B. G.; Munn, S. J.; Pakalin, S.; Musset, C.; Luotamo, M.; de Bruijn, J.; Berthault, F.; Vegro, S.; Pellegrini, G.; Allanou, R.; Scheer, S., Eds.; Office for Official Publications of the European Communities: Luxembourg, 2002; Vol. 19.
- (2) *Oxygenates in water: Critical Information and Research Needs*; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development: Washington, DC, 1998; USEPA EPA/600/R-98/048.
- (3) *Canadian Environmental Protection Act. Priority substances list, assessment report no. 5, methyl tertiary-butyl ether*; Government of Canada: Ottawa, Canada, 1992; En 40-215/5E.
- (4) Achten, C.; Puttmann, W. Determination of methyl tert-butyl ether in surface water by use of solid-phase microextraction. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 1359–1364.
- (5) *Abschätzung der Altlastenrelevanz von Methyl tert-butylether (MTBE)*; Lothenbach, B.; Munz, C.; Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL): Bern, 2002; Umwelt-Materialien Nr. 151.
- (6) Effenberger, M.; Weiss, H.; Popp, P.; Schirmer, M. Untersuchungen zum Benzolinhaltstoff Methyltertiär-butyl ether (MTBE) in Grund- und Oberflächenwasser in Deutschland. *Grundwasser* **2001**, *6*, 51–60.
- (7) Achten, C.; Kolb, A.; Puttmann, W.; Seel, P.; Gihl, R. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in river and wastewater in Germany - 1. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3652–3661.
- (8) Schmidt, T. C.; Haderlein, S. B.; Pfister, R.; Forster, R. Occurrence and fate modeling of MTBE and BTEX compounds in a Swiss Lake used as drinking water supply. *Water Res.* **2004**, *38*, 1520–1529.
- (9) Pankow, J. F.; Luo, W. T.; Bender, D. A.; Isabelle, L. M.; Hollingsworth, J. S.; Chen, C.; Asher, W. E.; Zogorski, J. S. Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 5023–5046.
- (10) Achten, C.; Kolb, A.; Puttmann, W. Occurrence of methyl tert-butyl ether (MTBE) in riverbank filtered water and drinking water produced by riverbank filtration 2. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3662–3670.
- (11) Mackay, D.; Paterson, S.; Shiu, W. Y. Generic models for evaluating the regional fate of chemicals. *Chemosphere* **1992**, *24*, 695–717.
- (12) Hsieh, C. R.; Ouimette, J. R. Comparative study of multimedia modeling for dynamic partitioning of fossil fuels-related pollutants. *J. Hazard. Mater.* **1994**, *37*, 489–505.
- (13) Achten, C.; Puttmann, W.; Klasmeyer, J. Compartment modeling of MTBE in the generic environment and estimations of the aquatic MTBE input in Germany using the EQC model. *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 747–753.

- (14) Pahlke, G.; Leonhardt, H.; Tappe, M. Mögliche Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE als Kraftstoffzusatz in Deutschland und Westeuropa. *Erdöl Erdgas Kohle* **2002**, *10*, 498–504.
- (15) Kawamoto, K.; Arey, J. S.; Gschwend, P. M. Emission and fate assessment of methyl tertiary butyl ether in the Boston area airshed using a simple multimedia box model: Comparison with urban air measurements. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2003**, *53*, 1426–1435.
- (16) Fenner, K.; Scheringer, M.; Hungerbuhler, K. Persistence of parent compounds and transformation products in a level IV multimedia model. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3809–3817.
- (17) Smith, D. F.; Kleindienst, T. E.; Hudgens, E. E.; McIver, C. D.; Bufalini, J. J. The photooxidation of methyl tertiary butyl ether. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 907–924.
- (18) Guillard, C.; Charton, N.; Pichat, P. Degradation mechanism of *tert*-butyl methyl ether (MTBE) in atmospheric droplets. *Chemosphere* **2003**, *53*, 469–477.
- (19) Japar, S. M.; Wallington, T. J.; Richert, J. F. O.; Ball, J. C. The atmospheric chemistry of oxygenated fuel additives - *tert*-butyl alcohol, dimethyl ether, and methyl *tert*-butyl ether. *Int. J. Chem. Kinet.* **1990**, *22*, 1257–1269.
- (20) O'Reilly, K. T.; Moir, M. E.; Taylor, C. D.; Smith, C. A.; Hyman, M. R. Hydrolysis of *tert*-butyl methyl ether (MTBE) in dilute aqueous acid. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3954–3961.
- (21) Church, C. D.; Pankow, J. F.; Tratnyek, P. G. Hydrolysis of *tert*-butyl formate: Kinetics, products, and implications for the environmental impact of methyl *tert*-butyl ether. *Environ. Toxicol. Chem.* **1999**, *18*, 2789–2796.
- (22) Schmidt, T. C.; Schirmer, M.; Weiss, H.; Haderlein, S. B. Microbial degradation of methyl *tert*-butyl ether and *tert*-butyl alcohol in the subsurface. *J. Contam. Hydrol.* **2004**, *70*, 173–203.
- (23) Schirmer, M.; Butler, B. J.; Church, C. D.; Barker, J. F.; Nadarajah, N. Laboratory evidence of MTBE biodegradation in Borden aquifer material. *J. Contam. Hydrol.* **2003**, *60*, 229–249.
- (24) Goss, K. U.; Schwarzenbach, R. P. Linear free energy relationships used to evaluate equilibrium partitioning of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1–9.
- (25) Poole, S. K.; Poole, C. F. Chromatographic models for the sorption of neutral organic compounds by soil from water and air. *J. Chromatogr., A* **1999**, *845*, 381–400.
- (26) Syracuse Research Corporation. KOWWIN 1.66, free download available as part of EPIsuite v3.11. U.S. Environmental Protection Agency, 2000, <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm>.
- (27) Arp, H. P. H.; Schmidt, T. C. Air–water transfer of MTBE, its degradation products, and alternative fuel oxygenates: The role of temperature. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 5405–5412.
- (28) Snider, J. R.; Dawson, G. A. Tropospheric light alcohols, carbonyls, and acetonitrile - Concentrations in Southwestern United-States and Henry Law data. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **1985**, *90*, 3797–3805.
- (29) Schwarzenbach, R. P. G.; P. M.; Imboden, D. M. *Environmental Organic Chemistry*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2003.
- (30) Abraham, M. H.; Andonianhaftvan, J.; Whiting, G. S.; Leo, A.; Taft, R. S. Hydrogen-bonding 0.34. The factors that influence the solubility of gases and vapors in water at 298-K, and a new method for its determination. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2* **1994**, 1777–1791.
- (31) Fenner, K.; Kooijman, C.; Scheringer, M.; Hungerbuhler, K. Including transformation products into the risk assessment for chemicals: The case of nonylphenol ethoxylate usage in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1147–1154.
- (32) Breivik, K.; Wania, F. Expanding the applicability of multimedia fate models to polar organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4934–4943.
- (33) *Handlingsplan for MTBE (Action plan for MTBE)*; Miljø Energiministeriet Miljøstyrelsen (Danish EPA): Copenhagen, 1998.
- (34) *MTBE-Fachgespräch: Umweltbelastung durch die Nutzung von MTBE (Methyl-tertiär-butyl-ether) als Kraftstoffzusatz*; Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Karlsruhe, 2002; Luftqualität, Lärm, Verkehr Nr.5.
- (35) *Chemical Information Database (IUCLID) Chemical Data Sheets, 2-methylpropan-2-ol*; European Commission, European Chemicals Bureau, International Uniform: 2000; public access via <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>.

Received for review August 18, 2004. Revised manuscript received February 3, 2005. Accepted February 22, 2005.

ES048711A

Supporting Information to the Article:

Predicting methyl *tert*-butyl ether, *tert*-butyl formate and *tert*-butyl alcohol levels in the environment using the fugacity approach

Hans Peter H. Arp¹, Kathrin Fenner¹, and Torsten C. Schmidt²

This section contains 4 tables and 8 pages

¹Swiss Federal Institute of Technology (ETH) and Swiss Federal Institute for
Environmental Science and Technology (EAWAG),
CH-8600 Duebendorf, Switzerland,

and

²Eberhard Karls University Tuebingen, Center for Applied Geoscience (ZAG),
Wilhemstrasse 56, D-72074 Tuebingen, Germany

1. Reference Tables for substance properties

TABLE S1a. CAS registry numbers, structures and molecular weights of study compounds

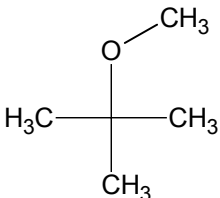
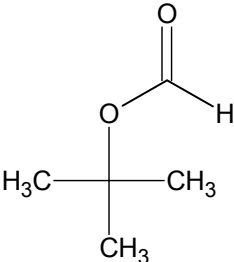
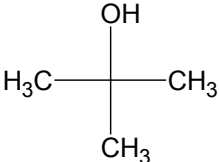
	MTBE	TBF	TBA
CAS	1634-04-4	762-75-4	75-65-0
Chemical Formula	C ₅ H ₁₂ O	C ₅ H ₁₀ O ₂	C ₄ H ₁₀ O
Structure			
MW (g/mol)	88.2	102.1	74.1

TABLE S1b. Products and rate constants of MTBE, TBF and TBA degradation

Air Phase	k at 25°C (cm³/molec*s)	A (cm³/molec*s)	Ea (kJ/mol)	Products^a	Ref
MTBE	3.20E-12			60%TBF, 40%(Ac+ FA)	(1)
	3.09E-12	(5.2+/-1.7)E-12	1.3+/-0.8		(2)
	2.84E-12	(4.0+/-1.3) E-12	0.85+/-0.59		(2)
	2.80E-12			76%TBF,37% FA, 17% MA, 2,1% Ac	(3)
	2.99E-12			68%TBF, 48%FA, 14% MA, 2, 6% Ac, 6.2%TBA	(4)
	3.09E-12	(5.1+/-1.6)E-12	1.29+/-0.83		(5)
TBF	3.20E-13				(1)
	7.37E-13				(4)
TBA	1.00E-14			Ac, FA	(1)
	1.07E-12	(3.3+/-1.6)E-12	2.58+/-1.25		(5)
Water Phase	k (1/s)	ln(A) (1/s)	Ea (kJ/mol)	Products	Ref
MTBE ^{c)}	7.94E-8 (18°C)				(6)
	1.50E-8 (4°C)				(6)
TBF ^{b)}	1.0E-6	(18.3+/-2.3)	78.1+/-5.4	100%TBA, 100% Formic Acid	(7)
TBA	stable?				
Soil Phase					
MTBE	9.6E-8 (max) 1.27E-8 (median) 8.2E-9 (min)			40-100 % TBA	(8)
TBF ^{b,d)}	$f_w^s \cdot 1.0E-6$	$\ln(f_w^s) + (18.3+/-2.3)$	78.1+/-5.4	100%TBA, 100% Formic Acid	(7)

TBA	8.45E-9				(9)
Sed. Phase					
MTBE	2.5E-7 (max) 1.69E-8 (median) 1.41E-9 (min)			100%TBA	(8)
TBF ^{b,d)}	$f_w^{\text{sed}} \cdot 1.0\text{E-}6$	$\ln(f_w^{\text{sed}}) + (18.3 \pm 2)$	78.1 \pm 5.4	100%TBA, 100% Formic Acid	(7)
TBA	5.16E-7 (max) 2.69E-7 (median) 3.00E-9 (min)				(8)

a) Compounds are abbreviated as Ac = acetone, FA = formaldehyde, MA = methyl acetate. b) rates are highly pH dependent, values shown for a pH range from 5-7. c) according to (6), results may have been influenced by microorganisms adapting to MTBE due to lack of other substrates. d) f_w^s and f_w^{sed} refer to the fractions of the compound that are dissolved in the aqueous phase of soil and sediment respectively.

2. Input data for sensitivity analysis and EU transformation model

Table S2 gives the variable names, dimensions, base case values used in the EU transformation model and the distributions used in the probabilistic sensitivity analysis.

Most of the input parameters for the model were given a log-normal distribution, as suggested for the sensitivity analysis of such models (10), with a few exceptions explained below (see also Table S2). When possible, literature standard deviations for the input parameters were implemented to represent parameter variability and uncertainty; otherwise, variances of 10 – 30% of the mean value were chosen, based on an “educated guess” of how well each parameter could be trusted. Considerably larger variabilities were assigned to the OH radical concentration (cOH), which was assumed to vary by a factor of 5 around the mean. This variability is in agreement with reported seasonal and temperature-dependent variations of cOH in Europe (11). Also, the air- and water-side mass transfer coefficients for diffusive exchange at the air-water interface (v_a, v_{wa}) were given standard deviations that represent variations of a factor of 4 around the mean. This large variation should represent the strong dependence of these two transfer coefficients on the wind speed and the roughness of the water surface.

For the degradation rate constants for which no Arrhenius parameters were available (k_j), a triangular distribution was used with the limits set to the minimum, median and maximum values in Table S1b. For the degradation of MTBE in water, the minimum and median was set to 1E-11 1/d (i.e. considered stable), as ref (6) indicated that the experimental MTBE degradation rate constant may not apply to natural surface waters. TBF degradation in soil and sediment was considered to be controlled by hydrolysis; thus, the actual rate constant was obtained by multiplying the hydrolysis rate constant by the fractions of the compound that are dissolved in the pore water of soil and sediment, f_w^s and f_w^{sed} . K_{oc} was given a uniform distribution over a fairly wide range to cover the variability of organic matter in the environment, as well as the various estimation methods used to estimate K_{oc} . K_H was also assigned a uniform distribution, with the upper and lower limits slightly above and below the values at 40°C (35°C for TBF) and 5°C, respectively.

Relative emission levels were varied only slightly, i.e. in most cases triangular distributions with the minimum and maximum at $\pm 20\%$ of the mode were assumed. For TBF, for which the base case scenario assumes emission to air only, small emission into soil and water, with the mode of the triangular distribution at 5% and the maximum at 10% of the total emission, were allowed for. Since we only wanted to represent sensitivity to changes in relative and not absolute emission levels, the total emission for a given set of air, soil and water emission values at a given run of the Monte Carlo analysis was always normalized to 1000 kg/h.

TABLE S2 Input for sensitivity analysis of MTBE, TBF and TBA (distributions) and for the transformation model (base case values). The notation for the distribution types is $L(\mu_{\ln}, \sigma_{\ln})$ for lognormal, T(min, mode, max) for triangular and U(min, max) for uniform distributions (μ_{\ln} : logarithmic mean; σ_{\ln} : logarithmic standard deviation).

Chemical and Emission Parameters	Unit	Base Case Value	Distribution	
MTBE				
<u>Degradation</u>	A_a	$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5.40E-12	L(-26.0, 0.369)
	Ea_a	J/mol	1.29E+03	L(6.99, 0.589)
	$k_a(T)$ via T	K	298	U(279, 311)
	k_w	1/d	1.0E-11	T(1.00E-11, 1.00E-11, 6.86E-3)
	k_s	1/d	1.2E-3	T(1.10E-3, 1.20E-3, 6.67E-3)
	k_{sed}	1/d	1.47E-3	T(1.33E-3, 1.47E-3, 1.70E-3)
<u>Partitioning</u>	K_H	$\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$	85.3	U(27.0, 173)
	K_{oc}	(-)	11.2	U(9.15, 47.9)
<u>Emissions</u>	Em_s	kg/h	32	T(25.6, 32, 38.4)
	Em_w	kg/h	44	T(35.2, 44, 52.8)
	Em_a	kg/h	924	T(739, 924, 1108)
TBF				
<u>Degradation</u>	k_a	$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5.29E-13	L(-28.3, 0.198)
	$\ln A_w$	1/s	18.3	L(18.2, 2.3)
	Ea_w	J/mol	7.81E+04	L(11.3, 0.0691)
	$k_w(T)$ via T	K	298	U(279, 311)
<u>Partitioning</u>	K_H	$\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$	70.1	U(30.5, 117)
	K_{oc}	(-)	6.4	U(5.51, 38.3)
<u>Emissions</u>	Em_s	kg/h	0	T(0, 50, 100)
	Em_w	kg/h	0	T(0, 50, 100)
	Em_a	kg/h	1000	T(800, 1000, 1200)
TBA				
<u>Degradation</u>	A_a	$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	3.30E-12	L(-26.5, 0.459)
	Ea_a	J/mol	2.58E+03	L(7.75, 0.459)
	$k_a(T)$ via T	K	298	U(279, 311)
	k_w	1/d	Stable	T(0, 0, 1.00E-11)
	k_s	1/d	7.30E-04	T(5.78E-4, 7.30E-4, 9.05E-4)
	k_{sed}	1/d	2.32E-02	T(9.21E-3, 2.32E-2, 3.82E-2)
<u>Partitioning</u>	K_H	$\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$	1.37	U(0.203, 4.41)
	K_{oc}	(-)	2.59	U(2.08, 15.1)
<u>Emissions</u>	Em_s	kg/h	333	T(267, 333, 400)

	Em_w	kg/h	333	T(267, 333, 400)
	Em_a	kg/h	333	T(267, 333, 400)
Landscape Properties				
		Unit	Base Case Value	Distribution
<u>Organic Carbon</u>	foc_s	kg OC/kg solid	0.02	L(-3.94, 0.246)
<u>Contents</u>	foc_{sed}	kg OC/kg solid	0.04	L(-3.25, 0.246)
	foc_{susp}	kg OC/kg solid	0.20	L(-1.61, 0.0998)
<u>Lipid Content</u>	$f_{lipfish}$	kg lipid/kg fish	0.05	L(-3.03, 0.246)
<u>Densities</u>				
Soil	ρ_{so}	kg/m ³	2400	L(7.78, 0.0624)
Biota	ρ_{fish}	kg/m ³	1000	L(6.90, 0.0998)
Sediment	ρ_{sed}	kg/m ³	2400	L(7.78, 0.0998)
Suspended sediment	ρ_{susp}	kg/m ³	1500	L(7.31, 0.0998)
Aerosols	ρ_{part}	kg/m ³	1500	L(7.31, 0.0998)
<u>Hydroxyl radical concentration</u>	cOH	molecule cm ⁻³	1.00E+06	L(13.5, 0.821)
<u>Residence Time</u> ^{a)}				
Air	$Tres_a$	s	3.6E+05	L(12.8, 0.198)
Water	$Tres_w$	s	3.6E+06	L(15.1, 0.198)
Sediment	$Tres_{sed}$	s	1.8E+08	L(19.0, 0.198)
<u>Intermedia Transport Parameters</u> ^{b)}				
Air side, air water MTC	v_{aw}	m/s	1.39E-03	L(-6.83, 0.71)
Water side, water air MTC	v_{wa}	m/s	1.39E-05	L(-11.4, 0.71)
Rain rate ^{a)}	v_{rain}	m/s	2.78E-08	L(-17.4, 0.0998)
Scavenging ratio	$scavratio$	(-)	2.00E+05	L(12.2, 0.0998)
Soil-air phase diffusion MTC	v_{sa}	m/s	5.55E-06	L(-12.1, 0.0998)
Soil-water phase transport MTC	v_{sw}	m/s	2.78E-09	L(-19.7, 0.0998)
Soil-air boundary layer MTC	v_{as}	m/s	1.39E-03	L(-6.58, 0.0998)
Sediment-water MTC	v_{sedw}	m/s	2.78E-08	L(-17.4, 0.0998)
Sediment deposition	v_{dep}	m/s	1.39E-10	L(-22.7, 0.0998)
Sediment resuspension	v_{resusp}	m/s	5.56E-11	L(-23.6, 0.0998)
Soil-water run-off	v_{leach}	m/s	1.39E-08	L(-18.1, 0.0998)
Soil-solids run-off	v_{runoff}	m/s	2.78E-12	L(-26.6, 0.0998)
Boundary Conditions ^{a, c)}				
		Unit	Base Case Value	Distribution
<u>Height</u>				
Soil	h_s	m	0.5	L(-0.698, 0.0998)
Water	h_w	m	20	L(2.99, 0.0998)
Air	h_a	m	1000	L(6.90, 0.0998)
Sediment	h_{sed}	m	0.05	L(-3.00, 0.0998)
Water area of total surface	$waterpart$	(-)	0.1	U(0.05, 0.2)
<u>Volume fractions of subcompartments</u>				
Aerosols in air	f_{part_a}	(-)	2.0E-11	L(ln(2.0E-11), 0.83)
Pore air in soil	f_{air_s}	(-)	0.2	U(0.1, 0.3)
Pore water in soil	f_{w_s}	(-)	0.3	U(0.1, 0.5)
Porosity of sediment	por	(-)	0.8	U(0.7, 0.9)
Suspended particels in water	f_{susp_w}	(-)	5.0E-06	L(ln(5.0E-06), 0.83)
Fish in water	f_{fish_w}	(-)	1.0E-06	Ln(1.0E-06)

a) The base case values for these variables only apply to the evaluative EQC models used for the sensitivity analysis. For the EI transformation model they are overridden by the values in Table S3.

b) MTC: mass transfer coefficient

c) Area was not considered as for a given model domain areas are generally known and fixed.

3. Model dimensions for EU transformation model

TABLE S3 Model dimensions and some additional transport parameters for the EU transformation model.

Phase	Depth (m)	Volume (m ³)	Interface	Area (m ²)
Soil	0.073	2.28 x 10 ¹¹	Air/soil	3.12 x 10 ¹²
Water	5	5.39 x 10 ¹¹	Air/water	1.08 x 10 ¹¹
Air	1000	3.23 x 10 ¹⁵	Total area	3.23 x 10 ¹²
Sediment	0.03	3.24 x 10 ⁹		

Environmental properties different from values in (12)

Rain rate (m/d)	2.4 x 10 ⁻³
Residence time in air (h)	98.5
Residence time in water (h)	4611

References

- (1) Japar, S. M.; Wallington, T. J.; Richert, J. F. O.; Ball, J. C. The atmospheric chemistry of oxygenated fuel additives - Tert-butyl alcohol, dimethyl ether, and methyl tert-butyl ether. *Int. J. Chem. Kinet.* **1990**, *22*, 1257-1269.
- (2) Bennett, P. J.; Kerr, J. A. Kinetics of the reactions of hydroxyl radicals with aliphatic ethers studied under simulated atmospheric conditions - Temperature dependences of the rate coefficients. *J. Atmos. Chem.* **1990**, *10*, 29-38.
- (3) Tuazon, E. C.; Carter, W. P. L.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R. Products of the gas-phase reaction of methyl tert-butyl ether with the OH radical in the presence of NOx. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 1003-1015.
- (4) Smith, D. F.; Kleindienst, T. E.; Hudgens, E. E.; McIver, C. D.; Bufalini, J. J. The photooxidation of methyl tertiary butyl ether. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 907-924.
- (5) Wallington, T. J.; Japar, S. M. Atmospheric chemistry of diethyl-ether and ethyl tert-butyl ether. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 410-415.
- (6) Achten, C.; Puttmann, W.; Klasmeier, J. Compartment modeling of MTBE in the generic environment and estimations of the aquatic MTBE input in Germany using the EQC model. *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 747-753.

- (7) Church, C. D.; Pankow, J. F.; Tratnyek, P. G. Hydrolysis of tert-butyl formate: Kinetics, products, and implications for the environmental impact of methyl tert-butyl ether. *Environ. Toxicol. Chem.* **1999**, *18*, 2789-2796.
- (8) Schmidt, T. C.; Schirmer, M.; Weiss, H.; Haderlein, S. B. Microbial degradation of methyl tert-butyl ether and tert-butyl alcohol in the subsurface. *J. Contam. Hydrol.* **2004**, *70*, 173-203.
- (9) Schirmer, M.; Butler, B. J.; Church, C. D.; Barker, J. F.; Nadarajah, N. Laboratory evidence of MTBE biodegradation in Borden aquifer material. *J. Contam. Hydrol.* **2003**, *60*, 229-249.
- (10) Hertwich, E. G.; McKone, T. E.; Pease, W. S. Parameter uncertainty and variability in evaluative fate and exposure models. *Risk Analysis* **1999**, *19*, 1193-1204.
- (11) Schwarzenbach, R. P. G., P.M.; Imboden, D.M. *Environmental Organic Chemistry*; 2nd ed.; Wiley Interscience: Hoboken, NJ, 2003.
- (12) Fenner, K.; Kooijman, C.; Scheringer, M.; Hungerbuhler, K. Including transformation products into the risk assessment for chemicals: The case of nonylphenol ethoxylate usage in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1147-1154.

Transfer pathways of MTBE into groundwater: the role of diffuse vs. point sources

Torsten C. Schmidt*, Martin Bittens, Hans Peter Arp, Stefan Haderlein
*Center for Applied Geoscience, University of Tübingen, Wilhelmstr. 56,
D-72074, Tübingen, Germany*

Abstract: Contamination of groundwater by methyl tert-butyl ether (MTBE) is a rather common phenomenon as MTBE is widely used as a fuel oxygenate. Typical concentrations found at contaminated sites in Europe and as background levels usually allow to distinguish between point and diffuse sources based on concentration data. In order to allow a more accurate environmental assessment of diffuse ground water pollution by MTBE, its degradation products as well as of potential substitutes of MTBE, the temperature dependency of air-water partitioning for all compounds were determined. These data will be used as input parameters for a mass flux model of MTBE in the environment.

1 INTRODUCTION

Methyl tert-butyl ether (MTBE) is a synthetic chemicals with one of the highest production volumes worldwide. Currently, about 20 million tons are used each year, of which about 60 % are consumed in the U.S. and 15 % in Europe. Almost all of the MTBE is added to gasoline, either to enhance octane rating or to increase the oxygen level in gasoline to improve combustion. In the U.S., the latter has led to a tremendous increase in MTBE use after the Clean Air Act Amendments in 1990 required a minimum level of oxygen in gasoline within certain areas of high air pollution. In contrast, MTBE is only used for octane enhancing in Europe and its maximum content in gasoline is restricted to 15 vol %. The *average* MTBE content in European gasoline is 2 %, though the MTBE content varies considerably between countries and in time (Schmidt et al., 2002).

2 MTBE SOURCES

2.1 Point sources

Stimulated by the public discussion in the U.S., there is a growing awareness of groundwater pollution related to the use of MTBE as a gasoline component in Europe. Recently, the results of the European Union risk assessment on MTBE have been published. The overall conclusion of this assessment for groundwater is: “There is a need for limiting the risks; risk reduction measures which are already being applied shall be taken into account. This conclusion applies to overall quality of groundwater. The risks are mainly related to leaking underground storage tanks and spillage from overfilling of the storage tanks“ (Hansen et al., 2002). In addition to the point sources discussed by the Finnish rapporteur, transport accidents turned out to be an important emission scenario in our own investigations. Over the last few years, numerous serious incidents of groundwater pollution by MTBE have been reported in Europe (see examples in Table 1).

Table 1: Examples of groundwater pollution by MTBE in Europe

Country	Incident(s)	Year	Maximum observed concentration (in µg/L)
Austria	Residual waste site	2000	1600
Denmark	Leakages at gasoline stations	1997/98	550000
Finland	Contaminated sites	1996-1998	330000
France	Spill	1996	2000
Germany	Leakages at storage facilities/refineries	1998/99	185000
Germany	Vicinity of gasoline stations	1999	730
Germany	Leakages at gasoline stations	2000	87000
Netherlands	Leakages (?) at gasoline stations	1999	120
Spain	Vicinity of gasoline stations	2000	13000
Switzerland	Accidental spill during transport	1994	123000
Switzerland	Vicinity of gasoline stations	1999/2000	270
Switzerland	Accidental spills during transport	1998-2000	165000
UK	Leakages at gasoline stations	1996-2000	830000

2.2 Diffuse sources

In order to establish an environmental mass flux model for MTBE, *diffuse* transfer of MTBE into groundwater that is usually not caused by failures also need to be considered. Possible sources are exchange with soil air, atmospheric wash-out, road run-off and surface water infiltration. Such processes will lead to a certain range of background concentrations in groundwater that cannot be addressed by remediation methods. Over the last few years several monitoring campaigns have been initiated in Europe that allow an estimation of background concentrations of MTBE in groundwater caused by diffuse sources. When MTBE values probably caused by point sources are disregarded, nearly all reported concentrations are below 1 µg L⁻¹ (see Table 2).

Table 2: Overview of European monitoring studies for MTBE in groundwater (excluding point sources)

Country	Year of investigation	Number of sample locations	% MTBE Positives	LOD in µg/L	% MTBE Pos. > 0.1 µg/L	Concentration range in µg/L
Austria	2000	95	72	0.01	31	0.01-0.96 ^a
Germany, rural	1999	90	9	0.05	7	0.05-1.0
Germany, urban	1999	77 ^b	47	0.05	36	0.05-4.1
Germany, Baden-Württemberg	2001	45	9	0.2	9	0.2-0.6
UK	1992-2000	252 ^c	12	0.1	12	0.1-5
Switzerland (West)	2001	127 ^d	9	0.1	9	0.1-0.9 ^e

Switzerland (East)	2001	262	12	0.016-0.1	5	0.015-0.57
Switzerland (Kanton Zuerich)	1998-2001	366	20	0.05	11	0.05-0.81

a: one outlier of 10.6 µg/L eliminated, presumably caused by an unidentified point source

b: three samples eliminated, where a point source was identified as source of MTBE

c: three samples eliminated, where a point source was identified as source of MTBE d: 79 drinking water samples, 35 groundwater samples, 8 springs, 5 lake samples,

e: one outlier of 7.7 µg/L eliminated, presumably caused by an unidentified point source

2.3 Partitioning functions between atmosphere and water

For MTBE (and most other fuel-derived compounds), diffuse immissions are mainly occurring via the atmosphere. Thus, it is important to know transformation kinetics in the atmosphere and partitioning functions between air and water. While this is rather well known for MTBE, hardly any information is available for the partitioning of some of the atmospheric degradation products (primarily tert-butyl formate) and potential MTBEe substitutes (e.g., ethyl tert-butyl ether, tert-amyl methyl ether, diisopropyl ether). Thus, to date these compounds can not be included satisfyingly in environmental mass flux models. Other partitioning processes than between air and water are less important and/or do not depend much on temperature in the environmentally relevant temperature range.

We therefore experimentally determined the temperature dependency of the Henry's law constant (K_H) that quantifies air-water partitioning. The procedure used was the static headspace method after (Robbins et al., 1993), which was slightly modified.

Working solutions of 575 ppm (ethers and TBF) and 1,207 ppm (methyl acetate) were prepared and various volumes of this solution were transferred into 60-mL vials, so that the ratios of headspace volume to aqueous phase volume ranged from 1 to 20_[TS1]. The headspace vials were then placed in a thermal bath to the desired temperature of analysis. For temperatures cooler than room temperature, the water bath was placed in a cold room, which was climate controlled for 4 °C. At least 3 hours was given for the air-water partitioning equilibrium to be reached. Measurements of the headspace concentrations for each compound were carried out independently with GC/FID using gastight syringes for air sampling. For each of the 6 headspace ratios at least 3 independent measurements were done at each temperature, at increments of 5 °C. The Henry's law constant was then determined by plotting the inverse of the peak area against the headspace to aqueous phase volume ratio. As derived by Robbins et al. (1993), the resulting slope is the dimensionless K_H .

For MTBE, ETBE, TAME and DIPE, the K_H was determined at a temperature range from 5-40 °C. TBF was determined at a range from 5-35°C, as hydrolysis became significant at 40 °C. Methyl acetate was determined at a range from 30-50 °C, as at any temperature cooler than 30 °C, no difference in peak area could be found, it thus represents the lowest possible K_H that can be determined using this experimental set up, circa 0.006 (dimensionless).

The experimental results for MTBE, its degradation products TBF and methyl acetate, and the obtained fits are shown in Figure 1 along with reported temperature dependencies for acetone and TBA (Staudinger and Roberts, 2001).

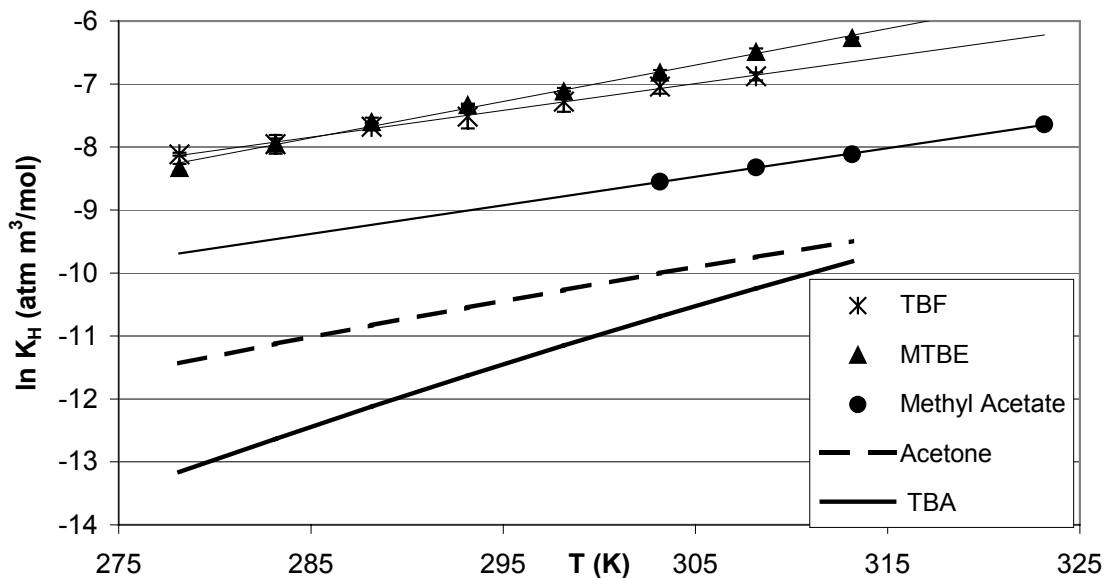


Figure 1 Experimental relationship between $\ln K_H$ ($\text{atm m}^3/\text{mol}$) for MTBE, TBF and methyl acetate, with dots representing average of a minimum of three trials and error bars shown (though only visible for TBF). For TBA and acetone extrapolated values from slopes and intercepts given in Staudinger and Roberts (2000) are shown.

Except for TBF at low temperatures, all atmospheric degradation products of MTBE have a lower Henry's law constant than MTBE, i.e. they partition to a higher extent into atmospheric water.

The experimental results, and the obtained fit for the ethers, are shown in Figure 2.

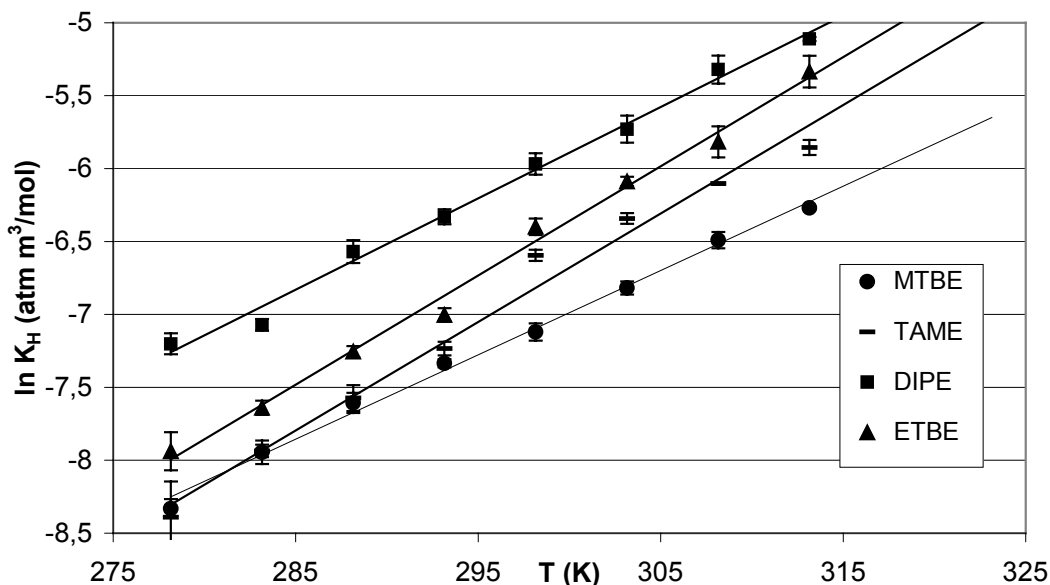


Figure 2 Experimental relationship between $\ln K_H$ ($\text{atm m}^3/\text{mol}$) for MTBE, TAME, DIPE and ETBE, with dots representing the average of a minimum of three measurements and error bars shown.

The air-water partitioning of the various investigated ethers does not differ as much as of MTBE and its degradation products. Of the four ethers currently considered as possible substitutes, MTBE has the lowest Henry's law constant and thus partitions to the highest extent into atmospheric water.

To demonstrate further how the temperature dependency of air-water partitioning affects environmental behaviour, the MTBE concentration in different media of a 4-component Level

III Fugacity model, after (Mackay et al., 1992) is shown in Figures 3. The Level III model is not well suited for modelling point source contaminations, but more so for quantifying the dispersion of MTBE released from diffuse sources in a given multicompartment environment. Other partitioning processes than between air and water were described by temperature-independent partitioning constants since no data on their temperature dependency was available and the effect of temperature on these processes is rather small.

Using the environmental input given by Mackay for a model domain of 100,000km², the temperature dependency for the Henry's law constant from this work, and the Arrhenius expression for the atmospheric degradation rate found in (Wallington et al., 1988) (of $5.1E-12 * \exp(-155/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules/s}$), four emission scenarios were modelled for MTBE: 1) air emission, 2) water emission, 3) soil emission, and 4) a mixed emission into all three phases. Each scenario involved MTBE being emitted into the environment at 1000 kg/h (for the mixed emission, each phase had 333.3 kg/h emitted into it). The hydroxyl concentration was given as $10^6 \text{ molecules/cm}^3$.

For each of the four emission scenarios, the concentrations levels in each bulk phase compartment are given as a function of temperature in Figure 3.

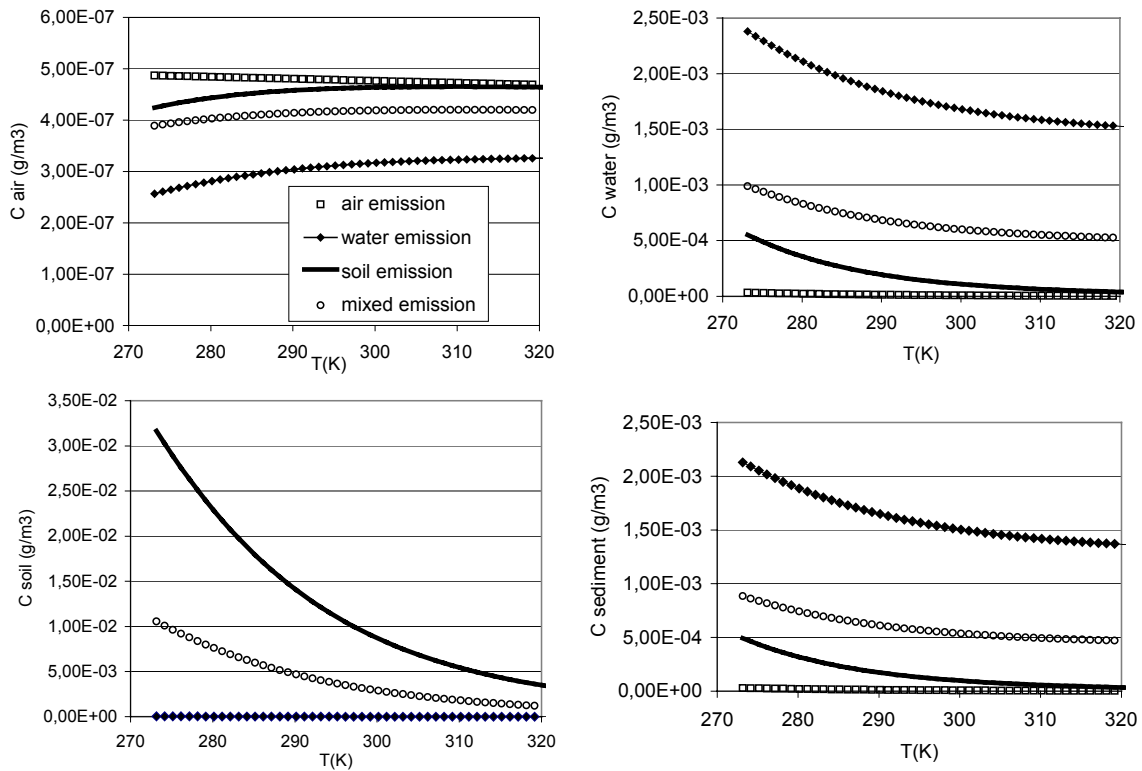


Figure 3 Dependency of MTBE concentration levels on the air/water temperature in various phases for four emission scenarios of 1000 kg/h.

The phase receiving the MTBE emissions generally has the highest initial MTBE content. In the air phase, the concentration of MTBE arising from air emissions decreases with temperature, mainly due to the increasing degradation rate. Other emission sources lead to an increase in the air phase concentration with temperature, as the K_H increase drives MTBE from the water to the gaseous phase. Interestingly, the mixed emission shows only a minor change in air phase concentration with temperature, as the decreasing concentration due to a higher degradation rate in air is balanced by the increasing flux of MTBE from the water and soil to the gas phase.

For soil, water, and sediment phases, the concentration decreases with temperature, regardless of the emission source. Soil concentrations drop much faster with temperature than water and sediment concentrations. As the hydrolysis of MTBE is negligible, the temperature dependency here can be explained by the lower K_H .

2.4 Comparison of point and diffuse sources

The major differences of diffuse and point sources of MTBE are summarized in Table 3.

Table 3: Classification of MTBE transfer pathways into groundwater

	Diffuse sources/background	Point sources
Cause of emission	Regular use	Mainly unintentional releases (e.g., accidents)
Range of concentrations	$< 2 \mu\text{g L}^{-1}$ (often $0.01\text{-}0.1 \mu\text{g L}^{-1}$)	Frequently $\gg 2 \mu\text{g L}^{-1}$
Co-occurrence of BTEX	Seldom	Frequent
Period of input	Long term	Depending on source
Possible/necessary measures	Only via source of emission (e.g., via restricting MTBE content of gasoline)	Remediation
Problems encountered in analysis	LOD $< 20 \text{ ng L}^{-1}$; Blank contamination	High concentrations of co-contaminants
Analytical methods recommended (Schmidt et al., 2001)	SPME-GC/MS, P&T-GC/MS	DAI-GC/MS, (HS-GC/MS)

Based on the typically found background concentrations, setting a precautionary value of $1\text{-}5 \mu\text{g L}^{-1}$ (as set or proposed in Denmark, Switzerland and Germany) for MTBE in groundwater may be appropriate to distinguish between point sources that might require further investigations/actions and background levels of MTBE caused by diffuse sources that can not be treated by direct measures at the site. Due to its nearly conservative behaviour in groundwater, at point sources, MTBE can be regarded as an early indicator of a (distant) contamination of groundwater with other, more harmful gasoline components such as benzene.

3 ENVIRONMENTAL ASSESSMENT

In order to determine the distribution of MTBE in the environment several modeling concepts have been developed. In particular, for regulatory purposes environmental fate models are useful to predict average exposure concentrations resulting from the MTBE release into the environment. Earlier environmental assessments put mostly emphasis on evaporative and exhaust emissions for the quantification of MTBE concentrations in ambient air. A multimedia assessment of refinery emissions indicated that the MTBE mass distribution was

approximately 73 % in water, about 25 % in air, and less than two percent in soil (Cohen et al., 1991). The calculated inhalation exposure of MTBE relative to ingestion exposure varies from 15 % (0.36 $\mu\text{g L}^{-1}$ MTBE in water) and 45 to 110 % (70 $\mu\text{g L}^{-1}$ MTBE in water) based on predictions of the CalTOXTM Model (CalTox model, 1994; Brown, 1997). Since groundwater is frequently used for drinking water purposes and MTBE is hardly removed during regular treatment, groundwater contaminated with MTBE is a potential source of chronic chemical exposure. Thus, the transfer of MTBE to groundwater is a pathway of concern that needs to be taken into account assessing the impact of MTBE to the environment. In this context it is necessary to identify the contribution of point source emissions to the total MTBE exposure in a multicompartiment framework. Simple equilibrium partitioning models *alone* are not adequate tools for a risk assessment of compounds that are mobile and recalcitrant to degradation in the subsurface. In that regard, MTBE behaves similar to chlorinated hydrocarbons that are well-known groundwater pollutants although they partition rapidly to air from aqueous solutions in open systems. For a sound risk assessment it is therefore necessary to study relevant *emission scenarios* including pertinent transformation reactions *and* partitioning (incl. kinetics) between environmental compartments of concern.

REFERENCES

- Brown, S.L., 1997. Atmospheric and potable water exposures to methyl tertiary-butyl ether (MTBE). Register of Toxicology and Pharmacology, 25: 256-276.
- CalToxTM, A Multimedia Total Exposure Model for Hazardous Waste Sites. Spreadsheet User's Guide. Version 1.5. Prepared by the University of California, Davis, in corporation with Lawrence Livermore National Laboratory for the Department of Toxic Substances Control, California Environmental Protection Agency. Sacramento, California: DTSC, Cal/EPA, 1994
- Cohen, Y., Allen, D. T., Clay, R., Tsai, W.T., Rosselot, K., Klee, H., Blewitt, D., 1991. Multimedia assessment of refinery emissions. Paper No. 91-84.6 presented at the 84th Annual Meeting of the Air and Waste Management Association. June 16 - 21. Vancouver, British Columbia, Canada.
- Hansen, B.G., Munn, S.J., Pakalin, S., Musset, C., Luotamo, M., de Bruijn, J., Berthault, F., Vegro, S., Pellegrini, G., Allanou, R. and Scheer, S. (Editors), 2002. EUR 20417 EN - European Union Risk Assessment Report Tert-butyl methyl ether. Environment and quality of life, 19. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 282 pp.
- Mackay, D., Paterson, S. and Shiu, W.Y., 1992. Generic models for evaluating the regional fate of chemicals. Chemosphere, 24: 695-717.
- Robbins, G.A., Wang, S. and Stuart, J.D., 1993. Using the Static Headspace Method To Determine Henry's Law Constants. Analytical Chemistry, 65(21): 3113-3118.
- Schmidt, T.C., Duong, H.A., Berg, M. and Haderlein, S.B., 2001. Analysis of fuel oxygenates in the environment. Analyst, 126(3): 405-413.
- Schmidt, T.C., Morgenroth, E., Schirmer, M., Effenberger, M. and Haderlein, S.B., 2002. Use and occurrence of fuel oxygenates in Europe. In: A.F. Diaz and D.L. Drogos (Editors), Oxygenates in Gasoline: Environmental Aspects. ACS, Washington, pp. 58-79.
- Staudinger, J. and Roberts, P.V., 2001. A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. Chemosphere, 44(4): 561-576.
- Wallington, T.J., Dagaut, P., Liu, R. and Kurylo, M.J., 1988. Gas-Phase reactions of Hydroxyl Radicals with the Fuel Additives Methyl tert-Butyl Ether and tert-Butyl Alcohol over the Temperature range 240-440 K. Environmental Science & Technology, 22(7): 842-844.

Comparing the environmental fate of MTBE and ETBE using Level III multicompartment model

Simeon Valtchev, Martin Bittens, Hans Peter Arp, Torsten C. Schmidt
Center for Applied Geoscience, University of Tübingen, Wilhelmstr. 56,
D-72074, Tübingen, Germany

ABSTRACT

A Level III fugacity model was set up for methyl *tert*-butyl ether (MTBE) based on an estimation of traffic emissions on a regional scale. It was subsequently applied for ethyl *tert*-butyl ether (ETBE) to compare the environmental fate and behaviour of both ethers. A sensitivity analysis was performed to determine which parameters have the strongest influence on the model results.

1 INTRODUCTION

The EU member states are currently developing plans to implement a directive promoting the use of biofuels such as ETBE (Lyondell, 2004). ETBE is a preferred alternative to MTBE, because it is produced from biomass-derived ethanol and has low vapor pressure and water solubility. Currently ETBE is used in France, Spain and Italy. European ETBE production is 1/8 that of MTBE (Mirabella, 2003). Unlike MTBE however, little is known about the environmental behavior of this fuel oxygenate and no known risk assessment has been carried out.

2 PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF MTBE AND ETBE

ETBE has lower water solubility and is relatively more hydrophobic than MTBE (Tab. 1). The lower vapour pressure of ETBE suggests less evaporation losses from gasoline. Arp and Schmidt (2004) determined experimentally the temperature dependence of the Henry's law constant for MTBE and its alternatives (Fig.1). ETBE has a K_H up to a factor of 2-3 higher than MTBE. The temperature dependency of K_H is very similar for all ethers considered. ETBE's tendency to partition more readily into the air phase than MTBE may favor its use, as dilution and degradation are the most effective there.

Table 1: Physical-chemical and partitioning properties of MTBE and ETBE

parameter	units	data temp.	MTBE	ETBE
Molecular weight	MW		88.2	102.2
Vapour pressure	P	10°C	17600	8200
Water solubility	S	20°C	35500-48000	12000
Henry's law constant	K_H	10°C	0.0074 - 0.0152	0.0207
Octanol-water partition coefficient	$\log K_{ow}$		0.94-1.24	1.74-1.92
Organic carbon partition coefficient	$\log K_{oc}$		0.72-1.1	0.94-1.57
Half-life in air at 10^6 [·OH]/molec/cm ³	$T_{1/2}$	10°C	1.6-5.2	2.1

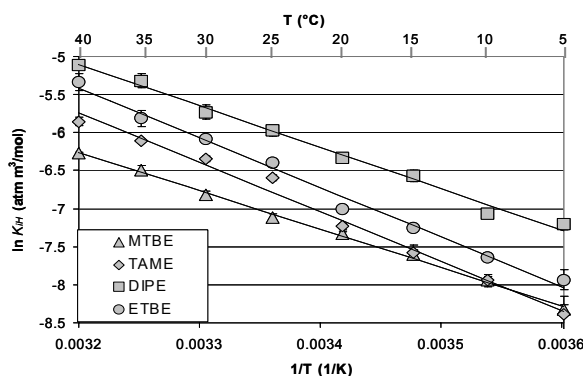


Figure 1 Experimental relationship between $\ln K_H$ (atm m³/mol) values and $1/T$ for MTBE, TAME, DIPE and ETBE. An additional T axis has been added to facilitate the visualization of temperature effects on K_H . (Arp and Schmidt., 2004)

In the air phase both MTBE and ETBE undergo transformation due to indirect photolysis. The most important degradation products of MTBE are TBF and TBA, which are also products of ETBE degradation (Wallington and Japar, 1991). The average half-life of ETBE is shorter in comparison to MTBE (Tab. 1). In the water phase both substances are not subject to hydrolysis at normal pH (EUR 20417 EN). Microbial degradation of MTBE in surface water is possible and laboratory data have been reported (Achten et al. 2002).

In soils and sediments, biodegradation has been reported for MTBE under laboratory conditions (Schmidt et al., 2004). However the rates are dependent on environmental

conditions and are generally small. Similar to MTBE, degradation of ETBE is thermodynamically feasible with all terminal electron acceptors usually present in the environment. Because of their slow degradation, in the further assessment both substances are considered stable in water, soils, and sediment.

3 COMPARISON OF THE ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR OF MTBE AND ETBE USING LEVEL III FUGACITY APPROACH

Level III multimedia models (Mackay et al., 1992) are steady-state models in which the environmental phases are represented by compartments that are at non-equilibrium. Level III models account for loss of contaminants due to advection and degradation in the various phases. A Level III fugacity model was set up for MTBE and subsequently applied for ETBE for comparison.

The environmental characteristics of the model domain are given in Tables 2 and 3. Generic values (Mackay et al., 1992) were used for many of the parameters. The regional specific parameters were set to values characteristic for a region in SW Germany. The air-water mass transfer coefficients (MTC) are based on the average wind speed and aerosol deposition on the precipitation rate, following a relationship used in the European System for the Evaluation of Substances (EUSES, EC 2003). The model was set up for 10°C, which is the year-round average temperature in Karlsruhe (10.3°C, Klimadatenbank, <http://www.wetter.com>).

Table 2: Landscape input parameters of model domain

Area (km ²)	2500
AIR	
Height (m)	1000 ± 100
Wind speed at 10 m height (m/s)	3.2 ± 0.6
Air advection residence time (h)	4 ± 1
Precipitation (mm)	770 ± 70
Aerosol fraction, vol/vol (-)	2x10 ¹¹
WATER	
Fraction of surface area (-)	0.02
Average depth (m)	3 ± 0.3
Water advection residence time (h)	700 ± 100
SOIL	
Air fraction, vol/vol (-)	0.2
Water fraction, vol/vol (-)	0.3
Fraction organic carbon, wt/wt (-)	0.02 ± 0.01
Solids density (kg/m ³)	2400 ± 200
SEDIMENT	
Solids fraction, vol/vol (-)	0.2
Fraction organic carbon, wt/wt (-)	0.04 ± 0.01

Table 3: Kinetic parameters

transport velocities	m/h
Air-side air-water MTC	20 ^a
Water-side air-water MTC	0.02 ^a
Rain rate	8.80E-05 ^b
Aerosol deposition	4.2E-10 ^c
Soil-air phase diffusion MTC	0.02
Soil-water phase diffusion MTC	2.00E-06
Soil-air boundary layer MTC	4
Sediment-water diffusion MTC	0.0001
Sediment deposition	5.00E-07
Sediment resuspension	2.00E-07
Soil-water runoff rate	2.20E-05 ^c
Soil-solids runoff rate	4.40E-09

a: calculated on the basis of 3.2 m wind speed (Pforzheim, 10 m height anemometer data, Traup & Kruse, 1996); b: corresponding to 770 mm precipitation (Karlsruhe, Deutscher Wetterdienst); c: based on the rain rate; the other values are generic as suggested by Mackay et al. (1992)

MTBE emissions were calculated for a region of the same size, where ca. 10% of the traffic in the State of Baden-Württemberg occurs. The estimation is based on gasoline consumption in Germany in 2001: 2.8 Mt at 2.45% MTBE content (UBA, 2003). On the basis of traffic data and emission factors for evaporative and exhaust emissions (EU, 2002; Schmidt and Haderlein, 2000) it was estimated that ca. 60 ± 20 t MTBE were released into the atmosphere of the region. This corresponds to release rates of 6.7 ± 2.1 kg/h. Minor emissions into water and soil have a significant impact on Level III model output. For emissions into surface water 4.5% of the air emissions were used (based on calculations using EUSES default emission factors).

The results of the 4-compartment Level III model for MTBE are shown in Tab. 4 and compared to results for ETBE at the same emission rate. It should be noted that the use of ETBE would generate different emissions. The evaporative emissions of ETBE should be much lower due to the relatively lower vapour pressure. The amount of exhaust emissions should also be different, depending on the blending ratio to achieve the same octane enhancement and on the rate of combustion compared with MTBE. The assumed input into surface water should also be considerably lower for ETBE.

The results show that despite the differences in the partitioning properties both ethers have similar behaviour. As the reaction rates are negligible compared to advection removal, minor differences in atmospheric degradation rates play no role. Reaction removal would prevail

over advection only if wind speed is less than 0.1–0.2 m/s. The similar concentrations in the water phase are due to intermedia transfer rates keeping the air and water phases away from equilibrium.

Table 4: Fugacity model Level III results for MTBE and ETBE at emission rates of 6.7 ± 12.1 kg/h into air and 0.3 ± 0.1 into water

	MTBE	ETBE
concentration		
in air (ng/m ³)	10.2 ± 4.6	9.9 ± 4.5
in water (µg/l)	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1
in soil (ng/kg)	0.4 ± 0.3	0.5 ± 0.4
residence time		
overall (h)	10 ± 3	9 ± 3
reaction (h)	270 ± 210	210 ± 150
advection (h)	10 ± 4	10 ± 4
loss		
reaction (kg/h)	0.3 ± 0.2	0.4 ± 0.2
advection (kg/h)	7 ± 2	7 ± 2

MTBE measurements in air in the area Mannheim/Heidelberg show concentrations between 0.5 and 2 µg/m³ in urban areas with the highest values being reported in the city centers followed by city peripheries and industrial areas (UMEG, 2002). In the countryside, the reported concentrations are below 0.5 µg/m³. Another sampling showed 14-days averages of 0.1 µg/m³ in a forest in Heidelberg, 0.5 µg/m³ in open land in Kehl and 0.2 µg/m³ in Wald, 30–40 m away from a highway (Creutzmacher, 2001). The higher concentrations measured could be explained by proximity of urbanized areas, overestimated air advection rates or air volume, or underestimated emissions. Simulations with EUSES 2.0 model, accounting for emissions due to production, storage, and delivery predict ca. 10-fold higher regional air concentrations, but the emission

factors used were default values based on general assumptions. Considering other sources than traffic use would affect mostly predictions of water and soil concentrations.

According to directive 98/70/EEC, the legal maximum level of MTBE and ETBE in gasoline is 15 % (vol.). This is 5 times higher than the level at which the present calculations are based. Level III model calculations showed that at this maximum level the predicted environmental concentrations would increase proportionally, i.e. 5-times.

In conclusion, relative to MTBE, ETBE is likely to be less present in the environment not because of its different partitioning and transformation properties, but because as already stated, less evaporative emissions would be expected.

4 SENSITIVITY ANALYSIS

Sensitivity analysis was performed using the Tornado tool of the software package Crystal Ball 2000TM v 5.2 (Decisioneering Inc., Denver, USA). The results are shown in Fig. 2. The vertical line in the middle of each graph runs through the results for the base case value of each input parameter; downside bars show how the results change as the input parameter is decreased, and upside bars show the change when the input parameter is increased. The parameters with unknown uncertainty were assigned lognormal distributions with standard deviation of 10% of the mean, those with known uncertainty ranges (Tab. 1) were given uniform distributions. The air-water partitioning constant was varied within 0–20°C, which is the range of daily averages in the region. The contaminant release rates were not included in this analysis because they impact the output concentrations proportionally.

In both cases of MTBE and ETBE the model outputs are sensitive to the same parameters, though in different ranking. This is due to the different ranges used for the parameters. For example the higher value and larger range of K_{oc} in the case of ETBE makes the soil concentration more sensitive to this parameter together with the organic carbon fraction. The advection rates have strong influence as they are both highly variable and uncertain at the same time. The compartment volumes have a notable impact only due to parameter uncertainty. The high variability of the hydroxyl radical concentration has comparable effect to the uncertainty of the Arrhenius parameters. In the water phase the results are most affected even by small changes in the kinetic transfer rates. The air-water partitioning constant affects essentially the soil and water concentrations.

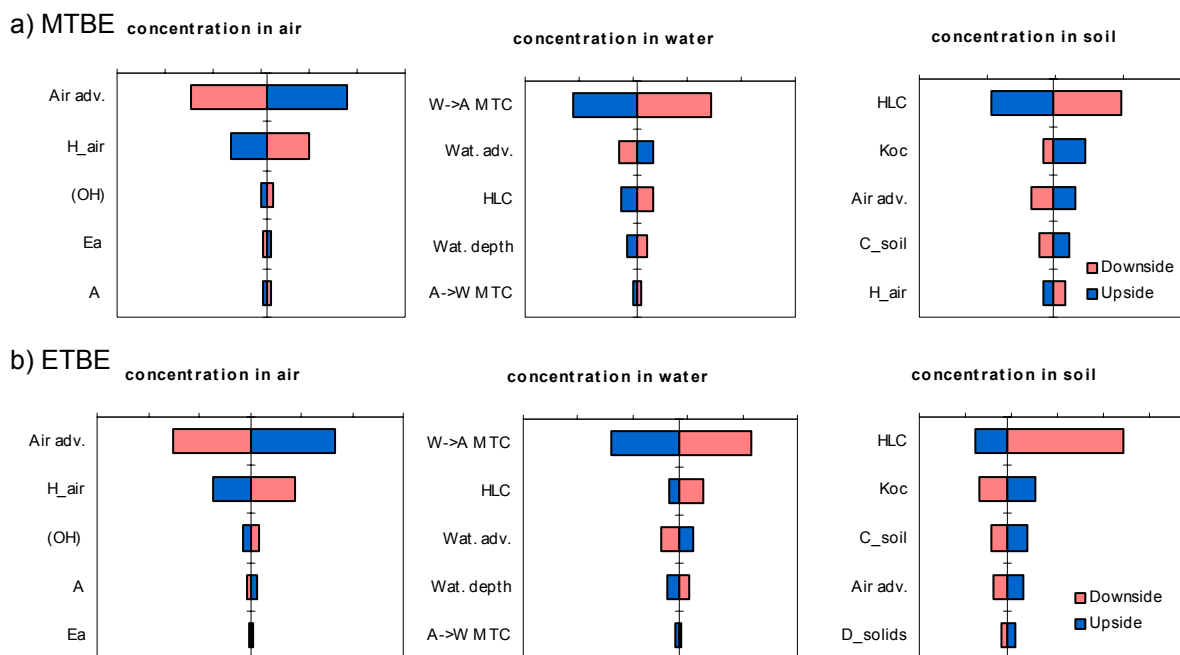


Figure 2 Results of sensitivity analysis of the Level III model output for MTBE (a) and ETBE (b). *Air. adv.* – residence time of air in model domain, *H_{air}* – air height, *(OH)* – atmospheric hydroxyl radical concentration, *A*, *E_a* – Arrhenius parameters, *W->A MTC* – water to air mass transfer coefficient (MTC), *A->W MTC* – air to water mass transfer coefficient, *Wat. adv.* – residence time of water in model domain, *HLC* – Henry's law constant, *Wat. depth* – average water depth, *C_{soil}* – fraction of organic carbon in soil, *K_{oc}* – organic carbon partition coeff., *D_{solids}* – solids density.

REFERENCES

- Achten, C., W. Püttmann, J. Klasmeier. 2002. Compartment modeling of MTBE in the generic environment and estimations of the aquatic MTBE input in Germany using the EQC model. *J. Environ. Monit.*, 4, 747-753.
- Arp, H. P., T. C. Schmidt, 2004. Air-Water Transfer of MTBE, its Degradation Products and Alternative Fuel Oxygenates: The Role of Temperature. *Environ. Sci. Technol.* 2004 (in press)
- EC (2003). Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD).(in support of Commission Directive 93/67/EEC, Commission Regulation (EC) No 1488/94 and Directive 98/8/EC) European Chemicals Bureau, Ispra (It.), 2003.
- EUR 20417 EN European Union Risk Assessment Report Tert-butyl methyl ether; Office for Official Publications of the European Communities: Luxembourg, 2002; Vol. 19.
- Lyondell, 2004. Lyondell Produces Biofuel ETBE in Europe. Lyondell Chemical Company, Press Release, 28 July 2004.
- Mackay, D., S. Paterson, and W.Y. Shiu, 1992. Generic Models for Evaluating the Regional Fate of Chemicals. *Chemosphere*, 24, 695.
- Mirabella, W. 2003. MTBE & ETBE European Key Tools to Address EU Alternative & Bio-Fuels Ambition. Lyondell Chemical Europe Inc., Presentation at Sofia Initiative on Local Air Quality (SILAQ), Sofia, Bulgaria April 9, 2003.
- Schmidt, T.C.; Schirmer, M.; Weiß, H.; Haderlein, S.B., 2004. Microbial degradation of methyl *tert*-butyl ether and alcohol in the subsurface. *J. Contam. Hydrol.*, vol. 70 (3-4), 173-203.
- Schmidt, T., S. Haderlein, 2000. Does the use of MTBE pose environmental problems in Switzerland? EAWAG, Report for the Swiss Agency for Environment, Forests and Landscape (BUWAL).
- Traup, S. and B. Kruse, 1996. Winddaten für Windenergienutzer. Deutscher Wetterdienst.
- EC (2003). Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD).(in support of Commission Directive 93/67/EEC, Commission Regulation (EC) No 1488/94 and Directive 98/8/EC) European Chemicals Bureau, Ispra (It.), 2003.
- UBA, Umweltbundesamt, 2003. Umweltrelevanz des Stoffes Methyltertiärbutylether (MTBE) unter besonderer Berücksichtigung des Gewässerschutzes.
- Wallington, T.J., S. Japar, 1991. Atmospheric Chemistry of Diethyl Ether and Ethyl *tert*-Butyl Ether. *Environ. Sci. Technol.* 25, 410-415.

Anmeldung

Trainingskurs:

MTBA & TBA – Gefährdungsabschätzung und Methoden zur Grundwassersanierung

Name: Vorname:

Institut/ Behörde/Firma:

Straße:

PLZ: Ort:

Tel.Nr.: Fax-Nr.:

E-mail:

Übernachungskontingente stehen in begrenzter Anzahl in folgenden Hotels zur Verfügung:

Gästehaus des UFZ Leipzig
Übernachtung ohne Frühstück 28 Euro
(Frühstück ab 08.00 Uhr in der UFZ-Kantine möglich)

City Partner Suite Hotel Leipzig
EZ 59 Euro, DZ 79 Euro, inkl. Frühstück
www.suitehotel-leipzig.de

Hotel Mercure am Augustusplatz
EZ 65 Euro, DZ 74 Euro, inkl. Frühstück
www.hotel-mercure-leipzig.de

Seaside Park Hotel
EZ 84 Euro, DZ 98 Euro, inkl. Frühstück
www.parkhotelleipzig.de

Ein Anmeldeformular für die Hotelbuchung ist dem Flyer beigelegt.

Anmeldung:

Die Anmeldung bitte bis zum 15.05.2005
an das Tagungssekretariat schicken:
F&U confirm
Permoserstr. 15
04318 Leipzig

E-mail:

mtbe2005@fu-confirm.de

Veranstaltungsort

Der Trainingskurs findet im UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH in der Helmholtz-Gemeinschaft statt:

30. Mai 2005 – Leipziger KUBUS
31. Mai 2005 – Vortragssaal, 1. Etage, Geb. 1.0

Adresse:

UFZ-Leipzig-Halle GmbH
Permoserstr. 15
04318 Leipzig

Anreise

Anreiseinformationen werden im Internet auf der Seite <http://www.leipziger-kubus.de> unter Kontakte/Anfahrt bereitgehalten.

Trainingskurs-Organisation

F&U confirm
Permoserstr. 15
04318 Leipzig
Tel.: 0314-235-2264
Fax: 0341-235-2782

Trainingskurs-Koordination

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Mario Schirmer
Department Hydrogeologie
Theodor-Lieser-Str. 4
06120 Halle/Saale
E-mail: mario.schirmer@ufz.de

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Martin Bittens
Department Hydrogeologie
Permoserstr. 15
04318 Leipzig
E-mail: martin.bittens@ufz.de



UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Trainingskurs:

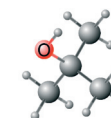
Gefährdungsabschätzung und Methoden zur Grundwassersanierung

30. bis 31. Mai 2005

im UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Hintergrund

Die häufigsten Schadensfälle, die in Deutschland zu Sanierungsmaßnahmen im Grundwasser führen, sind Verunreinigungen durch Mineralölkohlenwasserstoffe. Umfassende wissenschaftliche Erkenntnisse und zahlreiche konventionelle Sanierungstechnologien stehen zur Verfügung, um Schäden durch die als besonders umweltschädlich geltenden Verbindungen Benzol, Ethylbenzol oder Xylol, die Bestandteile von Mineralölkohlenwasserstoffen sind, aus dem Grundwasser zu entfernen. Über Verbindungen wie beispielsweise Methyl-tert.-butylether (MTBE) und tert.-Butanol (TBA), die Ottokraftstoffen zur Verbesserung der Klopfestigkeit und der Verbrennungseigenschaften zugesetzt werden, ist in der Sanierungspraxis dagegen weniger bekannt, obwohl diese Additive bei Schadensfällen ebenfalls in signifikanten Mengen in die Umwelt gelangen.



Inhalte des Trainingskurses

In Zusammenarbeit mit dem Long Island Groundwater Research Institute (LIGRI), dem Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) MTBE and Other Fuel Oxygenates Team, dem American Petroleum Institute (API), der U.S.-Environmental Protection Agency (EPA) bietet das Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle einen 2-tägigen Trainingskurs an, der einen umfassenden theoretischen und praktischen Überblick über Bewertungsverfahren und Sanierungstechnologien für MTBE- und TBA-Schadensfälle im Grundwasser geben soll. Folgende Themen werden u.a. im Rahmen von Fachvorträgen, Demonstrationen, praktischen Übungen und Standortbesichtigungen behandelt.

- Physikalische, chemische, toxikologische und biologische Eigenschaften von MTBE und TBA,
- Bewertungsverfahren für MTBE- und TBA-Schadensfälle,
- Sanierungstechnologien,
- Auswahl und Kombination verschiedener Behandlungsverfahren,
- Demonstration von Sanierungsbeispielen.

Ziel des Trainingskurses

Ziel des Trainingskurses ist die Vermittlung bestehender wissenschaftlicher Erkenntnisse und die Präsentation von bereits in der Praxis angewandten Sanierungstechnologien zur Bearbeitung von MTBE- und TBA-Schadensfällen im Grundwasser. Ein wesentliches Augenmerk der Veranstaltung richtet sich darauf, vorhandene Erfahrungen sowie Vor- und Nachteile bereits erprobter Vorgehensweisen den fachlich Interessierten zu vermitteln. Hierzu werden neben nationalen Experten, die den Stand von Wissenschaft und Technik in Deutschland vorstellen, auch anerkannte U.S.-Experten aus Wissenschaft und Verwaltung mit langjähriger Erfahrung im Bereich der Grundwasseranierung die in den USA üblichen Vorgehensweisen, Methoden und Werkzeuge präsentieren. Die Teilnehmer des Trainingskurses sollen dadurch einen umfassenden Überblick über mögliche Optionen bei der erfolgreichen Bearbeitung von MTBE- und TBA-Schadensfällen im Grundwasser erhalten. Zudem eröffnet sich die Möglichkeit durch Gespräche mit den Referenten eigene Erfahrungen zu diskutieren und neue Kontakte zu knüpfen.

Trainingskursprogramm

1. Tag*

- Begüßung und Einführung
- Historie, Verhalten und Nachweis von MTBE und TBA
- MTBE und TBA im Grundwasser: Schadstoff-fahnen, Ausbreitung und Modellierung
- Computermodelle ("stand-alone" und Internet-basierte Tools)
- Sanierungsverfahren, Auswahl- und Anwendungskriterien
- Konzeptionelle Standortmodelle
- Standortcharakterisierung
- Biologischer Abbau von MTBE und TBA (Natural Attenuation)

Gemeinsames Abendessen (Stehbuffet) mit Möglich-keiten zur Posterpräsentation und zur Diskussion mit Teilnehmern und Referenten

*Für Vorträge, die in englischer Sprache gehalten werden, wird eine Simultanübersetzung angeboten.

2. Tag

- MTBE- und TBA-Schadensfälle in Deutschland
- Bewertungsverfahren
- Sanierungsverfahren in der Praxis
- Standortbesichtigung
- Plenumsdiskussion (Identifikation des weiteren Informations-, Forschungs- und Entwicklungsbedarfs aus Sicht der Teilnehmer, Wissenstransfer in die Praxis, Entwicklung praxistauglicher Lösungen)

Beginn der Veranstaltung: jeweils um 8.30 Uhr

Ende der Veranstaltung:

30. Mai 2005 – 18.00 Uhr,
anschließend gemeinsames Abendessen (Stehbuffet)
31. Mai 2005 – 17.00 Uhr

Referenten

Joe Haas – New York State
Department of Environmental Conservation
Greg Hattan – Kansas Department of Health
and Environment
Michael Hyman – North Carolina State University
Jeff Kuhn – Montana Department of Environmental
Quality
Fred McGarry – New Hampshire Department
of Environmental Services
Roy Spalding – University of Nebraska at Lincoln
Jim Weaver – U.S. Environmental Protection Agency
Jim Landmeyer – U.S. Geological Survey
Torsten Schmidt – University of Tuebingen
Mario Schirmer – UFZ Centre for Environmental
Research
Marion Martienssen – UFZ Centre for
Environmental Research
Hans Hermann Richnow – UFZ Centre for
Environmental Research
Martin Bittens – UFZ Centre for
Environmental Research

Trainingskursteilnehmer

Der angebotene Trainingskurs richtet sich an Vertreter aus der öffentlichen Verwaltung, Ingenieurbüros, Sanierungspflichtige und Wissenschaftler aus der angewandten Forschung.

Teilnahmegebühr

Vertreter aus der Verwaltung, Wissenschaftler **90 Euro**
Ingenieurbüros, Firmen **150 Euro**

Die Teilnahmegebühr beinhaltet Pausengetränke, Kursunterlagen, den Transfer zum Demonstrationsstandort und ein gemeinsames Abendessen (Stehbuffet) am 30. Mai 2005.

Die Teilnahmegebühr ist bitte auf folgendes Konto zu überweisen:

Hypovereinsbank Leipzig
BLZ 860 200 86
Kto.-Nr. 508 186 1368
Empfänger: UFZ Leipzig GmbH
Stichwort: „Teilnehmername“, MTBE 2005



2005 European MTBE and Other
Fuel Oxygenates Training Sessions



Anmeldung

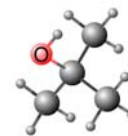
Trainingskurs:

**MTBE & TBA – Gefährdungsabschätzung
und Methoden zur Grundwasseranierung**

F&U confirm
Permoserstraße 15
04318 Leipzig



2005 European MTBE and Other
Fuel Oxygenates Training Sessions



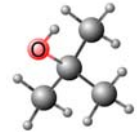
MTBE 2005 Leipzig – Final Program - May 30–31, 2005

Day 1

- 7:30 –8:30** **Registration**
- 8:30 - 8:45** **Introduction**
(Jeff Kuhn)
- 8:45 - 9:00** **The Use of MTBE and Other Fuel Oxygenates in Germany**
(Mario Schirmer, Martin Bittens)
- 9:00 - 10:00** **History, Nature and Detection of MTBE and TBA**
(Roy Spalding, Fred McGarry)
- Physical Properties
 - Sampling and Analytical Methods
 - Sources and Releases
- 10:00 – 10:15** **The Site Conceptual Model**
(Eric Nichols, Joe Haas)
- 10:15 – 10:30** **Break**
- 10:30 – 10:45** **Site Characterization (Part I)**
(Eric Nichols)
- Source and Plume Conceptual Scenarios
- 10:45 – 11:15** **Plume Formation, Transport and Modeling**
(Jim Weaver)
- 11:15 – 11:45** **Computer Tools and On-Line Calculators**
(Jim Weaver)
- 11:45 – 12:00** **Gasoline Composition Studies**
(Jim Weaver)
- 12:00 – 12:30** **Site Characterization (Part II)**
(Eric Nichols)
- Site Assessment Tools
 - Case Study
- 12:30 – 13:30** **LUNCH**



**2005 European MTBE and Other
Fuel Oxygenates Training Sessions**



13:30 – 14:45 Remedial Technologies for MTBE and TBA

(Eric Nichols, Joe Haas)

- Groundwater Pump and Treat
- Ex-Situ Treatment (Aeration, Sorption, Advanced Oxidation)
- Comparison of ex-situ treatment systems

14:45 – 15:30

(Mike Hyman)

Biodegradation & In-Situ Bioremediation Alternatives

- Aerobic Bioaugmentation
- Co-substrate Addition
- Oxygen-only Addition
- Anaerobic

15:30 - 15:45

Break

15:45 – 16:30

(Mike Hyman, Joe Haas)

Ex-Situ Bioremediation and BioGAC Case Studies

16:30 – 17:00

(Joe Haas)

Monitored Natural Attenuation (MNA)

- MNA Case Studies

17:00 – 17:15

(Eric Nichols)

Principles of Air Sparging

17:15 – 17:45

(Greg Hattan)

Soil Vapor Extraction (SVE) and Air Sparging Case Studies

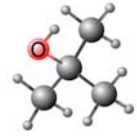
17:45 – 18:00

(Eric Nichols)

In-Situ Chemical Oxidation



**2005 European MTBE and Other
Fuel Oxygenates Training Sessions**



Day 2

- 7:30 – 8:30** **Registration**
- 8:30 – 9:00** **Alternative Benzinzusatzstoffe**
(Martin Bittens)
- 9:00 – 9:30** **Analytische Methoden für Benzinzusatzstoffe**
(Torsten Schmidt, Marion Martiensen)
- 9:30 – 10:00** **Anaerober Abbau von MTBE**
(Hans-Herrmann Richnow)
- 10:00 – 10:15** **Break**
- 10:15 – 10:45** **Sanierungsverfahren für MTBE-Schäden im Grundwasser**
(Eyk Hasselwander)
- 10:45 – 11:15** **Standort METLEN/Leuna**
(Marion Martiensen)
- 11:15 – 11:45** **Risikobewertung MTBE in Deutschland**
(Martin Bittens)
- 12:00 – 13:00** **LUNCH**
- 13:00 – 17:00** **Field Trip – LEUNA MTBE Site**