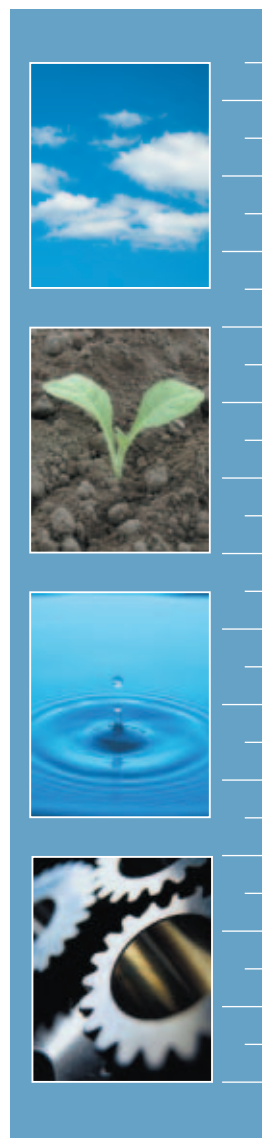


ABSCHLUSSBERICHT ZUR MESSUNG VON
MTBE IN MANNHEIM / HEIDELBERG
VON MAI 2001 BIS JUNI 2002



UMEG

Umweltmessungen
Umwelterhebungen
und Gerätesicherheit

ABSCHLUSSBERICHT ZUR MESSUNG VON
METHYL-TERTIÄREM-BUTHYLETHER
IN MANNHEIM / HEIDELBERG
VON MAI 2001 BIS JUNI 2002

Auftraggeber:

Ministerium für
Umwelt und Verkehr
Baden-Württemberg

Kernerplatz 9
70182 Stuttgart

Bearbeitung:

UMEG Zentrum für
Umweltmessungen,
Umwelterhebungen und
Gerätesicherheit Baden-
Württemberg

Großoberfeld 3
76135 Karlsruhe

kontakt@umeg.de
www.umeg.de

**Fachlich verantwort-
lich:**

Messplanung, Probenah-
me

und Berichterstattung:
Fachgebiet 3.1: "Mobile
Messungen"

Analytik: Fachgebiet 3.3
"Organische Analytik"

Bericht-Nr.: 31-19/2002

Druckdatum: August 2002

Berichtsumfang: 29 Seiten

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	5
2.	CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN	6
3.	LITERATURRECHERCHE	7
3.1	Ergebnisse aus Versuchen	7
3.2	Umweltbedingte Exposition	8
3.3	Toxikologie	8
3.4	Bestehende Grenzwerte	8
3.5	Auswirkungen auf die Umwelt	9
3.6	Zusammenfassung	10
4.	ANALYTIK VON MTBE	11
5.	IMMISSIONEN VON METHYL-TERTIÄREM-BUTHYLETHER IN MANNHEIM / HEIDELBERG	12
6.	FAZIT	15
7.	LITERATUR	16
	ANLAGE	17

1. EINLEITUNG

Nachdem der Kraftstoffzusatz Methyltertiär-Buthylether (MTBE) in den USA aufgrund von starken Verunreinigungen des Grundwassers aus Tankleckagen und Beschwerden der Bevölkerung durch die Beeinträchtigung des Trinkwassers in die Diskussion geraten ist, wird auch in Deutschland über dessen Auswirkungen auf die Umwelt diskutiert.

Aus diesem Anlass wurden im Rahmen des Messprogramms Mannheim / Heidelberg, bei dem an 81 Messpunkten im Messgebiet Immissionsdaten erhoben werden, sondierende Messungen von MTBE durchgeführt. Dazu wurden 10 Messorte gewählt, von denen acht im städtischen Bereich liegen. Zwei weitere wurden im ländlichen Bereich zur Ermittlung der Hintergrundwerte festgelegt.

Der folgende Bericht liefert neben allgemeinen Infor-

mationen eine Zusammenfassung über die in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen über MTBE und seine Auswirkungen auf die Umwelt.

Anschließend wird das von der UMEG verwendete Analyseverfahren vorgestellt.

Zum Abschluss werden die in diesem Untersuchungsprogramm gemessenen MTBE-Werte dargestellt. Soweit bekannt ist, werden damit erstmals MTBE-Immissionsmessungen in Deutschland veröffentlicht. Eine Auswertung erfolgt im Rahmen des derzeitigen Kenntnisstandes.

2. CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Methyl-tertiärer-Buthylether ist eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem, diethyletherähnlichem (terpentinähnlichem) Geruch, die in Wasser gut, in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist. MTBE wird zu den leichtflüchtigen organischen Verbindungen gerechnet. Dämpfe und Flüssigkeit reizen Augen, Haut und Atemwege. Die Dämpfe wirken beim Ein-

atmen stark narkotisch. MTBE wird als Antiklopffmittel verwendet und ist ein gutes Lösungsmittel für die Chromatographie (RÖMPP, 1989).

Die Halbwertszeit in der Luft beträgt 3-7 Tage.

Tabelle 2-1: Chemische und physikalische Eigenschaften von MTBE

Name	Methyl-tertiärer-Buthylether
Synonyme	2-Methoxy-2-methylpropan Methyl-1,1-dimethylethylether
Summenformel	C ₅ H ₁₂ O
Wasserlöslichkeit	ca. 26g/l (10°C) ca. 50g/l (25°C)
Geruchsschwelle	0,32 bis 0,47 mg/m ³
bei empfindlichen Personen	0,007 mg/m ³ (2 ppb)
Geschmacksschwelle	15 bis 95 ppm
bei empfindlichen Personen	21 ppb
Schmelzpunkt ca.	-108°C
Siedepunkt	55,3°C
Dampfdruck	268 hPa (20°C)
Umrechnung	0,278 ppm = 1mg/m ³

[BGesundhBl, 1999] [UBAb, 1998]

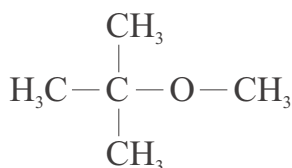


Abbildung 2-1: Strukturformel von Methyl-tertiärem-Buthylether

3. LITERATURRECHERCHE

MTBE erhöht die Klopfestigkeit von Otto-Motoren-Kraftstoff. Er wird dem Kraftstoff als Ersatzstoff für Blei zugesetzt. In den USA wurde er dem Kraftstoff seit 1979 mit einem Anteil von 7 Vol.% zugesetzt. Seit 1988 ist eine Beimischung von 15 Vol.% zulässig. Mit der Novellierung der US-Bundesluftreinigungsgesetzes 1990 wurde eine Verwendung von Benzin mit mindestens 2,7 Gew.% Sauerstoff (=15 Vol.% MTBE) in Städten mit großer Luftverschmutzung, besonders bei großer Ozonbelastung, vorgeschrieben [UBAA, 1998].

Dies gewährleistet eine bessere Verbrennung und reduziert somit die CO - Emissionen [BgBl].

Aufgrund einer zunehmenden Verunreinigung von Trinkwasser durch undichte Tanks, deren Sanierung nicht rechtzeitig und in notwendigem Umfang durchgesetzt werden konnte und der starken Belastung von Oberflächengewässern durch Sportboote, die mit diesem Kraftstoff betankt werden, wird in den USA MTBE als Kraftstoffzusatz ab Ende 2002 verboten. Das Verbot beruft sich auf den geringen Abbau in Wasser, den Verdacht auf krebserzeugende Wirkung und die niedrige Geruchsschwelle, die belastetes Wasser ungenießbar macht.

In der Literatur liegen zahlreiche Berichte zu Auswirkungen von MTBE im Trinkwasser vor. Zu Untersuchungen in der Luft existieren einige Laborversuche und Befragungen der Bevölkerung. Bis jetzt wurde eine Messreihe in der Schweiz veröffentlicht, wo MTBE im Rahmen einer Messung polarer VOC mit ausgewertet wurde. Die meisten Forschungsergebnisse wurden bis jetzt in den USA veröffentlicht. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse vorgestellt. [BUWAL]

3.1 Ergebnisse aus Versuchen

3.1.1 Versuche an Tieren

Tierversuche an der Ratte zeigten, dass innerhalb von 48 h nach sechsständiger inhalativer Aufnahme 65 % des aufgenommenen MTBE über Lunge, Blase und Darm wieder ausgeschieden werden. Daher wird davon ausgegangen, dass langfristig keine Anreicherung im Fettgewebe stattfindet.

Bei Versuchen zur Toxikologie wurden Ratten und Mäuse hohen Dosen (bis 28,8 g/m³) MTBE ausgesetzt. Diese wurden durch Inhalation, über die Haut oder durch Injektionen aufgenommen. Dabei wurden Symptome wie erschwerte Atmung, Reizung von Schleimhäuten, Hyperaktivität und neurologische Ausfälle beobachtet. Diese Symptome waren reversibel.

Bei längerer Exposition wurde eine reduzierte Körpergewichtsentwicklung, geringeres Lungenvolumen und eine vergrößerte Niere festgestellt.

3.1.2 Versuche an Menschen

Beim Menschen wurde nach einem Aufenthalt in der Inhalationskammer (6,3 mg/m³) für den Abbau von MTBE im Blut eine Halbwertszeit von 40-50 Minuten ermittelt. Wobei sich die MTBE-Konzentration anfangs schneller und später langsamer reduziert. Nach einer Exposition gegenüber 5 – 180 mg/m³ wurden Männer und Frauen nach Unwohlsein, Kopfschmerzen, Müdigkeit oder ähnlichen Beeinträchtigungen befragt. Aus den Antworten wurde geschlossen, dass es sich nur um minimale Effekte des MTBE handeln könne. Frauen empfanden dabei die Konzentration von 5 mg/m³ eher als geruchliche Beeinträchtigung als Männer. Der Geruch wird als abstoßend und stark etherisch beschrieben. Die niedrige Geruch-

schwelle von 0,32 bis 0,47 mg/m³ (s. Kapitel 2) bietet einen Schutz vor Exposition gegenüber toxischen Konzentrationen [BGesundhBl, 1999].

In einer anderen Untersuchung in Alaska wurden Arbeiter in Werkstätten nach ihrem Befinden befragt. Sie beklagten Unwohlsein, Kopfschmerzen, Verwirrungszustände. Diese Symptome traten bei 5-13 von 18 Arbeitern auf. 3 Monate später wurde die Befragung wiederholt. Zu diesem Zeitpunkt wurde MTBE-freier Kraftstoff eingesetzt. Hierbei klagten 2 von 28 Arbeiter über Symptome. Bei dieser Studie wurde im Nachhinein beanstandet, dass die Resultate nicht objektiv seien [Moolenaar et al., 1994].

3.2 Umweltbedingte Exposition

Angaben zur umweltbedingten Exposition gibt es wenige. Beim Selbsttanken von MTBEhaltigem Kraftstoff liegen aus den USA Immissionsmesswerte im Bereich von 0,5 – 1,1 mg/m³ vor. In einer britischen Quelle ist ein Wert von 30 µg/m³ angegeben [DOH, 2000]. Dieser Unterschied ist teilweise auf die unterschiedlichen Gehalte von MTBE in amerikanischen (ca. 15 % MTBE) und britischen (maximal 5 %) Kraftstoffen zurückzuführen. Für Fahrzeuginnenräume wurde ein Bereich von 0,004 – 5,76 mg/m³ gemessen. Eine koreanische Untersuchung gibt hierfür einen Median von 48,5 µg/m³ an. Aus Deutschland liegen bis jetzt keine Werte vor.

Bei Untersuchungen von Arbeitern an Tankstellen und in Werkstätten (USA) zeigte es sich, dass eine gute Korrelation zwischen der Konzentration von MTBE in der Luft und der Konzentration im Blut existiert. Die Korrelation zwischen Exposition und Ausscheidung lag bei $r=0,84$ [BGesundhBl, 1999].

3.3 Toxikologie

In der Literatur wird davon ausgegangen, dass gesunde Menschen nicht unter dem Einfluss von MTBE leiden. Die Konzentrationen, die im Tierversuch einen Schaden hervorriefen, liegen im g/m³ Bereich, der normalerweise nicht erreicht wird. Bei empfindlichen Menschen mit erhöhter Sensibilität gegenüber Chemi-

kalien wurde eine akute Gesundheitsgefährdung festgestellt [EPA, 1994].

Diese äußert sich ähnlich einer Allergie (Asthma, Hautausschläge, aber auch neurologische Effekte), doch zeigt Antihistamin bei der Behandlung häufig keine Verbesserung der Symptome. Es wird der Verdacht geäußert, dass die Zunahme von Asthma bei Kindern auf den MTBE Einsatz zurückzuführen ist. Insgesamt finden sich sehr widersprüchliche Aussagen zu den Gesundheitsgefahren durch MTBE. Besonders die Frage der Kanzerogenität ist noch nicht abschließend geklärt.

Joseph (1999) kritisiert an den Untersuchungen, dass im Tierversuch und in Inhalationskammern immer nur mit reinem MTBE experimentiert wurde. Er vermutet, dass erst ein Gemisch verschiedener Stoffe und deren Abbauprodukte, so wie sie tatsächlich im Abgas zu finden sind, zu den häufig geschilderten Gesundheitsproblemen führt. Er begründet seine Theorie mit der gleichzeitigen starken Zunahme von Asthmafällen und Allergien mit der Einführung von MTBEhaltigen Kraftstoffen in amerikanischen Städten.

3.4 Bestehende Grenzwerte

3.4.1 Luft

In den USA gilt am Arbeitsplatz der 1994 von der ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) vorgeschlagene Grenzwert von 144 mg/m³ als 8-Stunden-Mittelwert. In Schweden und Finnland sind 180 mg/m³ erlaubt. Zum Schutz der Bevölkerung wird in den USA ein Grenzwert von 0,5 mg/m³ festgelegt. Für diesen Wert wird bei täglicher inhalativer Aufnahme davon ausgegangen, dass kein erhöhtes Krebsrisiko besteht.

Allgemein wird empfohlen, einen Grenzwert im Bereich der Geruchsschwelle (0,32 bis 0,47 mg/m³) festzulegen, da dabei noch kein gesundheitliches Risiko angenommen wird [BGesundhBl, 1999].

In den Technischen Regeln für Gefahrstoffe TRGS 900 wurde für MTBE eine maximale Arbeitsplatzkonzentration von 180 mg/m³ festgelegt. Eine Einstufung als krebserzeugender Arbeitsstoff erfolgte in Abschnitt 3B der TRGS 900. D.h. es wird eine genotoxi-

sche Verbindung verneint, auch wenn der Stoff in höherer Konzentration Anlass zur Besorgnis hinsichtlich seiner krebserzeugenden Wirkung gibt [GESTIS].

3.4.2 Trinkwasser

In Kalifornien ist ein Grenzwert für Trinkwasser von 5 µg/l festgelegt. In der Schweiz gilt ein Richtwert von 2 µg/l.

Für Deutschland soll ein Orientierungswert von 5 µg/l eingeführt werden. Dieser Wert spielt im Falle einer Kontamination eine Rolle, da er den Zielwert für eine Sanierung darstellt [LfU, 2001].

3.5 Auswirkungen auf die Umwelt

3.5.1 Allgemeine Untersuchungen

Die von der EPA erwartete Reduktion der CO-Emission in den USA um 10-20% durch den Zusatz von MTBE wird von anderer Seite angezweifelt. 5-10% CO-Reduzierung werden als wahrscheinlich angesehen. Gleichzeitig wurde eine Erhöhung der Formaldehydemission festgestellt. Eine Aussage, in welcher Größenordnung sich diese Emissionen bewegen wurde nicht gefunden [Han & Chang, 1994] [Vance, 1998].

Bei der Produktion von MTBE wird zusätzliche Energie verbraucht. Dies wurde für eine Studie in Norwegen durchgerechnet. Dabei wurde festgestellt, dass bei der Herstellung von Benzin mit 10 Gewichts% MTBE 12% des Energiegehalts des fertigen Produkts aufgewandt werden müssen (Super Plus Benzin). Bei normalem Benzin sind dies 9% [UBAa, 1998].

Ein Problem des MTBE ist seine gute Löslichkeit in Wasser. Kontaminationen durch Tankleckagen führen zu einer weitreichenden und schnellen Ausbreitung im Grundwasser. Der Stoff ist mobiler als andere Schadstoffe und ist stets in der Spitze der Schadstofffahne zu finden. Durch die gute Löslichkeit wird er kaum im Boden gebunden und daher auch nur langsam abgebaut. Dies ermöglicht wiederum eine Anreicherung im Grundwasser.

Dieses Verhalten führt in den USA zu den genannten großräumigen Verunreinigungen von Trinkwasserbrunnen und Trinkwasserseen. 27% aller Brunnen sind in

den Städten verunreinigt. Die Sanierung des verunreinigten Wassers ist aufgrund der Eigenschaften von MTBE ca. 30mal teurer als eine vergleichbare Verunreinigung mit BTX.

Unklar ist noch, welcher Eintrag durch Auswaschung aus der Luft ins Grundwasser erfolgt. Vermutet wird jedoch ein Anteil von <1% [UBAa, 1998], [Vance, 1998].

3.5.2 Untersuchungen in Deutschland

In Deutschland wurden u.a. durch die Bayerische Landesanstalt für Wasserwirtschaft und das Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe (TZW) Oberflächengewässer untersucht. Dabei wurden MTBE-Konzentrationen von im Mittel 0,1-0,3 µg/l gefunden. Bei einer durch die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg durchgeführten Untersuchung konnten in Rhein, Donau und Neckar keine MTBE-Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/l festgestellt werden.

Bei einer Untersuchung des TZW wurden im Rhein Werte von 0,1-0,3 µg/l (Maximalwert = 9,8 µg/l) gemessen.

Bei Grundwasseruntersuchungen des TZW wurden in 51 % aller Proben aus städtischen Räumen MTBE gefunden (bei 35% > 0,5 µg/l, Max.= 4,9 µg/l). In ländlichen Räumen enthielten 9% aller Proben MTBE. Insgesamt wurden 170 Proben gezogen. In den wenigsten Fällen konnte der MTBE Gehalt auf Unfälle zurückgeführt werden. Die hohen Werte lagen meistens an verkehrsreichen Flächen und sind somit auf diffuse Einträge zurückzuführen.

Bei Einträgen aus Schadensfällen an deutschen Tankstellen wurde bis jetzt nicht auf MTBE untersucht. Durch zahlreiche Funde sollen zukünftig auch die MTBE-Gehalte geprüft werden.

3.6 Zusammenfassung

Für eine abschließende Bewertung zur Schädigung durch die Wirkung von Methyltertiärem-Buthylether liegen keine eindeutigen Informationen vor. Zwar herrscht die Aussage vor, dass keine kanzerogene Wirkung durch die in der Umwelt aufgetretenen Konzentrationen besteht. Es bleibt jedoch die Tatsache, dass MTBE sich im Wasser anreichert und sehr schwer abbaubar ist. Die Folgen sind noch nicht abschätzbar.

Zu MTBE-Messungen in der Luft und dem Wirkungspfad Luft → Wasser gibt es keine ausführlichen Untersuchungen. In der Literatur wird jedoch davor gewarnt, die diffusen Einträge von MTBE ins Grundwasser zu vernachlässigen [Schmidt, Haderlein, 2000].

Wenn die Wirkung von MTBE als Luftschadstoff sich in Verbindung mit anderen Schadstoffen verstärkt oder umgekehrt andere Stoffe dann stärker wirken (Kombinationswirkung), kann dies für empfindliche Menschen ähnliche Effekte haben wie Staub mit Schwefeldioxid. In diesem Bereich sind weitere Untersuchungen sicher von Interesse.

4. ANALYTIK VOM MTBE

Die Analytik wird entsprechend der **VDI 2100 Bl. 2**.
 “Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft.
 Messen von Innenraumluftverunreinigungen. Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen
 - Aktive Probenahme durch Anreicherung auf Aktivkohle - Lösemittelextraktion” durchgeführt.

Die Probennahme erfolgt auf Aktivkohle in einem Sorptionsrohr. Dabei wird die Luft mittels einer Pumpe durch ein mit Aktivkohle gefülltes Glasröhrchen geleitet wird. Der im Laufe der Probenahmezeit an der Aktivkohle adsorbierte Methyltertiäre-Buthylether wird

im Labor mittels Schwefelkohlenstoff desorbiert und nach kapillargaschromatographischer Auftrennung mit einem **Massenspektrometer (MS)** über die Retentionszeit identifiziert. Die Quantifizierung erfolgt über Peakflächenvergleich mit einem internen Standard. Die Nachweisgrenze liegt bei **0,5 µg/m³** bei einem Probenahmevolumen von 50 l.



Abbildung 4-1: Foto des Messgerätes (Desaga)

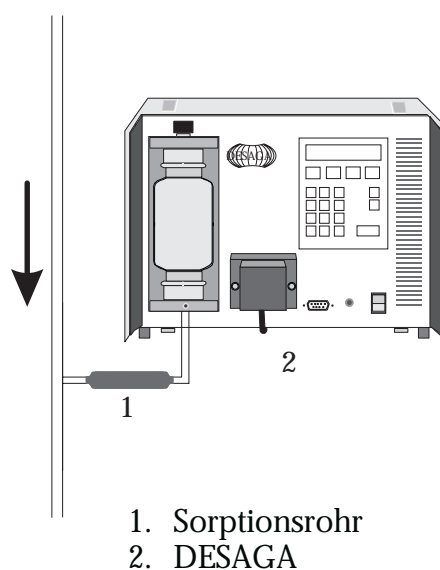


Abbildung 4-2: Skizze der Messeinrichtung

5. IMMISSIONEN VON METHYL-TERTIÄREM-BUTHYLETHER IN MANNHEIM / HEIDELBERG

Für die orientierenden Messungen im Raum Mannheim / Heidelberg wurden 10 Stationen zur Messung von Methyl-tertiärem-Buthylether ausgewählt. Davon liegen acht Stationen im städtischen Bereich. Hier wird eine höhere Konzentration vermutet. Zwei liegen in unbebautem Gebiet und dienen als Hintergrundmesspunkte.

In Tabelle 5-1 sind die ausgewählten Messstellen aufgelistet. Die Messstellen Käfertal - Gartenstadt 2 und Königstuhl dienen als Information, wie groß die Hin-

tergrundbelastung fern des Straßenverkehrs ist. In Anlage 1 ist für jeden Messort eine detaillierte Beschreibung gegeben.

Tabelle 5-1: Ausgewählte Messorte zur MTBE-Messung

Messstellenummer	Ort	Lage
40010	Käfertal - Gartenstadt 2	Land-/Forstwirtschaft
40020	Neckarstadt 1	Stadtzentrum
40022	Käfertal 5 (Tankstelle)	Industrie
40030	Mannheim - Universität	Stadtzentrum
40035	Schwetzingenstadt	Stadtzentrum
40038	Seckenheim	Nebenzentrum
40069	Bergheim 69	Stadtzentrum
40071	Bergheim 71	Stadtzentrum
40073	Altstadt	Stadtzentrum
40077	Königstuhl	Land-/Forstwirtschaft

5.1 Übersicht über die gemessenen Werte

In Abbildung 5-1 ist der Streubereich der gemessenen MTBE Konzentrationen dargestellt. An den einzelnen Messpunkten wurden im Mittel 116 Messungen ausgewertet. An den Hintergrundmesspunkten wurden 36 Messungen durchgeführt und am Messpunkt Mannheim - Universität 71. Die Ergebnisse in Zahlenform sind in Anlage 2 zusammengefasst.

Die Mittelwerte der im Messzeitraum gemessenen MTBE-Konzentrationen im städtischen Bereich bewegen sich zwischen 0,9 und 1,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Messpunkte für die Hintergrundwerte, liegen im Bereich $< 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und repräsentieren somit gut die Flächen ohne Einfluss des Straßenverkehrs.

Die gemessenen Maximalwerte streuen zwischen $6,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an den städtischen Messpunkten, wobei 5 von 8 Werten zwischen $6,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $8,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen.

Besonders auffällig sind die Messpunkte Neckarstadt 1 mit $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Mannheim - Universität mit $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und Seckenheim mit $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen.

Die höchsten Mittelwerte wurden in Neckarstadt und Schwetzingenstadt festgestellt. Zeitgleich mit dem Höchstwert in Neckarstadt ist dort auch der NO_2 Wert mit $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sehr hoch. Eine Korrelation zwischen MTBE und Stickstoffdioxid und BTX konnte nicht festgestellt werden.

Weiter auffällig ist der Messpunkt an der Universität. Obwohl er im Stadtgebiet liegt, sind die gemessenen Konzentrationen im Mittel gering. Es trat ein Höchstwert von $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf.

An keinem der Messpunkte lagen die gemessenen Konzentrationen im Bereich der Geruchsschwelle von etwa $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

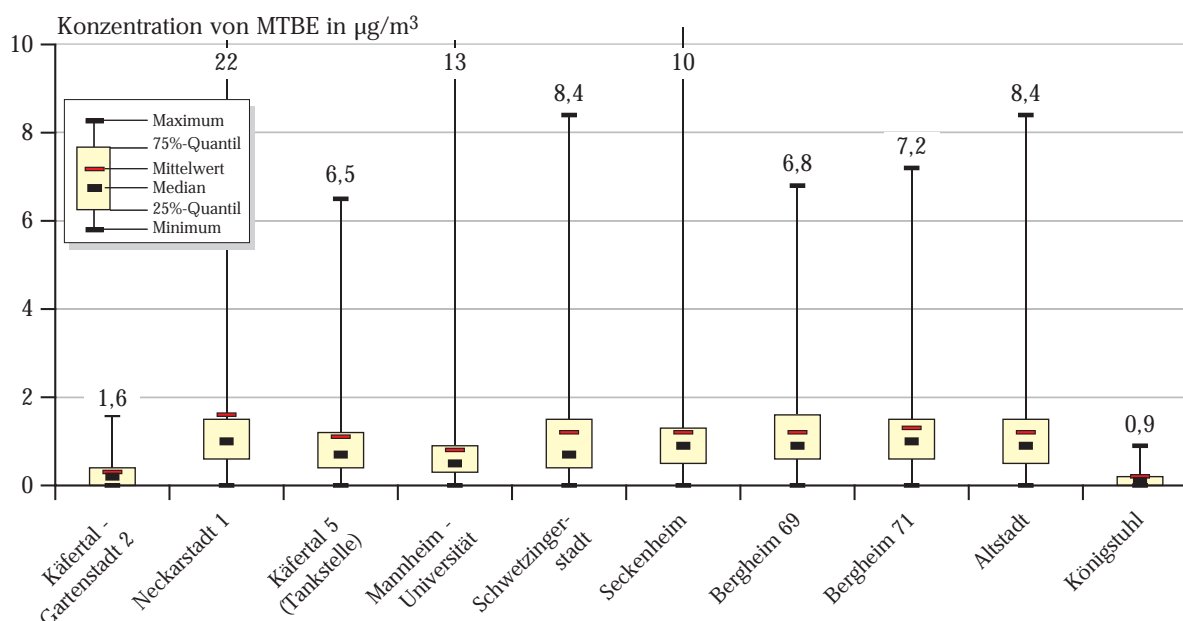


Abbildung 5-1: Statistik der ausgewertete Messergebnisse im Messzeitraum Mai 2001 bis Juni 2002 im Messgebiet Mannheim / Heidelberg

Zur Auswertung wurden außerdem die Mittelwerte getrennt für das Sommer und das Winterhalbjahr berechnet. Zur Auswertung lag eine etwa gleiche Anzahl an Messwerten für jedes Halbjahr vor. Dabei waren an allen Messpunkten die Konzentrationen im Sommerhalbjahr (Mai bis Oktober) größer als im Winterhalbjahr. Dieser Unterschied ist in besiedelten Gebieten größer als an den Hintergrundmesspunkten. Der Vergleich ist in Abbildung 5-2 dargestellt. Für die Höchstwerte zeigt sich eine ähnliche Tendenz. Hier sind an fünf von acht Messpunkten im besiedelten Raum die Höchstwerte im Sommer größer als im

Winter. Die Höchstwerte sind in Abbildung 5-3 dargestellt. Die Datengrundlage für die beiden Diagramme ist in Anlage A2 eingebunden.

Ein Grund für die höheren Werte im Sommer kann die höhere Verdunstungsrate von MTBE bei sommerlichen Temperaturen sein.

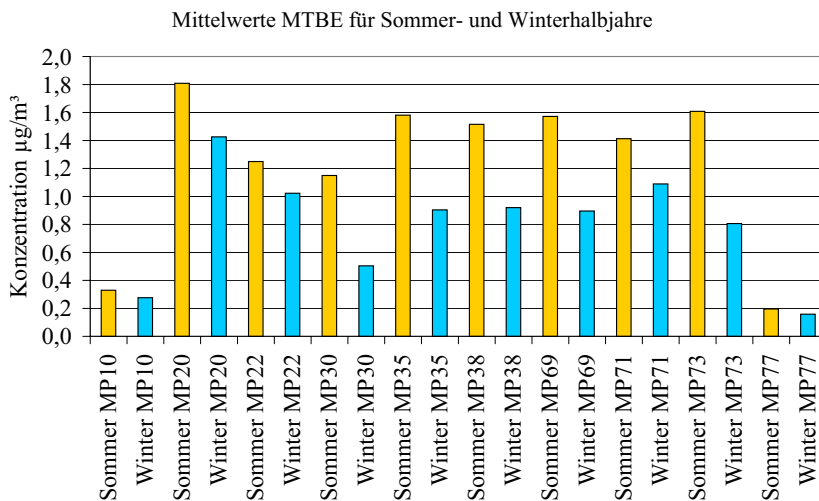


Abbildung 5-2: Vergleich der Mittelwerte der MTBE-Konzentrationen von Sommer- und Winterhalbjahr an den einzelnen Messpunkten (Sommerhalbjahr: Mai - Oktober 2001 und Mai-Juni 2002, Winterhalbjahr: November 2001-April 2002)

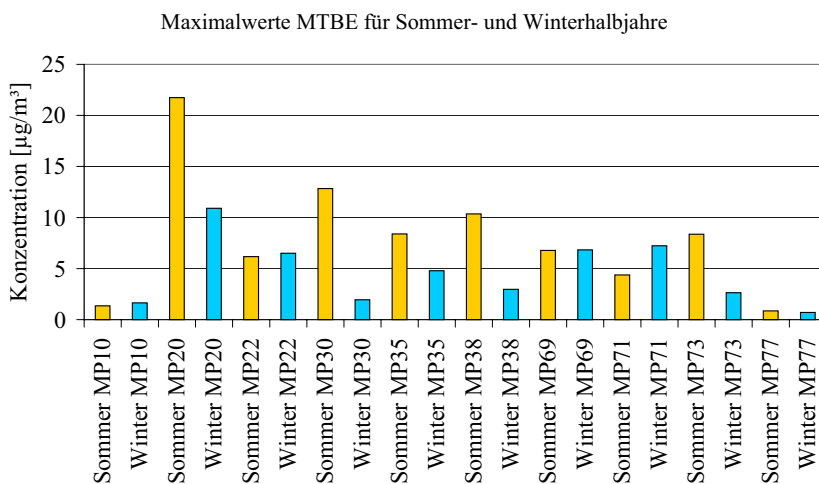


Abbildung 5-3: Vergleich der Höchstwerte der MTBE-Konzentrationen von Sommer- und Winterhalbjahr an den einzelnen Messpunkten (Sommerhalbjahr: Mai - Oktober 2001 und Mai-Juni 2002, Winterhalbjahr: November 2001-April 2002)

6. FAZIT

Mit Abschluss des Messprogrammes in Mannheim / Heidelberg kann erstmals über in Baden-Württemberg festgestellte MTBE-Immissionskonzentrationen berichtet werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Konzentrationen stark von der Verkehrsbelastung abhängen. Außerdem konnten im Sommer um bis zum Faktor 2 höhere Konzentrationen gemessen werden als im Winter. In der Literatur wird als Grund hierfür die höhere Verdunstung angegeben (Tankatmung), jedoch liegen hierzu keine Untersuchungen vor.

Im Rahmen einer Schweizer Luftmesskampagne wurden MTBE - Jahresmittelwerte zwischen $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $1,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an Industrie- und Gewerbestandorten ermittelt. Die Mittelwerte liegen also im gleichen Größenbereich wie die in Baden-Württemberg festgestellten Mittelwerte. In der Schweizer Studie wurde im Gegensatz zur Baden-Württemberger Studie Einzelprobennahmen über einen Zeitraum von 14 Tagen durchgeführt. Bei der Messung der Halbstundenwerte in Baden-Württemberg hat sich gezeigt, dass teilweise Spitzenkonzentrationen von MTBE über $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ festgestellt werden können. Zur Feststellung dieser Maximalwerte ist eine hohe zeitliche Auflösung erforderlich. Bei der schweizer Messkampagne wurde der Verdacht geäußert, dass MTBE sehr leicht durch Regen aus der Luft ausgewaschen wird, was auf die gute Wasserlöslichkeit zurückzuführen ist. Depositionsmessungen hierzu wurden in der Schweizer Studie jedoch nicht durchgeführt [BUWAL].

In der Literatur findet sich ein Hinweis auf Formaldehyd als Abbauprodukt in der Luft. Untersuchungen hierzu und zur Bildung weitere Abbauprodukten liegen bis jetzt nicht vor.

Bei den in Baden-Württemberg festgestellten Konzentrationen muss mit den derzeitigen Erkenntnissen nicht von Gesundheitsgefahren für die Bevölkerung ausgegangen werden, doch wurden viele umweltrelevanten Aspekte von MTBE bis jetzt nicht untersucht. Hierzu liegen lediglich Vermutungen vor. Insbesondere wegen des bereits ubiquitären Vorkommens von MTBE und der erwarteten Anreicherung sollte dessen Vorkommen in Luft, Wasser und Boden weiter beobachtet werden.

Im Umweltmedium Luft ist außerdem von Interesse, ob ein Zusammenhang zwischen dem Verkehrsaufkommen bzw. dem Temperaturtagesgang und der MTBE - Konzentration besteht und in welchem Maße MTBE durch den Niederschlag ausgewaschen wird.

7. LITERATUR

BGesundhBl (1999): I. Tesseraux, G. Koss: "Toxikologie von Methyl-tertiärer-Buthytether (MTBE) als Bestandteil des Otto-Motoren-Kraftstoffes", Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz, 1999; 42: 332-343, Springer Verlag

BUWAL (2000): "Immissionsmessungen polarer VOC in der Schweiz 1999", Bericht im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL, Bern, 523.13 Basel, 26.10.2000

DOH (2000): Department of Health, COMEAP STATEMENT: MTBE, September 2000, <http://www.doh.gov.uk/comeap/mtbe.htm>

GESTIS: GESTIS – Stoffdatenbank, Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften
HYPERLINK "<http://www.hvbg.de/d/bia/fac/zesp/zesp.htm>" <http://www.hvbg.de/d/bia/fac/zesp/zesp.htm>

Joseph (1999): Reformulated Gasoline: A Source of Illness?
veröffentlicht auf verschiedenen Internetseiten

LfU (2001): Dr. Werner Scholz: "Risikobewertung der Kraftstoffkomponente MTBE", Referat 33 der Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe, im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg

Moolenaar et al. (1994): "MTBE in human blood after exposure to oxygenated fuel in Fairbanks, Alaska"; Arch Environ Health 1994; 49:402-409

Römpp (1989): Chemie Lexikon, Band 1, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.

Schmidt Torsten, Haderlein Stefan (2000): "Vom Regen in die Traufe? Umweltverhalten des Benzinzusatzes Methyltertiärbuthylether" aus: Jahresbericht 2000, EAWAG

UBAa (1998): "Recherche zum Stand der Technik bei der Sicherung und Sanierung ehemals genutzter Tanklager insbesondere in den USA", Institut für Mineralogie – Umweltanalytik – Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, Prof. Dr. Wilhelm Püttman, Projektleiter: Armin Doll, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dezember 1998 (UBA Text 29/99)
http://www.umweltbundesamt.de/altlast/web1/berichte/tanklager/tankan_t.htm

UBAb (2000): G. Pahlke, H. Leonhardt, Dr. M. Tappe: "Mögliche Umweltbelastungen durch Nutzung von MTBE als Kraftstoffzusatz in Deutschland und Westeuropa", erschienen in „ERDÖL ERDGAS KOHLE“, Heft 10, 2000

ANLAGE

A.1 Beschreibung der Messstellen

MP.-Nummer: 10
Name: Käfertal - Gartenstadt 2
Standort: Mannheim
Wasserwerk Straße

Rechtswert: 3466030
Hochwert: 5488310



MP.-Nummer: 20
Name: Neckarstadt 1
Standort: Mannheim
Mittelstraße

Rechtswert: 3461650
Hochwert: 5484710



MP.-Nummer: 22
Name: Käfertal 5 - Tankstelle
Standort: Mannheim
Käfertaler Straße

Rechtswert: 3463930
Hochwert: 5485330



MP.-Nummer: 30
Name: Mannheim - Universität
Standort: Mannheim
B7 Ecke B7

Rechtswert: 3460720
Hochwert: 5483560



MP.-Nummer: 35
Name: Schwetzingenstadt
Standort: Mannheim
Schwetzingen Straße 165

Rechtswert: 3462550
Hochwert: 5482130



MP.-Nummer: 38
Name: Seckenheim
Standort: Mannheim
Seckenheimer Hauptstraße

Rechtswert: 3468200
Hochwert: 5481280



MP.-Nummer: 69
Name: Bergheim 69
Standort: Heidelberg
Bergheimer Straße

Rechtswert: 3476280
Hochwert: 5474680



MP.-Nummer: 71
Name: Bergheim 71
Standort: Heidelberg
Gartenstraße

Rechtswert: 3477230
Hochwert: 5474630



MP.-Nummer: 73
Name: Heidelberg Altstadt
Standort: Heidelberg
Untere Neckarstraße

Rechtswert: 3478460
Hochwert: 5475060



MP.-Nummer: 77
Name: Königstuhl
Standort: Heidelberg
Haarlaßweg

Rechtswert: 3479860
Hochwert: 5472510



A.2 Zusammenfassung der statistischen Werte

Auswertungsergebnisse zur Verteilung der Messwerte

MP	Messort	Median	Oberes Quartil	Maximum	Minimum	Unteres Quartil	Mittelwert	Anzahl der Messungen
40010	Käfertal - Gartenstadt 2	0,21	0,44	1,65	0	0	0,30	116
40020	Neckarstadt 1	1,02	1,54	21,75	0	0,60	1,62	112
40022	Käfertal 5 (Tankstelle)	0,72	1,18	6,50	0	0,40	1,15	117
40030	Mannheim - Universität	0,46	0,92	12,84	0	0,28	0,85	116
40035	Schwetzingen- stadt	0,69	1,50	8,39	0	0,40	1,25	117
40038	Seckenheim	0,85	1,28	10,35	0	0,52	1,23	114
40069	Bergheim 69	0,92	1,61	6,83	0	0,58	1,24	120
40071	Bergheim 71	1,01	1,51	7,24	0	0,65	1,25	71
40073	Altstadt	0,93	1,50	8,37	0	0,51	1,20	38
40077	Königstuhl	0,14	0,22	0,85	0	0	0,18	38

Ergebnisse der Auswertung nach Sommer- und Winterhalbjahren

	Maximum	Mittelwert	Anzahl Messwerte
Sommer MP10	1,4	0,3	19
Winter MP10	1,6	0,3	19
Sommer MP20	22	1,8	58
Winter MP20	11	1,4	64
Sommer MP22	6,2	1,2	64
Winter MP22	6,5	1,0	52
Sommer MP30	13	1,1	38
Winter MP30	1,9	0,5	33
Sommer MP35	8,4	1,6	57
Winter MP35	4,8	0,9	55
Sommer MP38	10	1,5	63
Winter MP38	3,0	0,9	57
Sommer MP69	6,8	1,6	59
Winter MP69	6,8	0,9	58
Sommer MP71	4,4	1,4	58
Winter MP71	7,2	1,1	56
Sommer MP73	8,4	1,6	57
Winter MP73	2,6	0,8	60
Sommer MP77	0,9	0,2	18
Winter MP77	0,7	0,2	20

