



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
(BWR 22001)**

Projektleitung:

Prof. Dr. Peter Grathwohl

Verfasser:

Dr. Torsten Schmidt

Martin Bittens

Simeon Valtchev

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, 05. Juli 2005

1 Kurzbeschreibung des Forschungsergebnisses

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*-Butylalkohol (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 sind, 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.

2 Fortschritte für die Wissenschaft

Während des Projekts sind bereits zwei wissenschaftliche Veröffentlichungen in der renommiertesten internationalen Fachzeitschrift „Environmental Science and Technology“ erschienen (ARP UND SCHMIDT, 2004; ARP ET AL., 2005), 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. Ende Mai 2005 wurde außerdem in Zusammenarbeit mit dem UFZ Leipzig-Halle eine Fortbildungsveranstaltung für Behörden und Ingenieurbüros zur MTBE-Problematik durchgeführt.

Im Rahmen des Projektes konnten drei wesentliche Fortschritte erzielt werden, die in den Fachveröffentlichungen detailliert dargestellt sind.

1. Die Luft-Wasser-Verteilung der Ether und ihrer Hauptabbauprodukte wurde experimentell untersucht und Vorhersagemethoden für diesen wichtigen Parameter evaluiert. Damit steht nun eine gute Basis für zukünftige Modellierungsarbeiten zur Verfügung (ARP UND SCHMIDT, 2004).
2. In Zusammenarbeit mit der EAWAG/ETH Zürich wurde ein Multimedia-Modell auf europäischer Skala generiert, das erstmalig die MTBE-Abbauprodukte TBF und TBA berücksichtigt und anhand einer detaillierten Sensitivitätsanalyse die Unsicherheiten solcher Modellierungen aufzeigt (ARP ET AL., 2005).

3. Eine regionalskalige Modellierung in Verbindung mit Monitoringdaten verschiedener Fachstellen in Baden-Württemberg wurde erfolgreich eingesetzt, um derzeitige Hintergrundbelastungen des Grundwassers durch MTBE und ähnliche Verbindungen zu simulieren und Szenarien für zukünftige Trends zu evaluieren (VALTCHEV ET AL., in Vorbereitung).

3 Empfehlungen für die Praxis

- Bei Verwendung von Multimedia-Modellierungen für MTBE und verwandte Verbindungen sind temperaturkorrigierte Luft-Wasser-Verteilungskonstanten zu verwenden. Für MTBE und andere Ether sind die erforderlichen Daten in unserer ersten Projektveröffentlichung (ARP UND SCHMIDT, 2004) zusammengefasst.
- Hintergrundbelastungen im Grundwasser aufgrund atmosphärischer Deposition liegen immer unterhalb der Geringfügigkeitsschwelle (GFS) von 15 (5) $\mu\text{g/L}$. Bereits die ursprünglich vorgeschlagene GFS von 5 $\mu\text{g/L}$ ist somit nicht nur geeignet, um negative Effekte durch MTBE in konsumiertem Wasser auszuschließen, sondern kann 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 $\mu\text{g/L}$ aufgrund der Beratungen im Rahmen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (LAWA, 2004) ist in diesem Sinne nicht sinnvoll.
- Besonders bezüglich der Verwendung von Uferfiltrat für die Wasserversorgung muss eine Interessenabwägung vorgenommen werden. Typischerweise liegen die Konzentrationen um zwei Größenordnungen unter der ästhetisch begründeten GFS. Da sich MTBE aber nicht mit vertretbarem Aufwand aus Rohwasser entfernen lässt, fordern die Wasserversorger trotzdem eine deutliche Reduktion des Einsatzes, weil sie ansonsten Akzeptanzprobleme bei den Konsumenten befürchten.
- Das Monitoring von MTBE sollte in der Regel auf der Emissionseite erfolgen. Die prognostizierten MTBE-Konzentrationen, insbesondere in Grund- und Oberflächengewässern, 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 in städtischen und industriellen Gebiete oder im Umfeld potentieller Emittenten zu erwarten. An örtlich begrenzten punktuellen Einträgen aufgrund von ungewollten Benzinfreisetzungen (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 Tracer, der solche Freisetzungen frühzeitig anzeigen kann.
- Aufgrund des derzeitigen Trends, die Produktion von MTBE verstärkt durch ETBE zu substituieren, sollten auch die genannten Substitute grundsätzlich in die Untersuchungen einbezogen werden.
- Die genannte Substitution von MTBE durch ETBE macht aufgrund des sehr ähnlichen Umweltverhaltens, das sich in de facto gleichen Kompartiment-Konzentrationen in der Multimedia-Modellierung zeigt, keinen Sinn, es sei denn, externe Faktoren (Nutzung nachwachsender Rohstoffe zur ETBE-Herstellung) werden stark gewichtet.