

## Methyl tert-Buthyl Ether (MTBE) in the Aquatic Environment in Germany

### 1 Einleitung

#### 1.1 MTBE

MTBE gewinnt seit Beginn der 80er Jahre in Europa eine stetig wachsende Bedeutung als Mischkomponente in Ottokraftstoffen (Oktanbooster). Die ersten Großanlagen zur Herstellung wurden Ende der 70er Jahre in Italien und in Deutschland in Betrieb genommen. Mit der Einführung des bleifreien Benzins steigt der Bedarf zusätzlich und die Mineralölgesellschaften errichten integrierte MTBE -Anlagen in den Raffinerien.

Ein geringer Anteil der Produktionsmenge an MTBE kommt als Lösungsmittel (6 000t/a in der EU, von zwei Anbietern) und für die Produktion von Isobutylenen (29 000 t/a, ein Hersteller) zum Einsatz (MEF, 2001a). Der MTBE -Verbrauch im Jahr 1999 wurde durch das Umweltbundesamt für Deutschland auf ca. 500 000 t/a geschätzt (Pahlke et.al., 2000; eine detailliertere Darstellung folgt unter 6.1).

Maßgeblich für die verstärkte Nutzung des MTBE als Kraftstoffzusatz war auch die Richtlinie 85/535/EWG vom 05.12.1985 zur Einsparung von Rohöl durch die Verwendung von Ersatz-Kraftstoffkomponenten, die zum 01.01.2000 teilweise durch die Kraftstoffqualitätsrichtlinie 98/70/EG vom 13.10.1998 ersetzt wurde. Danach ist eine Zumischung des MTBE bis zu 15 Vol.-% gestattet. Vor dem Inkrafttreten dieser Richtlinie (85/535/EWG) war eine Zulassung von Alkoholen und Ether als Kraftstoffzusatz nicht erforderlich. In Deutschland betrug im Jahr 2001 der durchschnittliche MTBE -Gehalt im Normalbenzin 0,43 Vol.-% (Marktanteil 32,1 %), im Eurosuper 3,0 Vol.-% (Marktanteil 64,1 %). Die maximale Konzentration wird im Super Plus-Kraftstoff mit 10,2 Vol.-% erreicht (Marktanteil 3,8 %) (Umweltbundesamt 2002).

MTBE wird wegen seiner hohen Oktanzahl, sowohl ROZ (Research-Oktanzahl) als auch MOZ (Motor-Oktanzahl), als Antiklopfmittel zur Steigerung der Gebrauchstauglichkeit von Ottokraftstoffen eingesetzt. Von Bedeutung ist auch die Schadstoffreduktion durch den Zusatz von höheren MTBE -Anteilen: So wird der Ausstoß von Kohlenwasserstoffen in den Abgasen von Verbrennungsmotoren durch eine bessere Verbrennung bei hohen MTBE -Gehalten (10 Vol.-% bis 15 Vol.-%) je nach Fahrzeugtyp zwischen 12 bis 27 % und von Kohlenmonoxid um 21 bis 28 %, sowohl bei Fahrzeugen ohne, als auch (auf einem deutlich geringeren Niveau) bei Fahrzeugen mit Katalysator, reduziert. Der Ausstoß von Stickoxiden reduziert sich bei MTBE -Zusatz um 7 bis 16 % und der des krebserregenden Benzols um 34 bis 47 % (Gebhardt, 2002). Aufgrund dieser Schadstoffreduktionen insbesondere des Kohlenmonoxids ist in den USA ein relativ hoher Zusatz von MTBE in Kraftstoffen vorgeschrieben. In Europa (und Deutschland) sind die Zusatzmengen bei Normalbenzin und Eurosuper (zusammen 96 % des Benzinabsatzes) jedoch zu gering, um eine Verminderung nachteiliger Abgasbestandteile bewirken zu können.

Die Diskussion um eine mögliche Umweltgefährdung durch MTBE wurde in Deutschland Ende der 90er Jahre durch Meldungen aus den USA über die Verunreinigung von Trinkwasserbrunnen ausgelöst.

## 1.2 Chemisch-physikalische Eigenschaften

MTBE ist eine farblose Flüssigkeit mit auffälligem Geruch und Geschmack. Die Schwelle für die geruchliche und geschmackliche Wahrnehmung (Beeinträchtigung der Verwendung als Trinkwasser) wird mit 15 bis 40 µg/l (MEF, 2001a) angegeben.

MTBE weist mit etwa 42 g/l bei 20°C eine sehr gute Wasserlöslichkeit auf. Der Siedepunkt beträgt 55,3°C. Der Dampfdruck beträgt bei 20°C 270 hPa und ist damit dreimal so hoch wie der von Benzol. MTBE ist in die Gruppe der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe einzuordnen.

## 1.3 Umweltverhalten

Untersuchungen und Berechnungen zum Verhalten von MTBE in der Umwelt mit Kompartiment-Modellen haben ergeben, dass wegen seines Verteilungsverhaltens im wesentlichen die Luft das Zielkompartiment ist (Fraunhofer-Institut Schmallenberg, 1999), (Achten, 2002).

In der Atmosphäre unterliegt MTBE einem Abbau über OH-Radikale, die Photolyse (die unmittelbare Zersetzung durch Sonnenlicht) spielt kaum eine Rolle. Die berechnete Halbwertszeit beträgt je nach OH-Radikalkonzentration 3 bis 6 Tage (MEF, 2001a).

Wegen seiner relativ guten Wasserlöslichkeit kann MTBE mit den Niederschlägen bis zum Erreichen der Gleichgewichtsverteilung (von etwa 94 % in der Luft und 6 % im Wasser) teilweise aus der Luft ausgewaschen und in den Boden und in Oberflächengewässer eingetragen werden.

Der log  $K_{OW}$ -Wert (Verteilungskoeffizient zwischen Oktanol und Wasser) beträgt 1,06 (MEF, 2001a), daraus lässt sich schließen, dass MTBE eine geringe Neigung zur Anreicherung in unpolaren Medien hat. Die Angaben zum  $K_{OC}$ -Wert (Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff und Wasser) liegen im Bereich zwischen 9 und 12 (MEF, 2001a).

Die gute Wasserlöslichkeit weist in Zusammenhang mit dem niedrigen  $K_{OC}$ -Wert auf eine geringe Adsorption an die organische Bodenmatrix hin, d.h. für MTBE muss von einer hohen Mobilität in Boden und Grundwasser ausgegangen werden.

Ein biologischer Abbau von MTBE ist im Boden und im Grundwasser unter natürlichen Verhältnissen durch eine Massenbilanzierung nicht nachweisbar.

Für einen Ottokraftstoff mit einem Gewichtsanteil von 10 % MTBE beträgt die Wasserlöslichkeit im Gleichgewicht bei Zimmertemperatur 4 bis 5 g MTBE/l. Die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen für einen Ottokraftstoff mit geringem Aromatenanteil wurde ohne MTBE-Zusatz zu 90 bis 120 mg/l und bei hohem Aromatenanteil zu 220 bis 250 mg/l bestimmt. Durch Zusatz von MTBE wird die Löslichkeit (bei einem aromatenarmen Kraftstoff) auf 2300 mg/l erhöht (MEF, 2001a).

## 1.4 Toxikologische und ökotoxikologische Bewertung

Nach Auswertung der toxikologischen Daten wurde MTBE von der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft in der MAK- und BAT-Werte-Liste (DFG, 2000) der Kategorie 3B der krebserzeugenden Arbeitsstoffe zugeordnet, das heißt, es handelt sich um einen Stoff, für den "aus In-vitro- oder aus Tierversuchen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vorliegen". Für MTBE und seine Metaboliten wurde jedoch keine genotoxische Wirkung angenommen und ein MAK-Wert von 50 ml/m<sup>3</sup> und von 180 mg/m<sup>3</sup> festgesetzt. Für den MAK-Wert ist die lokale Reizwirkung das bestimmende Kriterium (DFG, 2000). Es ist zu berücksichtigen, dass MAK-Werte zur

Begrenzung der Exposition von Arbeitnehmern während üblicher Arbeitszeiten dienen. Sie sind nicht unmittelbar auf andere Bevölkerungsgruppen und längere Expositionszeiten übertragbar.

Bisher liegt keine Legaleinstufung von MTBE nach dem Europäischen Gefahrstoffrecht vor. Im Rahmen der europäischen Risikobewertung des MTBE wird eine Einstufung in die Gefahrensätze R11 (leichtentzündlich) und R38 (Reizt die Haut) und die Sicherheitsätze S2 (Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen), S9 (Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren), S16 (Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen) und S24 (Berührung mit der Haut vermeiden) vorgeschlagen, allerdings nicht eine Einstufung als "umweltgefährlich".

Im Rahmen der Europäischen Altstoffbewertung wurde eine Risikobewertung für MTBE erstellt, die inzwischen veröffentlicht ist (MEF; 2002). Die wichtigsten Ergebnisse dieser Risikobewertung werden nachfolgend zusammengefasst. Ökotoxikologisch ist MTBE in Untersuchungen mit den üblichen Testorganismen (Fische, Crustaceen, Algen) weitgehend unauffällig (akute EC/LC/IC-Werte >100 mg/l). In längerfristigen Untersuchungen wurde als bewertungsrelevanter Wirkwert ein NOEC (no effect concentration) von 26 mg/l (*Mysidopsis bahia*) ermittelt. Daraus lässt sich ein PNEC (predicted no effect concentration) für das aquatische Kompartiment von 2,6 mg/l ableiten. Darüber hinaus werden weitere Informationen benötigt, um die Risiken für den Lebensraum Wasser wegen der Emissionen des Stoffes in Oberflächengewässer angemessen bewerten zu können. Deshalb wird derzeit im Rahmen der Bewertung nach EG-Altstoffverordnung eine gestufte Prüfstrategie zur Untersuchung von Meidereaktionen (Ausweichen bei einsetzender MTBE-Belastung des Wassers) von Fischen und gegebenenfalls wild lebenden Tieren verfolgt, um deren Reaktionen im Zusammenhang mit einer Verschmutzung der Gewässer durch MTBE zu untersuchen.

In Tierversuchen wurde für alle Expositionspfade nur eine geringe akute Toxizität beim Säuger festgestellt (LD50 orale Aufnahme 4000 mg/kg, LD50 dermale Exposition > 10.000 mg/kg, LC50 inhalative Exposition 100.000 mg/m<sup>3</sup>). Wegen der im Tierversuch -mit wiederholter Exposition- nachgewiesenen schädigenden Wirkung des MTBE auf die Leber wurde der NOAEL (no observed adverse effect level) für Säuger für die inhalative Exposition auf 800 ppm und für die orale Exposition auf 300 mg/kg/d festgelegt. Diese Werte sind für die Bewertung der Exposition über die Umwelt - im Unterschied zu den akuten Untersuchungen - relevant; auch sie wurden jedoch nur über 90 Tage -und nicht über die gesamte Lebensdauer der Versuchstiere- ermittelt.

Eine kanzerogene Wirkung wurde bei Ratten und Mäusen bei inhalativer Exposition  $\geq$  300 ppm und bei oraler Exposition > 250 mg/kg beobachtet.

Auf der Basis der verfügbaren Informationen wird MTBE für den Menschen nicht als kanzerogen, mutagen oder reproduktionstoxisch eingestuft. MTBE wurde als Grenzfall zwischen Nichteinstufung und Einstufung in die Karzinogenitätskategorie 3 bewertet. NOAEL im Hinblick auf die kanzerogene Wirkung von 400 ppm für die inhalative und 250 mg/kg/d für die orale Verabreichung wurden festgelegt.

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO, 1998) kommt in ihrem Bericht zu MTBE zu dem Schluss, dass für die allgemeine Bevölkerung unter den bestehenden Belastungsbedingungen mit hoher Wahrscheinlichkeit keine akuten Gesundheitsrisiken zu erwarten sind (WHO, 1998).

Eine Arbeitsgruppe der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) hat eine Konzentration von 5 µg/l als Geringfügigkeitsschwelle zur Bewertung der Einträge ins Grundwasser vorgeschlagen (basierend auf den organoleptischen Eigenschaften [Geruch und Geschmack] des MTBE). Dieser Wert ist nicht toxikologisch begründet.

## 1.5 Analytik von MTBE in Wasser

Die Bestimmung des MTBE in Wasserproben erfolgt in der Regel mittels Kapillargaschromatographie - Massenspektrometrie (GC-MS) nach vorheriger Anreicherung durch "purge-and-trap" (a) oder Solid Phase Micro-Extraction-SPME (b)

### a) "purge-and-trap"-Technik (P&T):

Die interessierenden, leichtflüchtigen Komponenten werden durch einen Inertgasstrom aus der wässrigen Probe ausgetrieben und auf einem geeigneten

Sorbens adsorbiert. MTBE wird dann nach thermischer Desorption gaschromatographisch analysiert (DVGW, 2000).

a) Solid-Phase-Micro-Extraction (SPME):

Eine beschichtete Quarzfaser wird entweder direkt für einen bestimmten Zeitraum in die gerührte wässrige Probe getaucht oder in den Dampfraum (Head Space) über der erwärmten wässrigen Probe gehalten (HS-SPME). Die Analyse erfolgt ebenfalls gaschromatographisch nach Thermodesorption der Analyten (Achten und Püttmann, 2000).

Für höher belastete Wässer wird auch die normale Head Space-Technik angewandt. Dabei werden die organischen Komponenten aus dem Dampfraum über der Wasserprobe direkt in den Gaschromatographen überführt.

Die Bestimmungsgrenzen für MTBE in Wasser betragen für die unter a und b beschriebenen Methoden jeweils 10 ng/l. (Bestimmungsgrenze: niedrigste, mit 95 % statistischer Sicherheit quantitativ messbare Konzentration). Die Bestimmungsgrenze für MTBE mittels HS-Technik wird mit 1000 ng/l angegeben. Es ist davon auszugehen, dass toxikologisch relevante MTBE - Konzentrationen mittels der unter a und b genannten Methoden sicher messbar sind.

## 1.6 Entwicklung der Emissionen

### Einsatzmengen in Deutschland

Tab. 1: **MTBE - Verbrauch in Deutschland, berechnet aus den Kraftstoffanalysen**

Sorte	Menge	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	<b>98,5</b>	<b>33,9</b>	<b>64,5</b>	<b>38,8</b>
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	<b>196</b>	<b>261,7</b>	<b>660,3</b>	<b>537,6</b>
Super	Menge Benzin, Mio t.	4,664	0,780	0	0
Verbleit	MTBE-Gehalt	2,2 Vol.-%	?? (2,2 Vol.-%)		
98 ROZ	MTBE-Menge, kt	<b>102,6</b>	<b>17,2</b>	0	0
MTBE-Gesamtmenge, 1000t		<b>585,1</b>	<b>411,4</b>	<b>840,7</b>	<b>683,9</b>

Die Produktions- und Einsatzmengen sind innerhalb der EU steigend (MEF, 2001a), für Deutschland wird dennoch von **rückläufigen Emissionsmengen** aus dem Verkehrsbereich ausgegangen. Maßgeblich hierfür sind Extrapolationen von Modellberechnungen des Umweltbundesamtes (Pahlke et al., 2000). Wichtigste diffuse MTBE -Quellen sind die Kohlenwasserstoffemissionen durch Verdampfung von Benzin aus dem Betrieb von Nichtkatalysatorfahrzeugen und die motorischen Emissionen unverbrannter Kohlenwasserstoffe. Es ergibt sich, dass die MTBE -Emissionen aus der Nutzung der Kraftstoffe zwischen 1994 (4.800 t/a) und 1999 (2.300 t/a) auf die Hälfte gesunken sind. Ursache hierfür sind die sinkenden Kohlenwasserstoff-Emissionen der Fahrzeuge sowie die Einführung der Gaspindelung an den Umschlagstellen (u. a. Tankstellen). Eine neue Modell-rechnung für das Jahr 2000 und Folgejahre müsste auch folgende (teilweise gegenläufige) und bisher nicht mit ausreichender Präzision vorliegende Aspekte berücksichtigen:

- präzisere Daten für die Emissionen aus der Vorkette (Emissionen aus der Lagerung und dem Umschlag von Benzin von der Raffinerie bis zur Tankstelle),
- bessere Abstimmung zwischen Zapfpistole und Tankstutzen,
- in den letzten Jahren gestiegener Gehalt an MTBE in Kraftstoffen (Nach der Richtlinie 98/70/EG darf ab 01.01.2005 die Summe der Aromaten im Benzin 35 Vol.-% nicht übersteigen, das bedeutet gegenüber dem heute zulässigen Wert noch einmal eine Reduktion um 7 Vol.-%. Dieser Wert wurde im Durchschnitt bereits 2001 in der Bundesrepublik Deutschland eingehalten, so dass nur noch mit einem geringfügigen Anstieg des MTBE -Gehaltes zu rechnen ist.),
- verbesserte Dauerfunktion der Gaspindelung an den Tankstellen.

### **Entwicklung des Einsatzes in den 90er Jahren in den USA**

Die 1990er "Clean Air Act Amendments" definieren zwei Kategorien besonderer Kraftstoffe:

- Kraftstoffe mit sauerstoffhaltigen Komponenten (Oxyfuels) und
- Reformulierte Kraftstoffe (reformulated gasoline).

Im Winter 1992 wurden in 38 von 41 Städten (Non Attainment Areas) der USA Oxyfuels mit min. 2,7 Gew.-% Sauerstoff (berechnet aus sauerstoffhaltigen Verbindungen) eingesetzt, weil die Luftqualitätsvorschriften zu CO nicht erfüllt wurden. Die Einsatzdauer beträgt in der Regel fünf bis sechs Wintermonate, in New York sieben Monate, vorgeschrieben war der Einsatz für vier Wintermonate (Clean Air Act).

Reformulierte Kraftstoffe mit mindestens 2,0 Gew.-% Sauerstoff, entsprechend 11 Vol.-% MTBE, werden ganzjährig ab 1995 eingesetzt, um in Ballungsgebieten besonders schwere Ozonbelastungen zu mindern.

In einem vereinfachten Verfahren legte die US-EPA in diesem Zusammenhang fest, dass MTBE die einzige sauerstoffhaltige Komponente ist, die zwischen 2,1 und 2,7 Gew.-% Sauerstoff zu keinen NO<sub>x</sub>-Erhöhungen im Abgas führt. Dies und andere Aspekte, wie die gute Löslichkeit von MTBE im Benzin, führten dazu, dass MTBE zu mehr als 95 % als Sauerstoffträger für Ottokraftstoffe in den USA eingesetzt wird.

Hochrechnungen aus dem Jahr 1993 gehen davon aus, dass in den USA im Jahr 2000 80 % aller verkauften Benzine als reformulierte und/oder Oxyfuel Kraftstoffe abgesetzt werden ( ca. 280 Mio. t/a).

Von der gesetzlichen Einführung hoch MTBE-haltiger Kraftstoffe bis zum Auftreten großflächiger Beeinträchtigungen der Ressourcen zur Trinkwassergewinnung sind in den USA nur wenige Jahre vergangen. Ursache hierfür waren die veralteten Einrichtungen, stark korrodierte, einfache Tanks an den Tankstellen und havarierte Pipelines. Im Gegensatz dazu ist in Deutschland zu Beginn der 90er Jahre eine Vielzahl von Sicherheits- und Emissionsminderungsmaßnahmen umgesetzt worden.

### **1.7 Risikobewertung und -begrenzung**

Im Rahmen der EG-Altstoffverordnung wurde eine Risikobewertung für MTBE vorgenommen (MEF, 2001a). In Anlehnung an die im "Technical Guidance Document" (TGD, 1996) vorgeschlagenen und in der Software EUSES implementierten Modelle werden auf der Grundlage von Expositionsszenarien die lokalen und regionalen zu erwartenden Umweltkonzentrationen ( $PEC_{local}$ ,  $PEC_{regional}$ ) berechnet und den Umweltkonzentrationen, bei denen keine Auswirkungen auf die Umwelt erwartet werden, (PNEC-Werte = predicted no effect concentration) gegenübergestellt. Unberücksichtigt bleiben nicht kalkulierbare Havarien.

Die Berechnung der PEC-Werte erfolgt für die Umweltkompartimente Luft, Oberflächenwasser, Boden und Sediment. Die Berechnung einer zu erwartenden Grundwasserbelastung erfolgt nach TGD standardmäßig im Rahmen der Ermittlung der indirekten Exposition des Menschen durch das Trinkwasser. Hierbei wird die zu erwartende Grundwasserkonzentration von MTBE der Porenwasserkonzentration der Ackerböden gleichgesetzt. Es handelt sich dabei um einen "worst case" Ansatz, weil Transformation und Verdünnung im Boden nicht berücksichtigt werden. Der Ansatz ist jedoch gerechtfertigt, da - wie oben beschrieben - ein Abbau von MTBE im Boden oder eine Adsorption an die Bodenmatrix nicht zu erwarten sind.

Um mögliche langfristige Folgen für das Grundwasser besser vorherzusagen, wird im Rahmen des Förderprogramms BWPLUS des Landes Baden-Württemberg derzeit ein Projekt zur Bilanzierung des Eintrags von MTBE und seinen Abbauprodukten in Grundwasser mittels multikompartimenteller Modellierung gefördert. Zur Modellvalidierung werden in Baden-Württemberg erhobene Monitoring-Daten herangezogen.

Ergebnisse der Risikobewertung im Rahmen der EG-Altstoffverordnung

Im Ergebnis der europaweiten Risikobewertung (MEF, 2001a) werden sowohl für Grundwasser als auch für Oberflächenwasser Risikobegrenzungsmaßnahmen für notwendig erachtet (Europäische Kommission, 2001).

Die Bedenken hinsichtlich des Grundwassers beruhen auf einer möglichen Beeinträchtigung seiner Nutzung als Trinkwasser wegen der geruchlichen und geschmacklichen Eigenschaften von MTBE. Ferner sind Expositionen durch Leckagen unterirdischer Lagertanks und Handhabungsverluste (z. B. Überlaufen bei einer Überfüllung von Lagertanks) zu berücksichtigen. Gemessene Grundwasserkonzentrationen übersteigen in Europa in vielen Fällen die Schwelle für die geruchliche und geschmackliche Wahrnehmung von 15 µg/l, die in der Bewertung berücksichtigt wird.

Zur Risikobegrenzung Grundwasser/Trinkwasser wird empfohlen:

- gegebenenfalls Überwachungsprogramme einzurichten, um frühzeitig eine Verschmutzung mit MTBE feststellen zu können,
- bei Bau und Betrieb unterirdischer Einrichtungen für Lagerung und Verteilung von Benzin an Tankstellen die besten verfügbaren Techniken anzuwenden,
- auf europäischer Ebene vom Europäischen Komitee für Normung (CEN) harmonisierte technische Normen für Bau und Betrieb von Lagertanks entwickeln zu lassen sowie
- Standorte, an denen in der Vergangenheit Kontaminationen erfolgt sind, zu untersuchen und notwendige Sanierungsmaßnahmen zu ergreifen.

Zur Risikobegrenzung für Oberflächenwasser wird empfohlen, die Ableitung von MTBE-haltigem Bodenwasser aus oberirdischen Lagertanks durch eine Genehmigungspflicht für diese Anlagen im Rahmen der Richtlinie 96/61/EG oder durch nationale Regelungen zu überwachen.

## 1.8 Maßnahmen der Emissionsbegrenzung in Deutschland

Unfallbedingte Einträge bei Lagerung und Umschlag werden in Deutschland im wesentlichen durch die Verordnungen über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (VAWS) begrenzt. Dabei gilt für Ottokraftstoffe das höchste Anforderungsniveau (WGK 3); die WGK - Einstufung von 1 für MTBE wirkt sich deshalb -falls überhaupt - nur bei Herstellung und Formulierung in den Raffinieren aus, solange MTBE als reiner Stoff und nicht in Form einer Zubereitung (Ottokraftstoff) gehandhabt wird. MTBE wird allerdings in größeren Mengen per Binnentankschiff und Kesselwagen in Deutschland transportiert und umgeschlagen, da nicht alle Raffinerien die benötigten Mengen an MTBE selbst herstellen.

Die in der Risikominderungsstrategie (MEF, 2001b) genannten minimalen technischen Anforderungen an Tankstellen, wie doppelwandige Tanks und Leitungen, Systeme zur Leckanzeige und zur Anzeige bei Überfüllung, Überlaufauffangbehälter und Bodengassensoren sind in den VAWS größtenteils umgesetzt. Dieser Teil der Anforderungen, die sich aus der

Risikoschätzung ergeben, können somit in Deutschland weitgehend als umgesetzt betrachtet werden.

Die Emissionen in die Luft werden durch Anforderungen an den Umschlag (Gaspendingelung), Transport, Lagerung, an die Fahrzeugtechnik (Katalysator, Kohlefilter) und durch den HC - Abgasgrenzwert begrenzt.

Aus dem Bereich der Luftreinhaltung soll hier besonders auf folgende Regelungen hingewiesen werden, die u.a. in diesem Jahr fortgeschrieben oder neu gefasst wurden und deren Umsetzung zur Verringerung und Vermeidung von Emissionen beitragen.

### **TA Luft 2002**

Diese technische Anleitung dient dem Schutz der Allgemeinheit und der Nachbarschaft vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen und der Vorsorge gegen schädliche Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, um ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt zu erreichen. Zur Beurteilung, ob schädliche Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen vorliegen können, sind auch bei nichtgenehmigungsbedürftigen Anlagen nach § 22 Abs. 1 Nrn. 1 und 2 BImSchG die Anforderungen des Abschnitt "Anforderungen zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen" zu beachten. Hier werden Emissionsgrenzwerte für industrielle Anlagen festgelegt, sowie Anforderungen zur Vorsorge gegen schädliche Umwelteinwirkungen aufgestellt. Die Vorschriften berücksichtigen mögliche Verlagerungen von nachteiligen Auswirkungen von einem Schutzgut auf ein anderes.

Auf MTBE und Benzin sind die Abschnitte 5.2 "Allgemeine Anforderungen zur Emissionsbegrenzung für:

- Organische Stoffe (Begrenzung auf einen Massenstrom von max. 0,50 kg/h oder eine Massenkonzentration von 50 mg/m<sup>3</sup>), sowie
- Gasförmige Emissionen beim Verarbeiten, Fördern, Umfüllen oder Lagern von organischen Stoffen (zeigt Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung der Emissionen aus diesem Bereich auf)"

anzuwenden.

Hinzu kommen die Vorschriften von Abschnitt 5.4 Besondere Regelungen für bestimmte Anlagenarten mit dem Unterabschnitt :

"Anlagen der Nr. 4.4 (der 4. BImSchV), Mineralölraffinerien".

Dieser Unterabschnitt betrifft Benzin und MTBE insoweit, als auf die Regelungen für organische Stoffe nach 5.4.9.2 "Anlagen zur Lagerung von brennbaren Flüssigkeiten und die Anforderungen dort für gasförmige Emissionen beim Verarbeiten, Fördern, Umfüllen oder Lagern" verwiesen wird (TA Luft 2002).

### **20. BImSchV**

Diese Verordnung gilt für die Errichtung, die Beschaffenheit und den Betrieb von Anlagen für die Lagerung oder Umfüllung von Ottokraftstoff in Tanklagern oder an Tankstellen und von ortsveränderlichen Anlagen für die Beförderung von Ottokraftstoff (20. BImSchV).

### **21. BImSchV**

Diese Verordnung gilt für die Errichtung, die Beschaffenheit und den Betrieb von Tankstellen, soweit Kraftstoffbehälter von Kraftfahrzeugen mit Ottokraftstoffen betankt werden (21. BImSchV).

### **VDI Richtlinie 2440**

Diese Richtlinie gilt für Neuanlagen zur Herstellung von Mineralölprodukten aus Rohölen und umfasst auch die Lagerung und den Umschlag im Raffineriebereich (VDI 2440)

## 2 Untersuchungsergebnisse in Deutschland

### 2.1 Ergebnisse

Der Eintrag von MTBE in Grund- und Oberflächenwasser kann durch Leckagen an Tankanlagen und Rohrleitungssystemen, Transportunfälle, Kläranlagenabläufe von Produktionswässern, havariebedingten Direkteinleitungen, Handhabungsverluste, illegales Reinigen von Transportbehältern sowie diffuse Quellen erfolgen.

Da eine Belastung von Grund- und Oberflächenwasser mit MTBE in der Vergangenheit nicht erwartet worden ist, wurden keine systematischen Untersuchungen auf diese Verbindung durchgeführt. So wurde auch bei Tankstellensanierungen in den 90er Jahren eine mögliche Kontamination mit MTBE selten genauer untersucht.

Erst die Meldungen in den Jahren 1998/99 über umfangreiche Trinkwasser-belastungen in den USA haben dazu geführt, dass MTBE in Deutschland - neben der Überwachung der bekannten Havariefälle - in Einzelfällen in Untersuchungen des Grund- und Oberflächenwassers mit einbezogen wurde.

Als erstes Bundesland hat der Freistaat Bayern die Untersuchung auf MTBE bei der Erkundung von Grundwasserschadensfällen vorgeschrieben (Effenberger et al., 2001b). Auch in Rheinland-Pfalz ist MTBE seit 2001 bei der Untersuchung von Tankstellen als Untersuchungsparameter zu berücksichtigen (Effenberger et.al., 2001b). In Baden-Württemberg werden seit 1999 im Rahmen des Grundwassermonitorings ausgewählte Grundwasserproben auf MTBE untersucht (LfU BW; 2002). Brandenburg hat im Jahr 2001 erstmals exemplarisch Grund- und Oberflächenwasser sowie Niederschläge auf ihren MTBE-Gehalt untersucht (LUA BB, 2002).

### 2.2 Grundwasser – Belastung aus diffusen Quellen

In den Jahren 1999/2000 wurde in Bayern ein orientierendes Untersuchungsprogramm auf MTBE initiiert (Stockerl, 2002). Untersucht wurden nicht nur Grundwasserproben im unmittelbaren Umfeld ausgewählter Tankstellen und Ölraffinerien, sondern auch Grundwasser von Messstellen, die nicht von punktuellen Schadensquellen beeinflusst waren oder bei denen ein Einfluss zumindest nicht vermutet wurde. Das Ergebnis der Untersuchung zu den "unbeeinflussten" Messstellen wurde als Häufigkeitsverteilung über drei Konzentrationsklassen dargestellt:

Tab. 2: Häufigkeitsverteilung von MTBE in drei Konzentrationsklassen

Konzentrationsklasse	MTBE in µg/l	Zahl	%
1	> 3,0-7,0	2	1,4
2	>= 1,0 – 3,0	23	15,5
3	>1,0	123	83,1

Im Land Brandenburg wurde das Grundwasser im Frühjahr und im Herbst 2001 an 33 Pegelmessstellen auf MTBE untersucht (LUA BB; 2002). Als Kriterien zur Auswahl der Standorte galten Tankstellennähe und Siedlungsgebiete, sowie naturbelassene Gebiete. Da eine Charakterisierung der einzelnen Messstellen fehlt, ist eine ursächliche Interpretation der ermittelten MTBE -Gehalte nicht möglich. Im Frühjahr wurde bei 11 von insgesamt 33 Proben



(33 %) ein MTBE-Gehalt über der Nachweisgrenze von ca. 0,04 µg/l ermittelt, die maximale Konzentration betrug 0,16 µg/l. Bei der Herbstmessung lagen nur 4 Proben von 30 (9 %) über der Nachweisgrenze, die maximal gemessene Konzentration betrug ca. 0,09 µg/l. Trotz Messstellen mit Tankstellennähe und Nähe zu Siedlungsgebieten liegen die Ergebnisse deutlich unter denen aus Bayern und Baden-Württemberg.

Im Rahmen eines DVGW-Forschungsvorhabens wurden im Jahr 1999 an 170 verschiedenen Grundwassermessstellen insgesamt 177 Proben entnommen und auf MTBE untersucht (DVGW, 2000). Unterschieden wurden ländliche und städtische Gebiete, über die genaue Lage der Grundwassermessstellen ist nichts bekannt. In ländlichen Gebieten wurde MTBE nur in 8 von 90 Proben (9 %) nachgewiesen. In städtischen Gebieten konnte dagegen in 39 von 80 untersuchten Proben (51%) eine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Die MTBE -Konzentration im Bereich verkehrsreicher Flächen lag i.d.R. zwischen 0,1 µg/l und 0,5 µg/l. Die Verteilung der Proben in den einzelnen Konzentrationsbereichen ergibt sich wie folgt:

Tab. 3: Verteilung von MTBE in den einzelnen Konzentrationsbereichen

MTBE in µg/l	Ländlicher Raum	Städtischer Raum
< 0,05	91 %	51 %
0,05 – 0,09	2 %	10 %
0,10 – 0,49	6 %	21 %
0,50 – 4,90	1 %	14 %
> 5,0	0 %	4 %

Ein Vergleich der Verteilung der Proben im städtischen Raum mit denen aus der Untersuchung des bayerischen Landesamtes (s.o.) zeigt ein ähnliches Bild. Allerdings handelt es sich bei den Proben des bayerischen Landesamtes nach eigenen Angaben um unbeeinflusste Proben.

Belastungen aus Schadensfällen/Havarien: Es gibt in Deutschland einige schon länger bekannte Schadensfälle, so die Grundwasserkontamination auf dem Gelände der ehemaligen Leuna-Werke in Sachsen-Anhalt mit einer maximalen MTBE -Konzentration von 185.000 µg/l oder auch die Grundwasserkontamination unter einem Gelände der WGT in Münchenbernsdorf/Thüringen mit MTBE -Konzentrationen bis 2.000 µg/l. Bei dem orientierenden Untersuchungsprogramm des bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft wurden an einer schadhaften ehemaligen Tankstelle bis zu 11.000 µg/l MTBE im Grundwasser festgestellt.

Die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg hat erstmals 1999 MTBE an 26 Messstellen aus dem Grundwassermessnetz untersucht (LfU BW, 1999). Es wurden gezielt Messstellen ausgewählt, bei denen wegen ihrer Lage im Bereich von Tanklagern, Tankstellen, mineralölverarbeitender Betriebe und Bundesautobahnen oder Bundesstraßen mit einem Vorkommen von MTBE gerechnet wurde. Nur an 6 der 26 Messstellen (23 %) wurde MTBE nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden im Bereich einer Bundesstraße mit 64 µg/l und eines Tankstellengeländes mit 830 µg/l gefunden. Im darauffolgenden Jahr zeigte sich an beiden Messstellen ein Konzentrationsabfall auf 44,5 µg/l bzw. 650 µg/l (LfU BW, 2000). Im Jahr 2001 wurden weitere 46 Messstellen beprobt (LfU BW, 2001). Bei 4 Messstellen, d.h. bei 8,7 % der untersuchten 46 Messstellen, konnte MTBE nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen zwischen 0,2 und 0,6 µg/l.

Im Rahmen einer am UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle durchgeführten Diplomarbeit wurden 10 Benzinschadensfälle auf MTBE untersucht (Effenberger et.al., 2001a). Bei den untersuchten Standorten handelt es sich um acht Tankstellen und zwei Tanklager in Sachsen, Baden-Württemberg und Mecklenburg-Vorpommern. Die Grundwasserproben

ergaben MTBE -Konzentrationen zwischen 29 und 87.800 µg/l. Diese Untersuchungen sind deshalb von besonderem Interesse, da in mindestens drei der untersuchten Schadensfälle eine Verunreinigung des Grundwassers mit MTBE durch einen Defekt an einer neueren Tankstelle (nach 1990 errichtet oder saniert) als sicher gilt.

## 2.3 Ergebnisse der Modellrechnungen für Konzentrationen im Bodenwasser

Der  $PEC_{\text{continental}}$  (die Umweltkonzentration, die sich nach einem bestimmten Expositionsszenario bezogen auf die Fläche der Mitgliedsländer der EU ergibt, siehe auch 7.) wurde auf der Basis von EUSES mit 0,014 µg/l, der  $PEC_{\text{regional}}$  mit 0,06 µg/l angegeben (MEF, 2001a). Im ländlichen Raum wiesen nach der Untersuchung des DVGW (DVGW, 2000) immerhin 91 % der Proben eine MTBE-Konzentration auf, die im Bereich zwischen  $PEC_{\text{continental}}$  und  $PEC_{\text{regional}}$  liegt. Im städtischen Raum wird dieser Konzentrationsbereich von ca. 50 % aller Proben überschritten. Auf Grund der wenigen Untersuchungen können jedoch keine prinzipiellen Schlussfolgerungen gezogen werden.

### Fazit

Erhöhte MTBE -Gehalte im Grundwasser waren in Deutschland bisher in der Regel auf punktuelle Verunreinigungen, d. h. Havarien von Tankstellentanks oder in Tanklagern zurückzuführen. Teilweise können die Befunde jedoch so nicht erklärt werden (z. B. 64 µg/l an einer Bundesstrasse). Das tatsächliche Ausmaß (Zahl, Maximalkonzentration, Ausdehnung) der MTBE -Schadensfälle ist nicht bekannt: Erstens gibt es derzeit keinen geregelten bundesweiten Austausch zu MTBE -Schadensfällen, zweitens ist damit zu rechnen, dass zukünftig noch weitere Schadensfälle erkundet werden.

Es zeigen sich deutliche Unterschiede in der Grundwasserbelastung zwischen ländlichem und städtischem Raum, die durch höhere Einträge über den Luftpfad im verkehrsbelasteten städtischen Raum erklärt werden könnten.

## 2.4 Oberflächengewässer

Die Analyse von 355 Proben aus Fließgewässern unterschiedlicher Größe in Deutschland aus den Jahren 1998 bis 2001 (Achten, 2002) ergab Konzentrationen von < 0,01 bis ~2,4 µg/l. Die höchsten durchschnittlichen MTBE -Gehalte wurden im Rhein von Karlsruhe bis Wesel (etwa 0,25 µg/l, n=80), im Niederrhein (etwa 0,15 µg/l, n=116), in der Weser (n=2) und in städtischen Bächen (etwa 0,1 µg/l) gemessen. Gewässer - wie der Rhein oberhalb von Karlsruhe, Obermain, Elbe, Neckar, Kanäle und ländliche Bäche - sind durch Konzentrationen <0,1 µg/l gekennzeichnet. In der Oder und der Donau konnte kein MTBE nachgewiesen werden. Eine statistische Aussage zu diesen Daten ist wegen der sehr unterschiedlichen Probenzahl in den Flussgebieten nicht möglich.

Bei einer weiteren Untersuchung im März 2000 (Effenberger et al., 2001a) konnte in 14 von 17 Wasserproben aus Flüssen, Seen und Teichen MTBE nachgewiesen werden. Der MTBE-Gehalt lag zwischen 0,018 µg/l und 0,199 µg/l (Elbe bei Rathen).

Auch im Rahmen eines DVGW-Forschungsvorhabens (DVGW, 2000) wurden von August 1999 bis Mai 2000 118 Proben verschiedener Probennahmestellen an Rhein, Main, Neckar, Donau und Elbe auf MTBE untersucht. MTBE wurde dabei außer an der Donau in allen Oberflächengewässern nachgewiesen. Im Mittel lag der MTBE-Gehalt an den einzelnen Messstellen bei 0,2 µg/l, die Spannweite betrug 0,05 µg/l bis 1,2 µg/l ohne Berücksichtigung eines Extremwertes von 9,8 µg/l.

Das Land Brandenburg hat im Zeitraum März bis Dezember 2001 an drei Standorten (Schwarze Elster bei Ruhland, Schwarze Elster bei Schwarzheide und an der Pöbnitz-Mündung) 29 Proben

aus Oberflächengewässern auf MTBE untersucht (LUA BB; 2002). Bei 8 Proben wurden MTBE -Konzentrationen zwischen 0,04 µg/l und 0,18 µg/l nachgewiesen.

Ergebnisse der Modellrechnungen für Konzentrationen im Oberflächengewässer

Modellhafte Schätzungen (MEF, 2001a) kommen zu regionalen PEC für Oberflächenwasser von 1,5 µg/l. Der Hintergrundwert ( $PEC_{\text{continental}}$ ) wird mit 0,1 µg/l angegeben. Dieser Wert findet sich bei (Achten, 2002) als mittlere Konzentration in städtischen Bächen wieder. In ländlichen Bächen und offenbar weniger beeinflussten großen Vorflutern wird dieser Wert unterschritten.

## Fazit

Bei den vorliegenden Arbeiten handelt es sich um stichprobenartige Untersuchungen, die nicht in jedem Fall direkt miteinander vergleichbar sind, da die Untersuchungsverfahren und -rahmenbedingungen unterschiedlich waren. Auch eine einfache statistische Auswertung dieser Daten ist problematisch, da die Zahl der Messungen sowohl pro Flussgebiet als auch pro Messstelle sehr unterschiedlich ist.

In Abhängigkeit von der Lage der Messstelle wurden für Fließgewässer durchschnittliche MTBE -Gehalte bis 0,25 µg/l ermittelt (Achten, 2002). Die tatsächliche Belastung kann im Einzelfall durch zeitlich begrenzte punktuelle Einträge (Unfälle, Havarien) deutlich höher liegen.

## 2.5 Niederschlagswasser

Im Rahmen einer Forschungsarbeit (Achten, 2002) wurden im Zeitraum Dezember 1998 bis März 2001 bundesweit an 17 verschiedenen Stellen insgesamt 119 Niederschlagsproben untersucht. Ausschließlich in den Wintermonaten wurde MTBE in den Niederschlägen nachgewiesen. Der Maximalwert betrug 0,085 µg/l. MTBE wurde in Städten (86 %, n = 76) öfter nachgewiesen als in ländlichen Regionen (18 %, n = 43). Der Vergleich der MTBE -Konzentrationen mit Lufttemperaturen zeigt messbare Gehalte überwiegend bei niedrigen Temperaturen (unter 10-15 °C). Der MTBE-Gehalt im Schnee war höher als im Regen, außerdem wurden erhöhte Konzentrationen des Ethers im ersten Niederschlag nach längeren Trockenperioden gemessen.

Um den Einfluss des atmosphärischen Eintrags von MTBE nachzugehen, wurden durch das Bayerische Landesamt für Wasserwirtschaft für den Zeitraum November 1999 bis Juli 2001 an 6 verschiedenen Terminen die insgesamt 9 Niederschlags-messstellen des bayerischen Messnetzes "Stoffeintrag Grundwasser" beprobt (Stockerl, 2002). Die erste Messung im November 1999 zeigte eine Belastung des Niederschlagswassers mit MTBE zwischen 0,05 bis 0,3 µg/l, an einer Messstelle sogar 0,8 µg/l. Wie sich herausstellte, sind diese Messungen aus analytischen Gründen nicht uneingeschränkt vertrauenswürdig. Alle weiteren Beprobungen ergaben ausschließlich Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l.

Im Land Brandenburg wurden von Februar bis November 2001 Depositionsuntersuchungen an 5 Messstellen durchgeführt (LUA BB; 2002). Von den insgesamt 300 untersuchten Niederschlagsproben wurde in 135 Proben (45 % der Proben) MTBE nachgewiesen. Der Konzentrationsbereich lag zwischen 0,05 - 0,5 µg/l. Die höchsten MTBE -Konzentrationen wurden im August offenbar nach längerer Trockenheit gemessen. Dieses Ergebnis weicht von anderen, vergleichbaren Untersuchungen (Achten, 2002) ab, in denen eine nennenswerte Niederschlagsbelastung ausschließlich im Winter beobachtet wurde.

In New Jersey/USA beträgt der Median für die Konzentration von MTBE in den Sommerniederschlägen 0,06 µg/l und in den Winterniederschlägen 0,42 µg/l. Allerdings ist der MTBE-Gehalt im Benzin hier auch mit 11 % über das ganze Jahr deutlich höher als in Deutschland (Achten, 2002).

## Fazit

Die ausgewerteten Quellen zeigen eine Differenz der Messergebnisse um etwa eine Zehnerpotenz. Eine große Bandbreite dieser Werte ist auch zu erwarten, da die MTBE-Konzentration in Niederschlägen von der Konzentration in der Luft während des Niederschlagsereignisses beeinflusst wird. Diese hängt wiederum von den Emissionen (Unterschied Stadt/Land), der Sonnenlichtintensität (mittelbare Beeinflussung des atmosphärischen Abbaus) sowie der Frequenz und Intensität der Niederschläge ab. Unter Umständen hat auch die Art der Probenahme - wie z. B. die Art der eingesetzten Sammler - einen Einfluss auf das Messergebnis.

Eine Schlussfolgerung hinsichtlich des zu erwartenden MTBE-Eintrages mit dem Niederschlagswasser in Boden und Grundwasser ist auf der Grundlage der wenigen, stark variierenden Werte nicht möglich. Es kann lediglich gefolgert werden, dass sich die Sickerwasserkonzentrationen und damit letztlich auch die MTBE-Gehalte im Grundwasser innerhalb der Bandbreite der gefundenen Niederschlagskonzentrationen bewegen werden (soweit eine Beeinflussung des Grundwassers aus anderen Quellen ausgeschlossen werden kann).

## 3 Lösungsansätze

### 3.1 Wasseraufbereitung

Eine Aufbereitung von MTBE-verunreinigtem Rohwasser zu Trinkwasserzwecken ist prinzipiell möglich (Effenberger, 2001b).

Es stehen verschiedene Verfahren zur Auswahl. Erfahrungen bestehen vor allem mit Air-Stripping. Andere Verfahren - wie die Adsorption an synthetische Sorbentien oder auch Oxidationsverfahren - sind in der Erprobung (The California MTBE Research Partnership, 2000).

Die Aufbereitung von MTBE-verunreinigtem Rohwasser ist deutlich kostenintensiver im Vergleich zur Behandlung von BTXE-Kontaminationen. Bei einer Grundwassersanierung an einem mineralölkontaminierten Standort in Deutschland wurde durch das Auftreten von MTBE eine Kostenerhöhung um 30 bis 80 % geschätzt (Effenberger, 2001b).

### 3.2 Substitution von MTBE als Kraftstoffzusatz durch Ethanol

Wegen des hohen Potentials der USA zur Gewinnung von Ethanol aus landwirtschaftlichen Produkten gibt es dort eine lebhafte Diskussion über die Vor- und Nachteile von Ethanol als Substitut für MTBE. Prinzipiell sind die in den USA vorgeschriebenen Gehalte an sauerstoffhaltigen Komponenten (2,7 Gew.-% Sauerstoff) im Benzin statt mit MTBE auch mit Ethanol erfüllbar.

Hieraus ergeben sich jedoch mehrere Nachteile:

- a) In Deutschland und in Europa dient MTBE nicht zur Einstellung eines Mindestsauerstoffgehaltes, sondern zur Einstellung der Qualität (geforderte Oktanzahl). Dies kann beim Super Plus, der typischen Nutzung höherer MTBE Gehalte in Deutschland, nicht im gewünschten Umfang mit Ethanol -wegen dessen Limitierung auf max. 5 Vol. -% durch die EU-Kraftstoffrichtlinie- erfolgen. Grund für die Beschränkung ist u.a. die eingeschränkte Verträglichkeit mit Polymerwerkstoffen (Dichtungen und Kraftstoffleitungen im Fahrzeug).
- b) Ethanol ist nur eingeschränkt im Kraftstoff löslich. Um z. B. einen zulässigen Anteil von 4 bis 5 Vol. -% Ethanol im Kraftstoff so einzubringen, dass eine Lagerung möglich ist,

sind weitere Chemikalienzusätze wie Stabilisatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittler notwendig. Mögliche Kontaminationen des Wassers und des Bodens mit diesen Stoffen wären aus Umweltschutzsicht als bedenklich anzusehen. So werden in den USA aufwändige Transportverfahren zum getrennten Transport des Benzins und des Ethanols praktiziert (Hogue, Cheryl, 2000).

- c) Ethanol ist eine hygroskopische Substanz, die aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt. Ethanol im Kraftstoff würde zu unerwünschten Wasseranteilen oder Ethanol-Wassergemischen im Kraftstoff führen, die letztendlich im Extremfall Betriebsstörungen verursachen oder bei längerer Lagerung Korrosion in den Tanks auslösen könnten.
- d) Amerikanische Quellen berichten, dass bei der Substitution von MTBE durch Ethanol eine Erhöhung der Kohlenwasserstoffemissionen eintritt. Diese Angaben müssen noch näher überprüft werden.

Inzwischen mehren sich auch in den USA die Stimmen gegen den - wesentlich von landwirtschaftlichen Interessenvertretungen - durchgesetzten Einsatz von Ethanol als Substitut für MTBE (Hodge 2002).

Als einzige weitere Alternative wird in Europa zur Zeit ETBE (Ethyltertiärbutylether) genutzt, eine Substanz, die im großen Umfang bereits seit Jahren in Italien eingesetzt wird. Der jährliche Bedarf beträgt dort ca. 890 000 t, der Gehalt in den Benzinien liegt bei 5 % und ist damit dort doppelt so hoch wie der von MTBE. Ein Vorteil des ETBE ist, dass zu seiner Herstellung Bioethanol verwendet werden kann (Forderung der Kommission der EU nach Mindesteinsatzmengen biogen gewonnener Stoffe in Kraftstoffen, vergleichbar einer Mindestmenge "Biodiesel" im Dieselkraftstoff). Eine Substitution aus der Sicht des Gewässerschutzes wäre aber nur dann sinnvoll zu fordern, falls die ökologischen und toxikologischen Eigenschaften des ETBE günstiger zu bewerten wären als die von MTBE. Zumindest hinsichtlich der Löslichkeit im Wasser und der Abbaubarkeit in den Umweltkompartimenten ist wegen des ähnlichen Molekülaufbaus nicht von wesentlich günstigeren Eigenschaften auszugehen.

#### **4 Zusammenfassende Bewertung der Untersuchungen**

Die Verwendung des MTBE als Kraftstoffkomponente erbringt wegen des Ersatzes von Blei, Benzol und anderen Aromaten im Kraftstoff eine Verringerung der Freisetzung eindeutig umwelt- und gesundheitsgefährdender Stoffe. Das gilt im Besonderen für die Minderung der Emissionen des krebserzeugenden Stoffs Benzol.

Die derzeit in der Umwelt festgestellten Konzentrationen sowie die modellmäßigen Emissionsschätzungen lassen keine hinreichende Wahrscheinlichkeit für eine Schädigung der menschlichen Gesundheit oder von Ökosystemen durch MTBE erkennen, die weitergehende, unmittelbare Maßnahmen erforderlich machen würden.

In siedlungsnahen Bereichen - insbesondere, falls punktförmige Einträge (Unfälle, Havarien) vorhanden sind - kann die MTBE-Belastung des Grundwassers dessen Verwendung als Trinkwasser einschränken oder eine Aufbereitung erfordern.

Wegen der hohen technischen Anforderungen an Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen wird bislang davon ausgegangen, dass in Deutschland eine großflächige Beeinträchtigung der Trinkwasserversorgung - wie in den USA - nicht zu befürchten ist.

Der weitverbreitete Einsatz des MTBE und seine hohe Mobilität sowie Persistenz führen dazu, dass der Stoff in vielen siedlungsnahen und ländlichen Grundwasserleitern nachgewiesen werden kann.

Auf der Grundlage der vorliegenden Untersuchungen sind keine gesicherten Aussagen zur räumlichen Verteilung und zeitlichen Entwicklung der Belastung des Grund- und Oberflächenwassers mit MTBE möglich.

## 5 Schlussfolgerungen und weiteres Vorgehen

Grundsätzlich erfordern die heute bekannten Fakten zur Belastung mit MTBE in Deutschland keine unmittelbaren weitergehenden Maßnahmen zur Gefährdungsbegrenzung. Eine weitere Aufklärung der Immissionsituation hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung und der räumlichen Verteilung ist jedoch sinnvoll.

Der Trend der Grundwasserbelastung in Deutschland ist derzeit unklar. Aus diesem Grund wird vorgeschlagen

- länderübergreifend ein MTBE-Untersuchungsprogramm abzustimmen und die in den Ländern erhobenen Messdaten zusammenzuführen,
- MTBE bei Benzinschadensfällen in die Untersuchungen einzubeziehen,
- MTBE im Niederschlagswasser in verkehrsbelasteten Gebieten und im ländlichen Raum im jahreszeitlichen Verlauf zur Klärung des diffusen Eintrages weiter zu untersuchen. Parallel zu den Niederschlagsmessungen sollten Luftmessungen auf MTBE die Primärquelle dokumentieren,
- Grundwasser in empfindlichen GW-Leitern in der Nähe von Ballungsräumen, bei denen eine Beeinträchtigung durch Schadensfälle (z. B. Leckagen von Lagerstätten, nicht aber Emissionen von Verkehrswegen) weitgehend ausgeschlossen werden kann, zu untersuchen (einschließlich Nutzung der Daten von Wasserversorgern),
- neuere Schadensfälle auszuwerten und Schadensfälle systematisch zu erfassen, um Konsequenzen hinsichtlich regulativer und technischer Maßnahmen ziehen zu können.

In diesem Zusammenhang sollte ein Ringversuch durchgeführt werden, um die Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu sichern. Darüber hinaus beeinflussen Art und Weise der Probenahme, Probenlagerung und -transport die Messergebnisse. Die Anwendung der "guten Laborpraxis" oder vergleichbaren Anforderungen ist zu empfehlen.

Unter Vorsorgegesichtspunkten ist es sinnvoll, die diffusen und punktförmigen Einträge (Havarien) von MTBE in Gewässer weiter zu verringern, da MTBE im Wasser weitgehend persistent ist und längere Zeit im Grundwasser verbleibt. Das größte Emissionsminderungspotential wird für Deutschland bei den diffusen Emissionen gesehen (u. a. durch Verringerung der MTBE-Gehalte in den Kraftstoffen, der Verbesserung der fahrzeugseitigen Maßnahmen (Abgasreinigung, Minderung von Tankemissionen) und Verringerung der Emissionen bei Handhabung und Lagerung von MTBE). Demgegenüber erscheint das Potential, die Anforderungen zur Vermeidung von Unfällen und Störfällen mit der Folge einer MTBE-Freisetzung zu erhöhen, geringer zu sein.

Aus Vorsorgegründen sollten Substitutionsmöglichkeiten untersucht werden, um weniger persistente Kraftstoffzusätze zu identifizieren, die unter toxikologischen, ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten besser geeignet, MTBE zu ersetzen.

Die Verwendung von MTBE als Kraftstoffkomponente sollte nur ein Zwischenschritt sein. Die umweltoffene Verwendung von Massenchemikalien, die wegen ihrer Persistenz langfristig in der Umwelt verbleiben und aus dieser nicht zurückgeholt werden können, entspricht nicht dem Ziel einer dauerhaft umweltverträglichen Entwicklung.

Das Umweltbundesamt hat diesen Bericht der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), den betroffenen Industrieverbänden (Mineralölwirtschaftsverband, Verband der Chemischen Industrie, Verband der Automobilindustrie, European Fuel Oxygenates Association) sowie weiteren Fachleuten mit der Bitte um Kenntnis- und Stellungnahme übersandt. Auf der Basis der Antworten wird das Umweltbundesamt weitere Aktivitäten z. B. ein Fachgespräch erwägen.

## 6 Quellenverzeichnis

Achten, C. (2002): Methyl tert-Buthyl Ether (MTBE) in Aquatic Environment in Germany. Dissertation, Frankfurt am Main

Achten, C. und Püttmann (2000): ES & T 34, S. 1359-1364

20. BImSchV : Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen beim Umfüllen und Lagern von Ottokraftstoffen – zuletzt geändert am 24. Juni 2002 (BGBl. I S.2249)

21. BImSchV: Verordnung zur Begrenzung der Kohlenwasserstoffemissionen bei der Betankung von Kraftfahrzeugen (21. BImSchV) – zuletzt geändert am 6. Mai 2002 (BGBl. I S. 1566)

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

DVGW-Technologiezentrum Wasser, DVGW-Forschungsvorhaben W08/99 (2000): Untersuchung zur Bedeutung von Methyl-tertiär-butylether (MTBE) für die Trinkwasserversorgung aus Grundwasser. Karlsruhe.

Effenberger, M.; Weiß, H.; Popp, P.; Schirmer, M.(2001): Untersuchungen zum Benzininhaltsstoff Methyl-tertiär-butylether (MTBE) in Grund- und Oberflächenwasser in Deutschland. Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 2/2001, S.51.

Effenberger, M.; Löbel, E.; Noack, T.; Schirmer, M.(2001): Der Benzininhaltsstoff Methyl-tertiär-butylether (MTBE) als Herausforderung für die Grundwassersanierung. Altlasten Spektrum 4/2001, S.177-184.

Europäische Kommission (2001): Empfehlung der Europäischen Kommission vom 07.11.2001 über die Ergebnisse der Risikobewertung und über die Risikobegrenzungsstrategien für die Stoffe: Acrylaldehyd; Dimethylsulfat; Nonylphenol; Phenol; 4.Nonyl-, verzweigt; tert-Butylmethylether. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften (04.12.2001)

Gebhardt, K.H.; Deutsche Shell-AG Düsseldorf(2002): Neues aus der Tankstellensanierung, MTBE Problematik und Lösungsansätze. Vortrag auf dem Symposium Boden und Altlasten (März 2002). Berlin.

Hodge, Ca. (2002): Ethanol use in US gasoline should be banned not expanded. Oil & Gas Journal

Hogue, Cheryl (2000): To MTBE or not MTBE. Chemical & Engineering News

Landesanstalt für Umweltschutz Baden- Würtemberg (2000): Grundwasserüberwachungsprogramm, Ergebnisse der Beprobung 1999. Karlsruhe.

Landesanstalt für Umweltschutz Baden- Würtemberg (2001): Grundwasserüberwachungsprogramm, Ergebnisse der Beprobung 2000. Karlsruhe.

Landesanstalt für Umweltschutz Baden- Würtemberg (2002): Grundwasserüberwachungsprogramm, Ergebnisse der Beprobung 2001. Karlsruhe.

Landesumweltamt Brandenburg (2002): Umweltdaten aus Brandenburg – Bericht 2002

Ministry of the Environment Finnland (2001): Risk assessment of Tert-butyl methyl ether, EINECS-No.:216-653-1, carried out in accordance with Council Regulation (EEC) 793/93 on the evaluation and control of the risk of existing substances.

Ministry of the Environment Finland (2001): Risk Reduction Strategy of Tert-butyl methyl ether, EINECS-No.

Ministry of the Environment Finland (2002): European Chemicals Bureau: Risk Assessment Report: ter-butyl methyl ether. 3<sup>rd</sup> Priority List, Volume 19.

Pahlke, G.; Leonhardt, H.; Tappe, M. (2000): Mögliche Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE ( Methyl-tertiär buthylether) als Kraftstoffzusatz in Deutschland und Westeuropa. Erdöl Erdgas Kohle 10.

Stockerl, R.; Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2002):Orientierendes Monitoring auf MTBE in bayerischen Gewässern. Vortrag auf der Fachtagung „Einträge von MTBE aus diffusen Quellen in die Umwelt“. Karlsruhe. Unveröffentlicht.

TA Luft (2002): Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft. Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz

Umweltbundesamt (2002): Bericht über die Ergebnisse der Kraftstoffqualitätsüberwachung 2001 in Deutschland gemäß Artikel 8 EU-Richtlinie 98/70/EG an die Kommission. Unveröffentlicht.

VDI/DIN-Handbuch (2000): Emissionsminderung Mineralölraffinerien. Reinhaltung der Luft Band 3, VDI 2440.

WHO (1998): Environmental Health Criteria206 Methyl Tertiary-Butyl Ether. Genf.

## **IMPRESSUM**

Herausgeber: Umweltbundesamt  
Postfach 14 06  
06813 Dessau-Roßlau  
Tel.: 0340/2103-0  
Telefax: 0340/2103 2285  
E-Mail: [info@umweltbundesamt.de](mailto:info@umweltbundesamt.de)  
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>  
Fachgebiet: FG II 2.1  
Dessau-Roßlau, 07. Juni 2013