

# **Auswirkungen des Einsatzes von MTBE und ETBE auf Oberflächengewässer und Trinkwasserversorgung im Rheineinzugsgebiet**

**Eine IAWR-Studie**

**DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)**

Autoren:

Christine Baus, Heinz-Jürgen Brauch, Michael Fleig, Frank Sacher

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. EIGENSCHAFTEN VON MTBE UND ARTVERWANDTEN ETHERN</b>	<b>3</b>
<b>2. HISTORISCHE ENTWICKLUNG UND UMGANG MIT MTBE IN DEN USA</b>	<b>6</b>
<b>3. MTBE UND ALTERNATIVE ETHER IN EUROPA</b>	<b>9</b>
3.1. Verbrauchszahlen und Einsatzmengen von MTBE	9
3.2. Auftreten von MTBE in Grundwässern	11
3.3. Auftreten von MTBE in Oberflächengewässern	13
• Seen und Talsperrenwässer	13
• Fließgewässer	14
3.4. Substitution von MTBE durch ETBE	25
<b>4. BEURTEILUNG VON TECHNOLOGIEN ZUR ENTFERNUNG VON MTBE UND ARTVERWANDTEN ETHERN AUS WASSER</b>	<b>32</b>
4.1. Allgemeines	32
4.2. Uferfiltration und Untergrundpassage	32
4.3. Belüftung	35
4.4. Oxidative Umsetzung	36
4.5. Adsorption	39
4.6. Membranprozesse	40
4.7. Situation in Wasserwerken	41
<b>5. AKTUELLE ENTWICKLUNGEN</b>	<b>43</b>
<b>6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>46</b>
<b>7. LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>48</b>

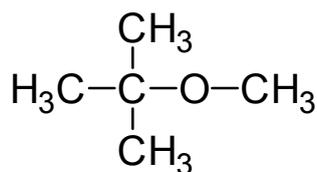
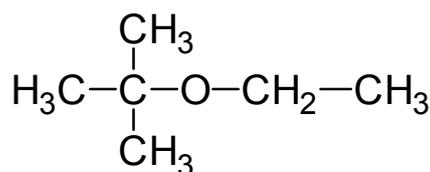
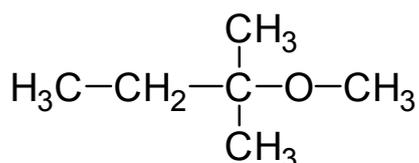
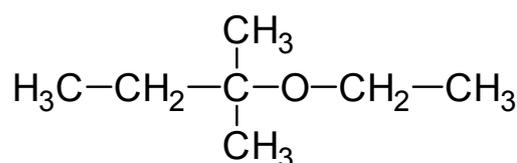
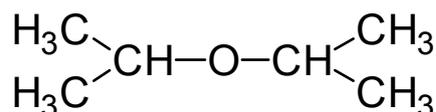
## 1. Eigenschaften von MTBE und artverwandten Ethern

Methyl-*tertiär*-butylether (MTBE) wird bereits seit vielen Jahren Ottokraftstoffen zur Erhöhung der Klopfestigkeit der Motoren zugesetzt [1,2,3]. Reines MTBE besitzt eine Research-Oktananzahl (ROZ) von 117 und eine Motor-Oktananzahl von 102 [4]. Darüber hinaus enthält MTBE Sauerstoff im Molekül (s. Bild 1), was zu einer vollständigeren Verbrennung des Kraftstoffs im Motor führt und somit den Ausstoß von Kohlenmonoxid (CO) verringert. Dies und die einfache, problemlose Mischbarkeit mit anderen Kraftstoffkomponenten führten dazu, dass MTBE als Ersatzstoff für aromatische Verbindungen (z. B. Benzol), die wiederum vor einigen Jahren organische Bleiverbindungen (Bleitetraethyl) im Kraftstoff ersetzt haben, eingesetzt wird [5].

MTBE ist ein Ether mit unangenehmem, bitterem Geschmack und Geruch nach Lösungsmittel oder Plastik [6]. Die Geruchs- und Geschmacksschwellen liegen bei 15 bzw. 45 µg/L [7].

Im Tierversuch ergab sich für MTBE nur eine geringe chronische Toxizität; an Ratten wurden im Langzeitversuch erhöhte Tumorbildungen nachgewiesen, die aber für den Menschen nicht relevant sind [8,9]. Dennoch wird empfohlen, MTBE in die Liste zu überprüfender Substanzen mit kanzerogenem Risiko aufzunehmen [6,8]. Akuttoxische Dosen wurden im Tierversuch bei 3.800 mg/kg Körpergewicht (LD<sub>50</sub> für Ratten [10]) bzw. für Süßwasserfische bei Konzentrationen von 340 bis 1742 mg/L im Wasser (LC<sub>50</sub> [11]) festgestellt. Diese Werte liegen deutlich oberhalb der in der Umwelt zu erwartenden und gemessenen Konzentrationen.

Einer Abschätzung zufolge ist die Hälfte der europäischen Bevölkerung einer Belastung von 0,1 µg/L MTBE im Trinkwasser ausgesetzt; 0,1 bis 1 % beziehen Wasser mit mehr als 15 µg/L MTBE [1]. Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) hat im Jahr 2003 für MTBE einen Geringfügigkeitsschwellenwert von 15 µg/L für das Grundwasser abgeleitet [12], während in der Schweiz ein Grundwasserrichtwert von 2 µg/L gilt, der im Rahmen des Vorsorgeprinzips als Tracer für Kraftstoffkomponenten im Grundwasser dient [13]. In Dänemark wurde nach dem Auftreten von MTBE im Grundwasser ein Toxizitätslevel von 350 µg/L in Wasser vorgeschlagen [14]. Für Oberflächengewässer, speziell für den Rhein, fordert die Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR) für schwer abbaubare, naturfremde Einzelstoffe wie MTBE einen Zielwert von 1 µg/L, der zur Sicherstellung der Trinkwassergewinnung mit natürlichen Verfahren (z. B. Uferfiltration) nicht überschritten werden soll.

**Methyl-tertiär-butylether (MTBE)****Ethyl-tertiär-butylether (ETBE)****Tertiär-amylmethylether (TAME)****Tertiär-amylethylether (TAEE)****Diisopropylether (DIPE)****Bild 1: Strukturformeln von MTBE und verwandten Ethern**

MTBE und artverwandte Ether wie *Tertiär*-amylmethylether (TAME), Ethyl-*tertiär*-butylether (ETBE), Di-isopropylether (DIPE) oder *Tertiär*-amylethylether (TAEE) (Strukturformeln s. Bild 1) werden durch katalytische Reaktion von C<sub>4</sub>- bis C<sub>5</sub>-Olefinen mit Methanol bzw. Ethanol hergestellt. Bei der MTBE-Herstellung findet das Raffinerie-Nebenprodukt Isobuten Verwendung, das mit Methanol, welches kostengünstig aus Erdgas gewonnen wird, zu MTBE umgesetzt wird. Weltweiter Hauptproduzent - und mit 11,6 Mio t/a auch der Hauptverbraucher - sind die USA, gefolgt von Saudi-Arabien [15].

In Tabelle 1 sind die physikalisch-chemischen Daten von MTBE und den artverwandten Ethern ETBE und TAME aufgeführt. Gelangen die Ether in den Untergrund, so gehen sie aufgrund der relativ hohen Wasserlöslichkeit und geringen Sorption an Bodenmaterialien leicht in Wasser über und verteilen sich gut in der Wasserphase [16]. Sie werden daher nicht wie viele andere organische Stoffe im Boden zurückgehalten; eine Schadstofffahne breitet sich schneller aus als im Falle von Benzol [17]. Im Untergrund erfährt MTBE nur einen geringen Abbau durch Mikroorganismen, da die stabile und chemisch nicht reaktive

Etherbindung einen mikrobiellen Angriff weitgehend verhindert [17,18]. Aufgrund ihres chemischen Aufbaus ist ein ähnlich stabiles Verhalten der artverwandten Ether zu erwarten.

**Tabelle 1: Physikalisch-chemische Daten zu MTBE und verwandten Ethern**

Parameter	MTBE	TAME	ETBE
Molmasse [g/mol]	88,15	102,18	102,18
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,744 0,7404-0,7578	[19] [20,21]	0,77 [9] 0,73 [9]
Siedetemperatur [°C]	53,6-55,2	[20,21]	86,3 [9] 72,2 [9]
Wasserlöslichkeit [g/L]	43,0-54,3 48 50	[20,21] [22] [23]	12 [9] 12 [9]
Dampfdruck	326-334 mbar 320 mbar bei 20 °C	[24] [22]	91 mbar [9] 203 mbar [9]
log $K_{ow}$	1,20 0,94-1,30 0,94 - 1,3	[19] [20,21] [22]	1,55 [9] 1,74 [9]
log $K_{oc}$	1,05 0,55 - 0,91	[19] [22]	1,27 [9] 0,95 [9]
Henry-Konstante [(atm m <sup>3</sup> ) / (mol)]	$5,87 \times 10^{-4}$ $14 \times 10^{-4}$ $30 \times 10^{-4}$ $5,28 \times 10^{-4}$ $5,28 \times 10^{-4} - 30 \times 10^{-4}$	[24] [24] [24] [25] [22]	$1,3 \times 10^{-3}$ [9] $2,7 \times 10^{-3}$ [9]
Henry-Konstante [dimensionslos]	$2,399 \times 10^{-2}$ $5,722 \times 10^{-2}$ $2,16 \times 10^{-2}$ $1,8 \times 10^{-2}$ bei 20°C $2,2 \times 10^{-2} - 12 \times 10^{-2}$ $1,7 \times 10^{-2}$ bei 20°C (temperaturabhängige Berechnung) $(5,55 \pm 1,22) \times 10^{-2}$	[20,21] [20,21] [25] [25] [22] [26] [27]	
Diffusionskoeffizient in wässriger Lösung [m <sup>2</sup> /sec]	$8,1 \times 10^{-10}$	[28]	
Diffusionskoeffizient in der Gasphase [m <sup>2</sup> /sec]	$7,7 \times 10^{-6}$	[28]	

## 2. Historische Entwicklung und Umgang mit MTBE in den USA

Zusätze zu Ottokraftstoffen, um deren Eigenschaften, insbesondere die Oktanzahl (ROZ), oder die Verbrennung zu verbessern, sind in den USA bereits seit vielen Jahren in Gebrauch. In den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde bereits Alkohol dem Kraftstoff zugemischt, um die Oktanzahl zu erhöhen [15,29]. In der Energiekrise der 70er Jahre wurde in den USA erstmals MTBE zugesetzt mit dem Ziel, die Oktanzahl zu erhöhen und knappes Rohöl einzusparen. In den 80er Jahren stieg der Verbrauch an MTBE und anderen Ethern stetig an, nicht zuletzt dadurch, dass die erhöhten Aromatenanteile (Benzol, Toluol und Xylole) aufgrund gesetzlicher Vorgaben reduziert werden mussten. Ende der 80er Jahre wurden verstärkt Maßnahmen ergriffen, die hohe Luftverschmutzung durch Autoabgase in amerikanischen Großstädten in den Griff zu bekommen. So verabschiedete der Kongress 1990 die 'Clean Air Act Amendments (CAAA90)', welche den Einsatz von so genanntem 'Reformulated Gasoline' und sauerstoffhaltigem Kraftstoff vorschreiben. Die amerikanische Umweltbehörde EPA erließ zur Umsetzung daraufhin zunächst 1992 das 'Oxyfuel Program' zur Reduzierung der CO-Emissionen, das die Verwendung von Kraftstoffen mit einem Sauerstoffanteil von 2,7 Gew.% in den Wintermonaten vorsieht, gefolgt vom 'Reformulated Gas (RFG) Program' im Jahr 1995, welches in Gebieten, in denen der Grenzwert für Ozon nicht eingehalten werden kann, die ganzjährige Verwendung von Kraftstoffen mit einem Sauerstoffanteil von 2 Gew.% vorschreibt [29]. Insbesondere in Kalifornien wurde im Zuge der Umsetzung dieser Programme seit 1996 ganzjährig die Verwendung von RFG gefordert.

Die CAAA90 legten jedoch nicht fest, welche Stoffe als Oxygenate (Substanzen, die organisch gebundenen Sauerstoff enthalten) eingesetzt werden sollen [17,30]. Ethanol wurde in den USA bereits vor 1990 zugemischt, unter anderem durch die Einführung von 'Gasohol' im Jahr 1978, einem Benzin mit 10 % Ethanol-Zusatz [29]. MTBE setzte sich jedoch als Zusatzstoff durch, da diese Verbindung neben einer hohen ROZ geringe Herstellungskosten aufweist (die Ausgangsstoffe fallen in einer Raffinerie als Abfallprodukt an, bzw. sind billig aus Erdgas herzustellen). Darüber hinaus ist es über weite Konzentrationsbereiche mit Benzin mischbar und einfach zu transportieren bzw. zu verteilen [17,29].

Der MTBE-Verbrauch lag im Jahr 2004 in den USA bei 11,2 Mio. t/a [17]. Um einen Sauerstoffgehalt von 2 Gew.% in Ottokraftstoffen einzuhalten, müssen etwa 11 Vol.% MTBE zugesetzt werden [29,31]. Der Anteil von RFG, dem MTBE beigemischt wurde, betrug im Jahr 2004 in den USA 85 %, Ethanol wurde zu 7 %, die restlichen Ether (ETBE, TAME, DIPE) sowie *tertiär*-Butanol (TBA) gemeinsam zu 8 % zugesetzt [15,17]. Die Verbrauchsmengen an RFG und damit an MTBE sind in den einzelnen Bundesstaaten der USA unterschiedlich verteilt. Im Jahr 2003 lag der Verbrauch in Kalifornien mit einem Anteil von 31,7 % des insgesamt in den USA eingesetzten MTBE am höchsten, gefolgt von New York mit 7,5 % und Connecticut mit 3,4 % [31].

Aufgrund der schlechten mikrobiellen Abbaubarkeit, der hohen Mobilität im System Wasser/Boden und der vergleichsweise guten Wasserlöslichkeit gelangt freigesetztes MTBE nahezu ungehindert in Oberflächen- und Grundwässer. Auch in Seen, auf denen regelmäßiger Bootsverkehr stattfindet, werden häufig saisonal schwankende Gehalte an MTBE in Größenordnungen von mehreren  $\mu\text{g/L}$  gefunden, die auch in tieferen Schichten beobachtet werden. In zahlreichen Studien wurden in den USA MTBE-Konzentrationen in Seen wie Lake Tahoe, Nevada, bis zu  $4,2 \mu\text{g/L}$ , Lake Perris, Kalifornien, bis zu  $25 \mu\text{g/L}$  oder Cranberry Lake, New Jersey, bis zu  $30 \mu\text{g/L}$  nachgewiesen [32].

1980 wurde erstmals über das Vorkommen von MTBE im Grundwasser berichtet [18]. Im Jahr 1996 musste in Santa Monica/Kalifornien die Hälfte aller Trinkwasserbrunnen geschlossen werden, weil Konzentrationen von mehr als  $600 \mu\text{g/L}$  MTBE festgestellt worden waren [18,33]. Daraufhin wurde zwischen 1996 und 1999 in Kalifornien ein umfangreiches Messprogramm durchgeführt, das 1,4 % aller untersuchten Trinkwasserquellen als belastet auswies. In 1 % aller Grundwassermessstellen und 8,5 % aller Oberflächengewässer wurde MTBE gefunden. Im US-Bundesstaat Maine an der Ostküste waren 1998 16 % aller Brunnen mit Konzentrationen unter  $35 \mu\text{g/L}$  belastet, bei 1 % (zumeist privaten Brunnen) lagen die Konzentrationen höher [33]. In den gesamten USA sind derzeit etwa 5 - 10 % der Trinkwasservorkommen mit MTBE verunreinigt, 1 % zeigen Belastungen über  $20 \mu\text{g/L}$ . Das Auftreten von MTBE im Grundwasser steht dabei oft in Zusammenhang mit schadhafte unterirdischen Lagertanks von Tankstellen [29,33,34,35,36].

Ausgehend von den erheblichen Schadensfällen in Kalifornien wurde folgerichtig über ein Verbot von MTBE debattiert, was schließlich zu Restriktionen bzw. zu gesetzlichen Verboten der Verwendung von MTBE in 16 Bundesstaaten - allen voran Kalifornien - führte [31]. Als Alternative wird heute in den USA überwiegend Ethanol als Sauerstofflieferant dem Kraftstoff zugesetzt. Ethanol wird derzeit in den USA mit einer Steuererleichterung von 51 US Ct/L begünstigt, ist aber durch die höhere Flüchtigkeit und seine hygroskopischen Eigenschaften schwieriger handhabbar. Aufgrund des höheren spezifischen Sauerstoffanteils kann jedoch dem Kraftstoff weniger Ethanol im Vergleich zu MTBE zugesetzt werden, um die Vorgaben der CAAA zu erreichen [31].

Für Wasserversorgungsunternehmen, deren Ressourcen mit MTBE verunreinigt waren, blieben häufig nur zwei Möglichkeiten: die Aufbereitung von MTBE-verunreinigtem Roh- bzw. Grundwasser oder der Versuch, neue Wassergewinnungsgebiete zu erschließen. Beide Optionen sind mit erheblichen Kosten verbunden.

Da die Folgekosten der MTBE-Verunreinigungen, untermauert durch immer höhere Abschätzungen, stark anstiegen, versuchten die Mineralölindustrie und die MTBE-Hersteller sich ihrer Verantwortlichkeit durch eine Freistellungsklausel im nationalen Energiegesetz, der 'US Energy Bill', zu entziehen. Darin sollte den Herstellern Immunität gegen Produkthaftung bei mangelhaften Produkten ('Defective Product Liability Immunity') gewährt werden. Im Jahr 2002 war aber bereits von einem kalifornischen Gericht festgestellt worden,

dass fünf Öl- und Chemiefirmen dafür verantwortlich sind, ein mangelhaftes Produkt verkauft zu haben, weil man ihnen nachweisen konnte, dass sie bereits vor 1990 über die Risiken von MTBE für Grund- und Trinkwasser Bescheid wussten. Die Firmen stimmten schlussendlich zu, 69 Mio. US\$ als Schadenersatz zu bezahlen.

Gegen die Absicht der Mineralölindustrie, sich der Verantwortlichkeit für die MTBE-Schadensfälle und -Verunreinigungen zu entziehen, begann die American Waterworks Association (AWWA) im Jahr 2003 eine groß angelegte Öffentlichkeitskampagne. Trotz großer Widerstände bei den Abgeordneten aus Repräsentantenhaus und Senat und der sehr intensiven Lobbyarbeit der Mineralölindustrie gelang es der AWWA gemeinsam mit den Wasserversorgern und den betroffenen Kommunen, die Freistellung der Mineralölindustrie für MTBE-Folgeschäden zu verhindern. Im Juli 2005 unterzeichnete Präsident Bush das nationale Energiegesetz ohne die besagte Freistellungsklausel. Die Folgekosten, die zur Reinigung der verunreinigten Grundwasservorkommen und zur Verbesserung der Trinkwasserbeschaffenheit erforderlich sind, werden auf ca. 29 Mrd. US\$ geschätzt [30].

### 3. MTBE und alternative Ether in Europa

#### 3.1. Verbrauchszahlen und Einsatzmengen von MTBE

Nicht zuletzt seit dem Bekanntwerden der Schadensfälle in Kalifornien Ende der neunziger Jahre ist MTBE auch in Europa in den Fokus von Wasserversorgungsunternehmen und Umweltbehörden gerückt. Im Gegensatz zu den Vorgaben in den USA werden Oxygenate wie MTBE in Europa Ottokraftstoffen nur zur Oktanzahlerhöhung beigemischt, nicht um den Schadstoffausstoß zu verringern. Der Effekt einer Verminderung der wesentlichen Schadstoffe wie Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenwasserstoffe im Abgas kommt erst bei hohen Zugabemengen von MTBE (10 - 15 Vol.%) zum Tragen. In Deutschland und anderen europäischen Ländern sind die MTBE-Anteile bei den absatzstärksten Ottokraftstoffen Normalbenzin und Super jedoch zu gering, um eine merkliche Reduzierung der Schadstoffemissionen zu erreichen [37].

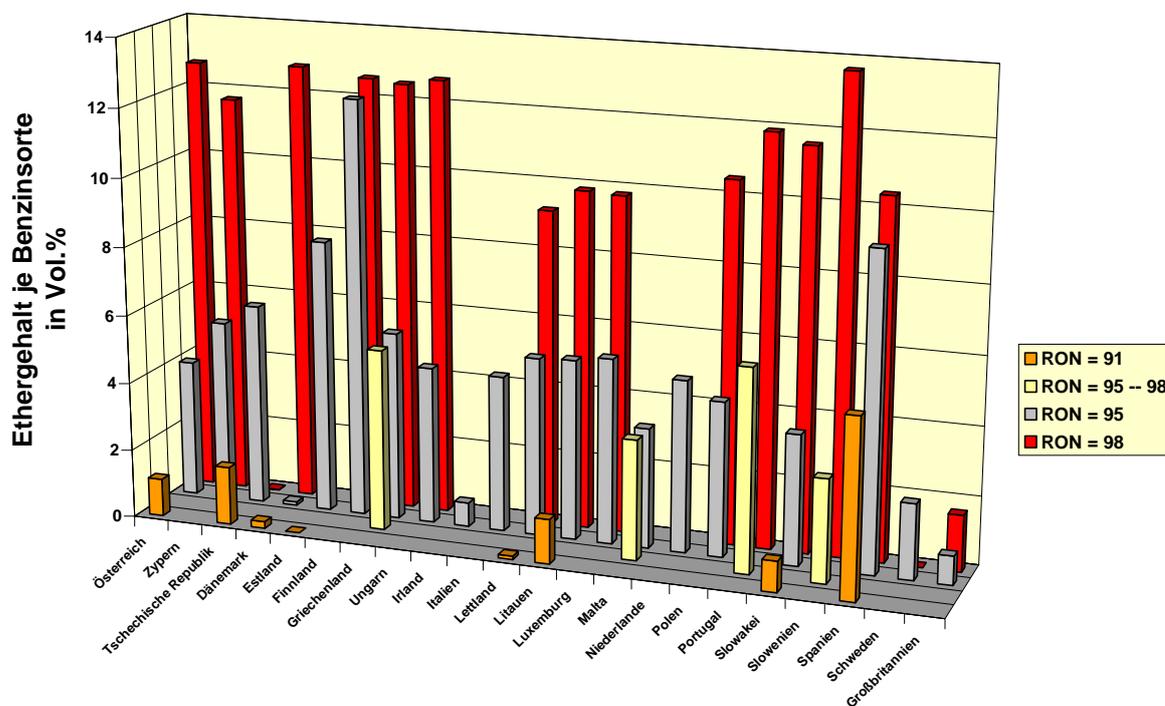
In den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts gingen in Deutschland und Italien die ersten MTBE-Produktionsanlagen in Betrieb [31,37]. MTBE wird in Deutschland seit 1985 dem Benzin beigemischt. Im Jahr 1997 lag der bundesweite Verbrauch bei etwa 500.000 t [5,14]. 2003 wurden in Deutschland 2,2 Mio. t MTBE produziert [29]. Europaweit wurde die Produktionskapazität von MTBE im Jahr 2005 mit 2,7 Mio. t angegeben [4].

Ein geringer Teil des MTBE findet auch als Lösungsmittel Verwendung (ca. 6.000 t/a) oder wird als Ausgangsstoff bei der Produktion von Isobuten eingesetzt (ca. 29.000 t/a). Der Hauptanteil wird jedoch nach Vorgaben von EU-Richtlinien als Kraftstoffzusatz bis zu einer maximal erlaubten Zugabemenge von 15 Vol.% verwendet. Die tatsächlichen Gehalte an MTBE im Ottokraftstoff betragen im Jahr 2000 EU-weit durchschnittlich 2 Vol.% [1], in Deutschland 1,35 Vol.% [38]. Derzeit liegt der MTBE-Anteil im Mittel allerdings deutlich höher, da immer weniger Normalbenzin verbraucht wird.

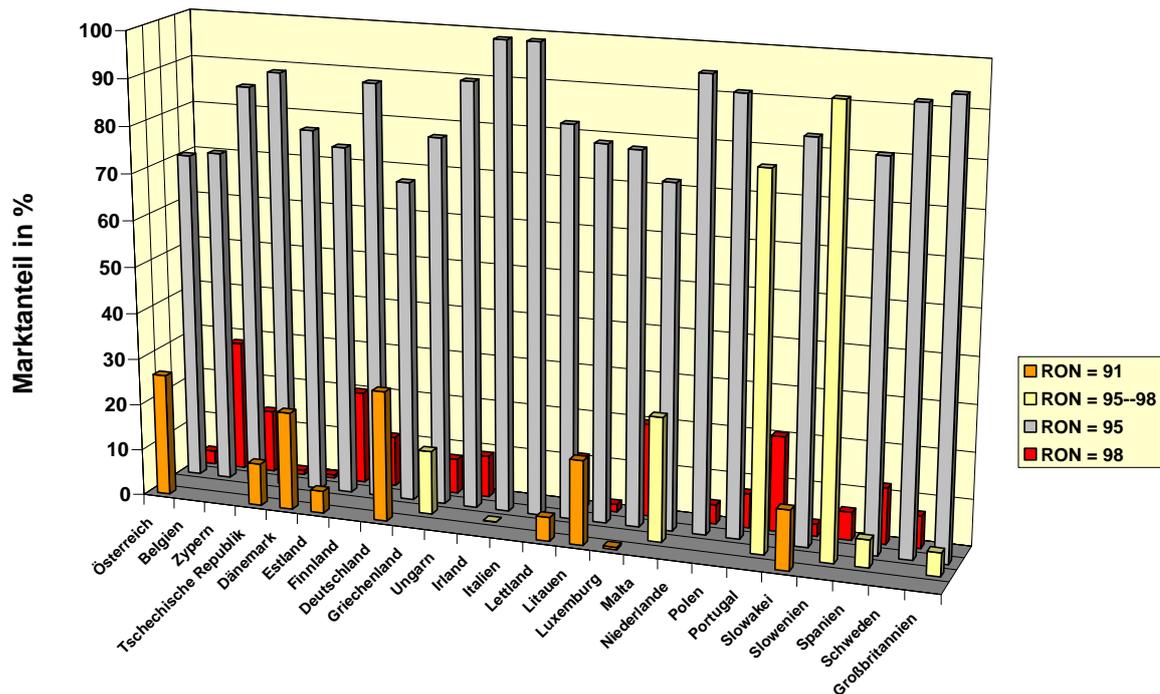
Tabelle 2 zeigt die Einsatzmengen von MTBE in den verschiedenen Benzinsorten in Deutschland und deren Marktanteile im Jahr 2005. In Bild 2 sind für weitere Mitgliedsstaaten der EU die Ethergehalte in den einzelnen Kraftstoffsorten dargestellt. Es wird deutlich, dass mit zunehmender Oktanzahl (RON) der Gehalt an Ethern drastisch ansteigt und bei einer RON von 98 in den meisten Fällen deutlich über 10 Vol.% beträgt. Zwei Sonderfälle sind Schweden und die Tschechische Republik; hier werden zur Oktanzahlerhöhung keine Ether zugesetzt, sondern reines Ethanol mit 12,2 Vol.%. Die jeweiligen Marktanteile sind für Kraftstoffe mit hoher Oktanzahl jedoch relativ gering; die höchsten Absätze werden in den europäischen Ländern mit Kraftstoffen mit einer Oktanzahl zwischen 95 und < 98 erzielt (70 bis 99 %, vgl. Bild 3). Deutschland, Frankreich und Belgien sind in diesen Statistiken nicht vertreten, da die gelieferten Daten nicht den Anforderungen der EU-Kommission entsprachen und somit die Angaben bzgl. der Ethergehalte im Rahmen der Studie des EU Fuel Quality Monitoring Programms [3] nicht ausgewertet werden konnten.

**Tabelle 2: Einsatzmengen von MTBE und geschätzte Marktanteile von Ottokraftstoffen in Deutschland (Stand 2005, entnommen aus [14,37])**

Kraftstoff	MTBE-Gehalt [Vol. %]	Marktanteil des Ottokraftstoffes [%]
Normalbenzin	0,4	28,0
Super	3,0	68,9
Super Plus	10,2	2,8
Optimax	11,9	--



**Bild 2: Verwendung von Ethern in verschiedenen Benzinsorten in den EU-Mitgliedsstaaten (Jahresmittelwerte aus [3])**



**Bild 3: Marktanteile der verschiedenen Benzinsorten in den EU-Mitgliedsstaaten (aus [3])**

### 3.2. Auftreten von MTBE in Grundwässern

Obwohl MTBE in Deutschland bereits seit dem Jahr 1985 Ottokraftstoffen regelmäßig beigemischt wird, wurden bis Ende der 90er Jahre keine systematischen Untersuchungen auf MTBE in Gewässern und der Umwelt durchgeführt. Erst Meldungen in den Jahren 1998/1999 über erhebliche Grund- und Trinkwasserkontaminationen in den USA haben dazu geführt, dass im Rahmen von Grund- und Oberflächenwasseruntersuchungen auch in Deutschland MTBE bestimmt wurde.

Im Rahmen des DVGW-Forschungsvorhabens „Untersuchungen zur Bedeutung von MTBE für die Trinkwasserversorgung aus Grundwasser“ [39] wurden im Jahr 1999 deutschlandweit ca. 170 verschiedene Grundwassermessstellen beprobt und auf MTBE sowie weitere Parameter untersucht. In ländlichen Gebieten wurde MTBE nur in 8 von 90 Proben (9 %) nachgewiesen, während in städtischen und stadtnahen Gebieten 49 % (39 von 80 untersuchten Proben) eine MTBE-Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/L aufwiesen. Erhöhte MTBE-Konzentrationen wurden vor allem in der Nähe von Verkehrsflächen (Straßen, Bahnlinien), im Abstrom von Altlastenflächen, Tankstellen und Raffinerien sowie bei aktuellen Schadensfällen ermittelt, wobei bis zu 730 µg/L im Grundwasser gemessen wurden [40,41]. Eine Korrelation der positiven MTBE-Befunde zu anderen schadstoffspezifischen Parametern wie z. B. PAK (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe), BTEX-Aromaten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole) und CKW (Chlor-

kohlenwasserstoffe) sowie zu auffälligen Zahlenwerten von elektrischer Leitfähigkeit, TOC bzw. DOC, Chlorid, Sulfat, Nitrat etc. wurde in der Regel nicht festgestellt.

In den Jahren 1999 bis 2002 wurden in Hessen 74 ländliche und 67 städtisch beeinflusste Brunnen beprobt [42]. In 26 % der ländlichen bzw. 66 % der städtischen Proben wurde MTBE nachgewiesen, wobei der Median-Wert in den ländlichen Gebieten unterhalb von 0,01 µg/L lag, in den städtischen bei 0,26 µg/L. Die Maximalwerte für die MTBE-Konzentration betragen 2,2 µg/L in den ländlichen Proben und 47,6 µg/L in den städtischen. Es handelte sich hier ausschließlich um Gebiete, in denen keine bekannten Altlasten vorhanden waren.

Ähnliche Untersuchungen an Grundwassermessstellen wurden in den Bundesländern Bayern, Brandenburg und Baden-Württemberg durchgeführt. So wurden in den Jahren 1999/2000 in Bayern in 1,4 % der untersuchten 148 Grundwassermessstellen MTBE-Konzentrationen über 3 µg/L gefunden, bei 16 % lagen die MTBE-Gehalte zwischen 1 und 3 µg/L. In Brandenburg wurden bei 11 von insgesamt 33 Proben MTBE-Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze von 0,04 µg/L ermittelt, der Maximalwert lag bei 0,16 µg/L [37]. Bei den in Baden-Württemberg in den Jahren 1999 bis 2001 durchgeführten Messkampagnen wurden nur bei weniger als 10 % der untersuchten Grundwassermessstellen positive Befunde festgestellt [41].

Extrem hohe MTBE-Konzentrationen im Grundwasser traten in Deutschland bislang nur bei mehr oder minder bekannten Schadensfällen im Bereich von Raffinerien, Tankstellengeländen etc. auf. Bei einer Grundwasserkontamination auf dem Gelände der ehemaligen Leuna-Werke in Sachsen-Anhalt wurden MTBE-Konzentrationen von bis zu 185.000 µg/L bzw. unter dem Gelände der WGT in Münchenbernsdorf/Thüringen MTBE-Werte bis 2.000 µg/L gemessen [37]. Im Rahmen von verschiedenen Forschungs- und Entwicklungsvorhaben wird seit einigen Jahren versucht, MTBE-Kontaminationen in Grundwässern mittels verschiedener biologischer und technischer Verfahren zu sanieren. Allerdings sind nach den bisherigen Erfahrungen die Wirkungsgrade der verschiedenen Verfahren im Vergleich zu anderen organischen Schadstoffen eher schlecht, so dass mit erheblichen Kosten für die Sanierung zu rechnen ist [43,44].

Im Bereich der Trinkwassergewinnung aus Grundwasservorkommen, deren Anteil in Deutschland etwa 62 % ausmacht, wurden bislang nur vereinzelte MTBE-Schadensfälle gemeldet. Grund dafür sind die umfangreichen Schutzmaßnahmen für die Trinkwassergewinnung (Wasserschutzgebiete) sowie fehlende Messdaten, da bei Grundwasseruntersuchungen immer noch nicht systematisch auf MTBE analysiert wird. In Einzelfällen wurden jedoch durch geruchliche und geschmackliche Beanstandungen MTBE-Schadensfälle entdeckt, die zu einer Außerbetriebnahme der entsprechenden Brunnen geführt haben. Auch Unfälle bei Lagerung und Transport von Ottokraftstoffen können lokal zu Grundwasserunreinigungen mit MTBE beitragen, sofern nicht rasch und effektiv reagiert und das Ausbreitungsverhalten von MTBE unterschätzt wird.

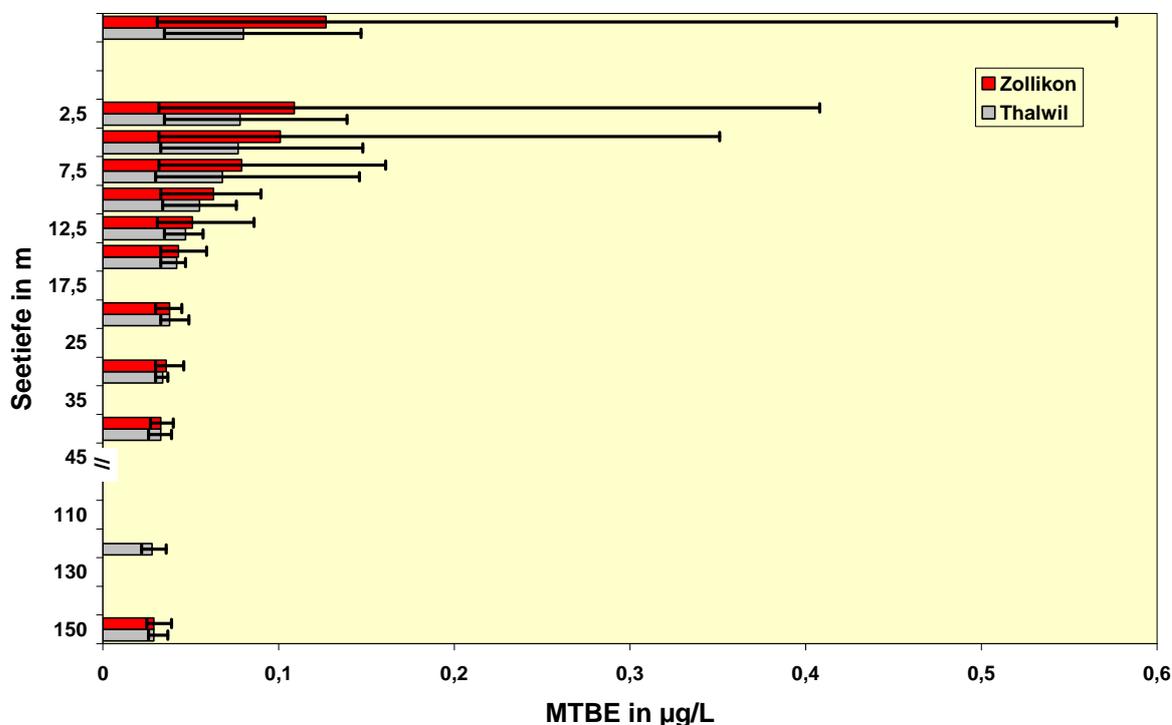
### 3.3. Auftreten von MTBE in Oberflächengewässern

Parallel zu den Untersuchungen auf MTBE im Grundwasserbereich wurden seit dem Jahr 1999 auch verschiedene Oberflächengewässer (Fließgewässer, Seen und Talsperren) beprobt.

- **Seen und Talsperrenwässer**

Seen und Talsperrenwässer zeigen in der Regel nur eine geringe Belastung mit MTBE (Konzentrationen zumeist unter 0,1 µg/L). Im Bodensee und im Vierwaldstätter See wurden in einer Messkampagne der AWBR keine nachweisbaren Konzentrationen an MTBE festgestellt [45].

Am Zürichsee wurden bereits im Jahr 1999 erhöhte Gehalte an MTBE von bis zu 1,4 µg/L gefunden [9]. Daraufhin nahm die Wasserversorgung Zürich MTBE in ihr jährliches Messprogramm auf. In Bild 4 ist das Tiefenprofil des Zürichsees im Jahr 2005 an zwei verschiedenen Probenahmestellen dargestellt. Man erkennt deutlich die stark schwankenden Konzentrationen in den oberen Seeschichten, hervorgerufen durch Emissionen des Bootsverkehrs. In den unteren Schichten liegen die Konzentration deutlich niedriger, sind aber bei einer Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/L immer noch deutlich messbar.



**Bild 4:** Tiefenprofil der MTBE-Konzentrationen im Zürichsee an zwei Probenahmestellen (Jahresmittelwerte 2005, Bestimmungsgrenze 0,02 µg/L) [46]

- **Fließgewässer**

Messungen in verschiedenen größeren Fließgewässern, wie z. B. Rhein, Main und Elbe, zeigten mittlere MTBE-Gehalte zwischen 0,2 und 0,3 µg/L, wobei in Einzelfällen auch deutlich erhöhte MTBE-Konzentrationen von mehreren µg/L gefunden wurden [41]. Weitere orientierende Untersuchungen an Fließgewässern unterschiedlicher Größe in Deutschland ergaben vergleichbare MTBE-Konzentrationen [47,48]. Als Ursache wurden hauptsächlich punktuelle Einleitungen aus industriellen und kommunalen Kläranlagen sowie diffuse Einträge über oberflächliche Abschwemmungen festgestellt. Unterhalb industrieller Groseinleiter konnten regelmäßig erhöhte MTBE-Gehalte gemessen werden [41].

### Rhein

Im Längsprofil des Rheins nehmen die MTBE-Konzentrationen deutlich zu. Während oberhalb von Basel (Messstelle Basel-Birsfelden) immer nur sehr geringe Gehalte festgestellt werden können, werden in Richtung Niederrhein mittlere Konzentrationen von 0,2 bis 0,3 µg/L erreicht (Bild 5).

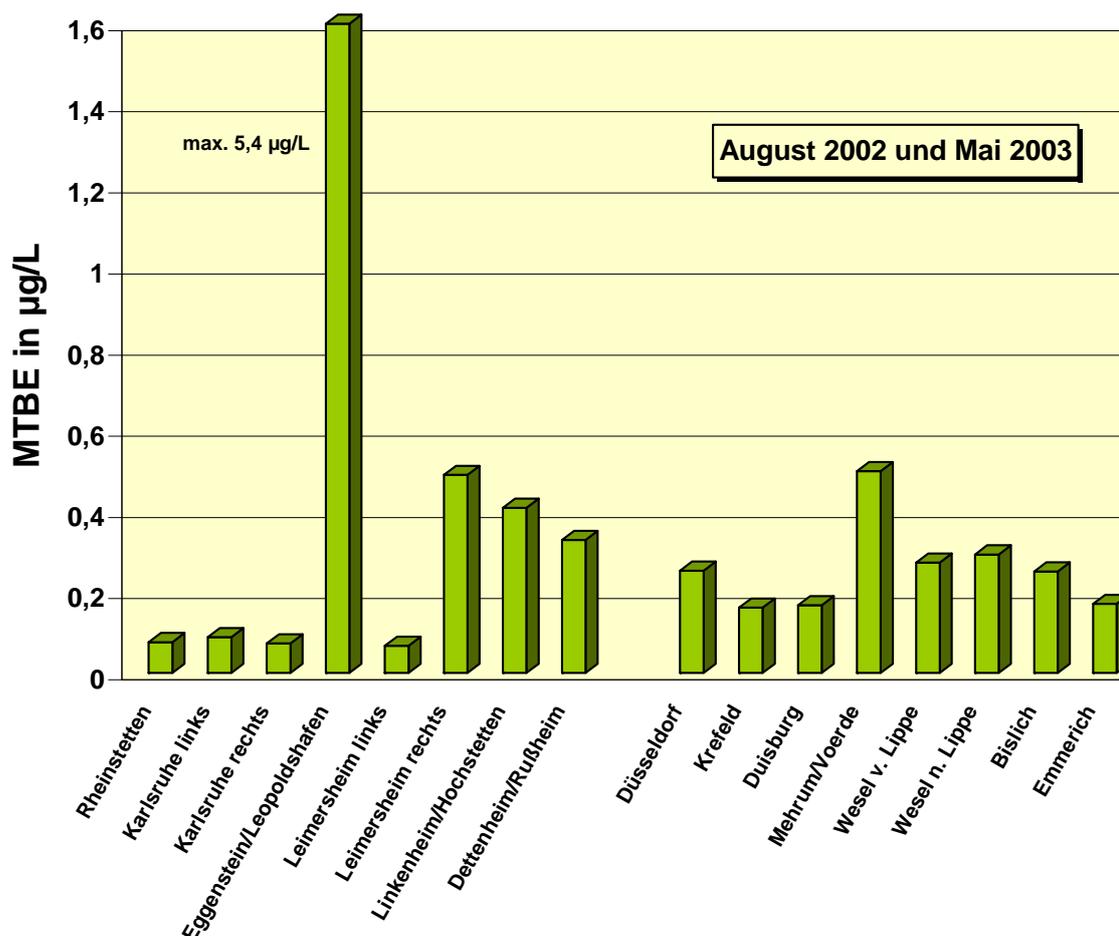
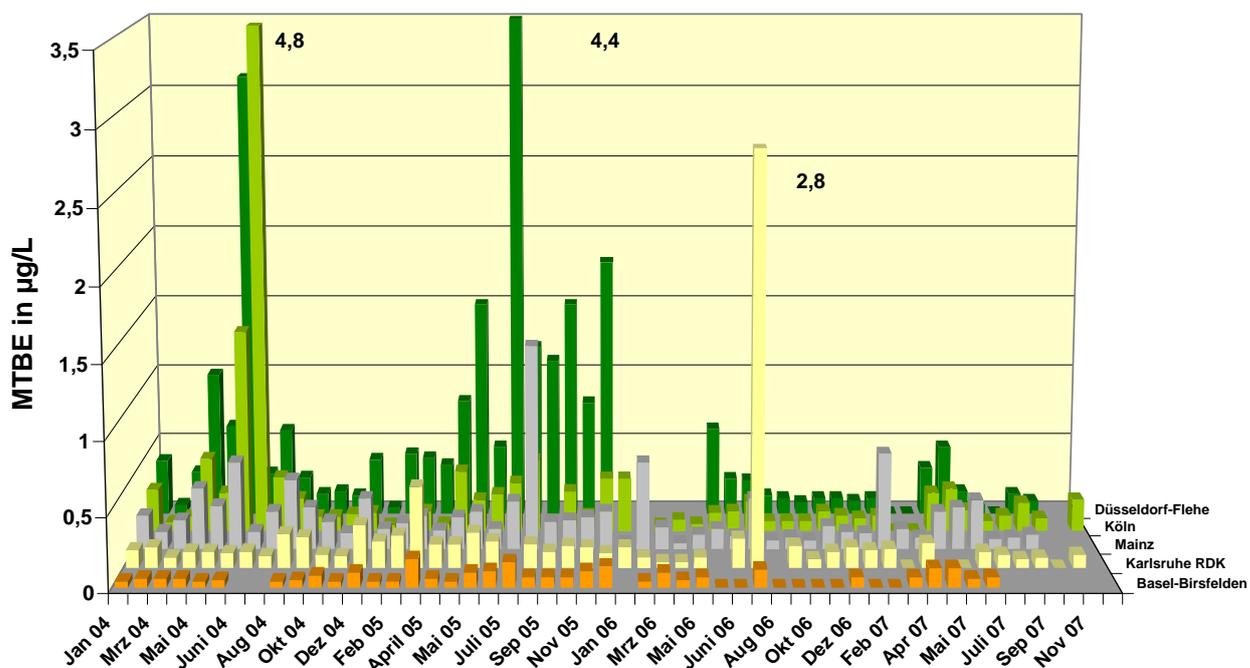


Bild 5: Rhein-Längsprofil (Nachweisgrenze 0,01 µg/L, Daten aus [50])

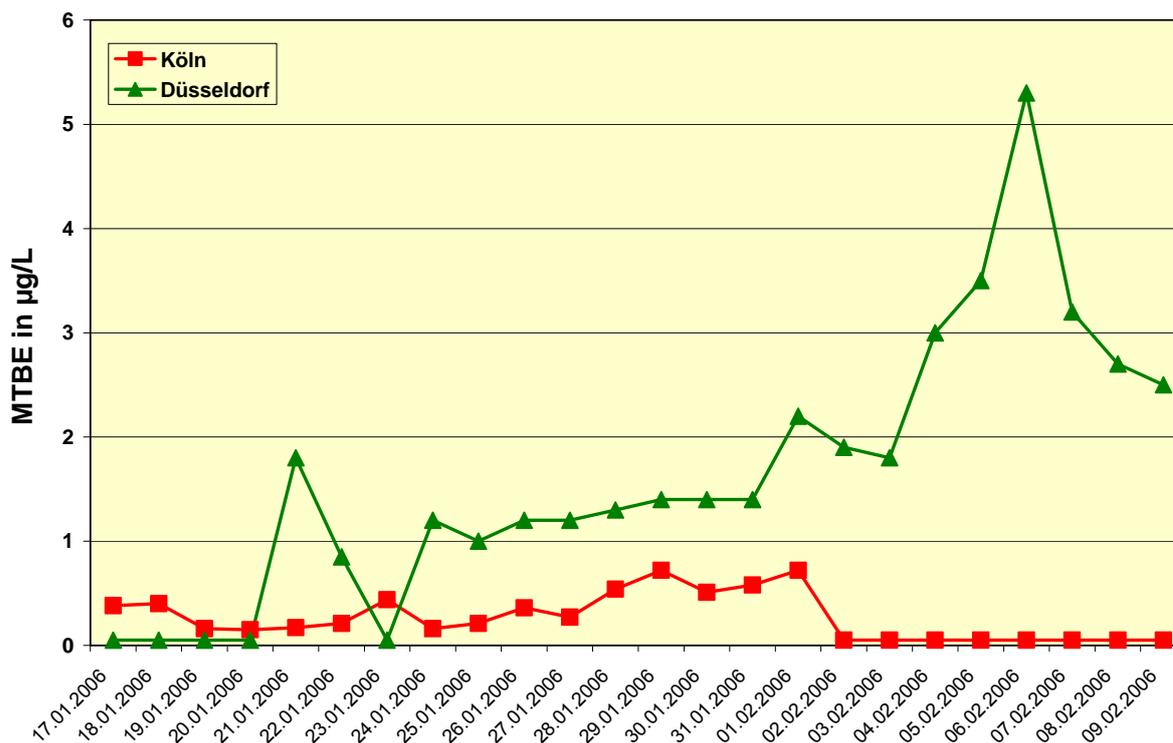
Die Erhöhung lässt sich zum Teil auf industrielle Einleitungen zurückführen. So ist aus Bild 5 ersichtlich, dass unterhalb von Karlsruhe nach der Einleitung der Abwässer einer großen Mineralölraffinerie die Gehalte an MTBE deutlich ansteigen. Untersuchungen an Proben unterhalb der Einleitung bei Leimersheim ergaben, dass über den Querschnitt des Rheins Konzentrationsunterschiede auftreten, die in Einleitungen der Mineralölraffinerie begründet sind.

Seit Januar 2004 werden regelmäßig von AWBR und ARW Stichproben (13/Jahr) an verschiedenen Messstellen entlang des Rheins entnommen (Bild 6). Dabei zeigt sich ebenfalls eine ansteigende Belastung des Rheins in Richtung Niederrhein. Mit verantwortlich dafür sind auch Einleitungen von MTBE zwischen Köln und Düsseldorf auf der rechten Rheinseite, die erstmals deutlich im 2. Halbjahr 2005 festgestellt werden konnten. In der Regel liegen die MTBE-Konzentrationen im Rhein deutlich unter  $1 \mu\text{g/L}$ ; in Einzelfällen werden aber auch erheblich höhere MTBE-Gehalte gefunden.



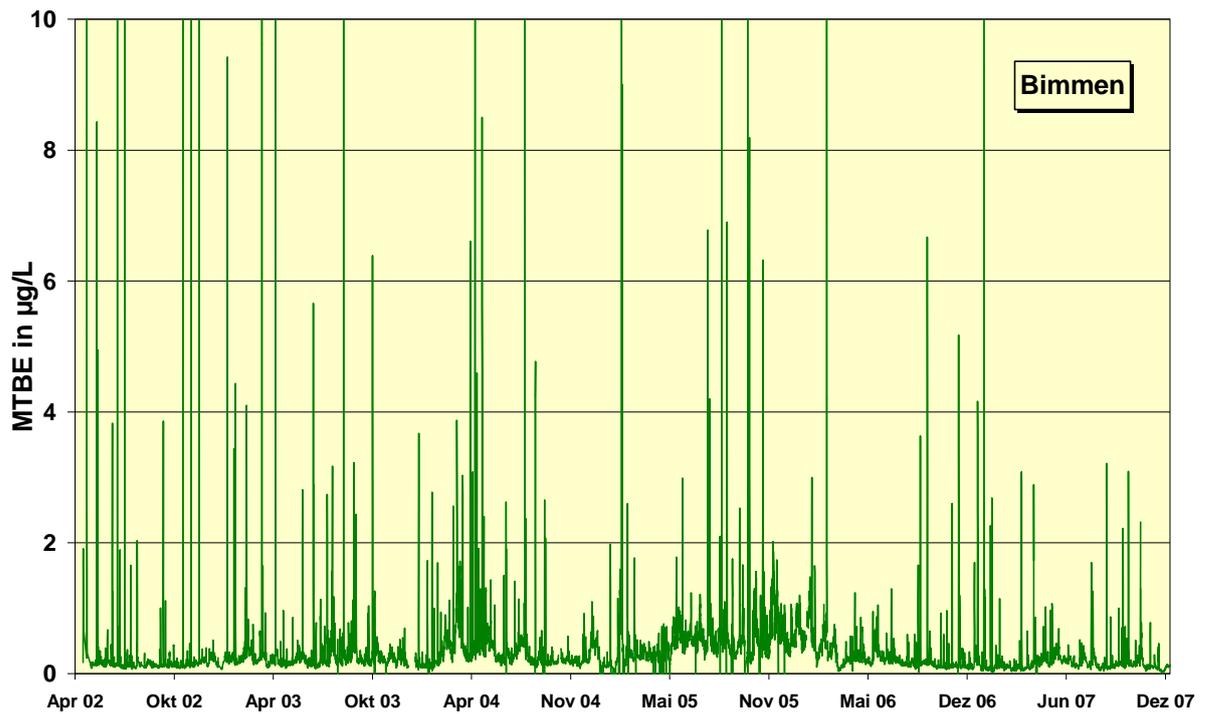
**Bild 6: MTBE-Konzentrationen im Rhein (2004 - 2007), Bestimmungsgrenze  $0,05 \mu\text{g/L}$  - Stichproben**

Weitergehende tägliche Messungen im Zeitraum Januar/Februar 2006, deren Ergebnisse in Bild 7 dargestellt sind, ergaben systematische Konzentrationsunterschiede zwischen den Messstellen Köln und Düsseldorf, wobei eine maximale MTBE-Konzentration von über  $5 \mu\text{g/L}$  festgestellt werden konnte. Eine grobe Abschätzung ergab, dass in diesem Rheinabschnitt täglich zwischen 50 und 100 kg MTBE eingeleitet wurden, die dann zu den deutlich erhöhten MTBE-Gehalten bei Düsseldorf und weiter stromabwärts führten.

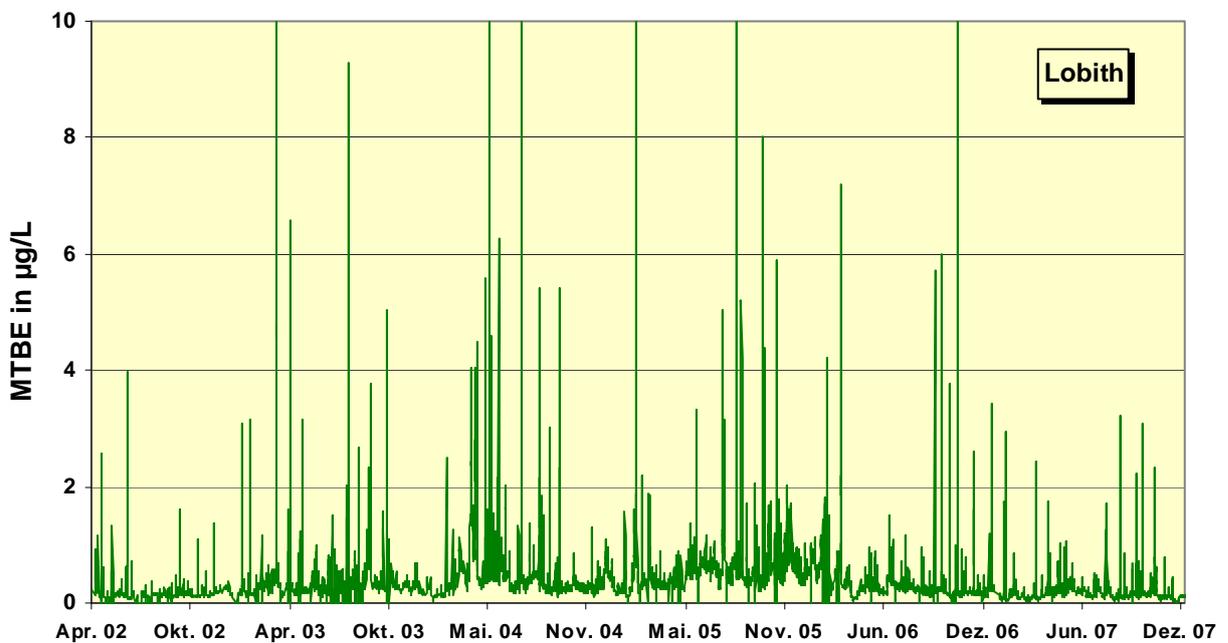


**Bild 7: Vorkommen von MTBE im Rhein bei Köln (km 685,8) und Düsseldorf (km 732) – tägliche Messungen im Januar und Februar 2006 (Bestimmungsgrenze 0,05 µg/L)**

Nachdem im Jahr 2002 die Untersuchung auf MTBE in die zeitnahe Gewässerüberwachung am Rhein an der deutsch-niederländischen Messstation Bimmen/Lobith aufgenommen worden war, konnten dort systematische Untersuchungen auf MTBE mit hoher zeitlicher Frequenz durchgeführt werden. Wie aus Bild 8 hervorgeht, wurden bereits im Jahr 2002 häufiger MTBE-Befunde über 10 µg/L beobachtet. Die bislang höchsten Konzentrationen wurden 2004 mit 70 µg/L gemessen. Nach den heutigen Erkenntnissen, die durch eine Zusammenarbeit zwischen den Wasserbehörden in Nordrhein-Westfalen, dem europäischen Verband der MTBE-Hersteller (EFOA) und den Wasserwerken am Rhein erhalten wurden, sind als Hauptursache für die kurzzeitig auftretenden, aber sehr hohen MTBE-Konzentrationen im Rhein Einträge von Binnentankschiffen zu vermuten, wobei durch Belüften und Spülen der Tanks anfallende Wässer mit zum Teil hohen MTBE-Gehalten direkt in den Rhein eingeleitet werden.



**Bild 8a:** MTBE-Konzentrationen im Niederrhein bei Bimmen (2002 - 2007), [www.aqualarm.nl](http://www.aqualarm.nl) [49]



**Bild 8b:** MTBE-Konzentrationen im Niederrhein bei Lobith (2002 - 2007), [www.aqualarm.nl](http://www.aqualarm.nl) [49]

Eine besondere Situation bezüglich der MTBE-Konzentrationen im Niederrhein konnte vor allem im 2. Halbjahr 2005 beobachtet werden. Wie schon in Bild 8a zu erkennen ist, stieg die Basisbelastung an der Messstelle Bimmen seit dem Jahr 2003 trotz gewisser Schwankungen mehr oder minder kontinuierlich an, wobei dann im 2. Halbjahr 2005 regelmäßig MTBE-Konzentrationen von etwa  $1 \mu\text{g/L}$  erreicht wurden. Dieser Anstieg der MTBE-Grundbelastung am Niederrhein ist vermutlich zum Teil auf die Zunahme der per Schiff transportierten MTBE-Mengen zurückzuführen, da nicht alle Raffinerien die benötigten Mengen an MTBE selbst herstellen [37]. Zusätzlich gab es in diesem Zeitraum erhebliche Verschiebungen im globalen Kraftstoffmarkt, die durch die zahlreichen und schweren Hurrikans an der amerikanischen Ostküste im August/September 2005 bedingt waren, da dort Raffinerieanlagen zerstört wurden bzw. Raffinerien vorübergehend ihren Betrieb einstellen mussten. Infolge dessen kauften die US-Ölkonzerne massiv auf dem europäischen Markt Kraftstoffe ein, so dass auch die MTBE-Produktions- und Verbrauchsmengen erheblich anstiegen und damit eine erhöhte Grundbelastung an MTBE insbesondere am Niederrhein nachzuweisen war. Seit März 2006 sinken die durchschnittlichen MTBE-Konzentrationen wieder, bedingt durch die Umstellung der Produktion von MTBE auf andere Ether.

Auch in den niederländischen Abschnitten von Rhein und Maas, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, wurden in den letzten Jahren regelmäßig zum Teil stark schwankende MTBE-Konzentrationen gefunden. Im Zeitraum 2000 - 2004 wurde trotz einer relativ geringen Datenbasis ein Anstieg der MTBE-Gehalte im niederländischen Rheinabschnitt festgestellt. Seit dem Jahr 2004 wird an den beiden Messstellen Nieuwegein (Lek) und Nieuwersluis (Amsterdam-Rheinkanal) regelmäßig auf MTBE analysiert. Die Ganglinien der MTBE-Konzentrationen an beiden Entnahmestellen sind in den Bildern 8c und 8d dargestellt.

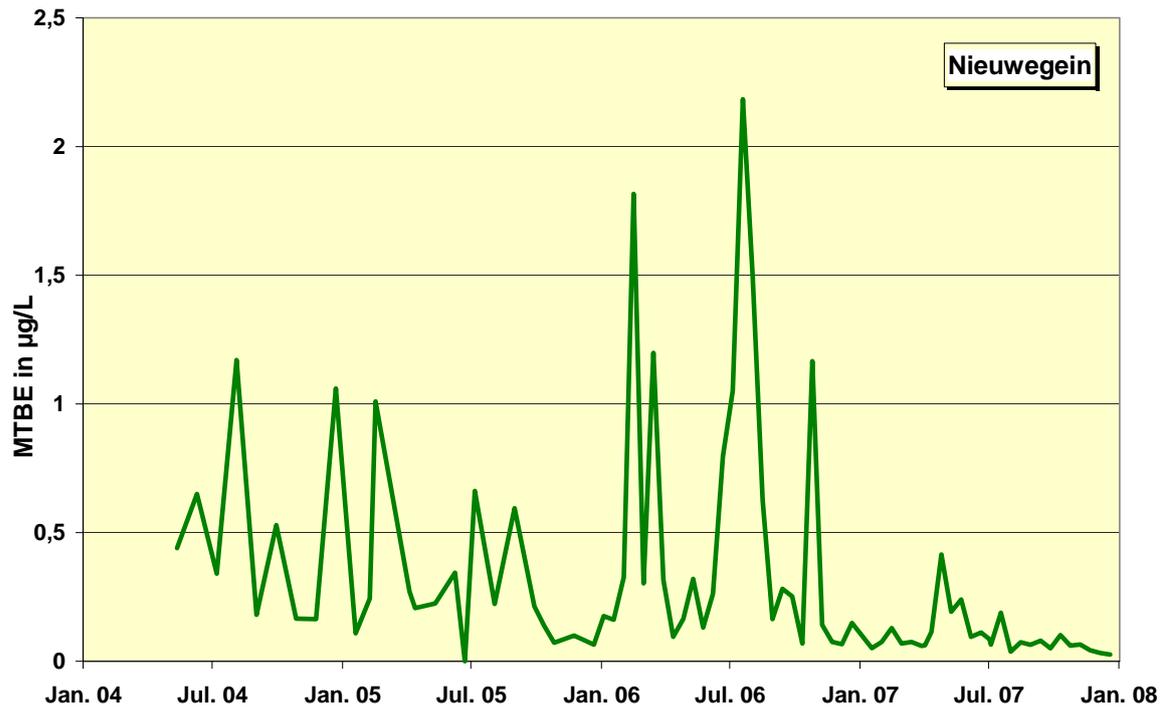


Bild 8c: MTBE-Konzentrationen im Lek bei Nieuwegein (2004 - 2007)

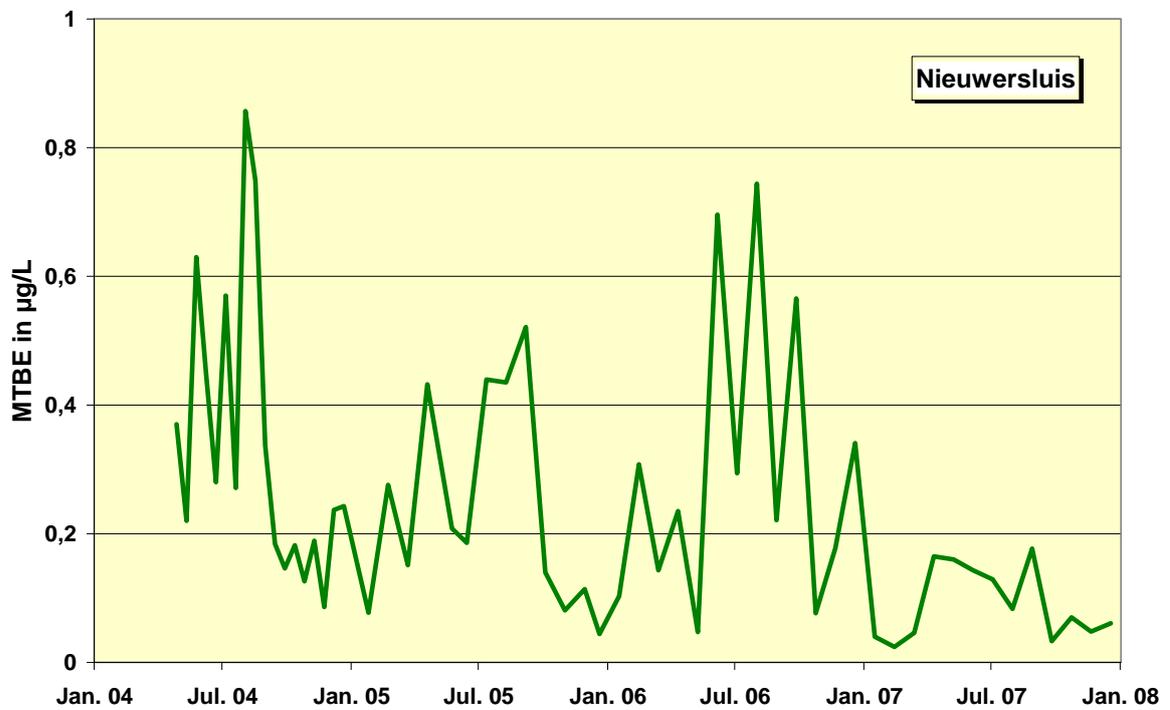
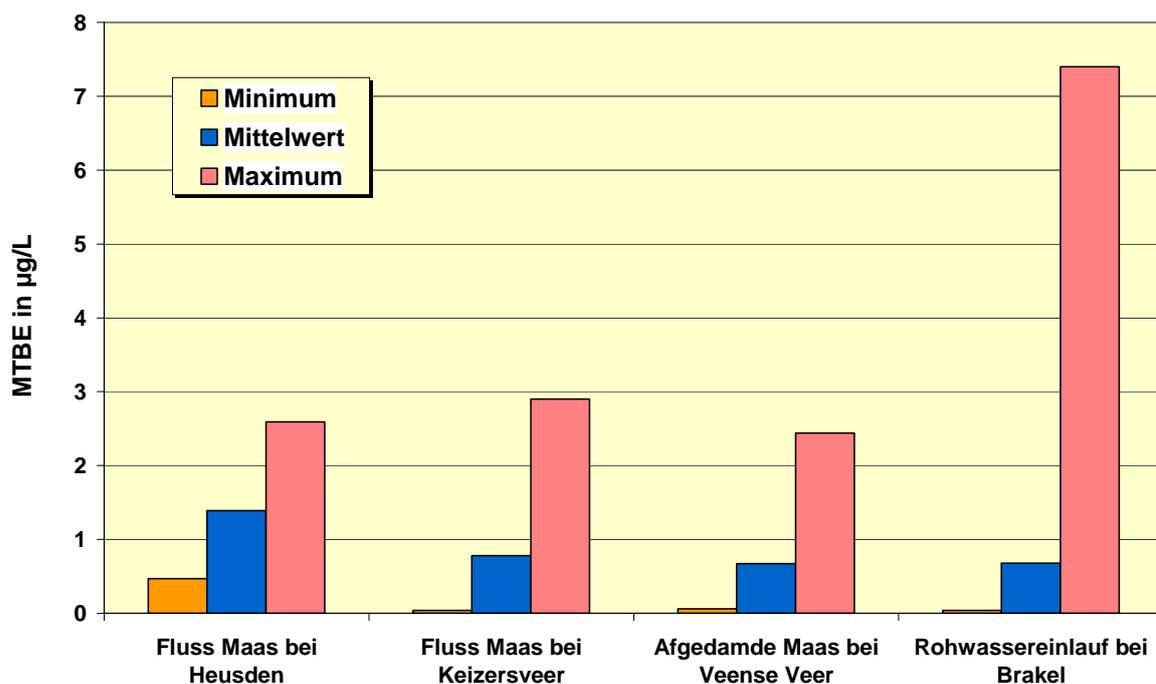


Bild 8d: MTBE-Konzentrationen im Amsterdam-Rhein Kanal bei Nieuwersluis (2004 - 2007)

Wie erwartet, werden generell stark schwankende MTBE-Konzentrationen gemessen. Die Zahlenwerte im Amsterdam-Rheinkanal bei Nieuwersluis sind geringer im Vergleich zu den MTBE-Konzentrationen im Lek bei Nieuwegein. Ein mittelfristiger Trend der MTBE-Konzentrationen ist nicht zu erkennen, auch wenn die Zahlenwerte für das Kalenderjahr 2007 deutlich niedriger sind.

Auch von der Maas im niederländischen Abschnitt liegen MTBE-Zahlenwerte vor. In Bild 8e sind die Mittel- sowie die Minima- und Maximawerte der MTBE-Konzentrationen an zwei Entnahmestellen an der Maas sowie im Verlauf der Trinkwassergewinnung dargestellt. Im Vergleich zum Rhein sind die Mittel- sowie die Maximalwerte deutlich erhöht. Allerdings sind die MTBE-Konzentrationen an der Maas stark vom Abfluss abhängig, d. h. bei niedrigen Abflüssen werden deutlich erhöhte MTBE-Konzentrationen gemessen. Zusätzlich ist in Bild 8e zu erkennen, dass bei einer Untergrundpassage bzw. Infiltration keine Reduzierung der MTBE-Konzentrationen durch natürlich stattfindende Prozesse (mikrobieller Abbau) möglich ist.



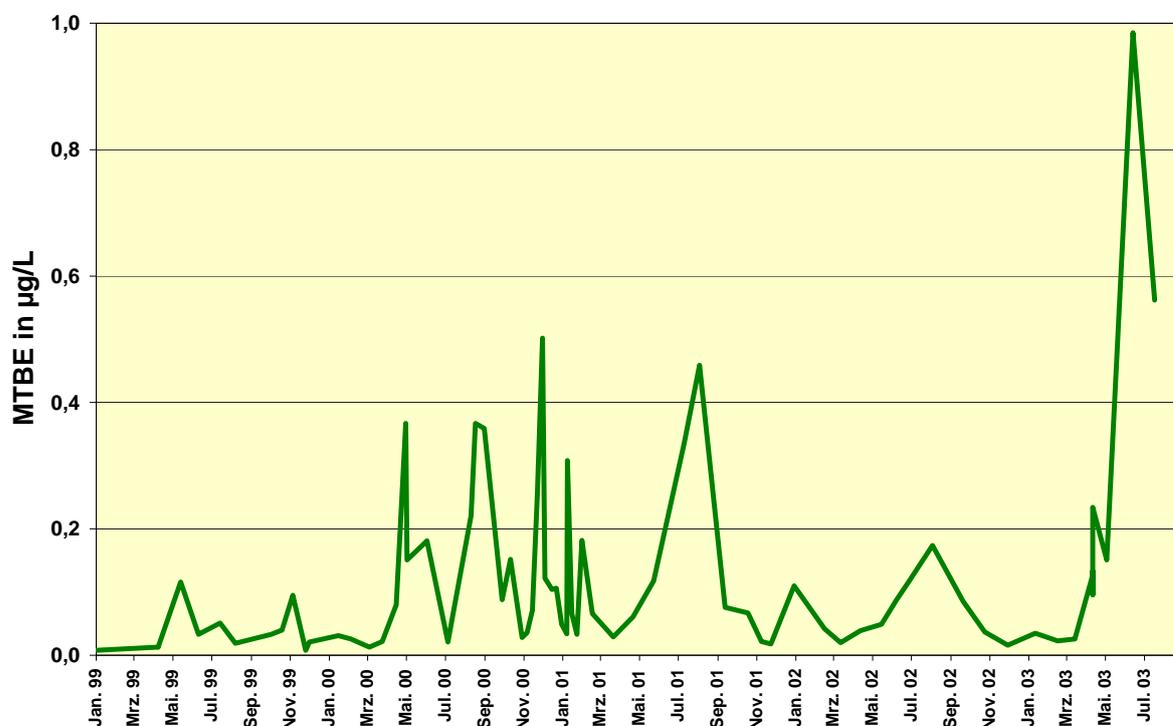
**Bild 8e: Mittel- und Minima-/Maximawerte von MTBE in der Maas**

### Main

In den Jahren 1999 bis 2007 wurden auch am Main in verschiedenen Studien mehr oder minder systematische Untersuchungen auf MTBE durchgeführt. Kolb [50] ermittelte von 1999 bis 2003 MTBE-Gehalte im Bereich von 0,08 µg/L (Median), die jedoch stark schwankten (zwischen <0,01 µg/L und 1 µg/L, vgl. Bild 9). Aktuellere Messreihen aus dem ARW-Untersuchungsprogramm zeigen ähnliche Ergebnisse (Bild 10). Aus beiden Darstel-

lungen ist erkennbar, dass auch im Main stoßweise Belastungen von über 1 µg/L auftreten können.

Auch die seit 2004 durchgeführten systematischen Untersuchungen der HLUG Wiesbaden an der Messstelle Bischofsheim lassen erkennen, dass im Main stark schwankende MTBE-Konzentrationen beobachtet werden, obwohl hier Wochenmischproben aus täglichen Stichproben analysiert werden. Zudem wurden in den Jahren 2004 - 2007 erhöhte MTBE-Gehalte in den Sommermonaten gefunden, was bislang nicht plausibel erklärt werden kann. Erwartungsgemäß gingen auch im Main die MTBE-Konzentrationen im Untersuchungszeitraum zurück, da in der Bundesrepublik Deutschland MTBE in den letzten Jahren durch ETBE ersetzt wurde.



**Bild 9: MTBE-Konzentrationen im Main bei Frankfurt (Nachweisgrenze 0,01 µg/L - Stichproben aus [50])**

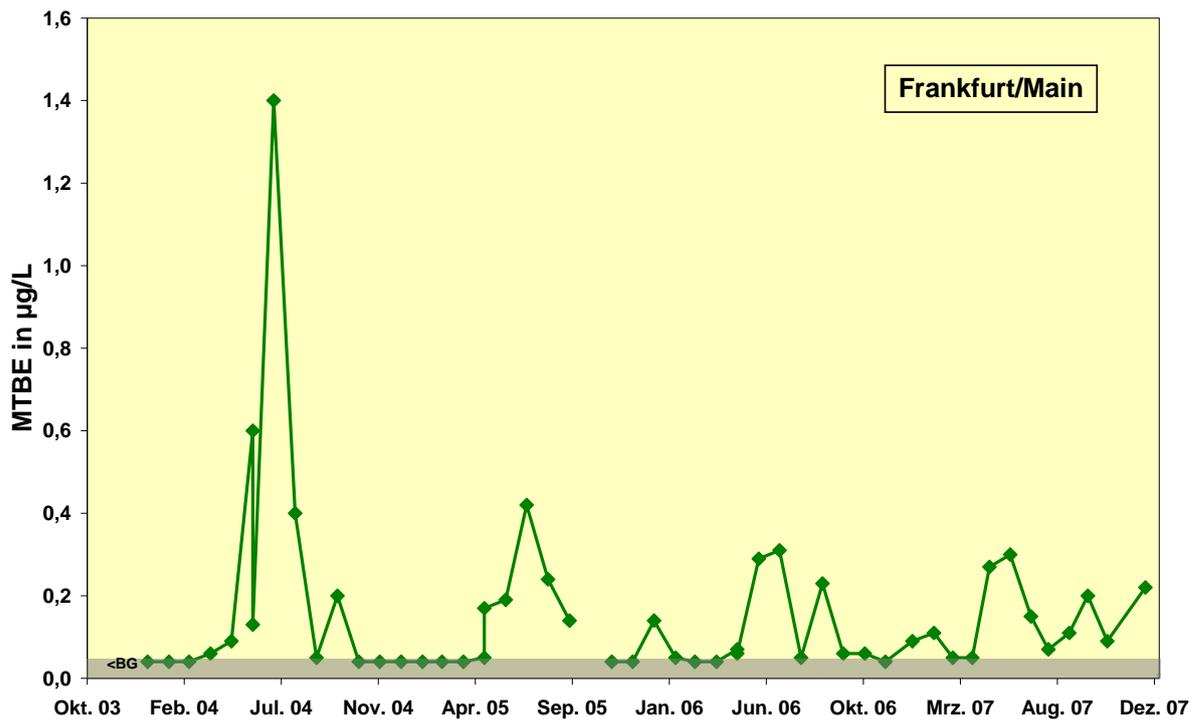


Bild 10: MTBE-Konzentrationen im Main bei Frankfurt (Bestimmungsgrenze 0,05  $\mu\text{g/L}$  - Stichproben aus [51])

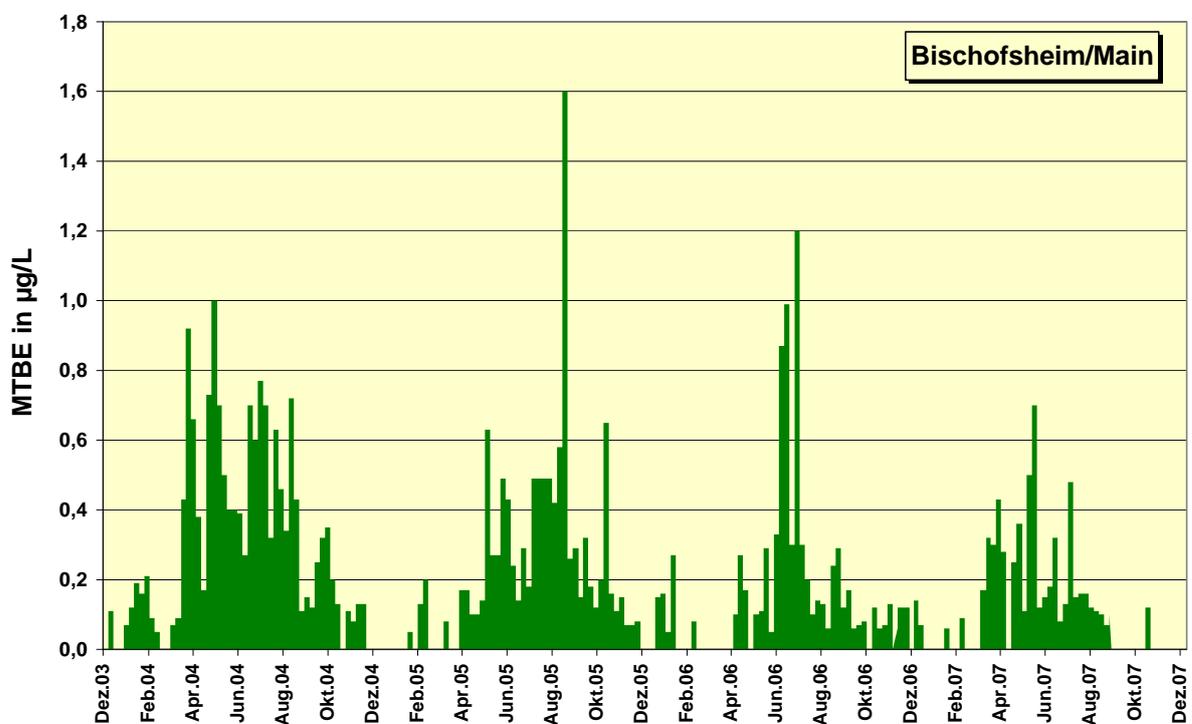


Bild 11: MTBE-Konzentrationen im Main bei Bischofsheim (Bestimmungsgrenze 0,05  $\mu\text{g/L}$  - Wochenmischproben aus täglichen Stichproben), Quelle: HLUG Wiesbaden

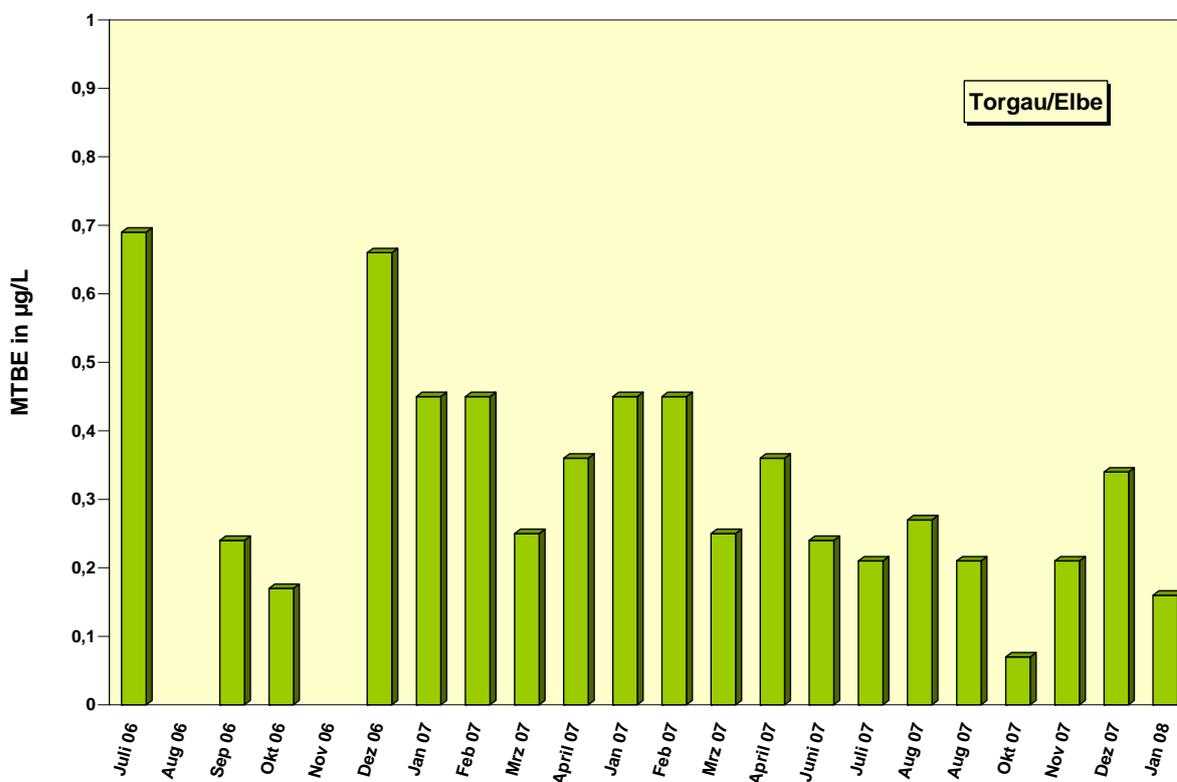
### Weitere Fließgewässer

Monatliche Stichprobenmessungen in der Elbe bei Torgau im Zeitraum Juli 2006 bis Januar 2008 zeigten MTBE-Gehalte zwischen 0,2 und 0,7 µg/L (vgl. Bild 12). Es wurden jedoch keine Konzentrationsspitzen bis in den höheren µg/L-Bereich beobachtet, wie es im Rhein der Fall ist.

Regelmäßige Messungen am Oberlauf der Donau (Bereich Ulm) ergaben bislang keine positiven Befunde von MTBE oder artverwandten Ethern [52].

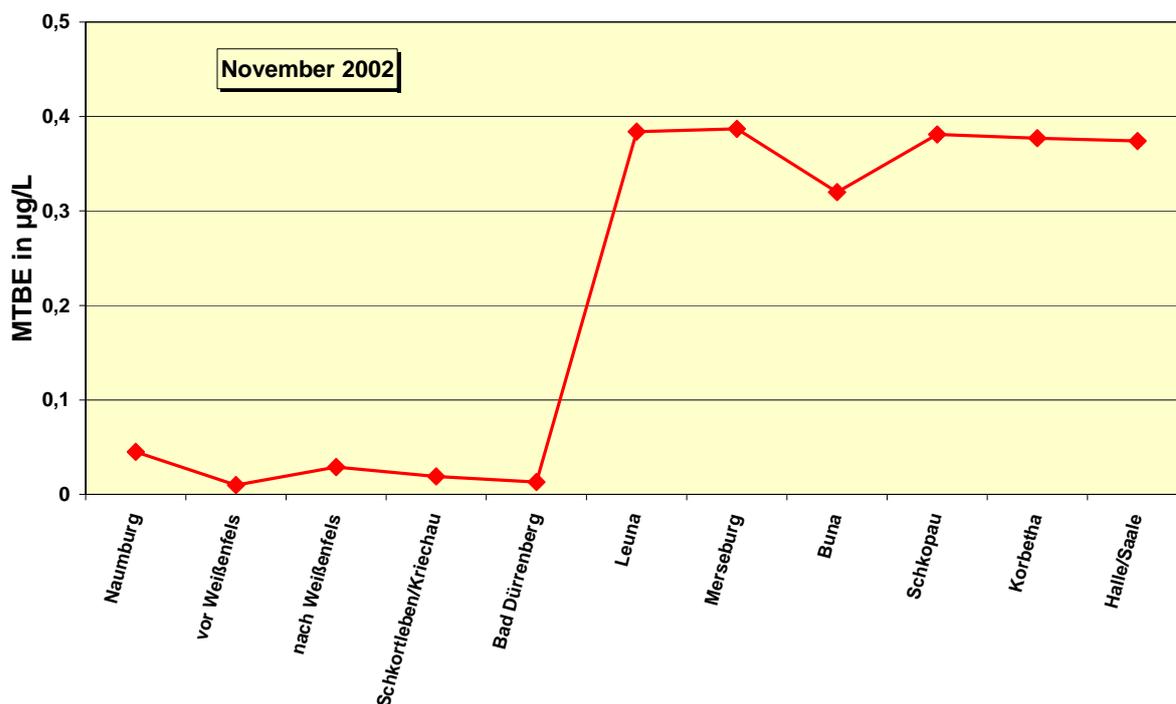
Messungen in der Schweiz zeigten eine mittlere Belastung der Limmat mit MTBE von etwa 0,08 µg/L mit Maximalwerten von bis zu 0,14 µg/L im Jahr 2005. Dabei wurde in allen monatlichen Stichproben MTBE nachgewiesen (Bestimmungsgrenze 0,02 µg/L).

In den Jahren 2002 und 2003 untersuchte Kolb [50] das Auftreten von MTBE in Saale und Lippe sowie dem angrenzenden Wesel-Datteln-Kanal. In der Saale wurde bei Leuna ein deutlicher Anstieg der MTBE-Konzentrationen von <0,05 µg/L auf >0,35 µg/L gemessen (vgl. Bild 13). Diese Konzentrationserhöhung lässt sich auf industrielle Einleiter und großflächige Grundwasserverunreinigungen mit MTBE im Bereich des Chemiegeländes Leuna [5] zurückführen. Dagegen ist der Einfluss der Schifffahrt auf der Saale auf die MTBE-Konzentrationen als geringfügig anzusehen.

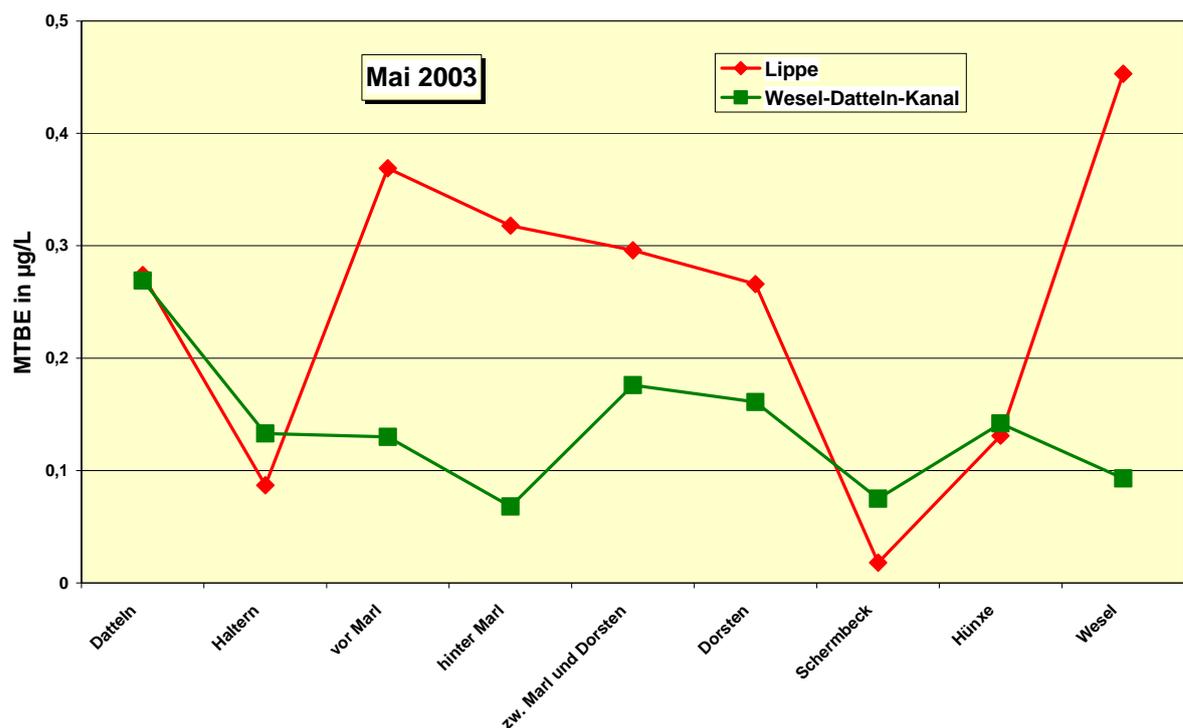


**Bild 12: MTBE-Konzentrationen in der Elbe bei Torgau (Bestimmungsgrenze 0,05 µg/L)**

In der Lippe und dem parallel verlaufenden Wesel-Datteln-Kanal wurden im Mai 2003 MTBE-Konzentrationen von 0,27 bzw. 0,13  $\mu\text{g/L}$  (Medianwerte) gefunden (vgl. Bild 14). Die Herkunft von MTBE ist für beide Gewässer jedoch unterschiedlich. Die Lippe dient als Vorfluter für viele kommunale Kläranlagen, wobei MTBE-Einträge aus häuslichen Abwässern und Straßenabläufen, aber auch aus industriellen Einleitungen vermutet werden. Eine große Produktionsanlage für MTBE ist in einem Chemiapark in der Nähe von Marl angesiedelt, dessen zwei Kläranlagen ebenfalls die Lippe als Vorfluter nutzen. Dagegen kommen Einleitungen aus kommunalen oder industriellen Kläranlagen am Wesel-Datteln-Kanal nicht als Verursacher für die MTBE-Befunde in Frage, da hier keine Einleiter vorhanden sind. Allerdings ist das Schiffsverkehrsaufkommen auf dem Kanal wesentlich höher als auf der Lippe. Nicht nur Transportschiffe verkehren auf dem Kanal, auch die Nutzung mit Freizeit-Motorbooten hat in den vergangenen Jahren deutlich zugenommen. Die Emissionen der Bootsmotoren leisten einen erheblichen Beitrag zu den gefundenen MTBE-Gehalten [53]. Darüber hinaus wird der Wesel-Datteln-Kanal aus der Lippe gespeist, d. h. die höheren MTBE-Konzentrationen in der Lippe finden sich zum Teil auch im Kanal wieder.



**Bild 13:** MTBE-Konzentrationen im Längsverlauf der Saale  
(Nachweisgrenze 0,01  $\mu\text{g/L}$ , Daten aus [50])



**Bild 14:** MTBE-Konzentrationen im Längsverlauf der Lippe und des parallel verlaufenden Wesel-Datteln-Kanal (Nachweisgrenze 0,01 µg/L, Daten aus [50])

### 3.4. Substitution von MTBE durch ETBE

Seit in den USA Verunreinigungen von Trinkwasserressourcen mit MTBE durch undichte Lagertanks und andere Schadensfälle dazu geführt haben, dass MTBE in einigen Staaten verboten wurde, wird nicht nur dort, sondern auch in Europa und weltweit über Ersatzstoffe für MTBE nachgedacht. Technisch möglich ist zum einen die Zumischung von Ethanol in unterschiedlichen Mengen zu Ottokraftstoffen, was in den USA und Brasilien schon in steigendem Ausmaß praktiziert wird. Zum anderen können alternative Etherverbindungen eingesetzt werden.

Von der Mineralölindustrie weltweit werden eindeutig die Ether favorisiert, da sie ähnlich wie MTBE eine Reihe von Vorteilen wie z. B. die leichte Mischbarkeit mit anderen Kraftstoffkomponenten und vergleichsweise hohe Oktanzahlen aufweisen. Die Verwendung von Ethern in Ottokraftstoffen ermöglicht zudem eine Verwertung der in Raffinerien anfallenden leichtsiedenden Anteile von Kohlenwasserstoffen (C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Komponenten). Diese müssen zumindest teilweise entfernt werden, um die in der Spezifikation der DIN EN 228 vorgeschriebenen Dampfdruckbereiche für Ottokraftstoffe einzuhalten [54]. Durch eine separate Veretherung der leichtsiedenden Komponenten, wie z. B. Isobuten, Isopenten etc., zu MTBE, ETBE, TAME oder weiteren Ethern können diese ebenfalls genutzt werden. Durch den Zusatz der Ether wird der Dampfdruck der Kraftstoffmischung insgesamt

erniedrigt und gleichzeitig stehen Komponenten mit höheren Oktanzahlen zur Verfügung. Darüber hinaus ist der stoffspezifische Energiegehalt der Ether höher als beispielsweise der von Ethanol.

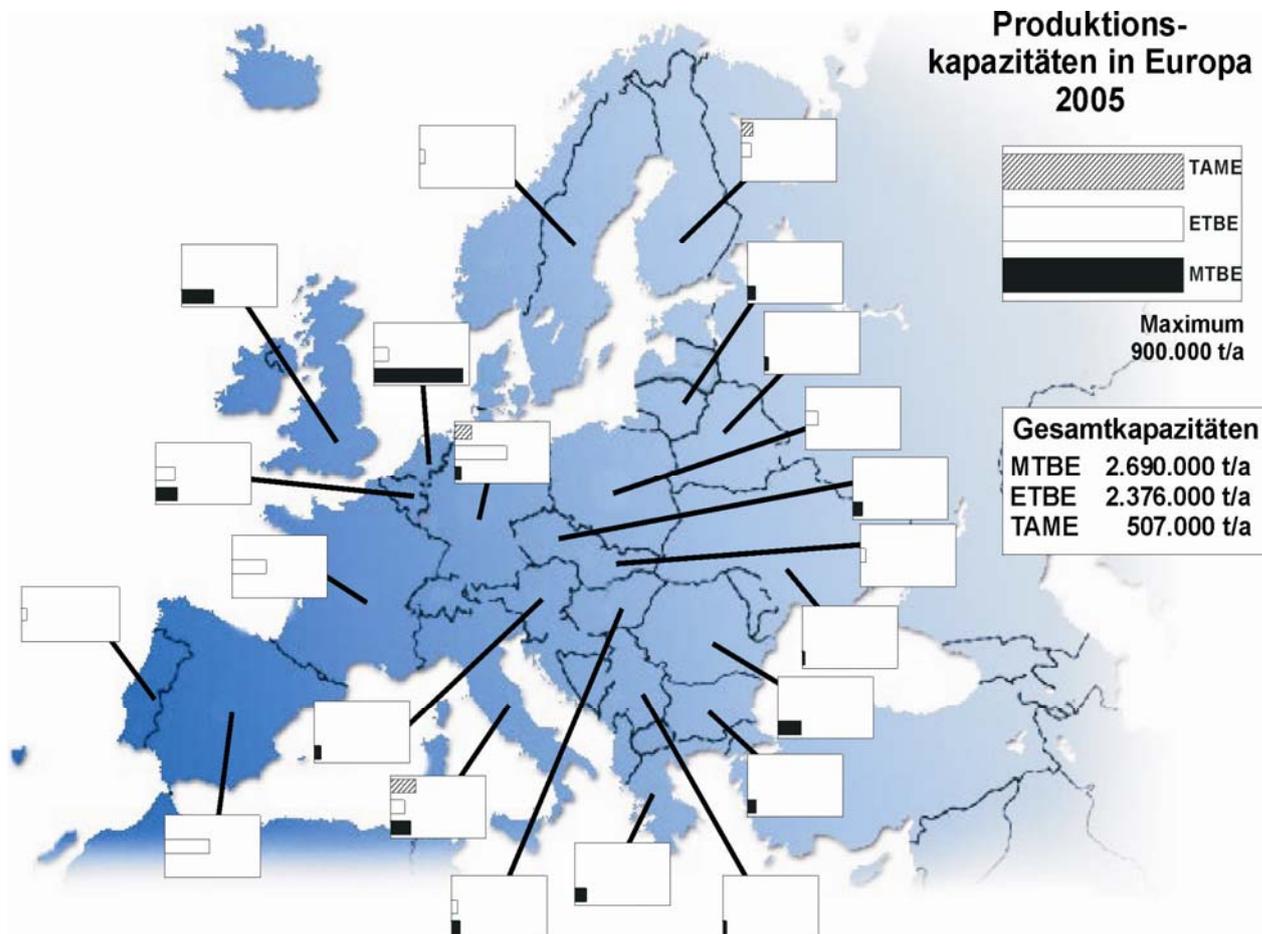
Bei der Zumischung von reinem Ethanol zu Ottokraftstoffen muss darauf geachtet werden, dass kein Kontakt mit Wasser auftritt, da sich sonst die hygroskopischen Eigenschaften von Ethanol nachteilig auswirken können. Ethanol besitzt zudem einen höheren Dampfdruck, d. h. hier sind weitere Einschränkungen bzgl. der Zusammensetzung der Ottokraftstoffe zu beachten. Die Zumischung von Ethanol im niedrigen Prozentbereich zeigt einen überproportionalen Anstieg des Dampfdruckeinflusses mit abnehmender Ethanolkonzentration, was zu unkontrollierbaren Volatilitätszuständen führen kann (sog. Dampfdruckanomalie [54]). Des Weiteren kommt Ethanol als Ersatzstoff für MTBE nur eingeschränkt in Frage, weil sich die erforderliche Oktanzahl insbesondere beim Super Plus-Kraftstoff durch die derzeit auf 5 Vol.% limitierte Zumischung nicht einstellen lässt. Bei hohen Ethanol-Zugabemengen müssen durch die geringere Löslichkeit im Ottokraftstoff Lösevermittler, Stabilisatoren oder Emulgatoren zugesetzt werden, deren Umweltrelevanz wiederum nicht geklärt ist [54].

Allerdings werden in den USA und insbesondere in Brasilien immer mehr Kraftstoffe mit 85 % Ethanol angeboten, welches aus nachwachsenden Rohstoffen (z. B. Zuckerrohr, Mais, Weizen) erzeugt wird. Notwendig für den Einsatz dieser sogenannten E85-Kraftstoffe sind entsprechende Modifikationen an den Motoren und Kraftstoffsystemen.

In Europa haben sich bislang die artverwandten Ether (insbesondere ETBE) als Ersatzstoff für MTBE durchgesetzt, obwohl die MTBE-Hersteller und die Mineralölindustrie über viele Jahre hinweg die Unverzichtbarkeit von MTBE erklärt hatten und keine nachteiligen Folgen auf Gewässer und Umwelt durch den weit verbreiteten Einsatz von MTBE festgestellt haben wollten. Grund für die Strategieänderung ist die EU-Richtlinie 2003/30/EG zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen vom Mai 2003, nach welcher der Anteil von Biokraftstoffen am Kraftstoffmarkt bis zum Jahr 2010 auf 5,75 % erhöht werden soll. Zu den Biokraftstoffen zählen u. a. Biodiesel, Bioethanol, ETBE und andere, vorausgesetzt, sie werden aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugt.

In der Bundesrepublik Deutschland wurden Biokraftstoffe zunächst vollständig von der Steuer befreit; mittlerweile wurde diese Befreiung teilweise aufgehoben. ETBE gilt dann als Biokraftstoff, wenn der Ethanol-Anteil aus Biomasse stammt. Die Steuervergünstigung bezieht sich daher auch nur auf den Bioethanol-Anteil des ETBE (ca. 45 Gew.%) und gilt derzeit bis Ende 2009. Es ist daher leicht nachzuvollziehen, dass die Mineralölindustrie aus rein wirtschaftlichen Gründen inzwischen die Verwendung von ETBE bevorzugt. In Deutschland sind alle Anlagen zur Herstellung von MTBE aufgrund der enormen Steuervergünstigungen auf ETBE umgestellt worden [54,55]. In anderen europäischen Ländern, in denen keine Steuervergünstigung gewährt wird, wird weiterhin MTBE produziert (z. B. Niederlande, Großbritannien). Als weiterer Ether wird in Europa inzwischen auch TAME

(Tertiär-amylnmethylether) hergestellt. Produktionskapazitäten und Standorte für MTBE, ETBE und TAME in Europa sind in Bild 15 dargestellt.



**Bild 15: Produktionskapazitäten von MTBE, ETBE und TAME an verschiedenen Standorten in Europa 2005 (nach [56], aktualisiert nach [4,57])**

Die Umstellung der Produktion von MTBE zu ETBE lässt sich anhand von Messungen am Kläranlagenablauf einer großen Raffinerie am Oberrhein erkennen (vgl. Bild 16). Seit dem Jahr 2005 wird hier zunehmend ETBE gefunden, das im Jahr 2006 im Mittel etwa 80 % der Ether-Konzentrationen im Kläranlagenauslauf ausmacht. Der MTBE-Anteil stammt nicht mehr aus der Produktion, sondern die MTBE-Konzentrationen im Abwasser sind Rückstände einer größeren Grundwasserverunreinigung auf dem Raffineriegelände, welche derzeit saniert wird. In den letzten Jahren hat sich die Summe der Konzentrationen von MTBE und ETBE (trotz der Verschiebung zu ETBE) mit Werten im Mittel bei 150 µg/L im Kläranlagenablauf wenig verändert. Aufgrund der geringen Abwassermenge im Vergleich zum Abfluss des Oberrheins ergibt sich aus dieser Abwasserbelastung jedoch nur eine Zunahme der MTBE- bzw. ETBE-Konzentrationen im Rhein von maximal 0,1 µg/L.

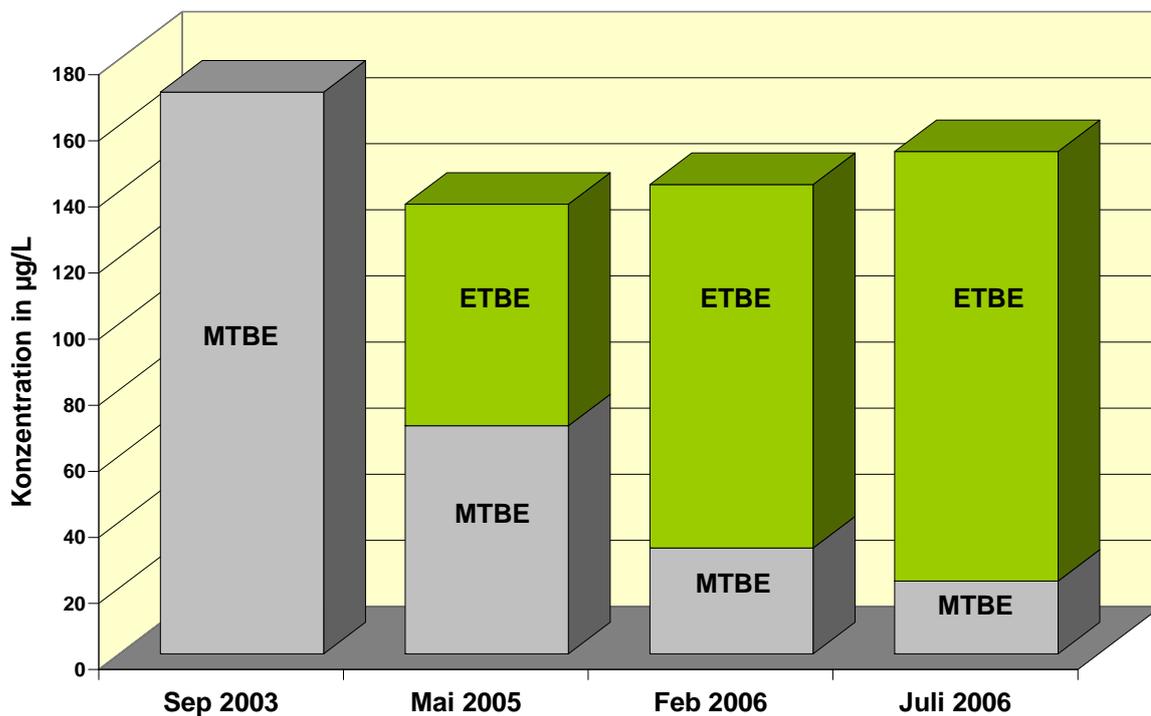


Bild 16: MTBE- und ETBE-Gehalte im Ablauf einer Raffinerie

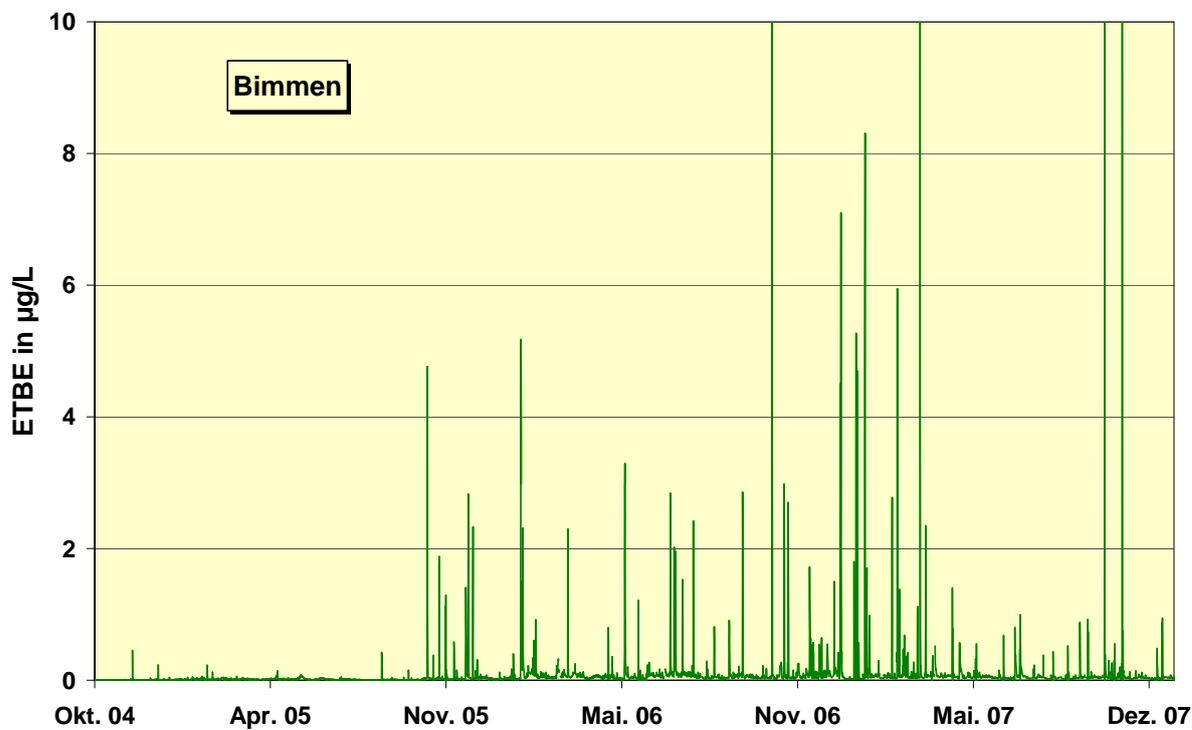
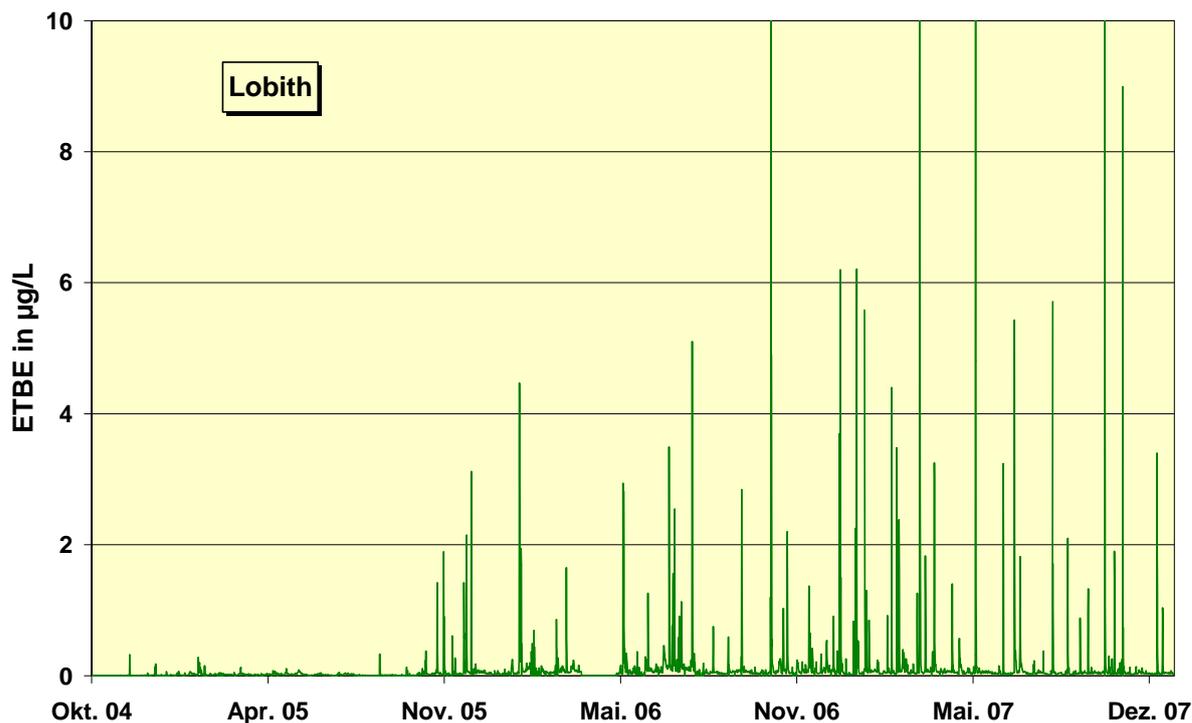


Bild 17a: ETBE-Konzentrationen im Niederrhein bei Bimmen (2004-2007), [www.aqualarm.nl](http://www.aqualarm.nl) [49]



**Bild 17b: ETBE-Konzentrationen im Niederrhein bei Lobith (2004 - 2007),  
www.aqualarm.nl [49]**

Deutlich höhere Konzentrationen an ETBE werden bereits seit Oktober 2005 auch an der deutsch-niederländischen Messstation Bimmen/Lobith beobachtet (Bild 17). Der Anstieg der ETBE-Gehalte spiegelt ebenfalls die Umstellung der Produktionskapazitäten von MTBE auf ETBE in der Bundesrepublik Deutschland wider. Ob hierdurch die Konzentrationen von MTBE an der Messstelle Bimmen/Lobith zurückgehen (vgl. Bild 8), kann derzeit noch nicht abschließend beantwortet werden. Neuere Messwerte für ETBE im Rhein liegen zum Teil bereits über 10 µg/L. Es wird erwartet, dass in naher Zukunft die Produktionskapazitäten für die verschiedenen Ether in Europa noch weiter ansteigen werden, so dass nicht nur im Rhein, sondern auch in anderen größeren Fließgewässern die Konzentrationen zunehmen werden.

Da in den Niederlanden ähnlich wie in der Schweiz keine Steuerbefreiung auf Bioethanolkomponenten gewährt wird, ist die Herstellung von ETBE aufgrund der höheren Kosten wirtschaftlich nicht sinnvoll. Allerdings werden auch auf niederländischen Gewässern ETBE-Transporte durchgeführt und Einträge von den Oberliegern Frankreich und Deutschland sind generell zu erwarten. Seit dem Jahr 2005 werden daher die niederländischen Messstellen an Rhein und Maas regelmäßig auch auf ETBE untersucht. In den Bildern 17c und 17d sind die ETBE-Konzentrationen im Lek bei Nieuwegein und im Amsterdam-Rheinkanal bei Nieuwersluis dargestellt.

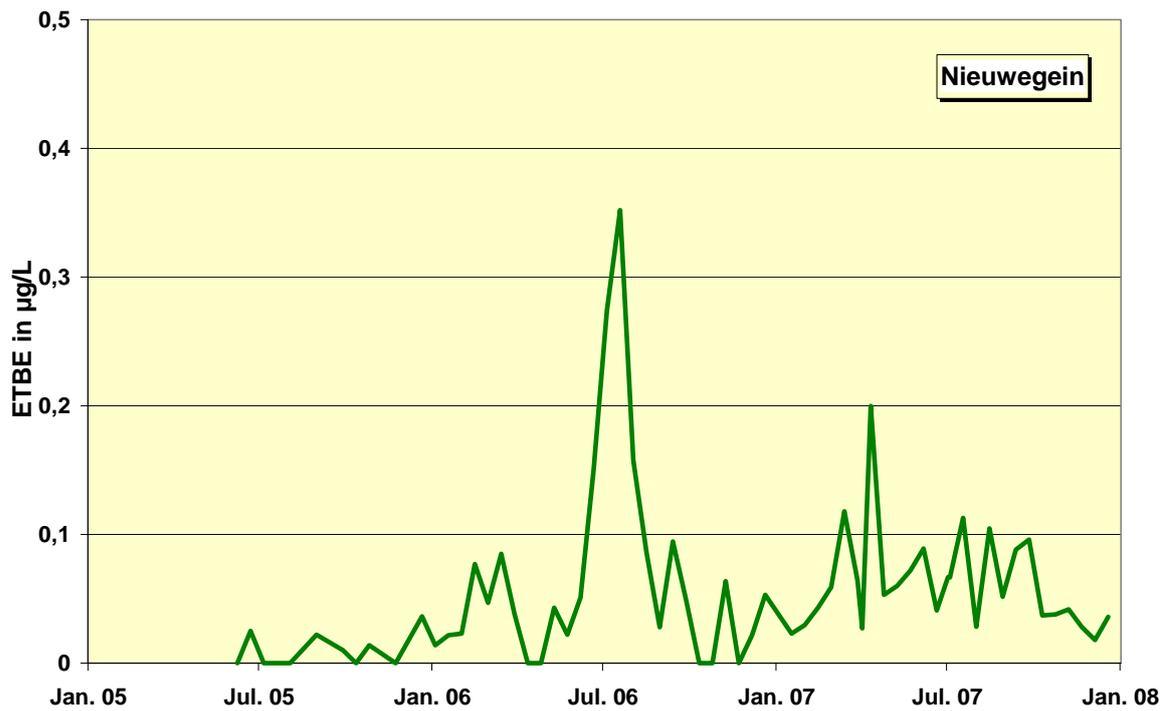


Bild 17c: ETBE-Konzentrationen im Lek bei Nieuwegein (2005 - 2007)

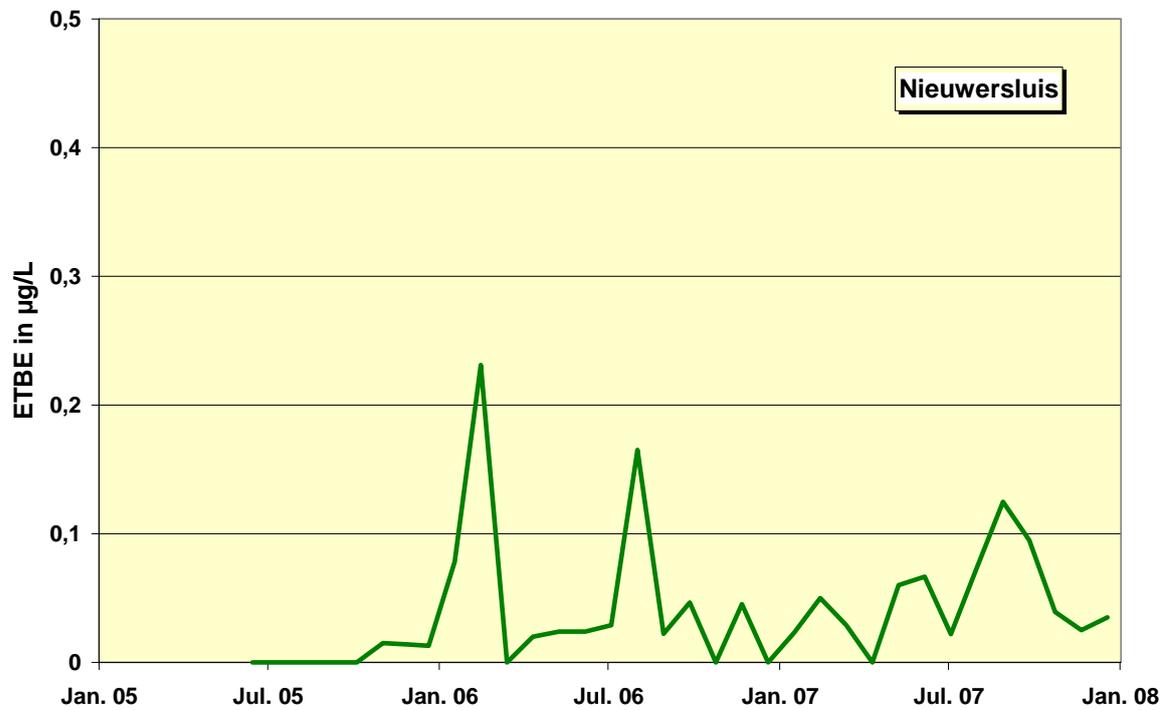
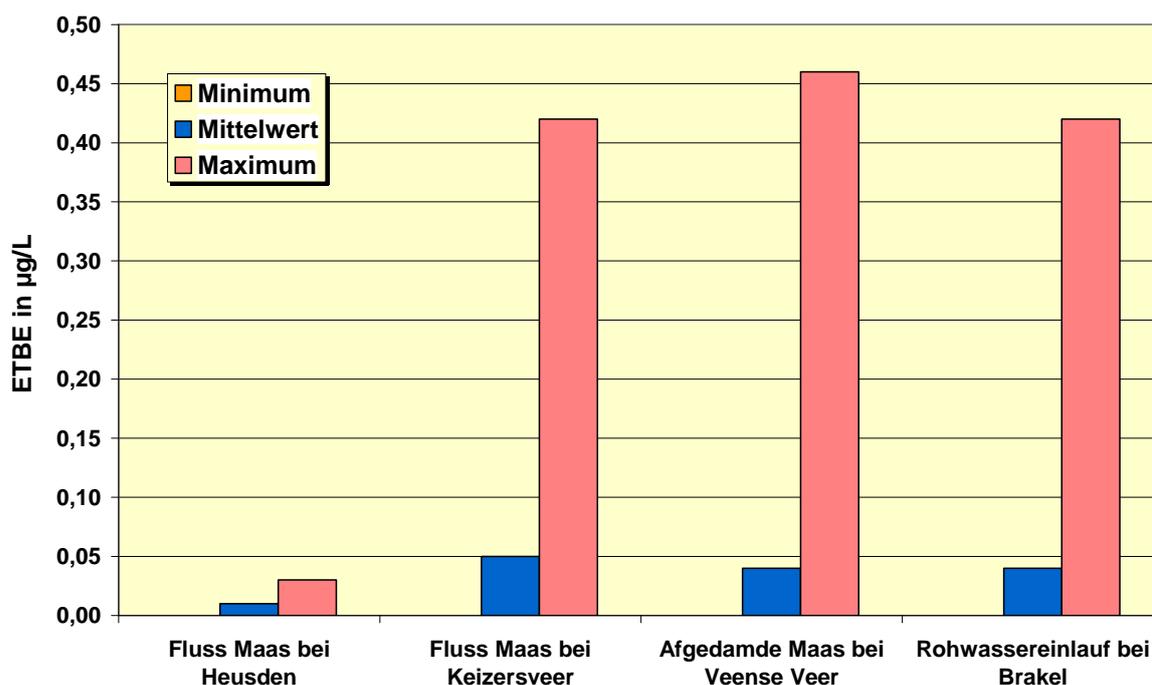


Bild 17d: ETBE-Konzentrationen im Amsterdam-Rheinkanal bei Nieuwersluis (2005 - 2007)

Erwartungsgemäß sind die ETBE-Konzentrationen in Rhein und Maas noch erheblich niedriger im Vergleich zu den MTBE-Gehalten. Die Messwerte von ETBE lagen im Zeitraum 2005 - 2007 überwiegend  $< 0,1 \mu\text{g/L}$  und spiegeln somit auch die ubiquitäre Verbreitung von ETBE im Wasserkreislauf in den Oberflächengewässern wider. Auch am Niederrhein werden derzeit noch deutlich höhere Konzentrationen von MTBE im Vergleich zu ETBE gefunden, obwohl in der Bundesrepublik Deutschland und Frankreich inzwischen überwiegend ETBE als Benzinzusatzstoff hergestellt wird. In den anderen europäischen Ländern wie z. B. Großbritannien, Niederlande, Schweiz etc. wird fast ausschließlich MTBE Ottokraftstoffen zugesetzt. Da auf dem Rhein als wichtigste europäische Wasserstraße sehr große Mengen an Mineralölprodukten einschließlich MTBE und ETBE transportiert werden, können die Untersuchungsergebnisse quasi als Indikator für Produktion, Transport und Verbrauchsmengen von MTBE bzw. ETBE dienen, zumal die signifikanten Einträge durch Transport und Schiffsreinigungen bedingt sind.

Auch die ETBE-Gehalte in der Maas sind im Vergleich zu den MTBE-Konzentrationen deutlich niedriger, was gut mit den bisherigen Ausführungen übereinstimmt.



**Bild 17e: ETBE-Mittelwerte und Minima-/Maximawerte von ETBE in der Maas**

Zukünftig ist davon auszugehen, dass für die großen Flüsse wie Rhein und Maas die Konzentrationen von MTBE, ETBE und anderen Benzinzusatzstoffen aufgrund der erwarteten Nachfrage mittel- bis langfristig eher ansteigen werden.

## **4. Beurteilung von Technologien zur Entfernung von MTBE und artverwandten Ethern aus Wasser**

### **4.1. Allgemeines**

Das Auftreten von MTBE oder ähnlichen Verbindungen in Oberflächengewässern hat Auswirkungen auf die Trinkwassergewinnung. So wird bspw. von den Wasserwerken am Bodensee direkt Rohwasser zur Trinkwassergewinnung entnommen, andere Wasserversorgungen z. B. am Rhein oder Main nutzen Uferfiltrat als Rohwasserressource. Werden hier nennenswerte Konzentrationen an MTBE oder artverwandten Ethern gefunden, muss die Frage geklärt werden, ob die vorhandenen Aufbereitungsprozesse zur Entfernung ausreichen oder ob weitergehende Maßnahmen getroffen werden müssen.

Auf der anderen Seite können erhöhte Konzentrationen von MTBE und anderen Ethern im Trinkwasser verhindert werden, wenn generell die Einträge in die Gewässer soweit wie möglich minimiert oder gänzlich vermieden werden. Bei punktuellen Quellen sollte daher mit Hilfe geeigneter technischer Verfahren eine weitgehende Entfernung der Stoffe vor dem Freisetzen in die aquatische Umwelt vorgenommen werden.

In der Literatur werden verschiedene Aufbereitungstechniken in Hinblick auf ihre Wirksamkeit gegenüber MTBE und artverwandten Ethern beschrieben [43,58,59,60,61,62]. In [61] wird ein umfassender Überblick gegeben, wobei auch Technologien untersucht wurden, die in Deutschland nicht zur Trinkwasseraufbereitung zugelassen sind. Die Untersuchungen reichten von Labor- und Pilotanlagen bis hin zu Messungen an Großanlagen in Wasserwerken. Aus allen Studien lässt sich jedoch ableiten, dass MTBE nur mit hohem Aufwand aus Wasser zu entfernen ist.

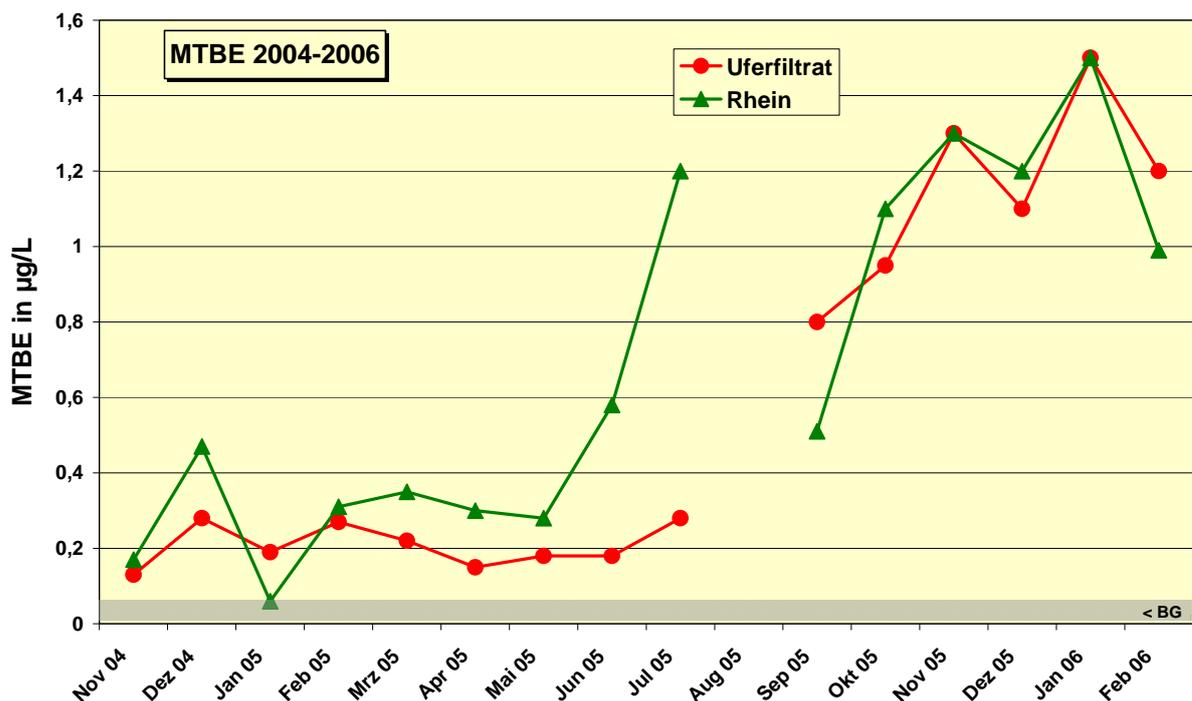
### **4.2. Uferfiltration und Untergrundpassage**

Die stabile und damit wenig reaktive chemische Struktur von MTBE und seine hohe Löslichkeit in Wasser sowie die schlechte Sorption an Boden bewirken eine große Persistenz und Mobilität im Untergrund. Da die artverwandten Ether ähnliche Strukturen besitzen, ist auch für ETBE, TAME und andere Substanzen nur ein bedingter mikrobieller Abbau im Untergrund zu erwarten.

In verschiedenen Studien wurde gezeigt, dass MTBE prinzipiell von Mikroorganismen sowohl unter anaeroben als auch unter aeroben Bedingungen abgebaut werden kann [63,64,65,66,67,68], allerdings verläuft die mikrobielle Umsetzung nur langsam. Bei diesen Studien handelte es sich jedoch meist um Laboruntersuchungen, in denen spezielle Mikroorganismen oder reine Zellkulturen isoliert wurden, die MTBE als alleinige Kohlenstoffquelle verwerten oder im Rahmen eines Co-Metabolismus abbauen. Das gleichzeitige

Vorhandensein von anderen Kohlenstoffquellen wie z.B. BTEX verlangsamt den Abbau von MTBE häufig drastisch.

Untersuchungen an Uferfiltratstrecken bestätigten die Ergebnisse dieser Studien. So mussten bspw. die Wasserwerke am Niederrhein unerwünschte Auswirkungen der zunehmenden MTBE-Belastung feststellen, wie in Bild 18 zu erkennen ist. Bedingt durch den Anstieg der MTBE-Konzentrationen im Rheinwasser im 2. Halbjahr 2005 nahmen auch die Gehalte in ufernahen Pegeln in rascher Zeit zum Teil erheblich zu. Die geringe Entfernenbarkeit von MTBE durch Uferfiltration oder Langsandsandfiltration wurde bereits bei mehreren Untersuchungen im Rheineinzugsgebiet festgestellt [43,48]. Aber auch Uferfiltratstrecken an anderen Flüssen sind nicht in der Lage, MTBE weitgehend zurückzuhalten. So wurde bspw. im Main und im Main-Uferfiltrat MTBE in ähnlich hohen Konzentrationen gemessen, obwohl hier im Gegensatz zum Niederrhein anoxische Bedingungen vorlagen. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch in der Schweiz erhalten. Im Uferfiltrat der Limmat (aerobe Verhältnisse) werden zwar niedrigere MTBE-Konzentrationen gemessen; es wird jedoch keine vollständige Elimination wie bei gut abbaubaren Stoffen beobachtet (vgl. Bild 19) [46].



**Bild 18:** MTBE-Konzentrationen im Rheinwasser und in einer ufernahen Messstelle ohne landseitigen Grundwasseranteil (monatliche Stichproben)

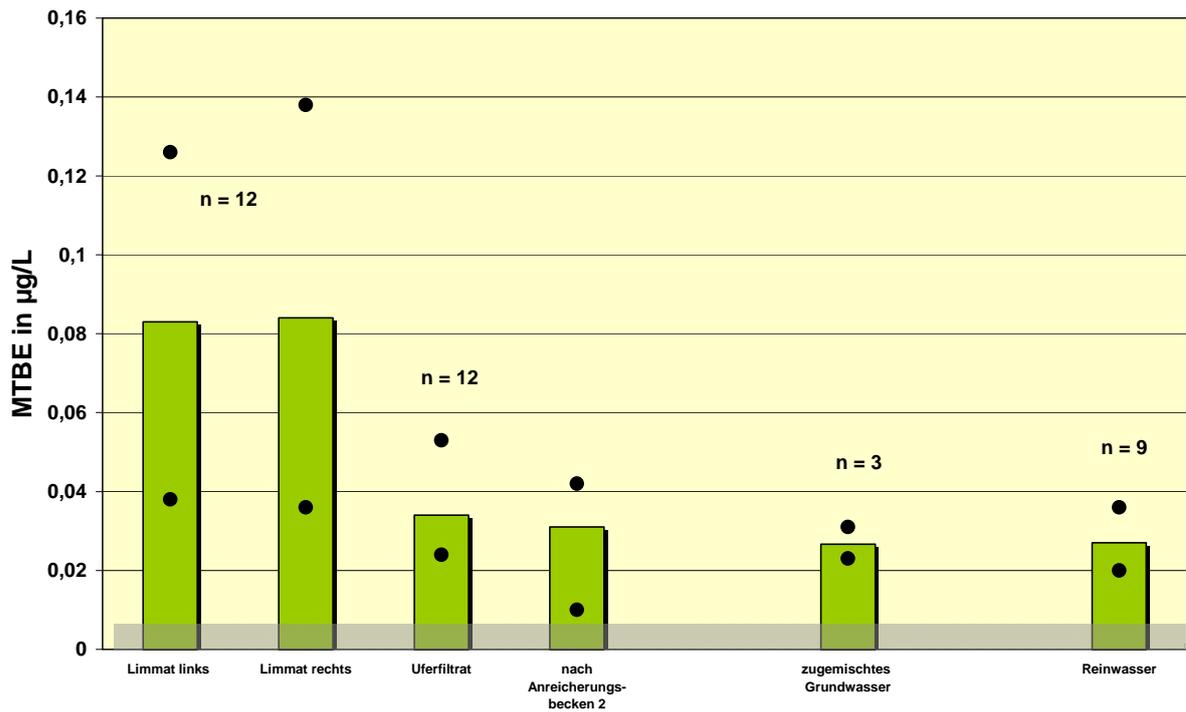


Bild 19: MTBE-Konzentrationen in der Limmat, im Uferfiltrat und im zugemischtem Grundwasser sowie im zugehörigen Trinkwasser im Jahr 2005 [46]

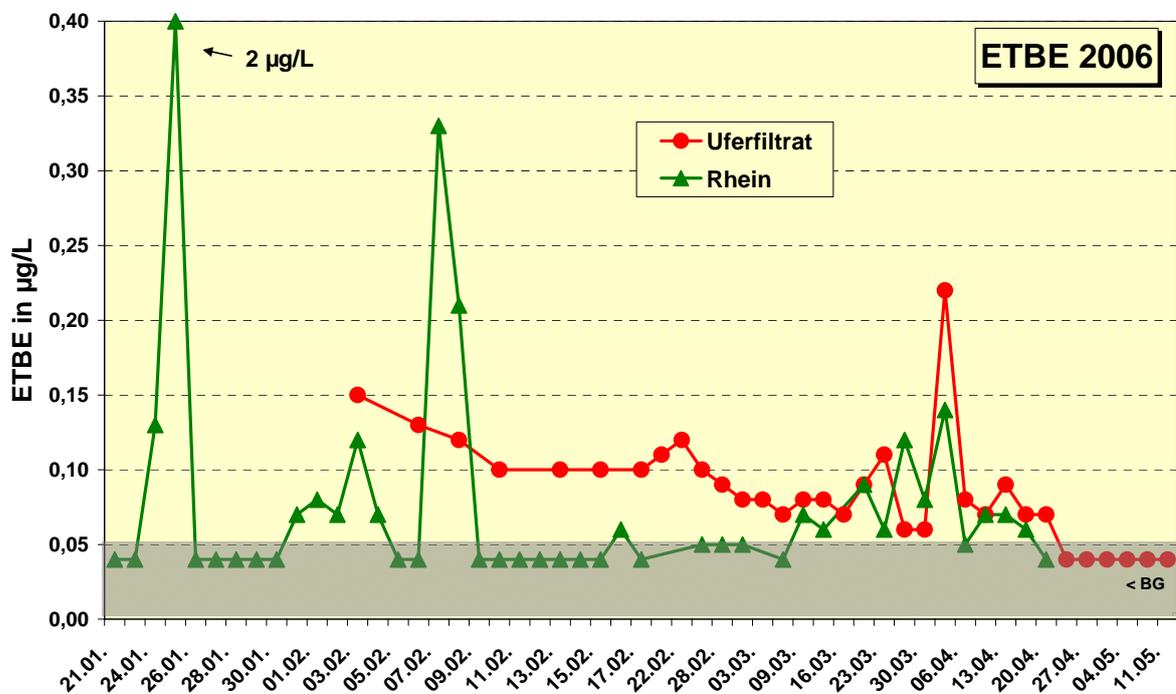


Bild 20: Vorkommen von ETBE im Rheinwasser und im Rheinuferfiltrat (Tagesstichproben) - 2006

Zum Verhalten der alternativen Ether bei der Uferfiltration gibt es bislang nur wenig Datenmaterial in der Literatur. Mc Kinnon et al. [69] beobachteten eine gegenüber MTBE noch erhöhte Mobilität von DIPE im Untergrund, während ETBE und TAME sich ähnlich mobil wie MTBE zeigten. Durch die ansteigenden Konzentrationen im Rhein lässt sich inzwischen auch ETBE im Uferfiltrat einer aeroben Strecke am Rhein nachweisen (s. Bild 20).

MTBE und artverwandte Ether lassen sich demnach nicht durch einfache natürliche Aufbereitungsverfahren wie Untergrundpassage wirkungsvoll und zuverlässig entfernen.

### 4.3. Belüftung

Belüftung bzw. der Einsatz von Stripkolonnen ist ein Verfahren, das in der Trinkwasseraufbereitung zum Stand der Technik zählt und zu dem viele Betriebserfahrungen aus der Praxis vorliegen. Ein großer Vorteil ist die weitgehende Unabhängigkeit von Schwankungen in der Rohwasserbeschaffenheit. Jedoch muss in vielen Fällen eine Behandlung des Abgasstroms erfolgen, und der Einfluss von Scaling oder Fouling und Korrosion ist nicht zu unterschätzen.

Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften von MTBE und den artverwandten Ethern (hoher Dampfdruck, niedrige Siedetemperatur) kann zunächst erwartet werden, dass die Stoffe leicht in die Gasphase übergehen. Jedoch weisen MTBE und ETBE eine relativ hohe Wasserlöslichkeit auf und die Henry-Koeffizienten liegen zum Teil deutlich niedriger als bspw. für Benzol oder Tetrachlorethen - zwei Stoffe, die großtechnisch durch Belüftung entfernt werden können (vgl. Tabelle 3). Daher wird die Entfernung der Ether durch Belüftungsverfahren schwierig, insbesondere bei niedrigen Konzentrationen.

**Tabelle 3: Henry-Koeffizienten im Vergleich**

Stoff	Henry-Koeffizient [atm m <sup>3</sup> /mol]
MTBE	5,9 • 10 <sup>-4</sup> [9]
ETBE	27 • 10 <sup>-4</sup> [9]
Benzol	49,6 • 10 <sup>-4</sup> [74]
Tetrachlorethen	113,2 • 10 <sup>-4</sup> [74]

Für eine effiziente Elimination von MTBE durch eine Belüftungsstufe sind hohe Luft/Wasser-Verhältnisse (Werte zwischen 100:1 und 150:1) notwendig [69,70,71,72]. Diese sind deutlich höher als beispielsweise für die Entfernung von Benzol, so dass bei Anwendungen, in denen MTBE und Benzol als Kontaminanten vorhanden sind, eine Auslegung

des Belüftungsprozesses auf die Entfernung von MTBE immer auch zu einer deutlichen Reduzierung der Benzolgehalte führen wird. Die Effizienz des Prozesses nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu, jedoch resultieren bei höheren Temperaturen auch unerwünschte Nebeneffekte wie Scaling und Fouling durch Ausfällungen von Eisen-, Mangan- oder Carbonatsalzen.

Die alternativen Ether DIPE, TAME and ETBE lassen sich durch Belüftungsverfahren leichter entfernen als MTBE [69,72]. Jedoch sinkt die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens mit abnehmender Konzentration des zu entfernenden Stoffes deutlich, so dass neben hohen Luft/Wasser-Verhältnissen auch große Stripppkolonnen erforderlich sind, um die Ether im Spurenbereich zu entfernen. Die Berechnung einer Kolonne zur technischen Entfernung von MTBE durch Belüftung ergab, dass sowohl große Stripppkolonnen als auch hohe Luft/Wasser-Verhältnisse notwendig sind, was hohe Investitions- und Betriebskosten erfordern würde [43].

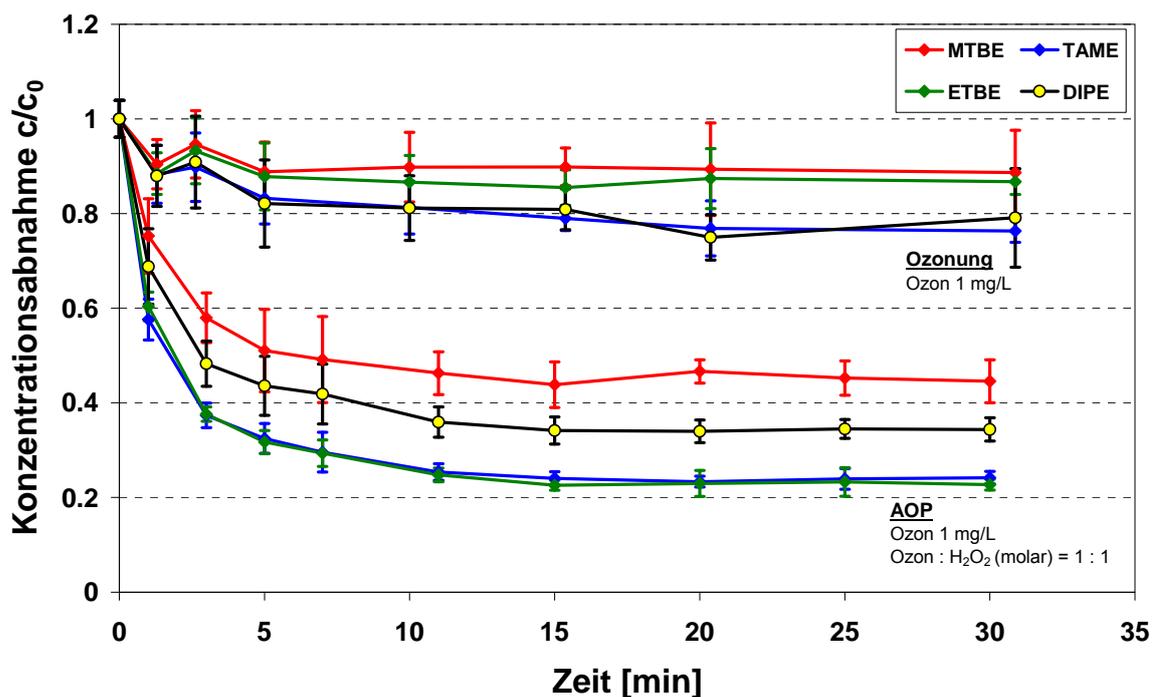
In den USA wurden mehrere Strippanlagen zur Aufbereitung MTBE belasteter Grundwässer zu Trinkwasser eingesetzt. Die Ausgangskonzentrationen lagen zwischen 50 µg/L und 1 mg/L [44,69, 73] und Eliminationsraten von bis zu 95 % wurden erreicht. In Deutschland existieren zwei Anlagen zur Sanierung von Altlasten mittels Belüftung – auf dem Gelände der ehemaligen Leuna-Raffinerie und bei einer Altlast in der Nähe einer Tankstelle [64]. An beiden Standorten wurden Eliminationsraten zwischen 90 und 95 % erreicht, bei Anfangskonzentrationen von mehreren 100 µg/L. Jedoch ist bisher keine Anwendung von Stripppkolonnen zur Entfernung von MTBE in der Trinkwasseraufbereitung in Deutschland bekannt.

#### **4.4. Oxidative Umsetzung**

Die oxidative Umsetzung von MTBE und den alternativen Ethern bei der Ozonung erfolgt nicht durch die direkte Reaktion der Stoffe mit Ozon, sondern nur über die Bildung von hochreaktiven OH-Radikalen, die dann sehr schnell und unselektiv mit den Benzinzusatzstoffen reagieren können. Da die Bildung von OH-Radikalen aus Ozon bevorzugt bei pH > 8 abläuft, ist die Reaktion stark vom pH-Wert des Wassers abhängig. In der Literatur finden sich zahlreiche Studien zur Umsetzung von MTBE und den alternativen Ethern mit Ozon [43,60,62,75, 76,77,78,79,80,81].

Alle Studien bestätigen den radikalischen Reaktionsmechanismus. Natürliche Wasserinhaltsstoffe (NOM) haben einen großen Einfluss auf die Effizienz der Umsetzung von MTBE mit Ozon. Sie konkurrieren zum einen mit den Ethern um die gebildeten OH-Radikale, können aber auch in Folgereaktionen hindernd oder fördernd eingreifen. Darüber hinaus kann das Vorhandensein von NOM auch eine Beschleunigung des Abbaus von MTBE bewirken. Als Radikal-Scavenger wirken auch die im Wasser vorhandenen Carbonat- und Hydrogencarbonationen. Somit ist die Elimination von MTBE in natürlichen Wässern zumeist schlechter als in Laborversuchen mit demineralisiertem Wasser.

Bild 21 zeigt die Elimination von MTBE und den alternativen Ethern aus Leitungswasser in einem Laborversuch bei einer Ozonzugabemenge von 1 mg/L. Sowohl bedingt durch den pH-Wert von 7,4 und den hohen Carbonat- bzw. Hydrogencarbonat-Anteil im Leitungswasser kann nur eine geringfügige Abnahme der MTBE-Konzentration beobachtet werden. ETBE, TAME und DIPE werden unter diesen Bedingungen etwas besser durch Ozon entfernt als MTBE. Unter praxisnahen Bedingungen lassen sich daher die Ether nicht vollständig umsetzen, es werden deutlich höhere Mengen an Ozon benötigt.



**Bild 21:** Elimination von MTBE und den alternativen Ethern ETBE, TAME und DIPE bei der Ozonung und der Anwendung von Ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Leitungswasser in Laborversuchen (Anfangskonzentration der Benzinzusatzstoffe: 10 µg/L)

Hochreaktive OH-Radikale lassen sich auch z. B. durch Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu ozonhaltigem Wasser oder durch den Einsatz von UV-Strahlung kombiniert mit Ozon oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzeugen. Bei letzteren Prozessen absorbiert das Oxidationsmittel die UV-Strahlung und zersetzt sich zu OH-Radikalen. Diese Technologien werden unter dem Stichwort AOP (Advanced Oxidation Processes) zusammengefasst. Andere technische Möglichkeiten OH-Radikale zu generieren, bieten Prozesse wie Fenton- und Photo-assistierte Fenton-Reaktionen, Sonolyse und kombinierter Einsatz von Sonolyse mit Ozon, UV/TiO<sub>2</sub> sowie die direkte Erzeugung von OH-Radikalen durch die Homolyse von Wasser, bspw. durch Gamma-Radiolyse, ionisierende Strahlung oder Vakuum-Ultraviolett-Strahlung. Diese Methoden werden jedoch derzeit nur im Abwasserbereich oder zur Aufarbeitung von Altlasten angewandt. Insbesondere die direkte Homolyse von Wasser ist hauptsächlich von

akademischem Interesse, da derzeit die Wirtschaftlichkeit für eine praxisgerechte Anwendung nicht gegeben ist.

Alle Studien zur Umsetzung von Benzinzusatzstoffen mit AOP in der Literatur zeigen eine gute Elimination [43,58,60,62,75,76,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100,101,102,103]. Allerdings ist der Aufwand zur Entfernung von MTBE und den alternativen Ethern wesentlich höher als bei anderen, leichter reagierenden Stoffen. In Bild 21 ist die Elimination der Ether bei der Ozonung mit der Verfahrenskombination Ozon / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verglichen. Durch die schnelle Erzeugung von OH-Radikalen wird insbesondere zu Beginn eine rasche Abnahme der Etherkonzentrationen erreicht. Nach der Startphase ergibt sich jedoch keine weitere Veränderung der Ether-Konzentrationen mehr, da keine OH-Radikale mehr zur Verfügung stehen. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) bewirkt insgesamt eine erhebliche Verbesserung der Umsetzung, allerdings werden auch hier zur vollständigen Entfernung hohe Mengen an Ozon und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> benötigt [58].

Es wurden zahlreiche Untersuchungen zur Ermittlung und Identifizierung der Oxidationsprodukte bei der Oxidation von MTBE durchgeführt [62,78,89,102]. Hauptprodukte sind vor allem tert-Butylalkohol (tBA) und tert-Butylformiat (tBF), daneben entstehen Formaldehyd und Aceton sowie weitere organische Säuren und Aldehyde. Die Verteilung der entstehenden Produkte variiert je nach Untersuchungsbedingungen, eine vollständige Mineralisierung wurde jedoch in allen Studien nur unter unverhältnismäßig hohem Oxidationsmitteleinsatz erreicht. Oxidationsprodukte der alternativen Ether wurden bislang nur vereinzelt bestimmt; aufgrund der ähnlichen chemischen Struktur sind aber die korrespondierenden Alkohole, Aldehyde und organischen Säuren als Abbauprodukte zu erwarten. Bei ETBE entsteht bspw. als Hauptabbauprodukt neben tBA tert-Butylacetat anstatt tBF [75], bei TAME tert-Amylalkohol und tert-Amylformiat statt tBA und tBF [102].

Je nach eingesetztem Oxidationsverfahren muss die Bildung weiterer unerwünschter Nebenprodukte aus Wasserinhaltsstoffen berücksichtigt werden. Beim Einsatz von Ozon basierten AOP kann es bspw. zur Bildung von Bromat aus Bromid kommen, wobei der Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die Bildung von Bromat herabsetzt [60,76,78]. Vor der Implementierung eines Ozon basierten AOP muss daher das Bromatbildungspotential des Wassers beachtet werden. Ähnliches gilt für die Bildung von Nitrit aus Nitrat während UV-basierter AOP. Insbesondere bei Bestrahlung mit Licht kurzer Wellenlänge muss mit der Bildung von Nitrit gerechnet werden.

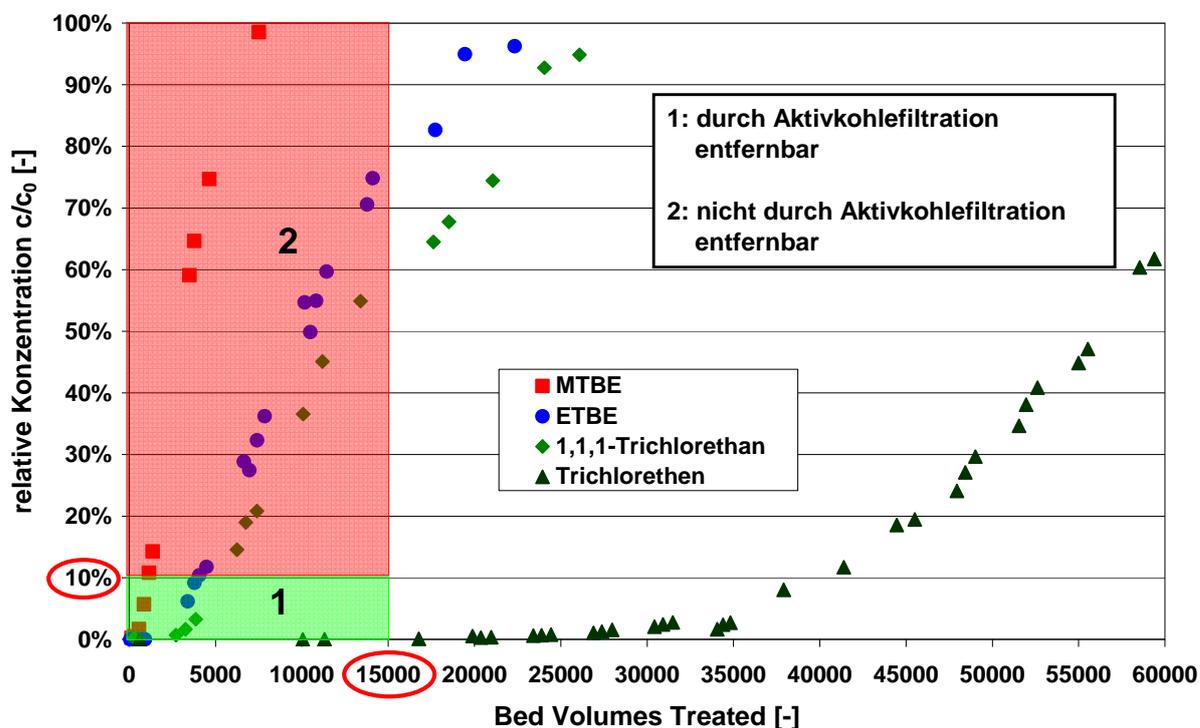
Eine Betrachtung der Wirtschaftlichkeit verschiedener Oxidationsverfahren zur Entfernung von MTBE und den alternativen Ethern zeigt deutlich, wie kostenintensiv diese Verfahren sind. Im Vergleich zur Entfernung von BTEX, Atrazin oder anderen organischen Spurenstoffen wird ein bis zu 10fach höherer Energieeinsatz zur Entfernung von MTBE benötigt. Die alternativen Ether lassen sich nach den bisherigen Untersuchungen nur marginal effizienter eliminieren [72].

## 4.5. Adsorption

In der Literatur wurde die Adsorption von MTBE an verschiedenen Aktivkohlen und anderen Adsorbentien eingehend untersucht [44,63,71,104,105,106,107]. Dabei zeigte sich, dass die in Deutschland weit verbreiteten Steinkohle basierten Aktivkohlen (F300 – F600) nur ein moderates Adsorptionsvermögen für MTBE aufweisen. Auch Braunkohle und Holz basierte Kohlearten zeigen im Vergleich kaum bessere Adsorptionseigenschaften für MTBE.

Die alternativen Ether werden aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften etwas besser an Aktivkohle adsorbiert, wobei die Selektivität um so höher ist, je geringer die Wasserlöslichkeit der betreffenden Substanz [72,104].

Die Aufnahme von Durchbruchkurven von MTBE und ETBE an einer Kleinfiltertestsäule [108] mit F400, einer Kohle auf Steinkohlebasis, bestätigte, dass beide Stoffe im Filter nahezu nicht zurückgehalten werden (vgl. Bild 22). MTBE und ETBE müssen demnach als trinkwasserrelevant angesehen werden, da eine Elimination durch Aktivkohle nur sehr eingeschränkt, d.h. nur bei sehr kurzen Filterlaufzeiten, möglich ist.



**Bild 22:** Durchbruchkurven von MTBE und ETBE an einer Kleinfiltertestsäule [108] (Trichlorethen = gut durch Aktivkohle entferntbar, 1,1,1-Trichlorethan = schlecht durch Aktivkohle entferntbar)

In verschiedenen Studien wurden weitere Adsorbentien auf ihre Selektivität gegenüber MTBE und anderen Ethern getestet [44,64,105,106,107,109,110,111,112,113]. Kohlebasierte Harze und Zeolite zeigten eine der Aktivkohle überlegene Adsorptionsleistung bei MTBE, wobei bei den Zeoliten die Adsorption abhängig von der Porengröße und der Oberflächenladung ist. Poröse Graphit-basierte Harze adsorbieren ebenfalls besser als Aktivkohle, jedoch schlechter als die kohlebasierten Harze. Die untersuchten synthetischen Harze wiesen ein geringeres Potential zur Entfernung von MTBE auf als herkömmliche Aktivkohle. Ein Vorteil bei der Verwendung von synthetischen Harzen oder Zeoliten ist die Möglichkeit, entsprechende Adsorbentien für bestimmte Schadstoffe (bspw. durch Anbringen von funktionellen Gruppen oder das Einstellen der Porengröße) zu entwickeln. Darüber hinaus ist die Regenerierung einfacher als bei Aktivkohle und kann on-site durchgeführt werden, da diese Materialien wesentlich beständiger gegenüber Hitze oder Chemikalien sind. Allerdings sind die Anschaffungskosten recht hoch. Aus vielerlei Gründen ist ihre Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung nicht erlaubt.

Ein weiterer Vorteil alternativer Adsorbentmaterialien ist die „Unempfindlichkeit“ gegenüber natürlichem organischen Material (NOM). Zeolite und kohlebasierte Harze wiesen in Untersuchungen im Labor- bzw. Pilotmaßstab im Gegensatz zu Aktivkohle keine Verschlechterung der Adsorptionseigenschaften für MTBE auf. Unter den Aktivkohlen zeigte sich die Kohle auf Kokosnuss-Schalen-Basis am wenigsten durch das Vorhandensein von NOM beeinflusst [44,106,107,114]. Neben den natürlichen organischen Stoffen konkurrieren auch andere Substanzen, insbesondere die oft in Verbindung mit MTBE vorkommenden BTEX, um die Porenplätze an den Adsorbentmaterialien. BTEX werden wesentlich besser adsorbiert als MTBE, was schließlich sogar zur Freisetzung von bereits adsorbiertem MTBE führen kann [64,70,112,114,115]. Dieser Einfluss tritt bei Aktivkohle stärker als bei den alternativen Adsorbentmaterialien in Erscheinung.

#### **4.6. Membranprozesse**

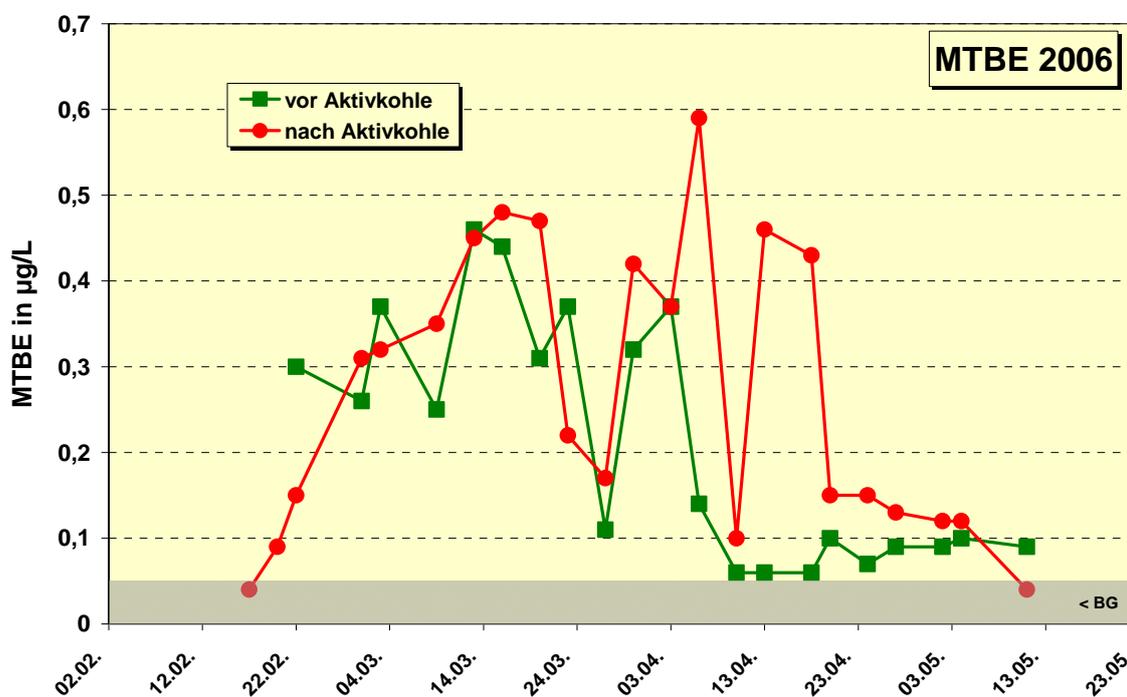
Im Allgemeinen werden in der Wasseraufbereitung im Rahmen von Membranverfahren Ultra- und Nanofiltration sowie Umkehrosmose angewandt. Ultrafiltration ist aufgrund der Größe der Membranporen nicht in der Lage, MTBE wirksam zurückzuhalten [116,117]. Die Nanofiltration erreicht dagegen einen Rückhalt von 88 - 98 %. Jedoch muss die großtechnische Anwendung von Nanofiltrationsanlagen mit Vorsicht betrachtet werden, da aufgrund der geringen Transmembranflüsse sehr große Membranflächen erforderlich sind. Darüber hinaus wird nicht nur MTBE entfernt, sondern auch die meisten anderen organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffe, was eine abschließende Konditionierung des Wassers erfordert, um die Vorgaben der Trinkwasserverordnung einzuhalten.

#### 4.7. Situation in Wasserwerken

Für die Gewinnung und Aufbereitung von Trinkwasser kommen viele der betrachteten technologischen Verfahren nur sehr eingeschränkt in Betracht. Typische Verfahren der Trinkwasseraufbereitung sind Uferfiltration bzw. Bodenpassage, Langsam- oder Schnell-sandfiltration, Belüftung, Ozonung und Aktivkohlefiltration.

Im Rahmen von Forschungsvorhaben und Projekten wurden verschiedene Wasserwerke in Deutschland hinsichtlich der Eliminationsleistung von MTBE untersucht. Bei drei stichprobenartigen Probenahmen in einer Belüftungseinheit konnte lediglich eine MTBE-Konzentrationsabnahme von knapp 30 % (von 0,39 µg/L auf 0,28 µg/L, vgl. auch [43]) festgestellt werden.

Bei umfangreichen Messungen in Wasserwerken mit Ozonung und Aktivkohlefiltration (vgl. Bild 23 und Bild 24) wurden noch erhöhte MTBE- und ETBE-Konzentrationen nach der Ozonung (= vor Aktivkohlefiltration) gefunden; ein Hinweis darauf, dass die vorangehende Ozonung nicht in der Lage ist, MTBE und ETBE weitgehend zu entfernen. Die Messwerte von Zu- und Ablauf des großtechnischen Aktivkohlefilters zeigen deutlich, dass die Gehalte an MTBE auch durch die vorhandene Aktivkohlefiltration nicht nennenswert reduziert werden konnten.

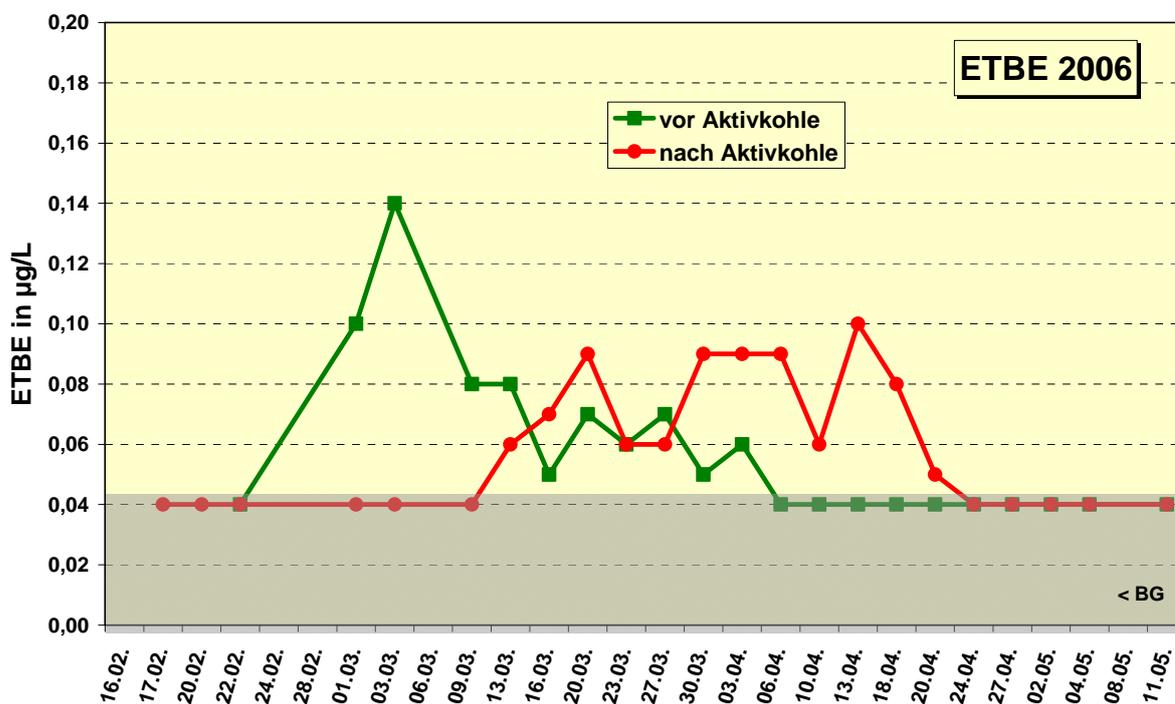


**Bild 23: Elimination von MTBE durch Aktivkohlefiltration im Wasserwerk**

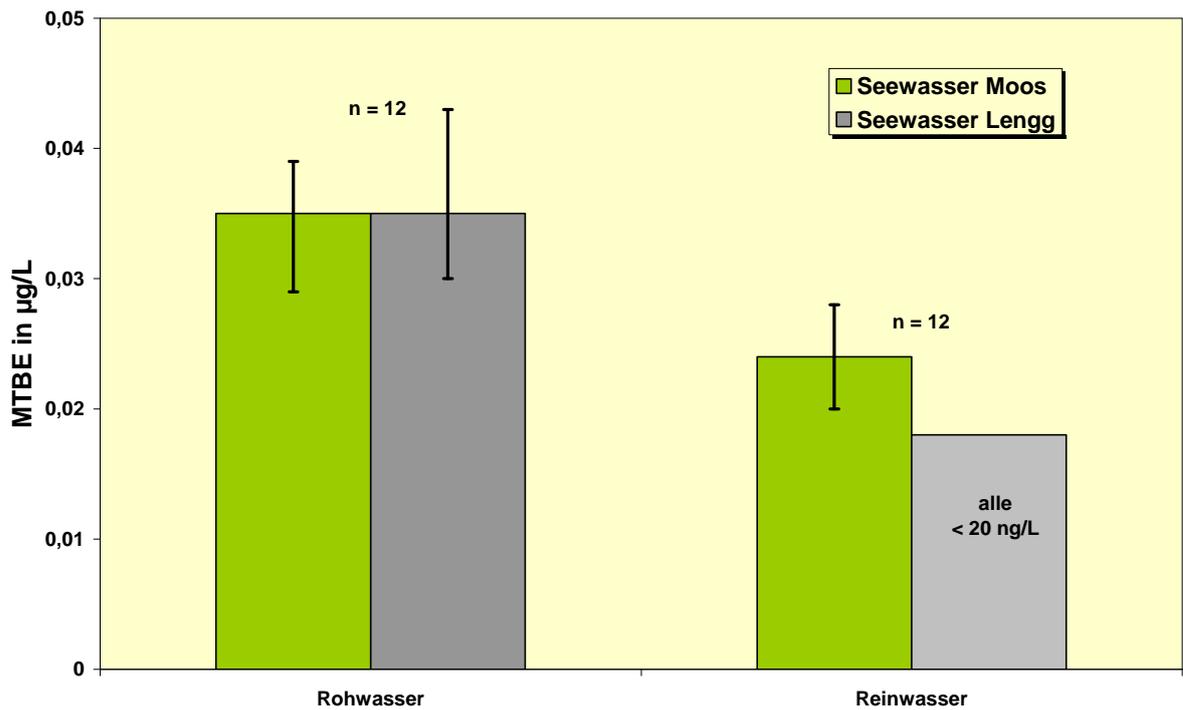
Ein ähnliches Verhalten wurde für ETBE beobachtet (Bild 24). Die Konzentrationen lagen hier allerdings deutlich niedriger als bei MTBE, bedingt durch die geringere Belastung des Rohwassers. Auch ETBE kann im Mittel nicht weitgehend durch eine Ozonung und eine Aktivkohlefiltration entfernt werden. Die teilweise erhöhten Konzentrationen im Ablauf des Aktivkohlefilters sind durch Desorptionseffekte bei einem Rückgang der Zulaufkonzentrationen zu erklären.

Messungen in der Aufbereitung der Seewasserwerke Moos und Lengg der Wasserversorgung Zürich ergaben, dass eine zweistufige Ozonung (Vorozonung mit Schnellfiltration und anschließender Zwischenozonung) sowie nachfolgende Aktivkohlefiltration nicht immer in der Lage sind, geringste Spuren von MTBE zu entfernen (Bild 25), [46].

Eine grobe Abschätzung der Belastung deutscher Trinkwässer mit MTBE ist in einer Studie von Kolb und Püttmann enthalten [59]. In 50 Städten wurden Trinkwasserproben entnommen und auf MTBE untersucht, wovon 46 % Spuren von MTBE im Bereich zwischen 0,01 und 0,07 µg/L aufwiesen. Auch im Züricher Trinkwasser wird MTBE in Spurenkonzentrationen von max. 0,04 µg/L nachgewiesen [46].



**Bild 24:** Elimination von ETBE durch Aktivkohlefiltration im Wasserwerk



**Bild 25: Elimination von MTBE in den Seewasserwerken der Wasserversorgung Zürich im Jahr 2005 (zweistufige Ozonung und Aktivkohlestufe [46])**

In den Niederlanden wurden ebenfalls zahlreiche Messungen auf MTBE im Trinkwasser durchgeführt. Die hierbei festgestellten Konzentrationen lagen, sofern ein positiver Nachweis möglich war, bei wenigen Zehntel Mikrogramm pro Liter. In den Niederlanden gilt für MTBE ein Vorsorge-Richtwert von 1 µg/L im Trinkwasser [118, 119, 120].

## 5. Aktuelle Entwicklungen

Aufgrund der derzeitigen gesetzlichen Rahmenbedingungen in Europa und in der Bundesrepublik Deutschland werden Biokraftstoffe gezielt gefördert. Dies geschieht sowohl direkt durch Steuervergünstigungen als auch indirekt durch die sog. Beimischungspflicht für Biokraftstoffe zu fossilen Kraftstoffen.

Als Biokraftstoff gilt Biodiesel, welcher bis Juli 2006 von jeglicher Steuer befreit war. Seit August 2006 wird Biodiesel mit 9 Ct/Liter besteuert. Ab dem Jahr 2007 wird die Steuer auf Biodiesel jedes Jahr um 6 Ct/Liter erhöht. Ab 2012 gilt dann ein Steuersatz von 45 Ct/Liter, der annähernd der Besteuerung von fossilem Diesel entspricht.

Bioethanol wird derzeit in Deutschland noch nicht besteuert. Gemäß dem im Jahr 2006 vom Bundestag verabschiedeten Biokraftstoffquotengesetz soll der Anteil von Biokraftstoffen bis 2010 auf 6,75 % und bis 2015 auf 8 % steigen. Diese Quoten gelten sowohl für Biodiesel als auch für Bioethanol und sind anspruchsvoller als in der Biokraftstoffrichtlinie der EU vom Jahr 2003. Nach dieser Richtlinie soll der Biokraftstoffanteil bis 2010 auf 5,75 % und bis 2020 auf 10 % ansteigen.

Seit einiger Zeit wird sehr heftig um die Nachhaltigkeit von Biokraftstoffen in der Öffentlichkeit und in Fachkreisen diskutiert. Unterschiedliche Auffassungen gibt es vor allem beim CO<sub>2</sub>-Einsparungspotential im Vergleich zu fossilen Energiequellen und aus ethischer Sicht zur Verwendung von nahrungsrelevanten Rohstoffen wie z. B. Getreide, Zucker, Pflanzenöle etc. zur Biokraftstoffgewinnung. Die Wirtschaftlichkeit von Biokraftstoffen ist primär eine steuerliche Frage, d. h. ohne steuerliche Vergünstigungen ist der Einsatz von Biokraftstoffen auch in Zukunft nicht wirtschaftlich darstellbar. Die mangelnde Wirtschaftlichkeit von Biodiesel und Bioethanol zeigt sich vor allem darin, dass die Rohstoffkosten z. B. für Getreide, Mais und Zucker in den letzten Monaten zum Teil drastisch angestiegen sind und gleichzeitig die steuerliche Vergünstigung schrittweise zurückgefahren wird.

Zu den Biokraftstoffen der 1. Generation zählen Biodiesel und Bioethanol, die aus Rohstoffen gewonnen werden, die mit der Nahrungsmittelproduktion konkurrieren.

Bioethanol wird großtechnisch durch alkoholische Vergärung von Zucker, welcher aus Zuckerrüben oder Zuckerrohr stammt, hergestellt. Insbesondere in Brasilien und den USA wird Bioethanol in großen Mengen produziert (ca. 16.000 kt für beide Länder in 2007, Europa < 2.000 kt, Deutschland 1.200 kt im Jahr 2006). Ethanol wird ausschließlich in Mischungen mit Ottokraftstoffen verwendet. Maximal ist dies bis 85 Vol.% möglich (E85 Treibstoff). Da Ethanol hygroskopisch ist, wird es Ottokraftstoffen nur zu einem geringen Prozentsatz direkt oder nach der großtechnischen Umsetzung zu ETBE zugegeben. Wie bereits erwähnt, wurden in der Bundesrepublik Deutschland in den letzten Jahren die bestehenden MTBE-Anlagen zur Herstellung von ETBE umgerüstet.

Biodiesel wird durch eine katalytisch induzierte Umesterung von ungesättigten Trifettsäureglycerid-Estern zu Monofettsäuremethyl-Estern hergestellt. Als Nebenprodukte entstehen Glycerin und die Natrium- bzw. Kaliumsalze von Fettsäuren (Seifen). Ein großes Problem bei der Handhabung und Verwendung von Biodiesel stellt das sog. Fouling dar, da Biodiesel biologisch leicht abbaubar und oxidierbar ist.

Biokraftstoffe der 2. Generation werden durch Verwendung von nicht Lebensmittel relevanten Rohstoffen hergestellt. In der Regel werden hierzu günstige Abfallprodukte wie Stroh oder Zellulose eingesetzt. SunEthanol beispielsweise wird nicht über eine Fermentation von Zuckerrüben oder Zuckerrohr, sondern aus Zellulose in einem mehrstufigen, enzymbasierten Prozess hergestellt. Daher spricht man hier auch von Lignozellulose-Ethanol.

SunDiesel kann über das sog. BTL-Verfahren (biomass to liquid) über einen Pyrolyseschritt mit anschließender Hochtemperaturvergasung aus Stroh und anderen Abfallstoffen hergestellt werden. Das zunächst entstehende Synthesegas ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) wird zu Methanol, Dimethylether und zu reinen Kohlenwasserstoffen weiter katalytisch umgesetzt (ähnlich wie beim Fischer-Tropsch-Verfahren). Bei der Herstellung von SunEthanol und SunDiesel werden  $\text{CO}_2$ -Reduktionspotentiale von max. 85 - 90 % erreicht.

Biokraftstoffe der 3. Generation sind maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biopolymeren, insbesondere Zellulose, die für speziell optimierte Motoren geeignet sind. Die Entwicklung dieser Kraftstoffe befindet sich jedoch noch im Forschungsstadium und wird frühestens in zehn Jahren eine gewisse Praxisreife erlangt haben.

Generell kommt es auch bei der Verwendung von Biokraftstoffen sowohl durch den Anbau der Rohstoffe als auch durch die Verbrennung in Motoren zu Emissionen in die Umwelt. Biokraftstoffe haben jedoch den Vorteil, dass das  $\text{CO}_2$ , welches bei der Verbrennung entsteht, vorher bereits durch die Biomasse assimiliert worden ist. Andererseits ist der optimierte und wirtschaftliche Anbau von Rohstoffen zur Biokraftstoffgewinnung (Weizen, Mais, Raps, Zuckerrohr etc.) auch mit allen Problemen einer intensiven Landwirtschaft verbunden wie z. B.:

- Einsatz von erheblichen Düngermengen, um das Wachstum zu optimieren
- hoher Wasserbedarf zur Erzeugung der Biomasse
- Verwendung von Pflanzenschutzmitteln zur Erhaltung der Monokulturen
- Fehlen von Ernteresten (Stroh ist die wichtigste Biomasse) zur Neubildung von Humus auf den Feldern
- Entstehung von klimaschädlichen Spurengasen wie z. B.  $\text{N}_2\text{O}$  (ist etwa 300-mal klimaschädlicher als  $\text{CO}_2$ )

Dies lässt erwarten, dass Biomasse aus landwirtschaftlichem Anbau als Ausgangsstoffe für Biokraftstoffe keine nachhaltige und sinnvolle Lösung unserer Energieprobleme sein kann, zumal bei den Biokraftstoffen der 1. Generation eine Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion besteht.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

MTBE gehört zu den Stoffen, die mittlerweile nahezu ubiquitär in der aquatischen Umwelt verbreitet sind. Vorfälle in den USA haben gezeigt, dass Trinkwasserressourcen durch MTBE in einem derartigen Maße verunreinigt werden können, dass sie auf Jahre hinaus unbrauchbar sind oder nur mit erheblichem Aufwand saniert werden können. Aber auch in Europa sind zahlreiche Schadensfälle mit MTBE aufgetreten, hervorgerufen nicht nur durch punktuelle Einleitungen in die Gewässer, sondern auch als diffuse Einträge in die Umwelt, die sich nun als Hintergrundbelastungen in Oberflächengewässern und Grundwässern bemerkbar machen.

In der Bundesrepublik Deutschland ist man dazu übergegangen, MTBE durch andere Ether zu substituieren, insbesondere durch ETBE. Durch die Verwendung von Bioethanol bei der ETBE-Herstellung gilt dieser Benzinzusatzstoff zumindest anteilmäßig als Biokraftstoff, was derzeit zu einer steuerlichen Begünstigung führt. Darüber hinaus lassen sich Ether bei der Verwendung als Benzinzusatzstoff technisch leichter handhaben als reines Ethanol bzw. Bioethanol. Die erhöhte Produktion und der vermehrte Einsatz von ETBE führen aber dazu, dass bereits jetzt ein deutlicher Anstieg der Positivbefunde und der gemessenen Konzentrationen von ETBE in den Gewässern zu verzeichnen ist.

Das häufige Vorkommen der Benzinzusatzstoffe in Oberflächengewässern und in den Rohwasserressourcen von Wasserwerken macht eine Einordnung und Bewertung dieser anthropogenen Stoffe notwendig. Untersuchungen zur Elimination bei der Uferpassage (Uferfiltration) und durch Adsorption an Aktivkohle ergaben eindeutige Hinweise auf eine Wasserwerks- und Trinkwasserrelevanz von MTBE und ETBE. Beide Ether können im Rahmen der Aufbereitung mit naturnahen Verfahren nicht und bei erweiterten Verfahren nur mit erheblichem technischen und finanziellen Aufwand eliminiert werden. Messungen in betroffenen Wasserwerken zeigen deutlich, dass geringe Spuren von MTBE und ETBE, die im Rohwasser enthalten sein können, fast ungehindert die Aufbereitung passieren. Damit ist zu befürchten, dass im Falle höherer Konzentrationen (z. B. bei Unfällen), die eine geschmackliche und geruchliche Beeinträchtigung des Trinkwassers zur Folge haben, eine wirkungsvolle Elimination dieser Stoffe nicht möglich ist.

Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen und die Tatsache, dass MTBE und auch ETBE bereits in geringen Konzentrationen in Trinkwasserproben gefunden wurden, zeigen den Handlungsbedarf auf. Das Auftreten von MTBE oder ETBE im Trinkwasser ist nicht akzeptabel; ungeachtet der Konzentrationen, toxikologischen Relevanz oder geschmacklichen Beeinträchtigungen.

Durch die gesetzlich geforderte Verwendung von Biokraftstoffen in größeren Mengen muss in Zukunft mit dem verstärkten Einsatz von biogenen Benzinzusatzstoffen gerechnet werden, da der geforderte Marktanteil von Biokraftstoffen nicht alleine durch den Einsatz von Biodiesel erreicht werden kann. Es ist daher auch mit einer verstärkten Zumischung

von Ethern zu rechnen. Die derzeitige Tendenz, MTBE durch möglichst verschiedene artverwandte Ether (wie ETBE, TAME oder TAAE) zu ersetzen, führt zwar zu einer Erniedrigung der Einzelkonzentrationen, jedoch wird die Gesamtkonzentration an Ethern ansteigen. Darüber hinaus sind mögliche Kombinationseffekte wie geruchliche und geschmackliche Beeinträchtigung, Veränderungen im Verhalten bei der Aufbereitung oder toxikologische Unbedenklichkeit noch nicht ausreichend untersucht. Bei einem vermehrten Einsatz dieser Substanzgruppe in Ottokraftstoffen wird es daher in Zukunft eher zu einem Anstieg von Problemen für die Wasserversorgung kommen. Vor dem breiten Einsatz neuer Stoffe, die sich derzeit in der Diskussion befinden, sollten umfassende Prüfungen hinsichtlich ihrer Relevanz für den Wasserkreislauf und die Trinkwasserversorgung durchgeführt werden.

## 7. Literaturverzeichnis

- 1 Schmidt TC, Morgenroth E, Schirmer M, Effenberger M, Haderlein SB. Use and occurrence of fuel oxygenates in Europe. In: Diaz AF, Drogos DL, editors. *Oxygenates in Gasoline - Environmental Aspects*. Washington D.C.: American Chemical Society, 2001: 58-79.
- 2 Onken U, Behr A. *Chemische Prozesskunde - Lehrbuch der Technischen Chemie*. Stuttgart - New York: Thieme-Verlag, 1996.
- 3 Hill N, Glenn E. *EU Fuel Quality Monitoring – 2005 Summary Report*. AEA/ED51182/R3. 2007. European Commission, Directorate-General Environment.
- 4 Homepage of the European Fuel Oxygenates Association. [www.foa.org](http://www.foa.org). 2006.
- 5 Pahlke G, Leonhard H, Tappe M. Mögliche Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE als Kraftstoffzusatz in Deutschland und Westeuropa. *Erdöl Erdgas Kohle* 2000; 116(10):498-504.
- 6 Sinclair M, Lightbody P. MTBE debate for Australia. *Health Stream Australia* 2001;(23):1-3.
- 7 Stocking AJ, Suffet IHM, McGuire MJ, Kavanaugh MC. Implications of an MTBE odor study for setting drinking water standards. *Journal of the American Water Works Association (AWWA)* 2001; 93(3):95-105.
- 8 Tesseraux I, Koss G. Toxikologie von Methyl-tertiärer-Butylether (MTBE) als Bestandteil des Otto-Motoren-Kraftstoffs. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 1999; 4:332-343.
- 9 Schmidt TC, Haderlein SB. Does the use of MTBE pose environmental problems in Switzerland? *EAWAG 02-05 Report for the Swiss Agency for Environment, Forests and Landscape*. 4-10-2000.
- 10 Effenberger M, Weiß H, Popp P, Schirmer M. Untersuchungen zum Benzininhaltsstoff Methyl-tertiär-butylether (MTBE) in Grund- und Oberflächenwasser in Deutschland. *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 2001; 2:51-60.
- 11 Mancini ER, Steen A, Rausina GA, Wong DCL, Arnold WR, Gostomski FE et al. MTBE ambient water quality criteria development: a public/private partnership. *Environmental Science and Technology* 2002; 36:125-129.
- 12 Altmeyer M et al. Methodik und Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. 2003. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Unterarbeitsausschuss "Geringfügigkeitsschwellen".
- 13 Denmark to act against MTBE leakage problem. *European Chemical News* 72[1896], 50. 2000.
- 14 Rosell M, Lacorte S, Forner C, Rohns H-P, Irmischer R, Barceló D. Fate of gasoline oxygenates in conventional and multilevel wells of a contaminated groundwater table in Düsseldorf, Germany. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2005; 24(11):2785-2795.
- 15 MTBE versus other oxygenates. 2000.
- 16 Rong Y. The MTBE paradox of groundwater pollution. *Environmental Forensics* 2000; 2:9-11.
- 17 Shih TC, Rong Y, Harmon T, Suffet IHM. Evaluation of the impact of fuel hydrocarbons and oxygenates on groundwater resources. *Environmental Science and Technology* 2004; 38(1):42-48.
- 18 Schirmer M. Das Verhalten des Benzininhaltsstoffes Methyltertiärbutylether (MTBE) in Grundwasser. *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 1999; 3:95-102.

- 19 Lyman WJ, Reehl WF, Rosenblatt DH. Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Chemicals. Washington, DC.: American Chemical Society, 1990.
- 20 Mackay D, Shiu WY, Ma KC. Monoaromatic Hydrocarbons, Chlorobenzenes and PCB's. Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals . Chelsea, MI, USA: Lewis, 1992.
- 21 Mackay D, Shiu WY, Ma KC. Volatile Organic Chemicals. Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Chelsea, MI, USA: Lewis, 1993.
- 22 USEPA. Oxygenates in Water: Critical Information and Research Needs. EPA/600/R-98/048. 1998.
- 23 Squillace PJ, Pankow JF, Kortez NE, Zogorski JS. Environmental behavior and fate of methyl tert-butyl ether (MTBE). US Department of the Interior - US Geological Survey - National Water Quality Assessment Program (NAWQA) 1998;1-6.
- 24 Howard PH, Sage GW, Jarvis WF, Gray DA. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. 2 ed. Chelsea, MI,USA: Lewis, 1991.
- 25 Robbins GA, Wang S, Stuart JD. Using the static headspace method to determine Henry's law constants. Analytical Chemistry 1993; 65:3113-3118.
- 26 Baehr AL, Stackelberg PE, Baker RJ. Evaluation of the atmosphere as a source of volatile organic compounds in shallow groundwater. Water Resources Research 1999; 35(1):127-136.
- 27 Bierwagen BG, Keller AA. Measurement of Henry's law constant for methyl tert-butyl ether using solid-phase microextraction. Environmental Toxicology and Chemistry 2001; 20(8):1625-1629.
- 28 Pankow JF, Thomson NR, Johnson R, Baehr AL, Zogorski JS. The urban atmosphere as a non-point source for the transport of MTBE and other volatile organic compounds (VOC's) to shallow groundwater. Environmental Science and Technology 1997; 31(10):2821-2828.
- 29 Deeb RA, Chu K-H, Shih TC, Linder S, Suffet IHM, Kavanaugh MC et al. MTBE and other oxygenates: Environmental sources, analysis, occurrence, and treatment. Environmental Engineering Science 2003; 20(5):433-447.
- 30 Kail G. Persistence pays off in MTBE tussle. Journal of the American Water Works Association (AWWA) 2006; 98(2):76-81.
- 31 Energy Information Agency UDoE. Status and Impact of State MTBE Bans. Internet Publication . 2003.
- 32 Toran L, Lipka C, Baehr A, Reilly T, Baker R. Seasonal and daily variations in concentrations of methyl-tertiary-butyl ether (MTBE) at Cranberry Lake, New Jersey. Water Research 2006; 37:3756-3766.
- 33 Johnson R, Pankow JF, Bender D, Price C, Zogorski JS. MTBE - To what extent will past releases contaminate community water supply wells? Environmental Science and Technology 2000; 34(9):210 A-217 A.
- 34 MTBE in gasoline. Congressional Digest, Washington 2000; 79(4):105-107.
- 35 Koch B, Dale MS, Zogorski JS, Delzer G, Grady S, Ivahnenko T et al. Occurrence of MTBE and VOCs in drinking water sources of the United States. 90954F. 2003. Denver, CO, Awwa Research Foundation.

- 36 Dale MS, Koch B, Losee RF, Crofts EW, Davis MK. MTBE in Southern California water. *Journal of the American Water Works Association (AWWA)* 2000; 92 (8):42-51.
- 37 Pahlke G, Brackemann W. Umweltrelevanz des Stoffes Methyltertiärbutylether (MTBE) unter besonderer Berücksichtigung des Gewässerschutzes. 2003. Umweltbundesamt.
- 38 Achten C, Püttmann W. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in urban and rural precipitation in Germany. *Atmospheric Environment* 2001; 35:6337-6345.
- 39 Klinger J, Sacher F, Brauch H-J, Stieler C. Untersuchungen zur Bedeutung von Methyltertiär-butylether (MTBE) für die Trinkwasserversorgung aus Grundwasser, Abschlussbericht zum DVGW-Forschungsvorhaben W 08/99. 2000. Bonn, DVGW.
- 40 Klinger J, Sacher F, Brauch H-J. MTBE (Methyl-tertiär-Butylether) - Ein Problemstoff für die Wasserversorgung? *Wasser Abwasser gwf* 2002; 143(3):166-171.
- 41 Klinger J, Stieler C, Sacher F, Brauch H-J. MTBE (methyl tertiary-butyl ether) in groundwaters: monitoring results from Germany. *Journal of Environmental Monitoring* 2002; 4:276-279.
- 42 Kolb A, Püttmann W. Comparison of MTBE concentrations in groundwater of urban and non-urban areas in Germany. *Water Research* 2006; 40:3551-3558.
- 43 Baus C, Hung H-W, Sacher F, Fleig M, Brauch H-J. MTBE in drinking water production - occurrence and efficiency of treatment technologies. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 2005; 33(2):118-132.
- 44 Stocking AJ, Rodriguez R, Flores AE, Creek D, Davidson J, Kavanaugh MC. Treatment technologies for removal of Methyl tertiary Butyl Ether (MTBE) from drinking water: air stripping, advanced oxidation processes, granular activated carbon, synthetic resin sorbents. Melin G, The California MTBE Research Partnership, editors. NWRI-99-08. 2000. Fountain Valley, California, USA, Center for Groundwater Restoration and Protection, National Water Research Institute.
- 45 AWBR-Jahresbericht 2005. Geschäftsstelle der Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein (AWBR), editor. 2006. Karlsruhe, DVGW Technologiezentrum Wasser (TZW).
- 46 Homepage der Stadt Zürich Wasserversorgung. Stadt Zürich. 2007.
- 47 Achten C, Kolb A, Püttmann W, Seel P, Gühr R. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in river and wastewater in Germany. *Environmental Science and Technology* 2002; 36:3652-3661.
- 48 Achten C, Kolb A, Püttmann W. Occurrence of methyl tert-butyl ether (MTBE) in riverbank filtrated water and drinking water produced by riverbank filtration. *Environmental Science and Technology* 2002; 36:3662-3670.
- 49 Homepage of Ministerie van Verkeer en Waterstaat: Aqualarm, The Netherlands. Internet Publication . 2007.
- 50 Kolb A. Analysis of possible sources and pathways of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) in the aquatic environment. Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2004.
- 51 Persönliche Mitteilung. TZW. unveröffentlichte Daten. 2007.
- 52 Persönliche Mitteilung. Landeswasserversorgung. unveröffentlichte Messdaten. 2007.
- 53 Schmidt TC, Haderlein SB, Pfister R, Forster R. Occurrence and fate modeling of MTBE and BTEX compounds in a Swiss Lake used as drinking water supply. *Water Research* 2004; 38:1520-1529.
- 54 Peschla R, Kirchner R. Umbau einer MTBE- in eine ETBE-Anlage. *Erdöl Erdgas Kohle* 2004; 120(10):317-322.

- 55 Rix A, Santiago-Fernandez S, Praefke J, Peters U, Nierlich F. Umrüstung einer MTBE-Anlage auf ETBE in einem integrierten C4-Verbund. *Chemie Ingenieur Technik* 2006; 78(9):1172.
- 56 Koenen R, Püttmann W. Ersatz von MTBE durch ETBE: Ein Vorteil für den Grundwasserschutz? *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 2005; 4:227-236.
- 57 Lyondell. Memorandum to the UK Government Energy Review from Lyondell. 2006.
- 58 Baus C, Sacher F, Brauch H-J. Efficiency of ozonation and AOP for methyl tert-butylether (MTBE) removal in waterworks. *Ozone: Science and Engineering* 2005; 27(1):27-35.
- 59 Kolb A, Püttmann W. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in finished drinking water in Germany. *Environmental Pollution* 2005; 140:294-303.
- 60 Mofidi AA, Min JH, Palencia LS, Coffey BM, Liang S, Green JF. Task 2.1: Advanced Oxidation Processes and UV Photolysis for Treatment of Drinking Water. 2002. Sacramento, California, USA, California Energy Commission.
- 61 Baus C, Brauch H-J. Removal of MTBE and other fuel oxygenates during drinking water treatment. *The Handbook of Environmental Chemistry*. In press.
- 62 Mitani MM, Keller AA, Bunton CA, Rinker RG, Sandall OC. Kinetics and products of reactions of MTBE with ozone and ozone/hydrogen peroxide in water. *Journal of Hazardous Materials* 2002; B89:197-212.
- 63 Cater SR, Dussert BW, Megonnel N. Reducing the threat of MTBE-contaminated groundwater. *Pollution Engineering* 2000; 32(5):36-39.
- 64 Effenberger M, Löbel E, Noack T, Schirmer M. Der Benzininhaltsstoff Methyl-tertiär-butylether (MTBE) als Herausforderung für die Grundwassersanierung. *alllasten spektrum* 2001; 4:177-184.
- 65 Fiorenza S, Suarez MP, Rifai HS. MTBE in groundwater: status and remediation. *Journal of Environmental Engineering* 2002; 128(9):773-781.
- 66 Kane SR, Beller HR, Legler TC, Happel AM. Aerobic biodegradation of MTBE by aquifer bacteria from leaking underground fuel tank sites. *Soil and Sediment Contamination* 2002; 11(3):448.
- 67 Bradley PM, Landmeyer JE, Chapelle FH. Widespread potential for microbial MTBE degradation in surface-water sediments. *Environmental Science and Technology* 2001; 35:658-662.
- 68 Schmidt TC, Schirmer M, Weiß H, Haderlein SB. Microbial degradation of methyl tert-butyl ether and tert-butyl alcohol in the subsurface. *Journal of Contaminant Hydrology* 2004; 70(3):173-204.
- 69 McKinnon RJ, Dyksen JE. Removing organics from groundwater through aeration plus GAC. *Journal of the American Water Works Association (AWWA)* 1984; 76(5):42-46.
- 70 Sutherland J, Adams C, Kekobad J. Treatment of MTBE by air-stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters. *Water Research* 2004; 38:193-205.
- 71 Wilhelm MJ, ASCE AM, Adams VD, Curtis JG, Middlebrooks EJ, ASCE M. Carbon adsorption and air-stripping removal of MTBE from river water. *Journal of Environmental Engineering* 2002; 128(9):813-823.
- 72 Sutherland J, Adams C, Kekobad J. Treatability of alternative fuel oxygenates using advanced oxidation, air stripping and carbon adsorption. *Journal of Environmental Engineering* 2005; 131(4):623-631.

- 73 Reetz B, Hofmeister CR. Air stripping alleviates MTBE problem in small Kansas community. *Upflow* 2001;10-11.
- 74 Sacher F, Karrenbrock F, Knepper TP, Lindner K. Untersuchung der Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen als ein Kriterium ihrer Trinkwasserrelevanz. *Vom Wasser* 2001; 96:173-192.
- 75 Karpel del Leitner N, Papailhou A-L, Croué J-P, Peyrot J, Doré M. Oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) and ethyl tert-butyl ether by ozone and combined ozone / hydrogen peroxide. *Ozone: Science and Engineering* 1994; 16:41-54.
- 76 Liang S, Palencia LS, Yates RS, Davis MK, Bruno J-M, Wolfe RL. Oxidation of MTBE by Ozone and peroxone processes. *Journal of the American Water Works Association (AWWA)* 1999; 91(6):104-114.
- 77 Safarzadeh-Amiri A. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of Methyl-tert-Butyl Ether in contaminated waters: Effect of background COD on the O<sub>3</sub>-dose. *Ozone: Science and Engineering* 2006; 24:55-62.
- 78 Acero JL, Haderlein SB, Schmidt TC, Suter MJ-F, von Gunten U. MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: efficiency of the process and bromate formation. *Environmental Science and Technology* 2001; 35:4252-4259.
- 79 Liang S, Yates RS, Davis DV, Pastor SJ, Palencia LS, Bruno J-M. Treatability of MTBE-contaminated groundwater by ozone and peroxone. *Journal of the American Water Works Association (AWWA)* 2001; 93(6):110-120.
- 80 Dionysiou DD, Weavers L, Choi W. Oxidation and reduction technologies for water treatment. *American Chemical Society* 2004;312-315.
- 81 Baus C. Ozonation and combined ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/ozone, and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for treatment of fuel oxygenates MTBE, ETBE, TAME, and DIPE from water - A comparison of removal efficiencies. Goslar: 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2006.
- 82 Sahle-Demessie E, Richardson T, Almquist CB, Pillai UR. Comparison of liquid and gas-phase photooxidation of MTBE: synthetic and field samples. *Journal of Environmental Engineering* 2002; 128(9):782-790.
- 83 Burbano A, Dionysiou DD, Suidan MT, Richardson T. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Research* 2005; 39:107-118.
- 84 Application of ozone/UV process for MTBE and tBA removal.: 2005.
- 85 Garoma T, Gurol MD. Oxidation of Methyl Tert-Butyl Ether in Aqueous Solution by an Ozone/UV Process. *Journal of Environmental Engineering* 2006; 132(11):1404-1412.
- 86 Graham JL, Striebich R, Patterson CL, Radha Krishnan E. MTBE oxidation byproducts from the treatment of surface waters by ozonation and UV-ozonation. *Chemosphere* 2004; 54:1011-1016.
- 87 Garoma T, Gurol MD. Degradation of tert-butyl alcohol in dilute aqueous solution by an O<sub>3</sub>/UV process. *Environmental Science and Technology* 2004; 38:5246-5252.
- 88 Cater SR, Stefan MI, Bolton JR, Safarzadeh-Amiri A. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters. *Environmental Science and Technology* 2000; 34:659-662.
- 89 Stefan MI, Mack J, Bolton JR. Degradation pathways during the treatment of methyl tert-butyl ether by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Environmental Science and Technology* 2000; 34:650-658.
- 90 Advanced Oxidation of MtBE and tBA with UV-Peroxide. 00; Salt Lake City, Utah: American Water Works Association, Water Quality Technology Conference Proceedings, 2000.

- 91 Hung CH. Advanced oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/TiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV/TiO<sub>2</sub> processes. *Water Science and Technology: Water Supply* 2006; 6(2):77-85.
- 92 Burbano A, Dionysiou DD, Richardson TL, Suidan MT. Degradation of MTBE Intermediates using Fenton's Reagent. *Journal of Environmental Engineering* 2002; 128(9):799-805.
- 93 Kang J-W, Hung H-M, Lin A, Hoffmann MR. Sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation : the role of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, frequency, and power density. *Environmental Science and Technology* 1999; 33:3199-3205.
- 94 Kim DK, O'Shea KE, Cooper WJ. Degradation of MTBE and related gasoline oxygenates in aqueous media by ultrasound irradiation. *Journal of Environmental Engineering* 2002; 128(9):806-812.
- 95 Lifka J, Ondruschka B. Zur Erhöhung der Effektivität der Aquasonolyse von Methyl-tert-butylether. *Chemie Ingenieur Technik* 2002; 74:291-294.
- 96 Kang J-W, Hoffmann MR. Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Destruction of Methyl tert-Buthyl Ether by Ultrasonic Irradiation in the Presence of Ozone. *Environmental Science and Technology* 1998; 32:3194-3199.
- 97 Hsieh L-L, Lin Y-L, Wu C-H. Degradation of MTBE in dilute aqueous solution by gamma radiolysis. *Water Research* 2004; 38:3627-3633.
- 98 Cooper WJ, Nickelsen MG, Mezyk SP, Leslie G, Tornatore PM, Hardison W et al. MTBE and priority contaminant treatment with high energy electron beam injection. *Radiation Physics and Chemistry* 2002; 65:451-460.
- 99 Huang K-C, Couttenye RA. Kinetics of heat-assisted Persulfate oxidation of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE). *Soil and Sediment Contamination* 2002; 11(3):447-448.
- 100 Kelley KL, Marley MC, Sperry KL. In-situ chemical oxidation of MTBE. *Contaminated Soil Sediment & Water* , 36-40. 2002. Amherst, MA 01002, AEHS, Inc., 150 Fearing Street, Suite 21.
- 101 Damm JH, Hardacre C, Kalin RM, Walsh KP. Kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by potassium permanganate. *Water Research* 2002; 36:3638-3646.
- 102 Lien H-L, Zhang W. Novel Bifunctional Aluminium for Oxidation of MTBE and TAME. *Journal of Environmental Engineering* 2002; 128(9):791-798.
- 103 Kasprzyk-Hordern B, Andrzejewski P, Nawrocki J. Catalytic ozonation of gasoline compounds in model and natural water in the presence of perfluorinated aluminium-bonded phases. *Ozone: Science and Engineering* 2005; 27:301-310.
- 104 Yu L, Adams C, Ludlow D. Adsorption isotherms for methyl tert-butyl ether and other fuel oxygenates on two bituminous-coal activated carbons. *Journal of Environmental Engineering* 2005; 131(6):983-987.
- 105 Hung H-W, Lin T-F, Baus C, Sacher F, Brauch H-J. Competitive and hindering effects of natural organic matter on the adsorption of MTBE onto activated carbons and zeolites. *Environmental Technology* 2005; 26:1371-1382.
- 106 Suffet IHM, Shih TC. Sorption for removing Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from drinking water. 2000.
- 107 Knappe DRU, Rossner Campos AA. Effectiveness of high-silica zeolites for the adsorption of methyl tertiary-butyl ether from natural water. *Water Science and Technology: Water Supply* 2005; 5(5):83-91.
- 108 Marcus P. Entwicklung und Validierung eines Laborschnelltests zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen an Aktivkohle. TU Dresden, 2005.

- 109 Davis SW, Powers SE. Alternative sorbents for removing MTBE from gasoline-contaminated ground water. *Journal of Environmental Engineering* 2000; 126(4):354-360.
- 110 Anderson MA. Removal of MTBE and other organic contaminants from water by sorption to high silica zeolites. *Environmental Science and Technology* 2000; 34:725-727.
- 111 Bi E, Haderlein SB, Schmidt TC. Sorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) to synthetic resins. *Water Research* 2005; 39:4164-4176.
- 112 Shih TC, Wangpaichitr M, Suffet IHM. Performance and cost evaluations of synthetic resin technology for the removal of methyl tert-butyl ether from drinking water. *Journal of Environmental Engineering* 2005; 131(3):450-460.
- 113 Lin SH, Wang CS, Chang CH. Removal of methyl tert-butyl ether from contaminated water by macroporous resin. *Industrial Engineering and Chemistry Research* 2005; 41:4116-4121.
- 114 Shih TC, Wangpaichitr M, Suffet IHM. Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water. *Water Research* 2003; 37:375-385.
- 115 Keller AA, Sandall OC, Rinker RG, Mitani MM, Bierwagen BG, Snodgrass MJ. An Evaluation of Physicochemical Treatment Technologies for Water Contaminated with MTBE. *Ground Water Monitoring and Remediation* 2000; 20(4):114-126.
- 116 Naraghi K, Lenz M, Wong W, Yulinski W. Softening and VOC removal with NF/RO membranes. *Proceedings of the AWWA Conference on Membrane Technology, Atlanta, Georgia, USA 2003.*
- 117 Lipp P. Was können Membranverfahren leisten? *Schriftenreihe des Technologiezentrums Wasser* 2006; Bd. 30: Organische Spurenstoffe in der Wasserversorgung:139-157.
- 118 PP Morgenstern, EA Hogendoorn, GAL de Korte, JFM Versteegh. De aanwezigheid van methyl tert-butylether (MTBE) in drinkwater en drinkwaterbronnen. *RIVM Rapport 703719001/2002*
- 119 G van den Berg, Kiwa Water Research; R. van der Plaats, Het Waterlaboratorium; B. Putters, Waterleiding Maatschappij Limburg, A. Bannink, VEWIN; L. Puijker, Kiwa Water Research. MTBE in oppervlaktewater problematisch voor drinkwatervoorziening? In: *H2O 12/2005*
- 120 A Bannink, VEWIN; P Morgenstern, RIVM; A Versteegh, RIVM. MTBE bedreigt de smaak van water. In: *H2O 12/2002*