

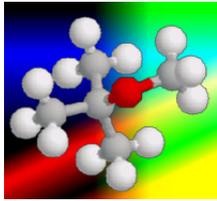
MTBE

Ein neuer Schadstoff in unserer Umwelt ?

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Verhalten von MTBE im Erdreich	2
3. Behandlung von MTBE-belastetem Grundwasser	5
4. Zusammenfassung	9

Bearbeitung: Dr. Thomas Caro
Stand: März 2006



1. Einleitung

MTBE ist die Abkürzung für Methyl-tert-Buthyl-Ether und wird seit Ende der Siebziger Jahre getestet und in Europa seit Mitte der Achziger Jahre als Benzin-Zusatzstoff eingesetzt. Die Chemikalie besteht aus den Komponenten

- Kohlenstoff
- Wasserstoff
- Sauerstoff

und wirkt bei der Verbrennung im Ottomotor

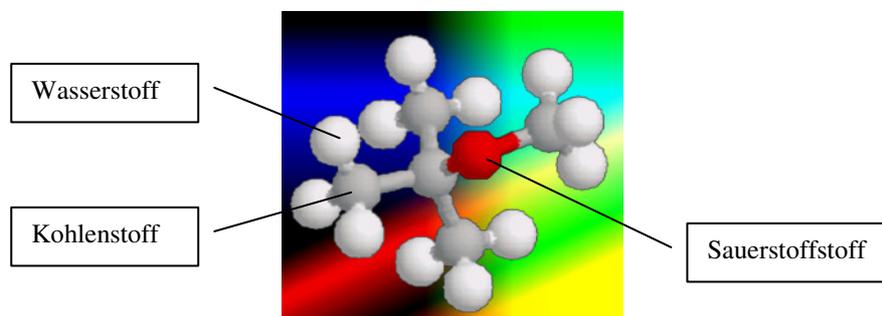
- kloppfestigkeitssteigernd (Oktanbooster)
- CO-mindernd
- NO_x-mindernd

MTBE ersetzt damit u.a. das als karzinogen bekannte Benzol und bringt über das eingebaute Sauerstoffatom einige Umweltvorteile durch die Verbesserung der Verbrennung mit sich. Die zugemischten Mengen liegen je nach Kraftstoffqualität zwischen 3% und 15%. Technische Vorkehrungen wurden vor der Einführung getroffen in Bezug auf

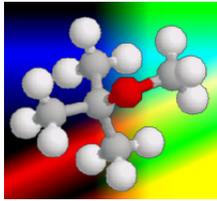
- Konstruktion des Motors
- Auslegung der Abgasbehandlung
- Auswahl der Werkstoffe

Weniger Überlegungen gab es wohl in Bezug auf die Toxizität und Umweltrelevanz gegeben zu haben. Erste Meldungen kamen aus den USA Mitte der 90er Jahren. In Kalifornien wurde in einem als Trinkwasserreservoir genutzter See über 40 µg MTBE/ltr gefunden. Einige Grundwasserkontaminationen machten von sich reden, wobei MTBE erstmalig zu der Schadstoffpalette gezählt wurde.

MTBE besteht aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff und hat nachfolgende Struktur:



Die umweltrelevanten Daten des Stoffes und Möglichkeiten zur Sanierung von Schäden werden nachfolgend dargestellt.



2. Verhalten von MTBE im Erdreich

Zur Abschätzung des Verhaltens von MTBE im Boden sind die nachfolgend aufgeführten Stoffdaten relevant. Als Vergleich sind die Werte für Benzol und Toluol hinzugefügt.

Parameter	MTBE	Benzol	Toluol
Geruchsschwelle in der Luft	0,32-0,47 mg/m ³	60 - 100 mg/m ³	0,6 - 236 mg/m ³
Geruchsschwelle im Wasser	ab 5µg/ltr	-	
MAK-Wert krebserzeugend nach	180 mg/m ³ Kat 3b	kein Wert Kat 1	190 mg/m ³ ---
biologische Abbaubarkeit	gering	gut	gut
Wasserlöslichkeit	51.260 mg/ltr (bei 25°C)	1.770 mg/ltr (bei 20°C)	470 mg/ltr
Struktur	polar	unpolar	unpolar
Dampfdruck	32.600 Pa (bei 20°C)	10.000 Pa (bei 20°C)	2.910 Pa
Dichte	0,74 kg/ltr (bei 20°C)	0,877 kg/ltr (bei 20°C)	0,866 kg/ltr
Siedepunkt	55,2 °C	80,12 °C	110°C
untere EX-Grenze	1,65 Vol% = 60.390 mg/m ³	1,4 Vol% = 49.000 mg/m ³	1,3 Vol% = 53.000 mg/m ³
obere EX-Grenze	8,4 Vol% = 307.440 mg/m ³	8 Vol% = 280.000 mg/m ³	6,8 Vol% = 280.000 mg/m ³

Auswertung der Tabelle für die ungesättigte Bodenzone:

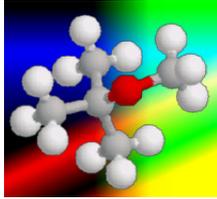
Der Wert für die Dichte zeigt, daß sich MTBE in der ungesättigten Zone ähnlich verhält wie Benzol; es sinkt ab bis zum Grundwasserspiegel und schwimmt dort zunächst auf.

Der Dampfdruck zeigt an, daß MTBE sehr leicht aus der ungesättigten Zone abgesaugt werden kann. MTBE ist drei mal flüchtiger als Benzol.

Der Geruchsschwellenwert ist sehr niedrig; MTBE wird also schon in geringsten Konzentrationen in der Bodenluft wahrgenommen.

Die EX-Grenzen sind mit denen von Benzol und Toluol vergleichbar, sodaß an den Explosionsschutz keine neuen Anforderungen entstehen.

Die Informationen über die Toxikologie von MTBE sind noch nicht ganz eindeutig. Tierversuche ergaben, daß sich Karzinome bilden können, wenn MTBE als reine Substanz aufgenommen wird. Es erfolgte zunächst eine Kategorisierung als 3b (Verdacht noch nicht hinreichend untersucht). Der MAK-Wert wurde ähnlich wie der des Toluolwertes festgelegt.



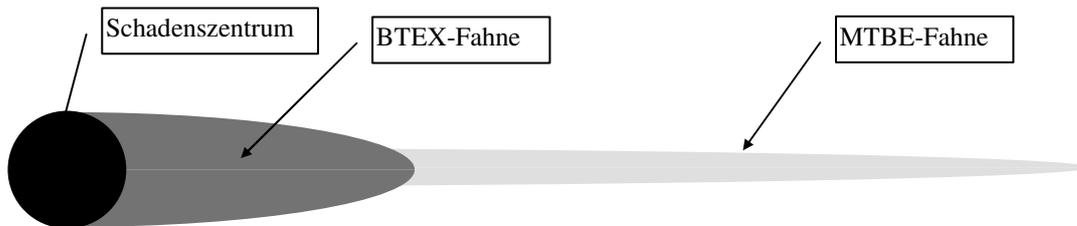
Auswertung der Tabelle für das Grundwasser:

Die Wasserlöslichkeit zeigt an, daß MTBE schnell in das Grundwasser übertritt und von diesem abtransportiert wird. Aufgrund seiner polaren Struktur läßt es sich nur schwer wieder austreiben.

Bereits bei geringsten Konzentrationen wird MTBE geruchlich wahrgenommen. Das bedeutet, daß Trink- oder Brauchwasser sehr schnell auffällig und unbrauchbar werden kann.

Während Benzol und Toluol biologisch gut abgebaut werden, ist die mikrobielle Zersetzung von MTBE aufgrund seiner Molekülstruktur stark limitiert. Das bedeutet, daß MTBE als Schadstofffahne mit dem Grundwasser weit aus dem Schadenszentrum ausgetragen wird und schnell in Nachbarbereiche gelangt.

Die nachfolgend Skizze zeigt idealisiert dargestellt eine MTBE-Kontamination im Grundwasser.



Im Grundwasser kann MTBE

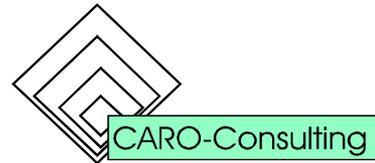
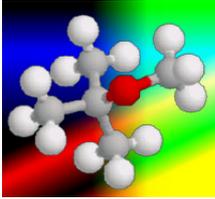
- bei schnellfließendem Grundwasser als lange und schmale Fahne vorliegen
- sich bei langsam fließendem Grundwasser als kurze und breite Fahne ausdehnen
- von auftreffenden Niederschlägen in tiefere Grundwasserbereiche gedrückt werden
- in Konzentrationen von $< 1.000 \mu\text{g/ltr}$ bis $> 100.000 \mu\text{g/ltr}$ angetroffen werden

Betrachtet man die Ausbreitungs- und Gefährdungspfade, kommt man sehr schnell zu dem Ergebnis, daß MTBE klar ein Grundwasserproblem ist.

Durch die natürlichen Bioeffekte entstehen Abbauprodukte, die auch im Grundwasser gefunden werden:

- TBF = Tert-Butyl-Formiat
- TBA = Tert-Butylalkohol
- Aceton

Dem Abbauprodukt TBF wird eine höhere Toxizität zugeschrieben, als dem MTBE selbst.



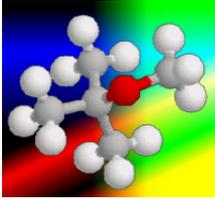
MTBE ist überall dort zu erwarten,

- bei Benzinkontaminationen
- entstanden nach ca. 1985
- die allmählich oder durch ein markantes Schadensereignis entstanden
- in langsam fließendem Grundwasser
- mit wenig biologischer Aktivität

jedoch zunehmend auch

- in wassersportlich genutzten Oberflächengewässern
- in diversen oberen Grundwasserleitern

Diese weitreichende Verbreitung des Benzinadditivs sollte die notwendige Aufmerksamkeit nach sich ziehen, um durch frühes Gegenlenken zu vermeiden, daß erneut gewaltige Kosten für Grundwassersanierungen aufgebracht werden müssen.



3. Behandlung von MTBE-belastetem Grundwasser

Wie oben dargestellt, ist MTBE überwiegend für das Grundwasser problematisch. Aus der ungesättigten Bodenzone kann es gemeinsam mit den anderen leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen abgesaugt und mittels Katalytischer Verbrennung oder Aktivkohleadsorption aus der Luft entfernt werden.

Schwieriger ist die Reinigung des Grundwassers. Folgende Eigenschaften behindern eine schnelle Sanierung:

- verzweigte chemische Struktur, daher
 - * biologisch schwer abbaubar
 - * bei kommunalen Kläranlagen unerwünscht
- polare Substanz, daher
 - * schwer strippbar
 - * kaum an Wasseraktivkohle adsorbierbar
- potentiell hohe Gefährdungsklasse, daher
 - * geringe Sanierungszielwerte
 - * schwierige Genehmigungslage

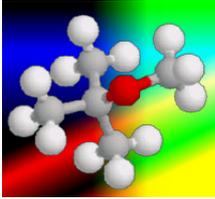
Unterschiedlich sind aus verschiedenen Gründen auch die Eingreifwerte:

- NL: 9.200 µg/ltr Grundwasser
100 mg/kg Boden TS
- B: 300 µg/ltr Grundwasser
- USA: 40 µg/ltr Trinkwasser
- D (diskutiert): 20-100 µg/ltr Grundwasser
- N: 2 - 166 mg/kg Boden TS
- CH: 200 µg/ltr Grundwasser

Sie zeigen, daß das Gefährdungspotential sehr unterschiedlich eingeschätzt wird.

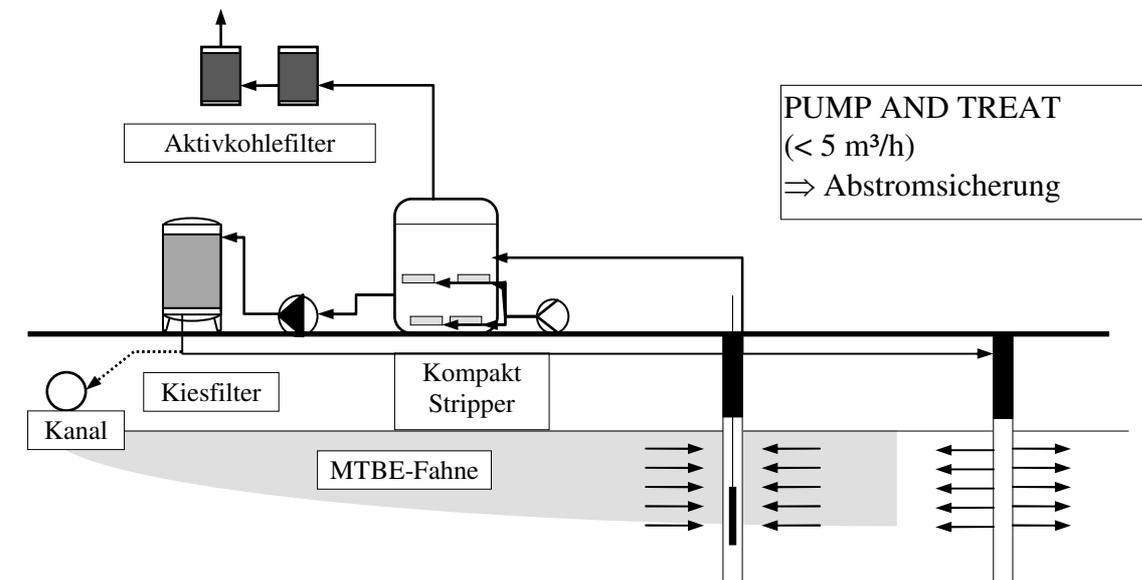
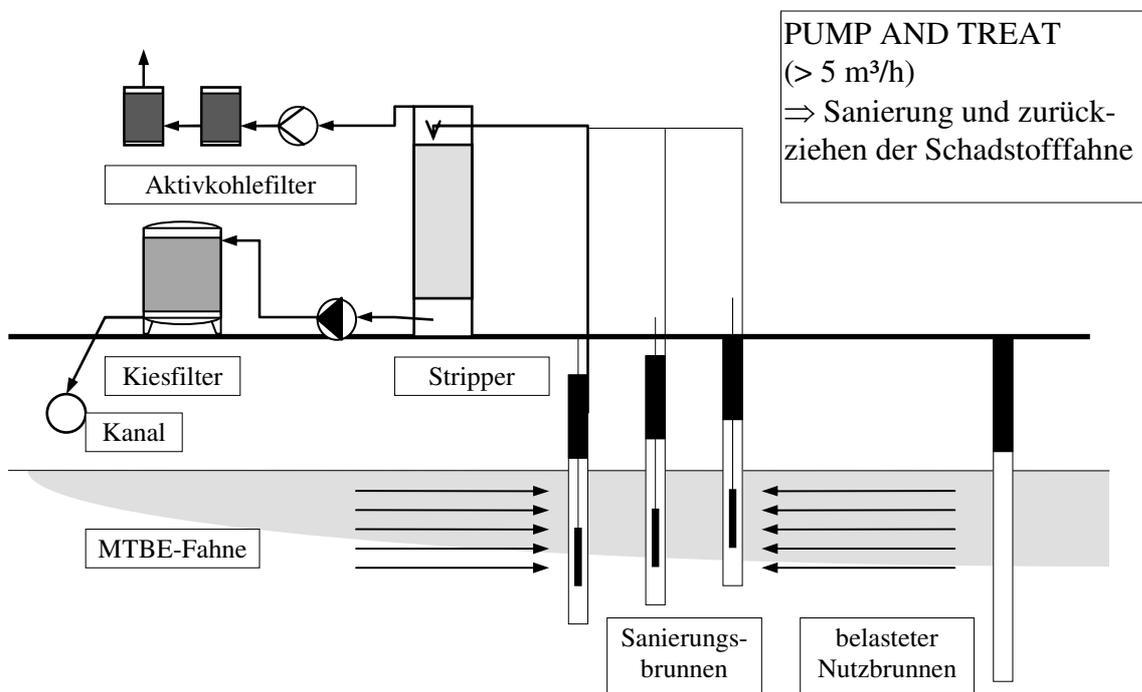
Um Behandlungsverfahren vorbereiten zu können, wurden diverse Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse wie folgt zusammengefaßt werden können:

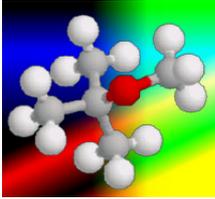
- **BIOLOGISCHE ZERSETZUNG**
Bei geeigneter Sauerstoffzufuhr und bei Vorliegen einer adaptierten Bodenflora kann MTBE zu über 90% biologisch abgebaut werden. Die Verweilzeit ist stark abhängig von der Temperatur und einer ausreichenden O₂-Versorgung. Es muß mit einer erheblichen Behandlungsdauer gerechnet werden.
- **AUSSTRIPPEN**
Um MTBE aus dem Wasser auszublasen wird eine deutlich erhöhte Luftmenge benötigt. Um 1 m³ Wasser zu reinigen werden je nach Anfangskonzentration zwischen 100 und 300 m³ Strippluft benötigt. Die Strippluft kann mittels Aktivkohle gereinigt werden. Das Aufnahmevermögen aus der Luft beträgt etwa 9 % (w/w).



- **ADSORPTION AN WASSERAKTIVKOHLE**
Das polare MTBE adsorbiert nur schwach an Wasseraktivkohle. Tests ergaben eine Quote von nur 0,0006 % (w/w) aus 1.000 µg/ltr
- **ADSORPTION AN PORÖSE POLYMERE**
MTBE adsorbiert an poröse Kunststoffpolymere, die anschließend mit Dampf regeneriert werden.
- **ZERSETZUNG DURCH H₂O₂**
Eine > 70%ige Zersetzung konnte bewirkt werden durch die wiederholte Zudosierung von Wasserstoffperoxid.

Nachfolgend werden einige Behandlungssysteme schematisch dargestellt.

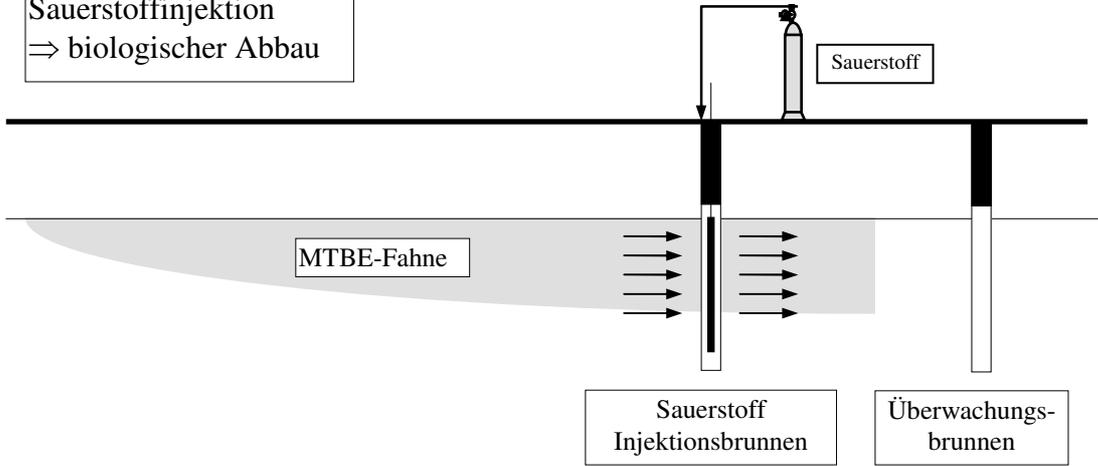




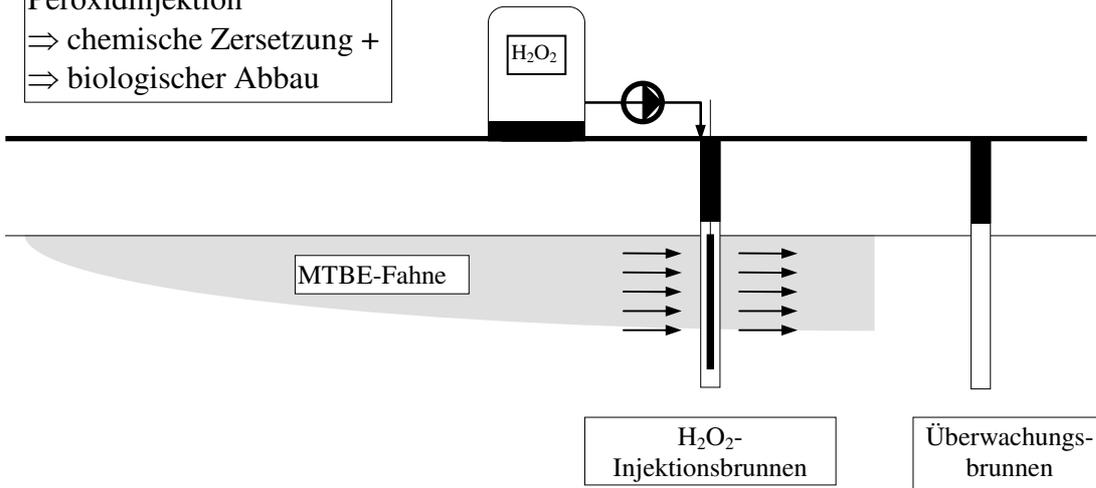
BIOAKTIVE ZONE
Sauerstoffinjektion
⇒ biologischer Abbau

Sanierungsbrunnen

Reinjektionsbrunnen



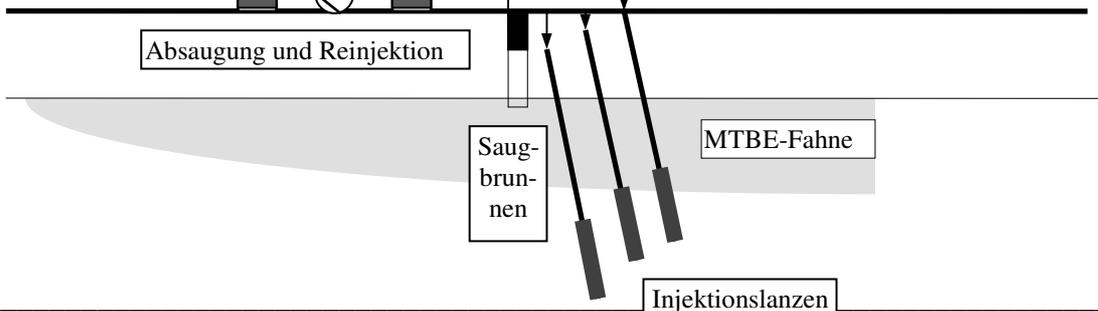
CHEMOAKTIVE ZONE
Peroxidinjektion
⇒ chemische Zersetzung +
⇒ biologischer Abbau

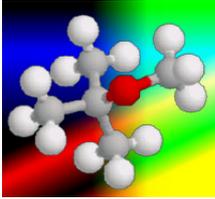


Aktivkohlefilter

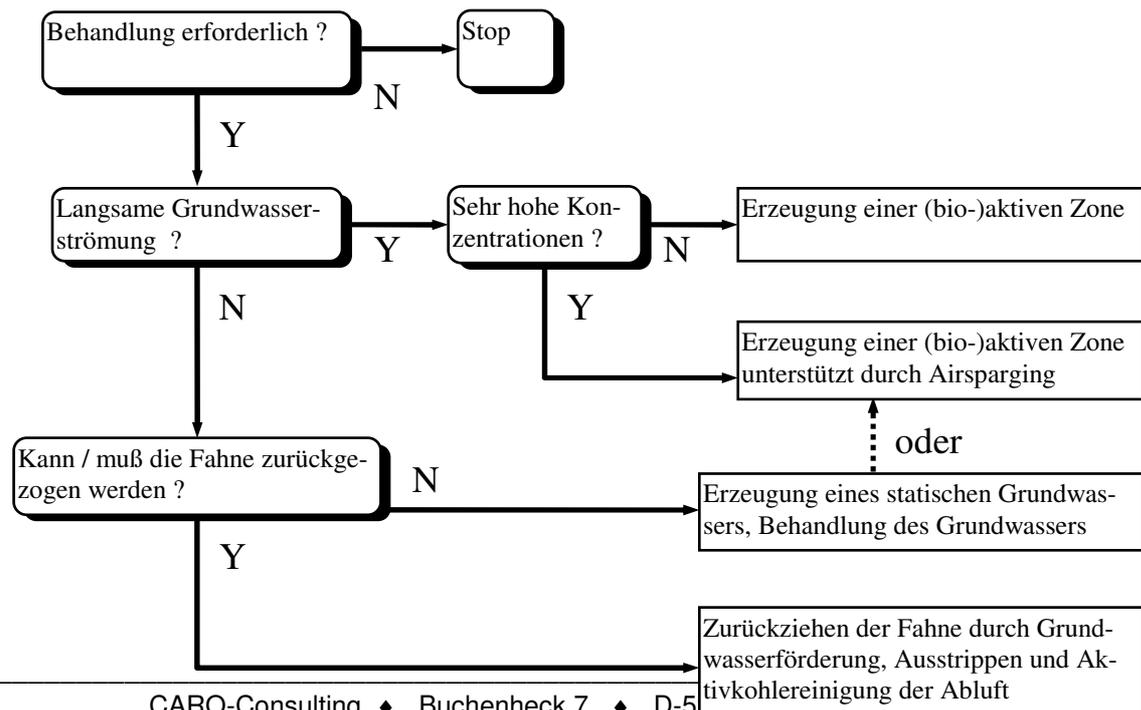
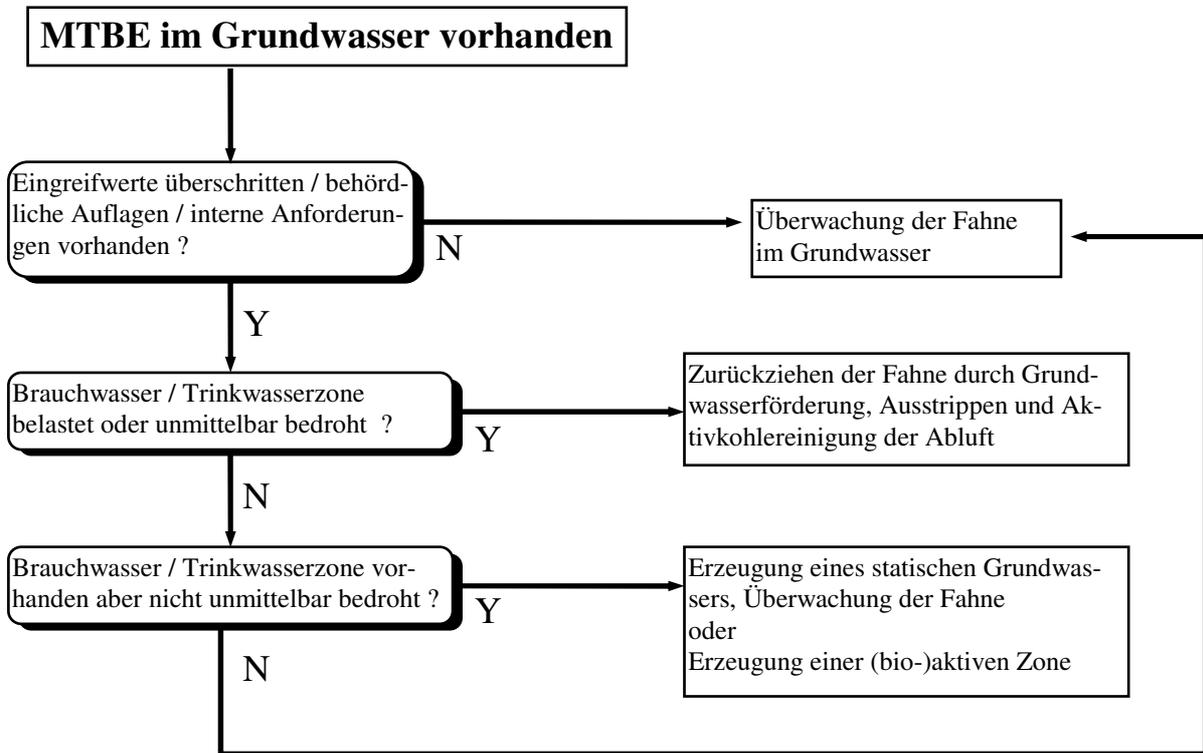
AIRSPARGING ZONE
Luftinjektion
⇒ Ausstrippen +
⇒ biologischer Abbau

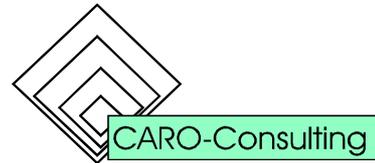
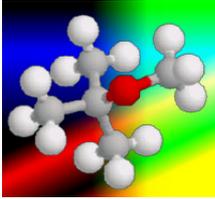
Absaugung und Reinjektion





Das nachfolgende Fließschema unterstützt bei der Auswahl eines geeigneten Sanierungsverfahrens





4. Zusammenfassung

MTBE wurde als Treibstoffzusatz eingeführt, ohne mögliche negative Auswirkungen auf die Umwelt zu berücksichtigen. Hervorgerufen durch hohe Wasserlöslichkeit geht die Substanz schnell in das Grundwasser über. Durch die schlechte biologische Abbaubarkeit akkumuliert MTBE sich in Oberflächengewässern sowie im Grundwasser und kann ihre Nutzung unmöglich machen.

Zwar werden die Schadstoffeinträge durch die umfassende Modernisierung des Benzintransports und seiner Umfüllung geringer sein als vorher, Leckagen und Ölunfälle werden dennoch zu einer Verbreitung führen.

Aus diesem Grund ist es erforderlich, den Schadstoff und sein Verhalten in der Umwelt zu beobachten und frühzeitig Gegenmaßnahmen einzuleiten.

Es wurden diverse Behandlungssysteme ausgewählt und auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht. Sicherstes Verfahren, aber auch gleichzeitig das teuerste ist das Ausstrippen mit anschließender Reinigung der Strippluft mit Aktivkohle.

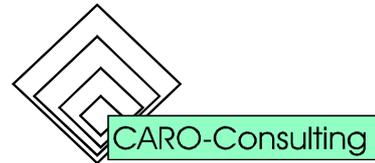
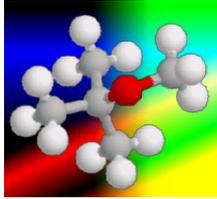
Große Erwartung werden an Biologisch Aktive Zonen gestellt, da hier eine Abstromsicherung mit geringen Kosten zu erreichen ist.

Bisweilen in der Presse erscheinende Artikel zeigen, daß das Problem latent vorhanden ist, die Reaktionen auf die Darstellung von verbreiteten MTBE-Belastungen im Grundwasser sind jedoch schwach.

5. Referenzprojekte

1. Sauerstoffdiffusion zur Unterstützung einer Grundwasserförderung

An einer ehemaligen Shell Station in Hessen war es zu einer Grundwasserkontamination mit Benzinkohlenwasserstoffen und MTBE gekommen. Zur Sanierung des Schadens wurde abstromig das Grundwasser abgepumpt und einer Reinigungsanlage zugeführt. Die Aktivierung der Bodenbiologie im gesättigten Bereich erfolgte über die Injektion von technischem Sauerstoff mittels permeabler Schläuche mit einer Länge von je 3m. Diese wurden in Injektionsbrunnen mit einem Durchmesser von 2“ unterhalb des Grundwasserspiegels eingesetzt. Der Sauerstoff kam aus einer 50 ltr Flasche, die neben dem Gerätehaus installiert wurde. Nach Beginn der Grundwasserförderung wurde die Sauerstoffinjektion begonnen. Die Analyse der Schadstoffe zeigte zunächst einen deutlichen Anstieg, was auf die durch Sauerstoffeintrag aktivierte Bodenbiologie zurückzuführen war. Der sich anschließende Rückgang der Schadstofffrachten zeigte, daß das System eine Sanierungswirkung aufweist. Die Maßnahme dauert noch an.



2. Sauerstoffdiffusion zur Restsanierung im oberen Grundwasserbereich

An einer ehemaligen Tankstelle in Nordrheinwestfalen war es zu einer Grundwasserkontamination mit Benzinkohlenwasserstoffen und MTBE gekommen. Zur Sanierung des Schadens war über längere Zeit Grundwasser abgepumpt und einer Reinigungsanlage zugeführt worden. Da diese Maßnahme uneffizient geworden war, sollte die Restsanierung mittels „Unterstütztem Natürlichen Abbau“ erfolgen. Dazu wurde in vorhandene 2“ Brunnen Sauerstoff eindiffundiert. Dieser aktivierte die dort befindliche Bodenbiologie und bewirkte einen kontinuierlichen Schadstoffabbau. Die Maßnahme dauert noch an.

3. Sauerstoffdiffusion zur Abstromsicherung

An einer Tankstelle in Belgien war es zu einer Grundwasserkontamination mit Benzinkohlenwasserstoffen und MTBE gekommen. Da es sich um ein relativ langsam fließendes Grundwasser handelt, wurde abstromig eine Galerie von 2“ Injektionsbrunnen installiert. In geringem abstromigen Abstand brachte man eine Reihe von 2“ Kontrollpegeln ein, die der Beprobung diene.

Die Injektionsbrunnen wurden mit diffusiven Schläuchen ausgerüstet, die mit einer Sauerstoffflasche verbunden waren. Der natürliche Grundwasserstrom durchzog die Injektionsbrunnen und transportierte den eingebrachten Sauerstoff ab. Die natürlichen Bodenorganismen nutzen ihn zur Umsetzung der Schadstoffe. Die regelmäßigen Kontrollen zeigten keine auffälligen Schadstoffgehalte in den abstromigen Kontrollpegeln. Die Maßnahme dauert noch an.

4. Grundwassersanierung durch Ausstrippen

An einer Tankstelle in Niedersachsen war es zu einer Grundwasserkontamination mit Benzinkohlenwasserstoffen und MTBE gekommen. Zur Sanierung wurden Förderbrunnen installiert und mit einer Aufbereitungsanlage verbunden. Hier wurde das MTBE-belastete Wasser mittels Lufteinblasen gereinigt und mit Konzentrationen unter 50 µg/ltr dem Regenwasserabfluß zugeführt. Die belastete Strippluft gelangte in einen ausreichend groß dimensioniertes Aktivkohlefilter.

5. Grundwassersanierung durch H₂O₂-Injektion

An einer ehemaligen Tankstelle in der Schweiz war es zu einer Grundwasserkontamination mit Benzinkohlenwasserstoffen und MTBE gekommen. Zur Sanierung wurden in einem engen Raster Injektionsbrunnen gesetzt, die über eine Pumpanlage mit Wasserstoffperoxid beaufschlagt wurden. Ein abstromiger Förderbrunnen diente der Entnahme von Grundwasser und war mit einer Aufbereitungsanlage verbunden. Hier wurde das verbleibende MTBE-belastete Wasser mittels Lufteinblasen gereinigt und anschließend dem Abwasserkanal zugeführt. Die belastete Strippluft gelangte in einen ausreichend groß dimensioniertes Aktivkohlefilter.