

Grundwasserverunreinigungen durch Oxygenate

- Verhalten von MTBE, ETBE, Ethanol, TAME und TAAE im Grundwasser -

- Hans Dieter Stupp, Albrecht Bakenhus, Michael Gass, Doreen Mäurer, Dietmar Lorenz -

1. Einleitung

Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat sich die Zusammensetzung der Benzine in starkem Maße verändert. Maßgeblich hierfür waren in Anbetracht der in Deutschland eingesetzten leistungsstarken Ottomotore Belange der Benzinqualität (hohe Klopfestigkeiten) und des Umweltschutzes. Als wichtigstes Benzinadditiv wurde bis Anfang der 80iger Jahre des 20. Jahrhunderts Bleitetraethyl eingesetzt (sog. „verbleites Benzin“). Im Rahmen erhöhter Anforderungen an die Abgasqualität wurden die PKW ab ca. 1985 zunehmend mit Katalysatoren ausgerüstet. Da Bleiverbindungen in den Kraftstoffen zu einer Schädigung der Platinkatalysatoren führen, bestand in Deutschland ab Mitte der 80er Jahre zunehmend Bedarf, die Bleialkyle durch andere Komponenten zur Gewährleistung der Klopfestigkeit zu substituieren. Hiermit verbunden war ein Austausch des Bleitetraethyls durch eine alternative Komponente. Als Ersatzstoff wurde Methyl-tert-butylether (MTBE) eingesetzt. Seit dem Jahr 2000 darf in der EU kein verbleiteter Ottokraftstoff mehr angeboten werden.

Die Diskussion um eine mögliche Umweltgefährdung durch MTBE wurde in Deutschland Ende der 90er Jahre durch Meldungen aus den USA über die Verunreinigung von Trinkwasserbrunnen ausgelöst. Als Verursacher der Grundwasserverunreinigungen wurden in den meisten Fällen Großtankstellen identifiziert. Zum 01.01.2003 wurde der Einsatz von MTBE als Benzinkomponente in Kalifornien und inzwischen in weiteren US-Bundesstaaten verboten. Als Ersatzstoff wird seitdem in den USA Bioethanol eingesetzt. Einige deutsche Bundesländer haben auf diese Hinweise reagiert. Die Messung von MTBE bei Untersuchungen des Bodens und Grundwassers im Bereich von Tankstellen ist heute in den Bundesländern Bayern und Rheinland Pfalz vorgeschrieben. In Baden Württemberg ist eine entsprechende Richtlinie zur Messpflicht in Vorbereitung.

Die im Jahr 2001 in Deutschland den Benzinen zugemischte MTBE-Menge lag bei ca. 680.000 t [1]. In Deutschland betrug im Jahr 2001 der durchschnittliche MTBE -Gehalt im Normalbenzin 0,43 Vol.-% (Marktanteil 32,1 %), im Eurosuper 3,0 Vol.-% (Marktanteil 64,1 %). Die maximale Konzentration

wird im Super Plus-Kraftstoff mit 10,2 Vol.-% erreicht (Marktanteil 3,8 %) [1].

Die Verwendung von MTBE – und allgemein von Ethern – als Kraftstoffadditiv führt zu Verbesserungen der Benzinqualität (sog. Oxyfuels – sauerstoffhaltige Benzine). Die Verbrennung der Kraftstoffe wird optimiert, indem die Gehalte schädlicher Komponenten in KFZ-Abgasen reduziert werden (Benzol, Ozon, NOX und CO). Nachteilig wirkt sich das erhöhte Gefährdungspotenzial von MTBE bei Grundwasserverunreinigungen aus. Dieses ist vor allem durch die hohe Mobilität des MTBE in Grundwasserleitern begründet.

Seit 2006 ist MTBE in Deutschland weitgehend durch Ethyl-tert-butylether (ETBE) ersetzt worden. Dies ist auf die „Richtlinie 2003/30/EG des Europäischen Parlaments vom 08. Mai 2003 zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor“ zurückzuführen. Diese Richtlinie fördert den Einsatz von Biokraftstoffen in Form von Richtwerten. Als Bezugswert für diese Richtwerte gilt, gemessen am Energieinhalt, ein Anteil von 5,75 % aller Otto- und Dieselmotoren für den Verkehrssektor, die auf ihren Märkten bis zum 31. Dezember 2010 in Verkehr gebracht werden. Im Gegensatz zu MTBE kann ETBE durch Nutzung pflanzlicher Rohstoffe hergestellt werden. Ausgangsprodukt ist aus Getreide oder Zuckerrüben hergestelltes Bioethanol, das dann in einem zweiten Schritt in Chemieanlagen in ETBE konvertiert wird.

Derzeit wird stark diskutiert welche Oxygenate in Zukunft hergestellt werden sollen. Dabei rückt immer stärker in den Vordergrund, dass eine Umweltbilanzierung für die Biokraftstoffe negativ ausfallen würde. Darüber hinaus ist die Frage berechtigt, ob es aus Gründen der Ethik vertretbar ist aus Nahrungsmitteln Benzinkomponenten zu produzieren. In diesem Kontext steht auch eine vergleichende Betrachtung der Umweltauswirkungen von solchen Oxygenaten, die bereits derzeit neben MTBE eingesetzt werden oder deren zukünftiger Einsatz absehbar ist. Zu den Umweltauswirkungen gehören auch die für Boden und Grundwasser bestehenden Gefährdungen. Zu den derzeit diskutierten Oxygenaten zählen einerseits der bereits stark eingesetzte Ether ETBE sowie

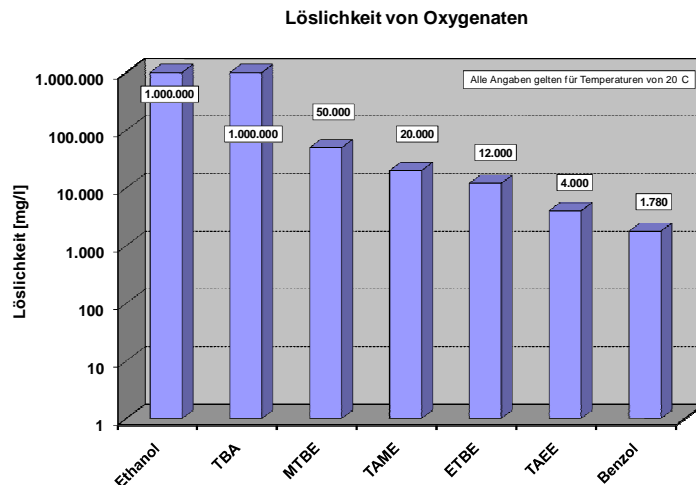


Abbildung 1:

der geringer verwendete Tert-Amyl-Ethyl-Ether (TAAE). Möglicherweise wird auch TAME (Tert-Amyl-Methyl-Ether) in Deutschland bereits als Benzinkomponente verwendet. Andererseits werden derzeit bereits regional Alkohole in Form von Bioethanol in größeren Mengen den Benzinern zugemischt und es gibt starke Bestrebungen den Bioethanol-Anteil in den nächsten Jahren deutlich zu erhöhen. Schlussfolgernd ist die Frage zu stellen, ob unter dem Gesichtspunkt einer ganzheitlichen Betrachtung eher Ether oder Alkohole die sinnvollere Alternative für Benzininhaltsstoffe darstellen. Hierbei sollten auch die Belange des Grundwasserschutzes Berücksichtigung finden.

2. Stoffeigenschaften und Toxikologie

Das Verhalten von Stoffen in Boden und Grundwasser wird einerseits durch ihre chemisch-physikalisch-biologischen Eigenschaften und andererseits durch die geologisch-hydrogeologischen Verhältnisse bestimmt. In diesem Zusammenhang werden nachfolgend einige wichtige stoffliche Kenndaten einer näheren Betrachtung unterzogen.

Mit entscheidend für die Ausbreitung von Stoffen ist die Wasserlöslichkeit. Wie die Abbildung 1 zeigt, sind die Alkohole Ethanol und TBA vollkommen mit Wasser mischbar. Von den Ethern besitzt MTBE mit 50.000 mg/l die höchste Löslichkeit, gefolgt von ETBE (12.000 mg/l), TAME (20.000 mg/l) und TAAE (4.000 mg/l). Dagegen liegt die Löslichkeit von Benzol als BTEX-Komponente mit der höchsten Löslichkeit bei 1.780 mg/l (Daten gelten für 20° C).

Das Maß der Sorption von organischen Stoffen an organischen Substanzen wird durch den K_{OC} -Wert gemäß folgender Beziehung beschrieben:

$$K_{OC} = K_d \times 100 / C_{org} [\%]$$

Hierbei stellt der K_d -Wert den Verteilungskoeffizient Boden/Wasser für ein Schadstoffgleichgewicht dar. Da für die Ermittlung der K_{OC} -Daten keine "Normsubstanzen" zur Verfügung stehen, zeigen die Literaturwerte je nach vorliegendem System starke Schwankungsbreiten. Die direkte Beziehung zwischen Löslichkeit und Sorption dokumentiert die Abbildung 2. Die Stoffe mit den höchsten Wasserlöslichkeiten besitzen die niedrigsten K_{OC} -Werte, so dass die Reihenfolge mit abnehmenden K_{OC} -Werten lautet: Benzol – TAME – ETBE – TBA – MTBE – Ethanol. Die Variationsbreite der K_{OC} -Werte beträgt 1,9 (Benzol) bis 0,71 (Ethanol). Auffallend ist lediglich, dass TBA trotz besserer Wasserlöslichkeit einen höheren K_{OC} -Wert besitzt als MTBE.

Durch umfangreiche Literatur- und Felddaten ist bei der vergleichenden Betrachtung der relevanten Oxygenate der biologische Abbau von MTBE am besten untersucht. Im Grundwasser ist MTBE nur schlecht mikrobiologisch abbaubar. Die Halbwertszeit von MTBE im Grundwasser wird auf ca. 2 Jahre veranschlagt [2]. In einigen Laborstudien konnte ein mikrobiologischer Abbau nachgewiesen werden, der jedoch wesentlich langsamer erfolgte als die Degradation der BTEX-Aromaten. Der MTBE-Abbau läuft bevorzugt im aeroben Milieu ab und ist dann am effektivsten, wenn keine andere C-Quelle zur Verfügung steht und Sauerstoffgehalte von einigen mg/l vorliegen. Als Abbauprodukte konnten in Laborversuchen tert-Butanol (TBA) und tert-Butylformiat (TBF) nachgewiesen werden, wobei TBF schnell zu TBA umgesetzt wird. Am Ende des TBA-Abbaus steht CO_2 [3]. Eine Schwierigkeit der Verfolgung des Abbauweges bei Feldversuchen besteht darin, dass TBA primärer Bestandteil von Benzinern sein kann (im %-Bereich).

Über den biologischen Abbau von Ethanol, ETBE, TAME und TAAE liegen weitaus weniger Informati-

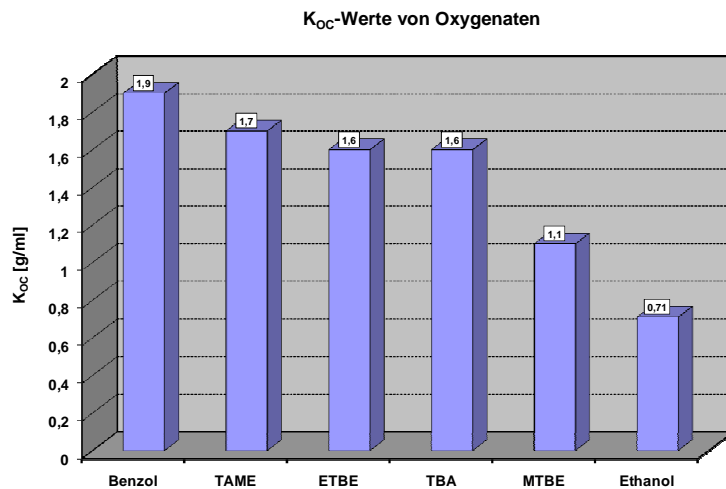


Abbildung 2:

onen vor. Die Möglichkeiten des natürlichen Ether-Abbaus werden wegen der Stabilität der Etherstruktur als schlecht beurteilt. Diese Bewertung wurde durch die EU-Risk-Studie für TAME bestätigt, in der TAME als schlecht abbaubar eingestuft wurde [4]. Dagegen wird Alkohol als gut abbaubar eingeschätzt. Aufgrund ihrer hohen Polarität besitzen Ether und Alkohole ein niedriges Potenzial zur Anreicherung in biologischen Materialien und zur Akkumulation, so dass eine Konzentration in Nahrungsmitteln nicht zu erwarten ist.

Nachfolgend werden die Parameter näher betrachtet, die bei Pump-and-Treat-Maßnahmen für die Reinigung des geförderten Grundwassers von Bedeutung sind. Entsprechend der Reihenfolge der abnehmenden K_{OC}-Werte gemäß Abbildung 2 besitzen die Stoffe abnehmende Beladungs-kapazitäten auf Aktivkohle. Während die Beladung von Benzol bei einer Eingangskonzentration von 1.000 µg/l bei ca. 3 % liegt, hat MTBE mit ca. 0,1 % eine deutlich geringere Adsorption. Eine noch niedrigere Beladungskapazität liegt für Ethanol vor. Im Hinblick auf eine praktische Anwendung stellt die Adsorption an Nassaktivkohle

für die Stoffe ETBE, TBA, MTBE und Ethanol keine effiziente Methode zur Reinigung dar.

Das Luft/Wasser-Verteilungsgleichgewicht wird durch die Henry-Konstante definiert. Je höher die Henry-Konstante, desto besser kann der entsprechende Stoff durch Desorption (Strippen) von der Wasser- in die Luftphase überführt werden. Die stark variierenden Henry-Konstanten sind in der Abbildung 3 veranschaulicht. Die Variationsbreite liegt zwischen 0,22 und 0,00024 und die Reihenfolge mit abnehmenden Henry-Werten lautet: Benzol – ETBE – TAME – MTBE – TBA - Ethanol. Die Auswirkungen für eine Anwendung der Stripptechnologie bei Pump-and-Treat-Reinigungsprojekten sind folgendermaßen einzuschätzen:

Benzol: gut strippbar,

Luft-Wasser-Verhältnis von 50:1 in den meisten Fällen ausreichend

ETBE, TAME, MTBE: strippbar mit erhöhtem Aufwand, hohes Luft-Wasser-Verhältnis von > 150:1

TBA, Ethanol: nicht effizient strippbar

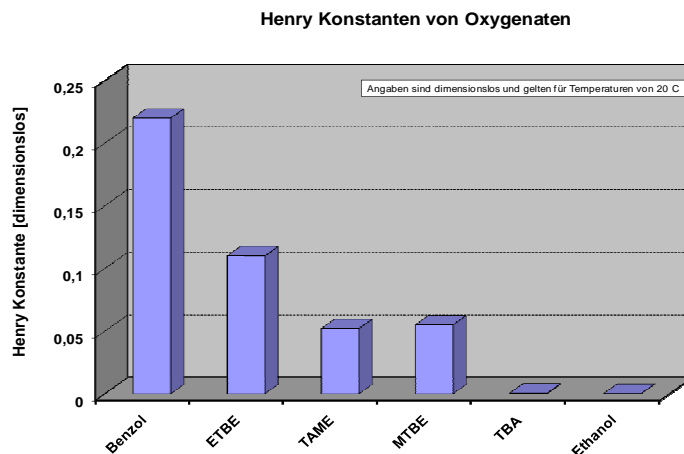


Abbildung 3:

Zur toxikologischen Bewertung der verschiedenen Oxygenate liegen für die verschiedenen Stoffe sehr unterschiedliche Informationen vor. Sehr umfangreiche Daten existieren für MTBE, so dass diese auf Daten nachgehend eingegangen wird.

MTBE ist nach dem Europäischen Gefahrstoffrecht offiziell eingestuft (Richtlinie 2004/73/EC, 29. Anpassung der Richtlinie 67/548/EC an den technischen Fortschritt). In dieser Richtlinie ist eine Einstufung als leichtentzündlich und reizend mit der Kennzeichnung mit den Gefahren-Sätzen R11 (leichtentzündlich), R38 (Reizt die Haut) und den Sicherheits-Sätzen S2 (darf nicht in die Hände von Kindern gelangen), S9 (Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren), S16 (Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen) und S24 (Berührung mit der Haut vermeiden) festgelegt, allerdings nicht eine Einstufung als "umweltgefährlich".

Im Rahmen der Europäischen Altstoffbewertung wurde eine Risikobewertung für MTBE erstellt, die inzwischen veröffentlicht ist [4]. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Risikobewertung werden nachfolgend zusammengefasst.

Ökotoxikologisch ist MTBE in Untersuchungen mit den üblichen Testorganismen (Fische, Crustaceen, Algen) weitgehend unauffällig (akute EC/LC/IC-Werte > 100 mg/l). In längerfristigen Untersuchungen wurde als bewertungsrelevanter Wirkwert ein NOEC (no effect concentration) von 26 mg/l (*Mysidopsis bahia*) ermittelt. Daraus lässt sich ein PNEC (predicted no effect concentration) für das aquatische Kompartiment von 2,6 mg/l ableiten. Darüber hinaus werden weitere Informationen benötigt, um die Risiken für den Lebensraum Wasser wegen der Emissionen des Stoffes in Oberflächengewässer angemessen bewerten zu können. Deshalb wird derzeit im Rahmen der Bewertung nach EG-Altstoffverordnung eine gestufte Prüfstrategie zur Untersuchung von „Meidereaktionen“ (Ausweichen bei einsetzender MTBE-Belastung des Wassers) von Fischen und gegebenenfalls wild lebenden Tieren verfolgt, um deren Reaktionen im Zusammenhang mit einer Verschmutzung der Gewässer durch MTBE zu untersuchen. Nach neueren Untersuchungen an Aalen wurde festgestellt, dass eine Konzentration von 15 µg/l MTBE nicht zu einer Abwehrreaktion der Fische in der Form führte, dass das mit dieser MTBE-Konzentration verunreinigte Wasser von den Fischen gemieden wurde. „Meidereaktionen“ von Fischen sind daher nach dem Testergebnis eher nicht zu erwarten [5].

In Tierversuchen wurde für alle Expositionspfade nur eine geringe akute Toxizität beim Säuger festgestellt (LD50 orale Aufnahme 4.000 mg/kg, LD50 dermale

Exposition > 10.000 mg/kg, LC50 inhalative Exposition 100.000 mg/m³). Wegen der im Tierversuch - mit wiederholter Exposition - nachgewiesenen schädigenden Wirkung des MTBE auf die Leber wurde der NOAEL (no observed adverse effect level) für Säuger für die inhalative Exposition auf 800 ppm und für die orale Exposition auf 300 mg/kg/d festgelegt. Diese Werte sind für die Bewertung der Exposition über die Umwelt, im Unterschied zu den akuten Untersuchungen, relevant; sie wurden jedoch nur über 90 Tage - und nicht über die gesamte Lebensdauer der Versuchstiere - ermittelt. Eine kanzerogene Wirkung wurde bei Ratten und Mäusen bei inhalativer Exposition > 300 ppm und bei oraler Exposition > 250 mg/kg beobachtet.

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

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

ETBE ist aus toxikologischer Sicht ähnlich zu bewerten wie MTBE, die akute Toxizität ist gering. Der LD50-Wert für ETBE bei Ratten beträgt für ETBE > 5 g/kg. Der LC50-Wert in Mäusen nach 15 Minuten Inhalation liegt bei 29.000 ppm. Diese Werte implizieren eine geringe orale Toxizität. Akute, reversible, neurotoxische Auswirkungen (z. B. Augenlidzucken, Hyperaktivität, Reflexverlust, schwerfällige Atmung und Koordinationsstörungen) wurden nach kurzen, subchronischen und chronischen Expositionen gegenüber hohen ETBE-Niveaus beobachtet [6]. Nach einer neueren Auswertung ist ETBE als nicht gesundheitsschädlich nach den EU-Gesundheitsstandards einzustufen [7]. Tierversuche geben keinerlei Hinweise auf reproduktionstoxisches Potenzial. Obwohl in stark erhöhten Dosen bei Tierversuchen Leber- und Niereneffekte zu verzeichnen waren wird ETBE für den Menschen als nicht kanzerogen und nicht mutagen eingestuft.

Verfügbare Informationen deuten für die übrigen Ether TAME und TAEE ähnliche Bewertungen wie für MTBE/ETBE an. Hinzuweisen ist darauf, dass das toxikologische Potenzial von TAME im Hinblick auf kanzerogene Effekte höher als das von MTBE

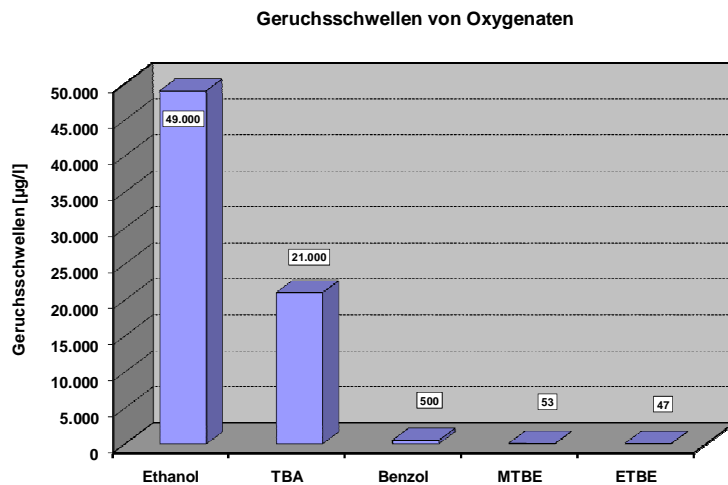


Abbildung 4

eingestuft wird. Darüber hinaus ist TAME möglicherweise als mutagen und teratogen einzustufen.

Da sich die toxikologischen Studien über Ethanol und die Diskussion fortpflanzungsgefährdender und Krebs erzeugender Eigenschaften sehr auf die Einnahme durch den Menschen als Genussmittel konzentrieren, liegen über die Aufnahme von Ethanol in niedrigen Konzentrationen kaum belastbare Informationen vor. Aufgrund der verfügbaren Daten bestehen keine Hinweise auf Schädigungen von Wasserorganismen.

Die Geruchsschwellenwerte der Oxygenate sind für die verfügbaren Daten in der Abbildung 4 dargestellt. Danach liegen die Geruchsschwellen für die Ether MTBE und ETBE mit Konzentrationen um 50 µg/l sehr niedrig (Mittelwerte). Allgemein werden Geruchsschwellenwerte unterhalb von 1.000 µg/l als auffällig eingestuft. Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass auch die Geschmacksschwellen für beide Stoffe mit Werten von 30 µg/l (MTBE) und 13 µg/l (ETBE) sehr niedrig sind (zum Vergleich: Benzol: 500 µg/l, alle Angaben Mittelwerte).

Zusammenfassend werden die hier diskutierten Oxygenate von keiner Institution mit gesetzgebender Funktion als kanzerogen, mutagen oder reproduktionstoxisch eingestuft. Die wesentlichen Auswirkungen der Oxygenate sind nach heutiger Kenntnis in hygienischen Beeinträchtigungen durch organoleptische Effekte beim Verzehr von Wasser zu sehen. Diese Effekte sind jedoch auf die Ether beschränkt und gelten nicht für die Alkohole.

3. Verhalten im Grundwasser

3.1 Grundlagen

Das Migrationsverhalten der verschiedenen Oxygenate in Aquiferen hängt neben den geologisch-

hydrogeologischen Rahmenbedingungen wesentlich von den stoffspezifischen Kenndaten wie Wasserlöslichkeit, Adsorption, Ausgasung und chemisch-biologische Transformation ab. Wie die Abbildung 1 zeigt sind die Alkohole Ethanol und TBA vollkommen mit Wasser mischbar und können – insbesondere beim Austritt von reinen Produkten - sehr hohe Konzentrationen im Grundwasser auslösen. Die maximalen Löslichkeiten der Ether liegen zwischen 50.000 mg/l (MTBE), 12.000 mg/l (ETBE) und 20.000 mg/l (TAME). Nur TAAE besitzt mit ca. 4.000 mg/l eine deutlich geringere Löslichkeit. Zusammenfassend besitzen jedoch alle Ether für Umweltschadstoffe sehr hohe Löslichkeiten.

Ethanol besitzt im Vergleich zu den Ethern noch geringere K_{OC} -Werte und geringere Henry-Konstanten (Abbildungen 2 und 3). In Verbindung mit den extrem hohen Wasserlöslichkeiten besitzt Ethanol theoretisch das höchste Potenzial zum Aufbau hoher Stoffkonzentrationen im Grundwasser und zur Ausbildung langer Fahnen. Entscheidend ist jedoch in welchem Maße der gute biologische Abbau eine Ausbreitung von Ethanolfahnen verhindern kann. Die K_{OC} -Werte und Henry-Koeffizienten liegen bei den Ethern so dicht zusammen, dass hieraus keine wesentlichen Unterschiede für das Ausbreitungsverhalten dieser Stoffe resultieren.

Die Lösungsvorgänge von Stoffen im Grundwasser werden durch das Raoult'sche Gesetz bestimmt. Dieses besagt, dass die einzelnen Benzininhaltsstoffe entsprechend ihren Molfraktionen im Gesamtprodukt in Lösung gehen, so dass die theoretischen Löslichkeiten der Einzelstoffe nicht erreicht werden können. In der Tabelle 1 sind die Konzentrationen verschiedener Inhaltsstoffe von Benzin in Abhängigkeit ihrer Volumenanteile zusammengestellt, die auf der

Grundwasserverunreinigungen durch Oxygenate

Tabelle 1:

Maximale Ether-, Ethanol und Benzol-Gleichgewichtskonzentrationen in Wasser im Kontakt mit Benzin (angelehnt an Weaver et al. 1999, [8]).

Stoff	Wasserlöslichkeit (mg/l)	Volumen-% / Benzinsorte	Maximale Konzentration (mg/l)
Ethanol	1.000.000	5	50.000
MTBE	50.000	15	15.000
TAME	20.000	15	3.920
ETBE	12.000	15	2.840
TAAE	4.000	15	1.190
TBA	1.000.000	0,1	1.000
Benzol	1.780	1	18

Grundlage des Raoult Gesetzes maximal im Grundwasser auftreten können.

Wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist können selbst bei geringeren MTBE-Gehalten in Benzin deutlich höhere MTBE-Konzentrationen im Grundwasser auftreten als dies bei den BTEX der Fall ist. Für TBA ist die Herleitung hoher Konzentrationen im Grundwasser aufgrund der vollkommenen Mischbarkeit mit Wasser noch stärker ausgeprägt. Es reichen bereits geringe MTBE- oder TBA-Gehalte in Produkten aus, um nachhaltige Konzentrationen im Grundwasser herbeizuführen. So wurden bei einem durch Jet-Fuel ausgelösten Grundwasserschaden deutliche MTBE-Gehalte in Höhe von 609 µg/l im Grundwasser festgestellt, obwohl die MTBE-Konzentration im Düsentreibstoff nur 0,02 % betrug [8].

Grundsätzlich ist bei eingetretenen Boden- und Grundwasserverunreinigungen zwischen reinen Oxygenat-Schäden und Benzin-Oxygenat-Schäden zu unterscheiden. Dabei sind Benzin-Oxygenat-Schäden deutlich häufiger als reine Oxygenat-Schäden. Letztere können nur dort auftreten, wo Ethanol bzw. Ether als reine Produkte hergestellt, gelagert oder transportiert werden (Raffinerien, Tanklager, Transportmittelschäden). Da das Ausbreitungsverhalten unterschiedlich ist, wird dieses nachfolgend getrennt für Oxygenat-Schäden und Benzin-Oxygenat-Schäden beschrieben:

Benzin-Oxygenat-Schäden:

Bei der Versickerung von Oxygenat-haltigen Benzin sind die Oxygenate zunächst mit den anderen Benzinbestandteilen gemischt und es liegt eine Benzin-Oxygenat-Mischphase vor. Eine Differenzierung dieser Mischphase tritt dann zunächst in der Sickerzone ein, indem die Ether aufgrund ihrer im Vergleich zu Benzol durchweg höheren Dampfdrücke schneller einen Gasphasenkörper in der Sickerzone ausbilden. Der Dampfdruck von Ethanol ist niedriger als der von Benzol, aber immer noch so hoch, dass ein ausgeprägter Gasphasenkörper entsteht. Gelangen die Oxygenate als Benzin-Oxygenat-Mischphase ins Grundwasser, so findet die zweite Differenzie-

rung statt, da alle Oxygenate wesentlich besser löslich sind als die BTEX. Eine dritte Differenzierung erfolgt über den Sickerwasserpfad, indem das Sickerwasser deutlich höhere Oxygenat- als BTEX-Gehalte führt und MTBE bei entsprechendem Oxygenat-Vorrat in der Sickerzone somit bevorzugt als in Wasser gelöste Phase in das Grundwasser gelangt.

Die Oxygenate migrieren im Grundwasser aufgrund ihrer hohen Löslichkeit und gering ausgeprägten Adsorption signifikant schneller als die BTEX und verhalten sich annähernd wie ein idealer Tracer.

Die Ether unterliegen im Grundwasser keinem bzw. nur einem geringen biologischen Abbau und es kommt zur Ausbildung der möglicherweise längeren Kontaminationsfahnen. Dagegen ist Ethanol i. d. R. gut abbaubar, so dass die Bildung langer Ethanol-fahnen eher unwahrscheinlich ist.

Reine Oxygenat-Schäden:

Die Oxygenate dringen aufgrund ihrer niedrigen Viskosität und niedrigen Oberflächenspannung bei entsprechend großen Mengen schnell in durchlässigen Untergrund ein.

Der hohe Dampfdruck der Ether und deutliche Dampfdruck von Ethanol führt zur Ausbildung eines ausgeprägten Gasphasenkörpers.

Alle Oxygenate dringen aufgrund ihrer geringen Dichte um 0,75 im Schadenbereich nicht tief in den Grundwasserleiter ein. Aufgrund der sehr hohen Löslichkeiten entstehen bei den Ethern i. d. R. keine eigenständigen aufschwimmenden Produktphasen. Allenfalls beim Eintritt sehr großer Oxygenat-Mengen wäre die Bildung temporärer Floatings denkbar. Für Ethanol ist die Bildung von LNAPL-Floatings aufgrund der Mischbarkeit mit Wasser auszuschließen.

Die Ether unterliegen im Grundwasser keinem bzw. nur einem geringen mikrobiologischen Abbau und es bildet sich eine Kontaminationsfahne. Aufgrund des guten Abbaupotenzials von Ethanol ist die Entwicklung längerer Ethanol-fahnen nicht zu erwarten.

Die Entwicklung von Kontaminationsfahnen durch Oxygenate hängt von der Quellstärke und den geologisch-hydrogeologischen Verhältnissen ab. Je nach Stadium der Oxygenat-Ausbreitung können verschiedenen Typen von Fahnen unterschieden werden [9]. Diese Fahnentypen werden nachfolgend beschrieben:

- Typ 1: Oxygenat-Fahnenausbreitung entspricht nahezu der der BTEX,
- Typ 2: Oxygenat-Fahnenausbreitung in Richtung Grundwasserabstrom weiter fortgeschritten als die der BTEX,
- Typ 3: Oxygenat-Fahne vom Schadenherd „abgerissen“ und bereits weiter von der Quelle entfernt, wogegen die BTEX-Fahne weiter oberstromig ausgebildet ist.

Bei größeren Schadensfällen ist zu beachten, dass Oxygenate auf andere organische Verbindungen lösungsvermittelnd wirken können, d. h. die gelöste Menge anderer organischer Inhaltsstoffe wird erhöht. Dies kann insbesondere zu einer Erhöhung der BTEX-Werte führen. Durch Ethanol wurden bei experimentellen Untersuchungen Steigerungen der BTEX-Löslichkeiten zwischen 20 - 60 % festgestellt [10]. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Erhöhung der BTEX-Werte durch Koexistenz von Ethanol für die hydrophoberen Stoffe Xylol, Ethylbenzol und Toluol stärker ausgeprägt ist als für Benzol [11]. Die beschriebenen Effekte sind umso stärker, je höher die Ethanol-Konzentration im Grundwasser ist. Die größten Auswirkungen der Lösungsvermittlung sind dort zu erwarten, wo größere Mengen an reinem Ethanol in das Grundwasser gelangen.

Bei Ethern ist dieser Effekt der Lösungsvermittlung deutlich geringer als bei Ethanol. MTBE erhöht die BTEX-Löslichkeiten erst bei MTBE-Grundwassergehalten von über 1 % (> 10.000 mg/l).

Ferner ist zu berücksichtigen, dass die verschiedenen Ether unterschiedliche Anteile an Verunreinigungen führen. Einer der in untergeordneten Anteilen in Ethern auftretenden NebenkompONENTEN ist TBA. Höhere TBA-Gehalte erhöhen aufgrund der sehr hohen Mobilität und schlechten Abbaubarkeit das Gefährdungspotenzial der Etherprodukte für das Grundwasser.

Ethanolhaltiges Benzin und insbesondere reines Ethanol besitzen eine geringere Grenzflächenspannung als ethanolfreie Produkte. Infolgedessen führt die Infiltration dieser Phasen im Vergleich zu ethanolfreiem dazu, dass:

die auf dem Grundwasser aufschwimmende Phase eine größere Ausdehnung, aber geringere Dicke einnimmt.

die in der vadosen Zone zurückgehaltene Produktmenge kleiner ist und eine höhere Produktmenge ins Grundwasser gelangt.

Gegebenenfalls, die auf dem Grundwasser aufschwimmenden Mineralölphasen aus Altschäden mobilisiert werden.

Im Falle von Pump-and-Treat-Sanierungen durch Dual-Phase-Systeme besitzen ethanolhaltige Phasen andererseits eine höhere Fließfähigkeit und können effizienter aus dem Grundwasser abgeschöpft werden.

3.2 Labor- und Feldstudien

Nach in den USA an Sedimentproben von fünf Standorten durchgeführten Mikrokosmosuntersuchungen liegt bei vier von fünf untersuchten Proben ein guter Ethanol-Abbau vor. Die Ethanol-Konzentrationen konnten innerhalb weniger Monate stark reduziert werden, teilweise bis auf Werte unter der Bestimmungsgrenze. Dagegen war an einem Standort kein Ethanol-Abbau feststellbar [12].

Der Einfluss von Ethanol in den fünf Standortproben war sehr unterschiedlich. Während der Benzolabbau ohne Ethanol teilweise schnell ablief, führte die Existenz von Ethanol i. d. R. zu einer Blockierung des Benzolabbaus. In einer Probe setzte der Abbau nach 14 Monaten ein, lief aber dann bis zum Monat 18 vollständig ab. Dagegen führte die Existenz von Ethanol in einer Standortprobe zu einer Stimulierung des Benzolabbaus [12]. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Abbau von Benzol bei der Koexistenz mit Ethanol in starkem Maße durch standortspezifische Parameter kontrolliert wird.

Zur Untersuchung der Auswirkung der Zugabe von Ethanol auf eine bestehende Benzolfahne wurde auf der Vandenberg AFB Site (Kalifornien) ein Feldversuch ausgeführt. Dabei führte die Infiltration von Ethanol zu einer deutlichen Verlängerung der Benzolfahnenlänge [12].

Zu unerwarteten Ergebnissen führte ein in Brasilien durchgeführter Feldversuch mit dort verbreitetem ethanolreichem Benzin (24 Vol.-% Ethanolanteil). Die Halbwertszeit von Ethanol lag mit 600 Tagen um ca. zwei Zehnerpotenzen höher als der aus Laborversuchen bekannte Wert von ca. 3-7 Tagen [13].

4. Bewertung und Schlussfolgerungen

Aus den beschriebenen Sachverhalten geht hervor, dass die herausragende Eigenschaft der Oxygenate ihre hohe Wasserlöslichkeit ist. Die Löslichkeit der Ether liegt im Prozentbereich. Eine Ausnahme bildet hier TAME mit einer Löslichkeit von 0,4 %. Die Alkohole sind mit Wasser mischbar. Im Hinblick auf

Natural-Attenuation-Prozesse besitzen alle Oxygenate eine zu vernachlässigende Sorption und Ausgasung. Zur Verringerung der Stoffkonzentrationen im Grundwasser kommen damit ausschließlich chemisch-biologische Abbauvorgänge in Betracht. Hier ist von MTBE und TBA bekannt, dass zwar MTBE/TBA-abbauende Bakterien in vielen Grundwasserleitern identifiziert werden können, ein effektiver Abbau dieser Verbindungen in den meisten Fällen jedoch nicht erfolgt. In diesem Zusammenhang ist das Abbauverhalten von Ethanol von besonderem Interesse. Im Gegensatz zu den Ethern gilt Ethanol insbesondere unter aeroben Bedingungen als gut abbaubar. Bei der Koexistenz von Ethanol und BTEX wird Ethanol prädestiniert von den Bakterien verwertet. Solange Ethanol verfügbar ist, findet kein signifikanter Abbau der BTEX statt. In derartigen Fällen kann die BTEX-Konzentration ausschließlich durch Adsorption, Verdünnung und Dispersion vermindert werden. Die starken Ethanol-Abbauprozesse führen weiterhin zu einer Zehrung von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen, die dann für einen wirksamen BTEX-Abbau nicht mehr zur Verfügung stehen. Diese Prozesse bedingen, dass die Länge von BTEX-Kontaminationsfahnen – insbesondere der am schlechtesten abbaubaren BTEX-Komponente Benzol – deutlich ansteigen. Nach in den USA durchgeführten Modelluntersuchungen wächst die Ausdehnung von Benzolfahnen bei der Gegenwart von Ethanol um 20 – 150 % an [11]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Ethanol nicht unter allen Standortbedingungen biologisch abbaubar ist.

Zur Grundwassersanierung von Benzinschäden wird mit am häufigsten die hydraulische Sanierung mit anschließender Reinigung des Förderwassers angewandt (Pump-and-Treat). Als Standardverfahren für die Wasserreinigung wird zur Entfernung der BTEX die Aktivkohleadsorption oder Desorption (Strippen) eingesetzt. Sobald Ether auftreten ist die Aktivkohleadsorption i. d. R. nicht mehr wirtschaftlich, so dass die Abreinigung des Förderwassers bei derartigen Schadenfällen fast ausnahmslos mittels Strippen erfolgt. Die Alkohole TBA und Ethanol können durch keine der genannten Technologien gereinigt werden. Eine wirksame Reinigung beider Stoffe ist nur mittels biologischer Verfahren (Reaktoren) möglich. Insofern ist die Reinigung der Alkohole mit einem deutlich höheren Kostenaufwand verbunden als die der anderen Benzininhaltsstoffe.

Das Wissen über die Ausbreitung der Oxygenate im Grundwasser ist sehr unterschiedlich. Aus den USA sind hunderte von MTBE-Grundwasserverunreinigungen dokumentiert und in der Literatur beschrieben. Auch über TBA liegt eine umfangreiche

Literatur vor. Dagegen ist über Grundwasserschäden durch ETBE, TAME, TAEE und Ethanol bisher nur wenig bekannt. Insofern ist eine abschließende Behandlung aufgrund zu geringer Datenbestände nicht möglich.

Von Bedeutung für die Gefährdungsabschätzung von Oxygenat-Fahnen ist das Ausbreitungsverhalten dieser Stoffe im Grundwasser. In Finnland werden seit über 10 Jahren sowohl MTBE und TAME eingesetzt. Nach in Finnland durchgeführten Untersuchungen verhalten sich beide Stoffe bei Grundwasserschäden sehr ähnlich [4]. Nach in den USA durchgeführten Untersuchungen zu der Ausbreitung von TAME im Grundwasser liegen die Konzentrationen von TAME in ähnlichen Bereichen wie die von MTBE [14]. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Ausbreitungsverhalten von TAME ähnlich dem des MTBE ist.

Im Jahre 2005 wurde in Deutschland die Substitution von MTBE durch den Ersatzstoff Ethyl-tert-butylether (ETBE) eingeleitet, so dass MTBE ab dem Jahre 2007 kaum noch in deutschen Benzin enthalten sein dürfte. Über das Gefährdungspotenzial von ETBE liegen noch keinerlei Erfahrungen vor. Zwar wird ETBE seit mehreren Jahren in anderen europäischen Ländern eingesetzt, jedoch existieren noch keine umfassenden Kenntnisse über die ETBE-Ausbreitung im Grundwasser. Da die Eigenschaften von ETBE jedoch sehr ähnlich denen von MTBE sind ist sehr wahrscheinlich, dass sich das Ausbreitungsverhalten von ETBE nicht wesentlich vom MTBE-Transport unterscheiden wird.

Wie gezeigt werden konnte, sind für eine Bewertung der von Oxygenaten ausgehenden Gefährdungspotenziale für das Grundwasser die chemisch-physikalisch-biologischen Daten der verschiedenen Stoffe von entscheidender Bedeutung. Die gemeinsamen Merkmale der Ether bestehen in hohen Wasserlöslichkeiten und geringem natürlichen biologischem Abbau. Auf dieser Grundlage ist davon auszugehen, dass Grundwasserverunreinigungen durch die Ether ETBE, TAEE und TAME ähnlich zu betrachten sind, wie dies von MTBE bekannt ist. Dabei ist hervorzuheben, dass die Ausbreitungen der Ether in starkem Maße durch standortspezifische Bedingungen gesteuert werden, dies gilt insbesondere für den biologischen Abbau.

In einer neueren Studie wurden Fahnenlängen durch die Stoffe/Stoffgruppen MTBE und chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) weltweit betrachtet [15]. Die Ergebnisse dieser Auswertung zeigen, dass MTBE-Fahnen oft deutlich länger sind als die der BTEX. Das Migrationspotenzial von MTBE liegt zwischen dem der BTEX und der CKW. Die maximalen

MTBE-Fahnenlängen liegen in den USA bei max. 1.900 m und in Deutschland bei max. 1.800 m. Aufgrund ihrer hohen Mobilität und ihres geringen Abbaus im Grundwasserleiter können Ether damit in weitaus stärkerem Ausmaß zu einer Gefährdung von höherwertigen Schutzgütern (z. B. Trinkwassergewinnungsanlagen) führen als die BTEX.

Da im Vergleich zu den Ethern Ethanol an den meisten Standorten wesentlich besser abbaubar ist, werden die Längen von Ethanol-fahnen nicht die der Ether erreichen. Jedoch kann die Koexistenz von Ethanol mit anderen Benzinhaltstoffen dazu führen, dass der Abbau von BTEX eingeschränkt wird und unter bestimmten Voraussetzungen die Konzentrationen der BTEX ansteigen. Beide Effekte haben als Folge, dass das Gefährdungspotenzial der BTEX zunimmt. Die konkreten Auswirkungen für die einzelnen Grundwasserregionen hängen jedoch stark von standortspezifischen Bedingungen ab. Schlussfolgernd sind pauschale Aussagen zum einzelfallbezogenen Gefährdungspotenzial ohne Berücksichtigung der Standortfaktoren kaum möglich und einer einzelfallbezogenen Detailanalyse zu überlassen.

Im Hinblick auf das Risiko Management längerer Oxygenat-Fahnen liegt nahe, dass nur durch eine möglichst frühe Identifizierung dieser Fahnen in der Frühphase der Fahnenentwicklung einerseits die Verunreinigung von großen Volumina von Grundwasserkörpern verhindert und andererseits große Geldmittel zur Sanierung eingespart werden können.

Literaturverzeichnis

1. Sur, S., Brackemann, H., Pahlke, G. (2003): Umweltrelevanz des Stoffes Methyl-tert-butylether (MTBE) unter besonderer Berücksichtigung des Gewässerschutzes, Internet: www.umweltbundesamt.de/verkehr/kraftubst/additiva/mtbe.htm
2. Martiensen, M., Weiß, H., Hasselwander, E., Schmid, J., Schirmer, M. (2003): Natürlicher Abbau von MTBE im Grundwasser – Großversuch am Standort Leuna, Altlastenspektrum, 2003, 4, 173 – 179
3. Steffan, R.J., Mc Clay, K., Vainberg, S., Condee, C.W., Zhang, D. (1997): Biodegradation of the Gasoline Oxygenates Methyl-tert-butylether, Ethyl-tert-butylether and tert-Amyl Methyl Ether by Propane-Oxydizing Bacteria, Applied Environ. Microbiol., 1997, 63, pp 4216 - 4226
4. European Risk Assessment Report, 2-Methoxy-2-Methylbutane-(TAME), CAS No: 213-611-4, EINECS No: 213-611-4, Final Draft, Rapparteur FINNLAND
5. <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>
6. Nihlén, A. (1998): Ethers as Gasoline Additives – Toxicokinetics and Acute Effects in Humans, http://ebib.arbetslivsinstitutet.se/ah/1998/ah1998_28.pdf
7. Technical Product Bulletin ETBE, CAS No: 637-92-3, EFOA (2006): http://www.efoa.org/docs/ETBE_PRODUCT_BULLETIN_JUN_2006.PDF
8. Weaver J.W., Haas J.E., Sosik C.B. (1999): Characteristics of Gasoline Releases in the Water Table Aquifer of Long Island, Proceedings of 1999 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water. API/NGWA, Houston, Texas
9. Stupp H.D., Bakenhus, A., Stauffer, R., Lorenz, D. (2004): Verfahren zur Reinigung von mit MTBE verunreinigtem Grundwasser unter Einbeziehung der Kosten zur Sanierung, Altlastenspektrum 2004, 2, 134-148
10. Corseuil, H. X., Fernandez, M. (1999): Effect in Aquifers Contaminated With Ethanol-amended Gasoline. In: Natural Attenuation of Chlorinated Petroleum Hydrocarbons and Other Organic Compounds, Proceedings of the Fifth International In Situ and On Site Bioremediation Symposium, San Diego, CA, April 1999. Alleman, B. C. & Leeson, A., Eds.; Batelle Press: Columbus, OH, 1999; pp. 135 – 140
11. Powers, S.E., Rice, D.; Hooher, B., Alvarez, P.J.J. (2001): Will Ethanol-Blended Gasoline Affect Groundwater Quality?, Environmental Science and Technology, News, 24A, 6 pp
12. Wilson, J. T., Adair, C. (2005): Effect of Ethanol on the Natural Fermentation of Benzene in Groundwater, http://www.epa.gov/ada/research/waste/research_19.pdf
13. Corseuil, H.X., Fernandez, M., Do Rosario, M., Negrais Seabra, P. (2000): Results of a Natural Attenuation Field Experiment for an Ethanol-Blended Gasoline Spill Proceedings of the 2000 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater Conference, Nov 14-17, 2000, Anaheim, California, pp. 24-31
14. UST Branch Announces New Analytical Requirements for TAME and TBA (2001): <http://www.dnrec.state.de.us/dnrec2000/divisions/awm/ust/thinktank/PDF/tt34.pdf>
15. Stupp, H.D., Bakenhus, A., Gass, M., Schwaar, I., Lorenz, D. (2006): Ausbreitung von CKW und MTBE im Grundwasser - Grundwassertransport und Fahnenlängen, Altlastenspektrum, 2006, 6, 256 – 266

Anschrift der Autoren:

Hans Dieter Stupp, Albrecht Bakenhus, Michael Gass und Doreen Mäurer:

Dr. Stupp Consulting GmbH
Hauptstraße 206
51469 Bergisch Gladbach
Tel.: 02202-2809-11
Fax.: 02202-2809-28
Email: info@dscweb.de
Homepage: www.dscweb.de
Domainpages: www.mtbe.de
www.altlastenrisiko.de
www.sanierungsverfahren.de



Dr. Stupp Consulting GmbH
Grundwasser-Consulting und
Risiko-Services

Veröffentlicht im altlastenspektrum 03/2008