

Band 2

**Verkehrsbedingte Einträge von Naphthalin
und Methyl-tertiär-Butylether im Aufwuchs
straßenbegleitender Grünflächen und Bankette**

Bericht zum Projekt 99 657

von

Karl Moritz

Frank Beer

Herrmann Wirtz

1 Anlass und Ziel

Im Rahmen der „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung – Teil IV: Erhebung und Bewertung ausgewählter anorganischer und organischer Fremdstoffe – Verwertungskonzepte“ wurden Gras- und Gehölzproben aus dem Straßenbegleitgrün auf ihren Gehalt an verschiedenen, für verkehrsbedingte Emissionen typischen Stoffen und Stoffgruppen untersucht. Die Ergebnisse zeigen ebenso wie andere Untersuchungen aus letzter Zeit zu derselben Fragestellung, dass sich das Emissionsverhalten der Kfz nach Einführung des Abgaskatalysators wesentlich geändert hat. Bekannte, aus der Kraftstoffverbrennung resultierende Stoffe wie z. B. Blei oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Dioxine sind rückläufig, andere Stoffe und Stoffgruppen kommen als verkehrsbedingte Emission neu hinzu. Hierzu gehört insbesondere Methyl-tertiär-Butylether (MTBE), der Kraftstoffen als Antiklopffmittel zugesetzt wird. Darüber hinaus erlangt Naphthalin zunehmend Bedeutung. Für Naphthalin ist in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) ein Prüfwert in Sickerwasser festgeschrieben. Es ist in bituminösen Fahrbahndecken enthalten.

Daten über Gehalte dieser beiden organischen Fremdstoffe in Aufwuchs und Boden straßenbegleitender Grünflächen fehlen bisher. Für Naphthalin als Einzelparameter ist in der BBodSchV ein Sickerwasser-Prüfwert von 2 µg/l festgelegt. Für MTBE ist bisher noch kein Grenzwert für Gehalte in Umweltmedien festgeschrieben, allerdings gilt diese Substanz als persistent und besitzt wie Naphthalin eine für organische Verbindungen vergleichsweise hohe Wasserlöslichkeit, sodass ein Eintrag in das Grundwasser nicht ausgeschlossen werden kann.

Auch wenn beide Verbindungen leichtflüchtig sind, ist nicht auszuschließen, dass sie sich an den Pflanzenaufwuchs des unmittelbaren Straßenseitenraumes anlagern und/oder in die Bankettböden gelangen. Eine so mögliche zusätzliche Verunreinigung dieser Materialien mit den genannten Fremdstoffen erschwert ihre Entsorgung.

Auf Veranlassung des Bundesministeriums für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen (BMVBW) sollen daher im Rahmen des Projektes „Verkehrsbedingte Einträge von Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“ Immissionen dieser Verbindungen zunächst stichprobenartig ermittelt werden.

2 Eigenschaften und verkehrsbedingte Quellen der Stoffe

2.1 Naphthalin

Der Straßenverkehr gehört (neben dem Hausbrand) zu den Hauptverursachern der Emission von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Bei vielen Mitgliedern dieser Stoffgruppe besteht der begründete Verdacht einer Krebs erzeugenden Wirkung. Dies wirkt sich auch in der umweltrechtlichen Praxis aus. Sowohl für einzelne Verbindungen als auch für die Stoffgruppe sind in fast allen umweltrelevanten Regelwerken Grenzwerte festgelegt. Obwohl in Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, dass die auf die Kraftstoffverbrennung zurückzuführenden spezifischen „heißen“ PAK-Emissionen als Folge der Einführung des Katalysators zurückgehen, muss aufgrund des steigenden Verkehrsaufkommens und der damit einhergehenden Zunahme anderer verkehrsbedingter PAK-Quellen (Fahrbahn- und Reifenabrieb) kurz- und mittelfristig eher mit einer Zunahme der verkehrsbedingten Emissionen gerechnet werden. Im Rahmen des Projektes „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung – Teil IV: Erhebung und Bewertung ausgewählter anorganischer und organischer Fremdstoffe – Verwertungskonzepte“ [HERPERTZ/KRIEGER, 1999] ergaben sich Hinweise, dass die PAK-Einträge in die straßennahen Flächen auch wesentlich von diesen „kalten“ Quellen bestimmt werden.

Über den Oberflächenabfluss gelangen diese PAK in den Straßenrandbereich. Naphthalin als einfachster PAK zeichnet sich durch eine im Vergleich zu anderen PAK hohe Wasserlöslichkeit aus, sodass eine Kontamination des Grundwassers und eine Aufnahme durch Pflanzen möglich scheinen. Naphthalin setzt sich aus zwei Benzolkernen zusammen (2-Ring-System). Bild 1 zeigt eine schematische Darstellung des Naphthalin-Moleküls.

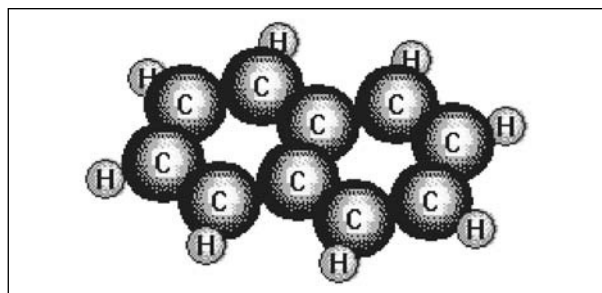


Bild 1: Schematische Darstellung von Naphthalin

Fahrbahnabrieb

Bindemittel für Fahrbahndeckschichten enthalten je nach verwendetem Produkt eine unterschiedliche Verteilung von PAK-Verbindungen. Das zurzeit im Straßenbau verwendete Bitumen (alt: B80, nach DIN EN 12591: Bitumen 70/100) weist gegenüber früher verwendeten Materialien um bis zu drei Zehnerpotenzen geringere PAK-Gehalte auf (Bild 2). Bitumen 70/100 enthält als wesentlichen Anteil der PAK-Verbindungen neben Phenanthren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen auch Naphthalin. Die Gehalte liegen im Bereich zwischen 1 und 8 mg/kg. Diese Daten reichen jedoch nicht aus, um Emissionsraten für PAK infolge des Fahrbahnabriebs zu bestimmen, da auch zeitabhängige Umwandlungsprozesse in der bituminösen Deckschicht infolge von Licht und Wärmestrahlung berücksichtigt werden müssen. Die Identifikation von Naphthalin als wesentlicher Anteil der PAK-Verbindungen ist insofern von Bedeutung, als für Naphthalin in der BBodSchV ein Sickerwasser-Prüfwert festgelegt ist.

Reifenabrieb

Bei der Reifenherstellung werden den Rohstoffen zur Verbesserung der Laufeigenschaften ca. 10-Gew.-% so genannte Weichmacher zugegeben. Die Gruppe der Weichmacher umfasst unterschiedliche Öle, in denen PAK-Konzentrationen von bis zu ca. 600 mg/kg gefunden werden. Als PAK-Hauptkomponenten können Triphenylen,

Chrysen und Benzo[b/j/k]fluoranthen identifiziert werden. Naphthalin ist im Reifenabrieb nicht enthalten [HERPERTZ/TEGETHOF, 2001].

Kanzerogenität

Das Handbuch der Umweltmedizin diskutiert ausführlich die Frage der Kanzerogenität von PAK. PAK können Haut- und Lungenkrebs hervorrufen, wobei die Gefahr von Hautkrebs durch leicht anwendbare Schutzmaßnahmen relativ gering geworden ist. Die Gefahr von Lungenkrebs hingegen ist durch die Aufnahme von Staub- und Rußpartikeln über den Luftweg wesentlich größer. Als Maßstab für die kanzerogene Belastung durch PAK-Immisionen wird Benzo[a]pyren verwendet. In der qualitativen Einstufung der Gefährdung (MAK-Werteliste) wird Naphthalin nicht erwähnt [POTT/HEINRICH, 1992].

Toxizität

Für den Menschen kann eine potenzielle Aufnahme von PAK über die Nahrungskette (Fleisch von landwirtschaftlichen Nutztieren, die PAK-belastetes Futter aufgenommen haben) „... als völlig unbedenklich gewertet werden“ [LUSKY et al., 1993]. Die für den Menschen unmittelbar tödlich wirkende Dosis („LD 50 – Letale Dosis für 50 % der Versuchstiere“) an Naphthalin liegt bei 5-15 g/kg Körpergewicht.

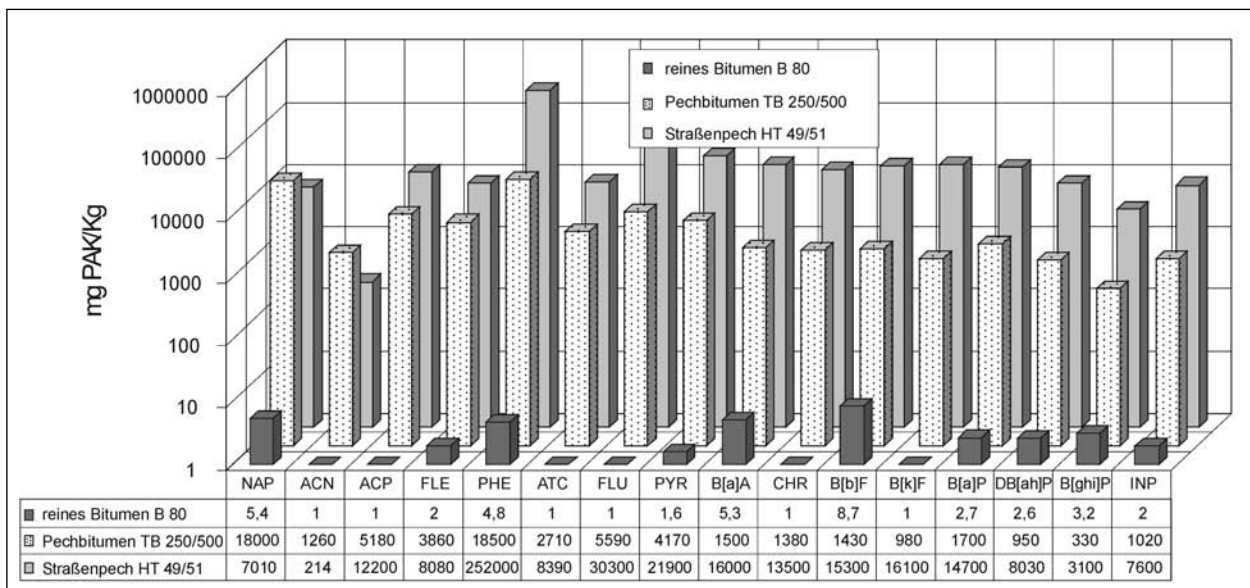


Bild 2: PAK-Gehalte in heutigen (Bitumen 80, neu 70/100) und früher verwendeten Deckschicht-Bindemitteln. Die Ordinate ist logarithmisch skaliert. Quelle: GRAF/IMRECKE, 1998

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass verkehrsbedingte Emissionen von Naphthalin im Wesentlichen durch Fahrbahnabrieb verursacht werden. Als der einfachste PAK weist es große Wasserlöslichkeit sowie einen hohen Dampfdruck auf. Ein Transport in das Grundwasser sowie den pflanzlichen Aufwuchs neben Verkehrswegen kann aufgrund von Untersuchungsergebnissen nicht ausgeschlossen werden.

Für Naphthalin wurde deshalb in der BBodSchV ein Sickerwasser-Grenzwert von 2 µg/l festgelegt.

Abschätzungen zeigen allerdings, dass schon 10 Meter neben viel befahrenen Straßen die zusätzlichen verkehrsbedingten PAK-Belastungen von Pflanzen die Größenordnung der Hintergrundbelastung erreichen und mit weiterer Entfernung rasch noch weiter abnehmen [HERPERTZ/TEGETHOF, 2001], sodass eine eventuelle Überschreitung des Prüfwertes nur in unmittelbarer Nähe der Straßen zu besorgen ist. Dieses Projekt soll deshalb Voraussetzungen für eine Abschätzung des Einflusses der Fahrbahndeckschichten auf die Immissionen von PAK schaffen.

2.2 Methyl-tertiär-Butylether (MTBE)

Ein wichtiges Qualitätsmerkmal eines Vergaserkraftstoffes ist seine Klopfestigkeit¹, die von der chemischen Zusammensetzung des Kraftstoffes abhängig ist. Die Bewertung erfolgt durch Vergleichen des zu prüfenden Benzins mit einer Referenzmischung von 2.2.4-Trimethylpentan mit der definierten Researchoktanzahl (ROZ) 100 und n-Heptan mit ROZ 0 in genormten Testmotoren. Die Klopfestigkeit eines Benzins kann durch Zusatz von Antiklopfmitteln erhöht werden. Das bewährteste und wirksamste, Bleitetraethyl $Pb(C_2H_5)_4$, wurde aus Gründen des Umweltschutzes verboten. Eine der Möglichkeiten zur Benzinveredelung ist der Zusatz von Ethern. Zu ihrer Herstellung werden Olefine (wie Isobuten) mit Alkoholen (vorzugsweise billigem Methanol) an sauren Ionenaustauschkatalysatoren umgesetzt. Die entstehenden Ether sind niedrigsiedende, hochoktanige Kraftstoffkomponenten.

¹ Die Klopfestigkeit ist ein Maß für die Neigung eines Benzins, im Ottomotor zu „klopfen“. Unter Klopfen versteht man durch vorzeitige Zündung (Selbstzündung) des Benzindampf-Luft-Gemisches im Motor hervorgerufene Schläge auf den Kolben, während sich dieser noch im Kompressionstakt befindet.

Einer der billigsten und am einfachsten herzustellenden Ether ist Methyl-tertiär-Butylether. MTBE hat einen Siedepunkt von 55 °C und eine ROZ von 108. Außerdem weist MTBE hervorragende Eigenschaften im Treibstoff auf (keine Entmischung sowie tieferer Benzingemischdampfdruck als bei Verwendung von Ethanol). Nach der „Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe“ (VwVwS vom 17.5.1999) ist MTBE der Wassergefährdungsklasse 1 (schwach wassergefährdend) zuzuordnen, löst sich aber relativ gut in Wasser (51 g/l bei 20 °C), führt zu schlechtem Geruch und Geschmack, wandert schnell in den Grundwasserleiter, ist resistent gegen mikrobiellen Abbau und sehr schwer mittels Wasseraufbereitung zu entfernen [ROESSLER, 1999]. Bild 3 zeigt eine schematische Darstellung.

MTBE wird seit Ende der 70er Jahre in den USA und seit Mitte der 80er Jahre in Deutschland dem Kraftstoff zugesetzt, um die Oktanzahl zu erhöhen und – als Folge eines verbesserten Verbrennungsverhaltens – den Schadstoffausstoß von Kraftfahrzeugen zu verringern. Nach einer Information des Instituts für Mineralogie/Umweltanalytik der Universität Frankfurt enthalten in Deutschland vertriebene Super-Plus-Kraftstoffe durchschnittlich 7,7 Prozent MTBE; aus Messungen der Deutschen Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle aus den Jahren 1992/93 (Forschungsbericht 502, 1994) gehen MTBE-Gehalte von 0,2 Prozent für das bleifreie Normalbenzin und 1,7 Prozent für das bleifreie Superbenzin hervor. Aus diesen Zahlen errechnet sich für das Jahr 1997 in Deutschland ein Gesamtverbrauch von ca. 450.000 Tonnen MTBE als Kraftstoffzusatz [PÜTTMANN/EICHLER].

Toxizität, Kanzerogenität

Über mögliche toxische oder kanzerogene Auswirkungen auf Menschen liegen bislang keine gesi-

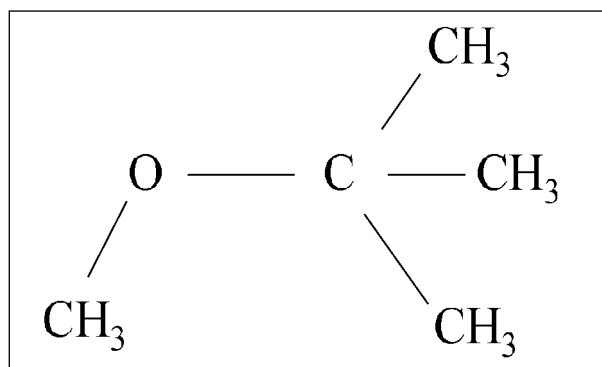


Bild 3: Schematische Darstellung von MTBE

cherten Erkenntnisse vor. MTBE wird im Handbuch der Umweltmedizin [WICHMANN et al., 1992] noch nicht erwähnt. Bereits aus dem Jahr 1992 stammen allerdings erste Berichte über Gesundheitsbeschwerden, die mit MTBE in der Luft in Verbindung gebracht wurden. In Fairbanks, Alaska, wurden Probleme von Raffineriearbeitern wie Kopfschmerzen, Schwindel, Augenreizung, Nasen- und Rachenbrennen sowie Übelkeit auf MTBE in der Luft zurückgeführt. Untersuchungen zur akuten Toxizität bei Versuchstieren (Ratten, Kaninchen) führten bei subkutaner Applikation von MTBE ab Werten von 4 – 10 g/kg Körpergewicht zum Tod (LD50) [Chemische Datenblätter MTBE, UBA, 1999].

Eine kanzerogene Wirkung von MTBE wird diskutiert [SQUILLACE et al., 1998], ist aber bislang nicht nachgewiesen.

3 Auswahl der Untersuchungsflächen

Im Rahmen dieses Projektes wurden zunächst Gras- und Bodenproben von Untersuchungsflächen an der A 4 zwischen den Anschlussstellen Moitzfeld und Bensberg genommen und für die Entwicklung der Analyseverfahren genutzt. An diesen Proben konnten weder Naphthalin noch MTBE nachgewiesen werden.

Im Rahmen der „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung – Teil IV: Erhebung und Bewertung ausgewählter anorganischer und organischer Fremdstoffe – Verwertungskonzepte“ wurden u. a. MKW-Gehalte an/in Grasproben aus dem Intensiv-Pflegebereich von Autobahnen bestimmt. Dabei wurden auch MKW-Gehalte von > 3 g/kg Trockensubstanz (TS) gefunden. Eine gesicherte Korrelation zwischen der Höhe der Analysenwerte und der Verkehrsbelastung konnte nicht nachgewiesen werden. Im Rahmen des Projektes „Methodenvergleich zur Beurteilung der Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“ wurden die zehn Untersuchungsflächen der Untersuchungen zur Schnittgutverwertung mit den höchsten MKW-Gehalten erneut beprobt und die Grasproben für den Methodenvergleich herangezogen.

Für dieses Projekt wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass hohe MKW-Gehalte auch hohe MTBE-Gehalte erwarten lassen. Als Folge der

Untersuchungsfläche	DTV (2000)
A 1, Fahrtrichtung Bremen/Höhe Osnabrück, km 243,5 – 242,5	60.364
A 2, Fahrtrichtung Dortmund/Höhe Beckum, km 388,5 – 389,5	64.849
A 3, Fahrtrichtung Emmerich/Höhe Hünxe, km 51 – 50	53.832
A 3, Fahrtrichtung Duisburg/Höhe Mettmann, km 88 – 87	102.304
A 4, Fahrtrichtung Köln/Höhe Freudenberg, km 145 – 144	31.027
A 4, Fahrtrichtung Köln/Höhe Bensberg, km 93 – 92	71.686
A 4, Fahrtrichtung Olpe/Höhe Bensberg, km 92 – 93	52.592
A 59, Fahrtrichtung Düsseldorf/Höhe Monheim, km 11 – 10	39.365
A 59, Fahrtrichtung Leverkusen/Höhe Benrath, km 2,5 – 3,5	47.686
A 61, Fahrtrichtung Köln/Höhe Großheide, km 19,5 – 20,5	47.146

Tab. 1: Zusammenstellung der Untersuchungsflächen

knappen finanziellen und personellen Ressourcen wurde deshalb entschieden, dieselben Untersuchungsflächen zu beproben wie für den Methodenvergleich und die erforderlichen Gras- und Bodenproben gleichzeitig zu nehmen. Insgesamt wurden 10 Strecken in die Untersuchung einbezogen.

Einzelheiten zu den Untersuchungsflächen sind im Bericht zum Projekt „Methodenvergleich zur Beurteilung der Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“ [MORITZ/WIRTZ, 2002] enthalten. Tabelle 1 stellt die Untersuchungsflächen zusammen. Naphthalingehalte wurden nur für die UFL an der A 1, A 4, A 59 und A 61 bestimmt.

4 Untersuchungsmethoden

4.1 Allgemeines

Das Untersuchungsprogramm sah vor, an insgesamt 10 Probenahmestellen jeweils eine Gras- und eine Bodenprobe zu nehmen und diese Proben jeweils auf ihre Gehalte an Naphthalin und MTBE analysieren zu lassen. Die insgesamt 40 Analysen wurden ausgeschrieben. Fünf Labors wurden aufgefordert, ein Angebot abzugeben; drei Labors haben schriftlich abgesagt, zwei Labors haben auf die Ausschreibung nicht geantwortet. Der Grund für diese Zurückhaltung scheint darin zu liegen, dass es in Deutschland zzt. kein genormtes Verfah-

ren für die analytische Bestimmung von MTBE gibt [BEER et al., 2002]. Das Institut für Mineralogie/ Umweltanalytik der Universität Frankfurt hat zwar ein Verfahren entwickelt, MTBE in Wasserproben in Konzentrationen von weniger als 0,1 Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$) direkt zu bestimmen. Das Verfahren, eine Kopplung von Gaschromatografie mit Massenspektrometrie, wird erfolgreich eingesetzt. Das Institut war jedoch auf Grund der Aktualität des Themas MTBE ausgelastet und hat deshalb kein Angebot abgegeben. Zudem wurde das Verfahren speziell für die Untersuchung von Wasserproben entwickelt; die Bestimmung von MTBE an/in Pflanzen und Böden scheint zwar möglich, war aber nicht Entwicklungsziel.

Ein gleichartiges Problem existiert bei der quantitativen Bestimmung von an Grünschnitt angelagerten, verkehrsbedingten Mineralölkohlenwasserstoffen. Hier gibt es zwar eine europäische Empfehlung für die Untersuchung von Böden (ISO/TR 11046) und eine europäische Norm für die Untersuchung von Wasser (EN ISO 9377-2), die mengenmäßige Bestimmung des verkehrsbedingten Anteiles von MKW ist bislang jedoch nicht möglich.

Zum Zeitpunkt der Ausschreibung wurde in der BASt vom Referat „Chemische Grundlagen, Umweltschutz, Labordienst“ ein Gaschromatograf mit massenselektiver Detektion (GC/MSD) beschafft. Dieses Gerät erlaubt die quantitative Detektion der nachgefragten Verbindungen (Naphthalin, MTBE). Im Rahmen des Projektes „Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“ wurde deshalb ein speziell auf die Untersuchung von für den Straßenbetrieb interessanten Materialien ausgerichtetes Analyseverfahren entwickelt (s. Kapitel 4.3). Das für die Beschaffung und Vorbereitung der zu untersuchenden Materialien notwendige Probennahmeverfahren wurde in Zusammenarbeit mit dem Referat „Betriebliche Straßenunterhaltung, Naturschutz“ erarbeitet und erprobt. Die Probenahme für die Projekte „Verkehrsbedingte Einträge von Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“ und „Methodenvergleich zur Beurteilung der Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“ erfolgte nach diesem Verfahren.

4.2 Probenahme

Die Proben für diese Untersuchung wurden im August 2001 (nach Ende der Sommerferien) unmittelbar vor der praxisüblichen Mahd von Hand gezogen. Dazu wurden innerhalb eines 1 km langen Streckenabschnittes (UFL) fünf verschiedene Probenahmeflächen (PNF) festgelegt (Entfernung zwischen den einzelnen PNF jeweils 200 m). Jede dieser PNF war 1 x 1 m groß.

4.2.1 Grasproben

An den fünf ausgewählten PNF einer UFL wurde der Pflanzenaufwuchs bis auf eine Höhe von 2 bis 3 cm von Hand (Schiere, Akku-betriebener Grasschneider) abgemäht und das Schnittgut aufgenommen.

Mischproben

Jeweils die Hälfte des Schnittgutes jeder PNF wurde in einer Edelstahlschüssel (Inhalt ca. 30 l) zu einer Mischprobe vereinigt, die die gesamte UFL repräsentierte. Diese Schnittgutmenge wurde manuell durchgemischt und in Probenbehälter mit 2 l Rauminhalt gefüllt.

Einzelproben

Die zweite Hälfte des Schnittgutes wurde in eine kleinere Edelstahlschüssel (Inhalt 8,3 l) gefüllt und unmittelbar an der PNF manuell gemischt. Aus dieser Menge wurde ein Probenbehälter von 1 l Rauminhalt gefüllt.

Als Probenbehälter wurden Weithals-Standflaschen aus Duran-Braunglas mit Schliffstopfen verwendet. Die Probenbehälter wurden beschriftet und für den Transport zum Analysenort in eine mit Kühlelementen bestückte Styropor-Isobox gegeben. Um ein Verdunsten der leicht flüchtigen Verbindungen während des Transportes zu vermeiden, wurden die Schliffstopfen der Flaschen zusätzlich mit Teflonmanschetten abgedichtet. Am Analysenort wurden die Proben eingefroren und bis zu Analyse bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

4.2.2 Bodenproben

Die Bodenproben wurden unmittelbar nach den Grasproben entnommen. Dazu wurde die abgemähte Fläche in vier gleiche Teile (je $0,25\text{ m}^2$) geteilt und in der Mitte jeder Teilfläche mittels Probenbohrer eine Bodenprobe gezogen. Von den vier

Einstichen pro PNF wurden die jeweils diagonal liegenden mit A (von der Fahrbahn aus gesehen vorn links und hinten rechts) bzw. als B (vorn rechts, hinten links) bezeichnet.

Mischproben

Die Probenanteile A der fünf PNF pro UFL wurden aus dem Bohrstock in einer Kunststoffwanne gesammelt, manuell durchgemischt und aus der Gesamtmenge ein 2-l-Probenbehälter befüllt.

Einzelproben

Die Probenanteile B der PNF wurden aus dem Bohrstock entnommen, in einer Kunststoffwanne manuell gemischt und von dort in einen 1-l-Probenbehälter gefüllt.

Als Probenbehälter wurden Weithals-Standflaschen aus Duran-Braunglas mit Schliffstopfen verwendet. Die Probenbehälter wurden beschriftet und bis zur Analyse gleich behandelt wie die Grasproben.

4.3 Analytische Verfahren

4.3.1 Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether

Bestimmung von MTBE in Grasproben mittels SPME-GC/MS

Zur analytischen Bestimmung von MTBE wird in der Regel ein Gaschromatograf in Verbindung mit einem Massenspektrometer (GC/MS) eingesetzt. MTBE ist eine leichtflüchtige Verbindung mit einer Siedetemperatur von nur 55 °C. Das Entweichen von MTBE während der Probenvorbereitung und der analytischen Bestimmung muss deshalb unbedingt vermieden werden. Eine geeignete Probenvorbereitungstechnik ist die Anreicherung von MTBE aus dem wässrigen Eluat der Grasproben mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion (Solid Phase Micro Extraction, SMPE), bei der eine Carboxen-PDMS-Faser der Schichtdicke 75 µm eingesetzt wurde.

Dazu wurden 20 g einer Grasprobe mit 80 ml destilliertem Wasser eine Stunde auf der Schüttelmaschine eluiert und anschließend eine Stunde stehen gelassen. 4 ml der überstehenden Lösung wurden dekantiert, mit 1 g NaCl versetzt und anschließend unter Rühren eine Stunde mit der Mikrofaser extrahiert. Die Faser wurde in das Injektionssystem des GC/MS gebracht und die zuvor

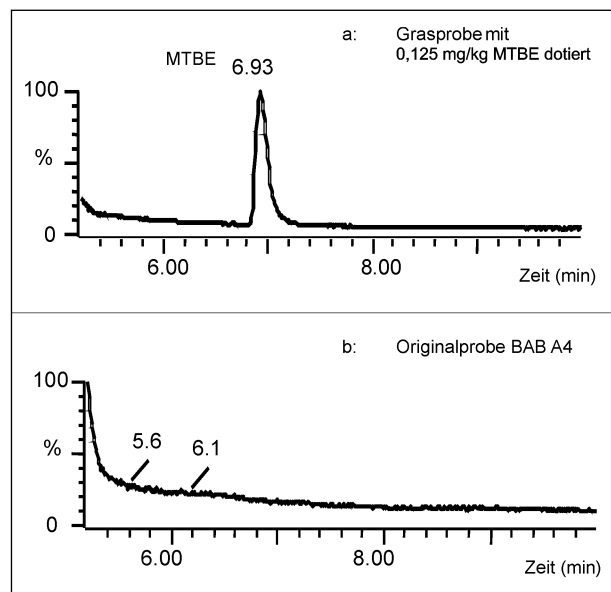


Bild 4: Gegenüberstellung der Chromatogramme von Grasproben mit und ohne MTBE

extrahierten Substanzen bei 200 °C desorbiert. Die auf der Säule getrennten Substanzen wurden bei folgenden Bedingungen massenselektiv detektiert: Probenaufgabe splitless, Injektortemperatur 250 °C, GC-Säule: SE 54 60 m x 0,25 mm, Temperaturprogramm: 35 °C (6 min halten), bis 250 °C (25 °C/min), 4 min halten. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

Mehrere Grasproben, die auf Banketten der BAB A 4 genommen wurden, wurden auf diese Weise analysiert. In Bild 4 ist das Chromatogramm einer Originalprobe (b) dem einer mit 0,125 mg/kg MTBE dotierten Grasprobe (a) gegenübergestellt. Der massenselektive Peak für MTBE liegt bei einer Retentionszeit von 6,93 Minuten. Der Nachweis für MTBE in der Originalprobe ist negativ, da bei dieser Retentionszeit im Chromatogramm kein Signal gemessen wurde.

Die Nachweisgrenze von MTBE in den Grasproben betrug 0,0125 mg/kg. Die Nachweisgrenze ermöglicht, Gehalte in der Analysenprobe von denen der Blindprobe zu unterscheiden.

Bestimmung von MTBE in Gras- und Bodenproben mittels Headspace-GC/FID

Für die Bestimmung von MTBE hat sich die Methode der gaschromatografischen Dampfraumanalyse (Headspace-Technik) als besonders geeignet erwiesen. Der im Vergleich zur Festphasenmikroextraktion etwas ungünstigeren Bestimmungsgrenze steht der Vorteil einer einfachen, verlustarmen Pro-

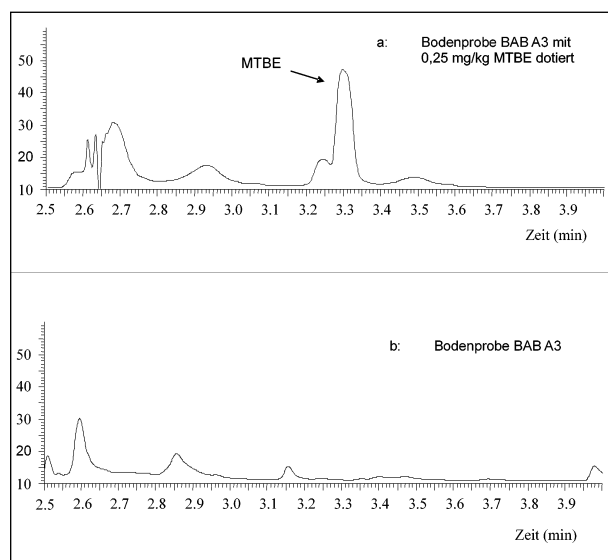


Bild 5: Gegenüberstellung der Chromatogramme von Bodenproben mit und ohne MTBE

benvorbereitung gegenüber. Die Probenvorbereitung beschränkte sich auf das Einfüllen von 1 bis 2,5 g einer Grasprobe oder 7,5 bis 16 g einer Bodenprobe in Headspacemessgefäße, die gasdicht verschlossen in den Autosampler gegeben wurden. Die Trennung erfolgte mit einem Gaschromatografen mit Headspace Sampler HS 40 unter folgenden Bedingungen: Probenaufgabe splitless, Injektortemperatur und Transferleitung 140 °C, GC-Säule: SE 54 50 m x 0,25 mm, Temperaturprogramm: 40 bis 90 °C (6 °C/min), bis 260 °C (20 °C/min), Trägergas Helium.

In Bild 5 sind die Chromatogramme einer mit 0,25 mg/kg MTBE dotierten Bodenprobe (a) und einer Originalprobe (b) vom Bankett der BAB A 3 abgebildet. Der Peak für MTBE liegt bei einer Retentionszeit von 3,3 Minuten. Der Nachweis für MTBE in der Originalprobe ist negativ, da bei dieser Retentionszeit im Chromatogramm kein Signal gemessen wurde.

Die Nachweisgrenze von MTBE in den Proben betrug 0,05 mg/kg.

4.3.2 Nachweis von Naphthalin

Naphthalin ist trotz seines hohen Siedepunktes von 218 °C sehr flüchtig. Probenvorbereitungsmethoden, wie sie z. B. in den für die Bestimmung von PAK vorgesehenen Normverfahren DIN 38407 Teil 18 (für Wasser und Trinkwasser) und DIN 38414 Teil 21 (für Klärschlämme und Gewässersedimente) beschrieben sind, führen zu erheblichen Minderbefunden an Naphthalin. Es wurde deshalb die be-

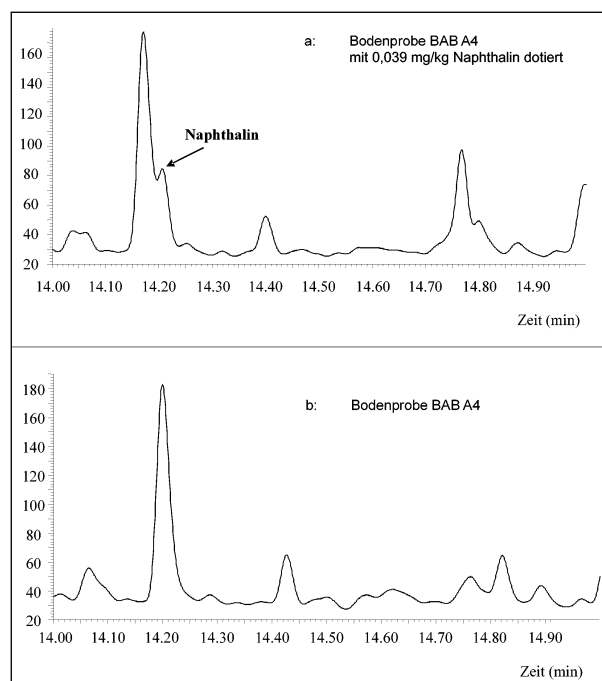


Bild 6: Gegenüberstellung der Chromatogramme von Grasproben mit und ohne Naphthalin

reits für die MTBE-Bestimmung angewandte gaschromatografische Dampfraumanalyse (Headspace-Technik) eingesetzt.

Die Messung erfolgte mit einem Gaschromatograf mit Headspace Sampler HS 40 bei folgenden Bedingungen: Probenaufgabe splitless, Injektortemperatur und Transferleitung 180 °C, GC-Säule: SE 54 50 m x 0,25 mm, Temperaturprogramm: 40 bis 150 °C (6 °C/min), bis 300 °C (20 °C/min), Trägergas Helium, Headspace HS 40: Helium 260 kPa, Proben temperatur 140 °C, Nadeltemperatur 150 °C, Thermostatisierzeit 15 min, Druckaufbauzeit 1 min, Injektionszeit 0,3 min, Verweilzeit 0,2 min.

In Bild 6 werden zwei Chromatogramme einer mit 0,039 mg/kg Naphthalin dotierten Bodenprobe (a) und einer Originalprobe (b) vom Bankett der BAB A 4 abgebildet. In der Bodenprobe wird Naphthalin als Schulter eines größeren Peaks bei einer Retentionszeit von 14,2 Minuten detektiert. Der größere Peak wurde nicht identifiziert. Der Nachweis für Naphthalin in der Originalprobe ist negativ, da im Chromatogramm kein Signal für Naphthalin gemessen wurde.

Die Nachweisgrenze von Naphthalin in den Proben betrug 0,02 mg/kg.

5 Ergebnisse und Diskussion

Daten über Gehalte der beiden organischen Fremdstoffe Naphthalin und Methyl-tertiär-Butylether im Aufwuchs und Boden straßenbegleitender Grünflächen fehlten bisher. Auf Veranlassung des Bundesministeriums für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen (BMVWB) sollten daher im Rahmen dieses Projektes zunächst stichprobenartig Immissionen dieser Verbindungen ermittelt werden, um auf vorhandene Grenz- und Prüfwerte reagieren und bei der Diskussion um die Festlegung neuer Grenzwerte mit Daten argumentieren zu können.

Naphthalin

Für Naphthalin als Einzelparameter ist in der BBodSchV ein Sickerwasser-Prüfwert von 2 µg/l festgelegt. Im Rahmen des Projektes „Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“ [BEER et al., 2002] wurde eine Methode zu Bestimmung von Naphthalin in Gras- und Bodenproben mittels Headspace-GC/FID entwickelt. Die Nachweisgrenze von Naphthalin in den Proben betrug 0,02 mg/kg. Nachweisgrenzen ermöglichen, Gehalte in der Analysenprobe von denen der Blindprobe zu unterscheiden.

In allen untersuchten Bodenproben konnte kein Naphthalin nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis stimmt mit Untersuchungen von KOCHER/WES-SOLEK [2002] überein, die in 30 Wasserproben oberflächennahen Grundwassers (1 m Entfernung zum Fahrbahnrand) bei einer Nachweisgrenze von 0,04 µg/l kein Naphthalin nachweisen konnten.

Es ist somit trotz der in dieser Untersuchung nur sehr geringen Anzahl von Analyseergebnissen davon auszugehen, dass in Sickerwässern aus Straßenabflüssen der in der BBodSchV festgeschriebene Prüfwert für Naphthalin von 2 µg/l nicht überschritten wird.

Methyl-tertiär-Butylether

Für MTBE ist in Deutschland bisher noch kein Grenzwert für Gehalte in Umweltmedien festgeschrieben. Der Geruchs- und Geschmacksschwellenwert in Wasser liegt bei > 20 µg/l [EFFENBERGER et al., 2001]. Allerdings gilt diese Substanz als persistent und besitzt wie Naphthalin eine für organische Verbindungen vergleichsweise hohe Was-

serlöslichkeit, sodass ein Eintrag in das Grundwasser nicht ausgeschlossen werden kann.

Im Rahmen des Projektes „Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“ [BEER et al., 2002] wurden spezielle Methode zu Bestimmung von MTBE in Gras- und Bodenproben entwickelt. Bei der Bestimmung von MTBE in Grasproben mittels SPME-GC/MS betrug die Nachweisgrenze 0,0125 mg/kg, bei der Bestimmung von MTBE in Gras- und Bodenproben mittels Headspace-GC/FID betrug die Nachweisgrenze 0,05 mg/kg.

In keiner der untersuchten Gras- und Bodenproben konnten MTBE-Gehalte oberhalb der Nachweisgrenze bestimmt werden.

Es ist somit trotz der in dieser Untersuchung nur sehr geringen Anzahl von Analyseergebnissen davon auszugehen, dass ein Linieneintrag von MTBE in das Grundwasser über den unmittelbaren Straßenseitenraum nicht zu besorgen ist.

Bewertung

Naphthalin ist Bestandteil des im Schwarzdeckenbau verwendeten Bitumens 70/100. Eine Verlagerung von Naphthalin in/an Pflanzen des Intensivpflegebereiches von BAB und in Bankettböden erfolgt nicht, sodass ein Überschreiten des Prüfwertes der BBodSchV infolge von Immissionen aus dem Straßenverkehr in Sickerwässern aus Regenabflüssen von der Straße nicht zu erwarten ist.

MTBE wird in Deutschland seit Mitte der 80er Jahre als sauerstoffhaltige Verbindung Kraftstoffen zugesetzt. Hochrechnungen ergaben, dass im Jahr 1997 ca. 450.000 Tonnen MTBE als Kraftstoffzusatz verwendet worden sind. Die Verbindung wird zunehmend als Risiko für die Umwelt betrachtet. Deshalb ist sie in Kalifornien ab 2003 als Kraftstoffzusatz verboten.

Die vorliegende Untersuchung hat MTBE im Intensivpflegebereich straßenbegleitender Grünflächen und Bankette mit den angewendeten Analyseverfahren nicht nachweisen können. Obwohl keine messbare Anreicherung von MTBE in den untersuchten Pflanzen und Böden festgestellt wurde, ist aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit und Leichtflüchtigkeit eine Anreicherung im Regenwasser zu erwarten, sodass MTBE so letztlich den Weg

ins Grundwasser findet. Um hier weitere Informationen zu gewinnen, ist vorgesehen, durch Messungen auf einer Dauerversuchsfläche den Weg von Fremdstoffen vom Fahrbahnrand in Richtung Grundwasser weiter zu verfolgen.

Schadensfälle mit MTBE-haltigem Benzin können weit reichende Verunreinigungen des Grundwassers verursachen. MTBE wird im Grundwasserleiter kaum retardiert und, wenn überhaupt, nur sehr langsam biologisch abgebaut. [EFFENBERGER et al., 2001]. Das Selbstreinigungsvermögen des Untergrundes als mögliche und kostengünstige Lösung bei Schadensfällen mit Benzin greift bei MTBE nicht [SCHIRMER, 1999]. Derartige Schadensfälle sind jedoch punktuell begrenzt und ihre Auswirkungen weniger aufwändig zu begrenzen, als es ein Linieneintrag von MTBE über den unmittelbaren Straßenseitenraum wäre.

Fazit

Wegen seines niedrigen Siedepunktes entweicht Naphthalin möglicherweise bereits beim Herstellen der Fahrbahn-Deckschichten zum großen Teil aus dem Bindemittel B 70/100.

MTBE gelangt – wenn es im Motor nicht verbrannt wird – gasförmig aus dem Abgaskatalysator in die Luft und verbleibt dort, genau so wie das beim Verbrennungsprozess im Motor entstehende Wasser.

Die Untersuchung bestätigt, dass beide Verbindungen im Intensivpflegebereich und den Banketten von BAB mit den eingesetzten Analyseverfahren und ihren Nachweisgrenzen nicht nachgewiesen werden können.

6 Zusammenfassung

Einleitung und Ziel

Das Emissionsverhalten von Kfz hat sich nach der Einführung des Abgaskatalysators wesentlich geändert. Bekannte, aus der Kraftstoffverbrennung resultierende Schadstoffe wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Dioxine sind rückläufig, andere verkehrsbedingte Stoffe und Stoffgruppen kommen hinzu. So wird Methyl-tertiär-Butylether (MTBE) Otto-Kraftstoffen als Antiklopfmittel zugesetzt. Für z. B. in bituminösen Fahrbahndecken enthaltenes Naphthalin ist in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung ein Prüfwert für Sickerwasser festgeschrieben.

Daten über Gehalte dieser beiden organischen Fremdstoffe im Aufwuchs und Boden straßenbegleitender Grünflächen fehlen bisher. Auf Veranlassung des Bundesministeriums für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen sollten daher im Rahmen dieses Projektes als orientierende Untersuchung Immissionen dieser Verbindungen im Intensivpflegebereich und Banketten von BAB ermittelt werden.

Eigenschaften und verkehrsbedingte Quellen der Stoffe

Verkehrsbedingte Emissionen von Naphthalin werden im Wesentlichen durch Fahrbahnabrieb verursacht. Das zurzeit im Straßenbau verwendete Bitumen 70/100 enthält neben anderen PAK auch ca. 7 mg/kg Naphthalin. Naphthalin weist große Wasserlöslichkeit und einen hohen Dampfdruck auf. Ein Transport in den pflanzlichen Aufwuchs neben Straßen sowie in das Grundwasser kann aufgrund vorliegender Untersuchungsergebnisse nicht ausgeschlossen werden. Für Naphthalin ist in der BBodSchV ein Sickerwasser-Grenzwert von 2 µg/l festgeschrieben.

Die Klopfestigkeit von Benzin kann durch Zusatz von Antiklopfmitteln, z. B. von Ethern, erhöht werden. Einer der billigsten und am einfachsten herzustellenden Ether ist Methyl-tertiär-Butylether. MTBE ist nach der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe der Wassergefährdungsklasse 1 (schwach wassergefährdend) zuzuordnen, löst sich gut in Wasser, führt dort zu schlechtem Geruch und Geschmack, wandert schnell in den Grundwasserleiter, ist resistent gegen mikrobiellen Abbau und sehr schwer mittels Wasseraufbereitung zu entfernen. Eine kanzerogene Wirkung von MTBE wird diskutiert, ist aber bislang nicht nachgewiesen.

Auswahl der Untersuchungsflächen

Für die Entnahme von Gras- und Bodenproben aus dem Intensivpflegebereich von BAB wurden dieselben Untersuchungsflächen vorgeschlagen wie für das Projekt „Methodenvergleich zur Beurteilung der Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“. Dabei wurde davon ausgegangen, dass hohe MKW-Gehalte auch hohe MTBE-Gehalte erwarten lassen.

Probenahme

Die Grasproben für diese Untersuchung wurden im August 2001 nach Ende der Sommerferien unmit-

telbar vor der praxisüblichen Mahd von Hand gezogen. Auf den Untersuchungsflächen wurde der Pflanzenaufwuchs bis auf eine Höhe von 2 bis 3 cm von Hand abgemäht und das Schnittgut aufgenommen. Von jeweils fünf Probenahme­flächen je Untersuchungsfläche wurden Misch- und Einzelproben genommen.

Die Bodenproben wurden unmittelbar im Anschluss an die Grasproben entnommen. Dazu wurden mit einem Probenbohrer jeweils vier Entnahmen pro Einzelfläche durchgeführt und zu Einzel- und Mischproben zusammengestellt.

Untersuchungsmethoden

Im Rahmen des Projektes „Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“ wurden vom Referat „Chemische Grundlagen, Umweltschutz, Labordienst“ der BAST speziell auf die Belange der Straßenunterhaltung (Untersuchung von Pflanzen und Böden) ausgerichtete Analyseverfahren entwickelt.

Die Bestimmung von MTBE in Grasproben erfolgte einmal mittels SPME-GC/MS. Zur Probenvorbereitung wurde MTBE aus dem Eluat der Grasproben mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion angereichert. Die Nachweisgrenze in den Grasproben betrug bei diesem Verfahren 0,0125 mg/kg.

Zusätzlich wurde MTBE in Gras- und Bodenproben mittels Headspace-GC/FID bestimmt. Die Probenvorbereitung beschränkte sich auf das Einfüllen von 1 bis 2,5 g Gras oder 7,5 bis 16 g Boden in Headspacemessgefäße, die gasdicht verschlossen wurden. Die Trennung erfolgte mit einem Gaschromatografen mit Headspace Sampler. Die Nachweisgrenze bei diesem Verfahren betrug 0,05 mg/kg.

Der Nachweis von Naphthalin erfolgte mit der auch für die MTBE-Bestimmung angewandten gaschromatografischen Dampfmanalyse (Headspace-Technik). Die Nachweisgrenze betrug 0,02 mg/kg.

Ergebnisse

In sämtlichen untersuchten (Gras- und Boden-) Proben konnten mit den angewendeten Analyseverfahren weder Naphthalin noch MTBE nachgewiesen werden.

Es ist somit für Naphthalin davon auszugehen, dass Sickerwässer aus Straßenabflüssen den in der BBodSchV festgeschriebenen Prüfwert von 2 µg/l nicht erreichen.

Dass mit dem verwendeten Analyseverfahren kein MTBE in den untersuchten straßennahen Pflanzen nachgewiesen werden konnte, ist vermutlich auf seine Leichtflüchtigkeit zurückzuführen, die zusammen mit seiner hohen Wasserlöslichkeit zu einer Anreicherung im Niederschlag und somit zur Verbreitung über den unmittelbaren Straßenseitenraum hinaus führt.

7 Ergänzende Literatur

ACHTEN, C., PÜTTMANN, W.: „Method for Determination of Methyl tert-Butyl Ether in Gasoline by Gas Chromatography“, *Journal of Chromatography A*, 910, S. 377-383, 2001

ACHTEN, C., PÜTTMANN, W.: „Determination of Methyl tert-Butyl Ether in Surface Water by Use of Solid-Phase Microextraction“, *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, 7, S. 1359-1364, 2000

BEILSTEIN, F., PETERS, A., SALTZMANN-KOSCHKE, G.: „Entwicklung einer spurenanalytischen Bestimmungsmethode zum Nachweis von Methyl-tertiär-Butylether, Naphthalin und Mineralölkohlenwasserstoffen im Aufwuchs straßenbegleitender Grünflächen und Bankette“, Schlussbericht zum Projekt AP 01 360, Bundesanstalt für Straßenwesen, Berg. Gladbach, Juli 2002 (unveröffentlicht)

BETTS, K.: „Gasoline Additive gets Physical to Attack Pollution“, *Environmental Science and Technology*, 10, 34 (19), 412A-413A, 2000

BORDEN, R. C., DANIEL, R. A., LeBRUN IV, L. E., DAVIS, C. W.: „Intrinsic Biodegradation of MTBE and BTEX in a Gasoline-Contaminated Aquifer“, *Water Resources Research*, Vol. 33, No. 5, S. 1105-1115, Mai, 1997

CASSADA, D. A., ZHANG, Y., SNOW, D. D., SPALDING, R. F.: „Trace Analysis of Ethanol, MTBE, and Related Oxygenate Compounds in Water Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography, Mass Spectrometry“, *Analytical Chemistry*, Vol. 72, 19, S. 4654-4658, 2000

- Chemische Datenblätter MTBE (Quelle: BEILSTEIN), Schreiben des Umweltbundesamts an die Bundesanstalt für Straßenwesen vom 23.06.1999
- CHEN, C. S., DELFINO, J. J.: „Cosolvent Effects of Oxygenated Fuel on PAH Solubility“, *Journal of Environmental Engineering*, 4, 123 (4), S. 354-363, 1997
- DAVIS, S. W., POWERS, S. E.: „Alternative Sorbents for removing MTBE from Gasoline-Contaminated Ground Water“, *Journal of Environmental Engineering*, 4, 126 (4), S. 354-360, 2000
- ECKLUND, E. E., McCALLUM, P. W., TIMBARIO, T. J.: „Environmental Implications of the Use of Alcohol-Fueled Highway Vehicles“, *Proceedings of the Annual Meeting, Air Pollution Control Association*, June 27, 1982, Department of Energy, Washington D.C., USA, 1982
- EFFENBERGER, M., WEIß, H., POPP, P., SCHIRMER, M.: „Untersuchungen zum Benzinhaltstoff Methyltertiär-butylether (MTBE) in Grund- und Oberflächenwasser in Deutschland“, *Grundwasser*, 2, S. 51-59, 2001
- Environmental Protection Agency, Washington DC, USA: „The Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline: Executive Summary and Recommendations“, 07, 27, S. 12, 1999
- GABELE, P. A., PYLE, S. M.: „Emissions from two Outboard Engines operating on reformulated Gasoline containing MTBE“, *Environmental Science & Technology*, 2, 34 (3), S. 368-72, 2000
- Governor DAVIS, G.: „Executive Order D-5-99 by the Governor of the State of California“, S. 3 (MTBE), 1999
- GROSJEAN, E., GROSJEAN, D., GUNAWARDENA, R., RASMUSSEN, R. A.: „Ambient Concentrations of Ethanol and Methyl tert-Butyl Ether in Porto Alegre, Brazil, March 1996-April 1997“, *Environmental Science and Technology*, 03, 15, 32 (6), S. 736-42, 1998
- GROSJEAN, E., GROSJEAN, D., RASMUSSEN, R. A.: „Ambient Concentrations, Sources, Emission Rates, and Photochemical Reactivity of C2-C10 Hydrocarbons in Porto Alegre, Brazil“, *Environmental Science and Technology*, 07, 15, 32 (14), S. 2061-9, 1998
- HERPERTZ, St., KRIEGER, B.: „Untersuchungen zur Schnittgutverwertung, Teil IV: Erhebung und Bewertung ausgewählter anorganischer und organischer Fremdstoffe – Verwertungskonzepte“, Abschlussbericht zum Projekt 93 601, Berg. Gladbach, 1999 (unveröffentlicht)
- HERPERTZ, St., TEGETHOF, U.: „Verkehrsbedingte Quellen und Eintrag von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) auf Nutz- und Seitenflächen an Bundesfernstraßen – Beurteilung der Gehalte anhand der Prüf- und Maßnahmenwerte der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“, Schlussbericht zum Projekt AP 99659, Bundesanstalt für Straßenwesen, Berg. Gladbach, 2001 (unveröffentlicht)
- KIRCHSTETTER, T. W., SINGER, B. C., HARLEY, R. A., KENDALL, G. R., HESSON, J. M.: „Impact of California reformulated Gasoline on Motor Vehicle Emissions. 2. Volatile Organic Compound Specification and Reactivity“, *Environmental Science & Technology*, 01, 15, 33 (2), S. 329-36, 1999
- KOCHER, B., WESSOLEK, G.: „Verlagerung straßenverkehrsbedingter Stoffe mit dem Sickerwasser“, FE 05.118, 1997, GRB, Schlussbericht, TU Berlin, Institut für Ökologie und Biologie, Standortkunde, Bodenschutz, 2002
- KÖNIG, W.: „Schädliche Stoffeinträge in den Boden begrenzen“, *Bodenschutz*, 7. Jahrg., I, 02, S. 1, 2002
- LOPES, T. J., FALLON, J. D., RUTHERFORD, D. W., HIATT, M. H.: „Volatile Organic Compounds in Storm Water from a Parking Lot“, *Journal of Environmental Engineering*, 12, 126 (12), S. 1137-43, 2000
- LUSKY, K. et al. (1993): „Untersuchungen zum Vorkommen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) in pflanzlichen Produkten und bei landwirtschaftlichen Nutztieren“, *Institut für Veterinär-Pharmakologie und Toxikologie GmbH*, 37, S. 539-542
- MAYER, S. L., KUMINS, L., SEGAL, M.: „Implementation of the Reformulated Gasoline Program“, *Congressional Research Service, Washington D.C., USA, Report No. 95-850 ENR*, 08, 21 S., 1995

- MORITZ, K., WIRTZ, H.: „Methodenvergleich zur Beurteilung der Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) im Aufwuchs des Intensivpflegebereiches an Bundesautobahnen“, Schlussbericht zum Projekt AP 99 658, Bundesanstalt für Straßenwesen, Berg. Gladbach, 2002 (unveröffentlicht)
- Office of Underground Storage Tanks (OUST) Fact Sheets: „MTBE Fact Sheet 1, Overview“ EPA United States Environmental Protection Agency, Current EPA Publications on MTBE, 510-F-97-014, Januar 1998
- POPP, P., PASCHE, H., EFFENBERGER, M., SCHIRMER, M., WEIß, H.: „Quantitative Bestimmung von Methyltertiärbutylether (MTBE) in Wässern“, GIT Labor-Fachzeitschrift 8, S. 840-844, 2001
- POTT, E., HEINRICH, U.: „VI – 2, Staub und Staubinhaltsstoffe, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)“, Handbuch der Umweltmedizin (WICHMANN, SCHLIPKÖTER, FÜLGRAFF), ecomed-Verlag, ISBN-Nr. 3-609-71180-9, S. 1-23, 1992
- POWERS, S. E., RICE, D., DOOHER, B., ALVAREZ, P. J. J.: „Will Ethanol-blended Gasoline affect Groundwater Quality?“ Environmental Science & Technology, 1, 35 (1), 24A-29A, 2001
- PÜTTMANN, W.: „Bioalkohol statt MTBE“, Umwelt, 19, 09, 99, S. 5, 1999
- PÜTTMANN, W., EICHLER, C.: „Diskussion um MTBE als Zusatz für Vergaser-Kraftstoffe“, Institut für Mineralogie, Umweltanalytik, Frankfurt
- RÖSSLER, A.: „Methyl-t-butylether als Treibstoffadditiv“, Chemie in unserer Zeit, 33. Jahrg., 5, S. 306-307, 1999
- SCHIFTER, I., DIAZ, L., AVALOS, S., VERA, M., KIRCHSTETTER, A., LOPEZ-SALINAS, E.: „Effect of Methyl Tertiary Butyl Ether Concentrations on Exhaust Emissions from Gasoline used in the Metropolitan Area of Mexico City“, Journal of the Air & Waste Management Association, 4, 50 (4), S. 488-494, 2000
- SCHIRMER, M.: „Das Verhalten des Benzininhaltsstoffes Methyltertiär-butylether (MTBE) in Grundwasser“, Grundwasser, 3, S. 95-102, 1999
- SQUILLACE, P. J., PANKOW, J. F., KORTE, N. E., ZOGORSKI, J. S.: „Environmental Behavior and Fate of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE)“, U.S. Dpt. of the Interior, U.S. Geological Survey, National Water Quality Assessment Program (NAWQA), Fact Sheet FS-203-96 (überarbeitet: 2, 98)
- SQUILLACE, P. J., ZOGORSKI, J. S., WILBER, W. G., PRICE, C. V.: „Preliminary Assessment of the Occurrence and Possible Sources of MTBE in Groundwater in the United States, 1993-1994“, Environmental Science & Technology, Vol. 30, No. 5, S. 1721-1730, 1996
- WANG, X., YANG, Y., SHENG, S., FENG, X.: „Study of the Performance of MTBE Blended Unleaded Gasoline“, Mobility: The Technical Challenge, Proceedings of the Fourth International Pacific Conference on Automotive Engineering, Melbourne, Australia, Nov. 8-14, 1987, Vol. 2, S. 268.1-9, 1987