



Universitat de Barcelona  
Facultat de Química  
Departament de Química Analítica

Institut d'Investigacions Químiques i  
Ambientals de Barcelona IIQAB-CSIC  
Departament de Química Ambiental

# Vigilància ambiental de metil *tert*-butil èter (MTBE), un additiu de la gasolina, en aigües i sòls

Mònica Rosell i Linares

Juliol 2006

## 1 INTRODUCCIÓ

### 1.1 INTRODUCCIÓ GENERAL

#### 1.1.1 Els combustibles fòssils, origen i refinat de la gasolina

S'anomena combustible a qualsevol substància que pugui cremar, però habitualment es reserva aquest terme per aquells materials que es cremen per produir energia calorífica. El petroli es considera el combustible més important en la història de la humanitat, recurs natural no renovable bàsic per al funcionament de les societats industrials actuals. Aquest aporta el major percentatge del total de l'energia que es consumeix al món i representa una font d'ingressos i poder molt important per als països que el posseeixen, per la qual cosa és també la major causa dels conflictes internacionals.

Un cop estret del subsòl, dels materials a gran profunditat que milions d'anys abans havien estat éssers vius, el petroli cru se sotmet a una destil·lació fraccionada i s'obtenen diferents fraccions d'hidrocarburs en funció del seu punt d'ebullició. Una d'aquestes fraccions és l'anomenada gasolina de destil·lació. Com que el percentatge obtingut amb aquest sistema és molt petit tenint en compte l'elevat consum actual, a les refineries es reprocessen els altres productes més densos amb un mètode anomenat *cracking*, que els transforma en gasolina.

Es defineix gasolina com l'oli mineral volàtil o barreja d'hidrocarburs líquids més lleugers destinat a alimentar els motors de combustió interna per la propulsió de vehicles. Però la gasolina obtinguda com a tal d'aquests processos no es pot emprar com a combustible, cal millorar-ne la seva capacitat autodetonant i fer-la menys corrosiva, aquesta és la funció dels additius.

L'octanatge o índex d'octans (RON) d'una gasolina és una mesura de la seva capacitat antidetonant, és a dir, per resistir les altes pressions i temperatures, dins el cilindre del motor, sense que es produeixi cap detonació. Quan es crema la gasolina dins del cilindre del motor de l'automòbil, l'explosió ha de ser de tal manera que empenyi el pistó de forma suau i contínua. Si la combustió és massa ràpida, es produeix una detonació que fa que el pistó rebi un cop brusc i es redueixi l'eficiència del motor. Així doncs, les

gasolines amb un alt índex d'octans produeixen una combustió més suau i efectiva. L'índex d'octans d'una gasolina s'obté per la comparació del poder detonant de la mateixa amb la barreja d'isooctà i heptà. A l'isooctà se li assigna un poder antidetonant de 100 i al heptà de 0.

Els additius antidetonants afegits a la gasolina són substàncies orgàniques o organometàl·liques. Des dels anys 20 gairebé tota la gasolina emprada al planeta contenia plom, concretament, tetrametil plom  $[Pb(CH_3)_4]$ , en molts països en concentracions superiors als 0,4 g/L [1].

### **1.1.2 Els additius oxigenats, introducció històrica als Estats Units**

En les últimes dues dècades hi ha hagut nombrosos esforços reguladors destinats a un canvi substancial de la composició de les gasolines. Fins els 70, el plom havia estat la forma menys costosa, tant econòmica com energèticament, d'obtenir qualitat octanal a una refineria, però l'emissió de partícules de plom a l'aire genera seriosos problemes de salut pública ben documentats. El plom inhalat es fixa als pulmons durant 10 anys, de forma acumulativa i afecta diversos sistemes: hematopoiètic, renal, cardiovascular i neurològic. Afecta la producció d'hemoglobina i pot arribar a provocar anèmia i demència. Es pensa a més, que alts nivells de plom en sang poden afectar el desenvolupament intel·lectual i el comportament dels nens [1].

La introducció dels additius oxigenats a la gasolina va començar voluntàriament a algunes zones dels Estats Units a finals dels anys 70 per tal d'adequar l'índex d'octans en la fase de reducció dels additius plomats. Però no va ser fins a mitjans dels 90 que es van expandir de forma espectacular per tot el país amb la posada en funcionament de les esmenes del *Clean Air Act* de 1990 [2]. Aquestes requerien esforços per tal de reduir les emissions de monòxid de carboni (CO) a les zones urbanes que excedien els estàndards de qualitat de l'aire a l'hivern i els nivells d'ozó a les àrees metropolitanes més contaminades a l'estiu. Per tal d'aconseguir-ho es van elaborar dos programes d'actuació ben diferenciats:

Pel monòxid de carboni es va crear el *Winter Oxyfuel Program*, que es ve aplicant des de novembre de 1992, i en el qual es va establir la utilització de l'anomenat “**combustible oxigenat**” (*oxyfuel* o OXY) que ha de contenir no menys d'un 2,7% d'oxigen en pes, fent possible una combustió més completa dels hidrocarburs de la gasolina. Es fa servir a les zones urbanes que excedeixen els estàndards de qualitat, majoritàriament durant els mesos d'hivern (d'octubre a maig).

Per l'ozó (O<sub>3</sub>), uns anys més tard, al gener de 1995, es va començar el *Year-round Reformulated Gasoline Program* en el qual s'utilitza la “**gasolina reformulada**” (RFG) amb no menys d'un 2% d'oxigen en pes i amb uns nivells inferiors de benzè i altres compostos aromàtics potencialment cancerígens per l'home. Així, el seu ús produeix menors emissions d'aquests compostos sense cremar a l'atmosfera i per tant, una menor formació d'ozó a l'aire urbà. A determinades àrees metropolitanes la RFG es va començar a fer servir només durant els mesos d'estiu (d'abril a setembre) per combatre la contaminació, però actualment es fa servir durant tot l'any. Des de l'1 de Gener del 2000, aquest programa es troba ja en la seva segona fase d'aplicació. Si en el període de 1995 al 1999 l'ús d'aquesta gasolina va significar una reducció de les emissions de compostos orgànics volàtils (VOCs) en un 17%, òxids de nitrogen (NO<sub>x</sub>) en un 2% i altres compostos tòxics (en un 17%), enfront la gasolina convencional (produïda al 1990); la nova gasolina reformulada en fase 2 (2RFG) pretenia reduir-los en un 27, 7 i 22%. Estudis posteriors, han confirmat una disminució del 27% en l'emissió de benzè i del 22% en el total d'aromàtics [3]. D'altra banda, cal destacar que l'estat de Califòrnia té la seva pròpia gasolina reformulada (Ca2RFG), que fa servir des de 1996, però que també satisfà aquests requeriments [4].

A principis dels 90, La Junta sobre Recursos de l'Aire de Califòrnia (*The California Air Resources Board*<sup>a</sup>) va predir que l'addició dels compostos oxigenats als combustibles podria reduir els precursors de l'ozó en un 15%, reduir les emissions de benzè en un 50% i les de CO en un 11%; reduccions que equivaldrien a l'eliminació de les emissions de 3,5 milions de vehicles [5]. Aquestes expectatives no només s'han acomplert sinó que estan sent superades. A excepció del benzè (la reducció ha estat d'un 43%), la

---

<sup>a</sup> Organització creada al 1969 per la Legislatura de Califòrnia per tal de millorar la qualitat de l'aire dins l'Agència de Protecció del Medi Ambient dels Estats Units (US EPA).

## Introducció

---

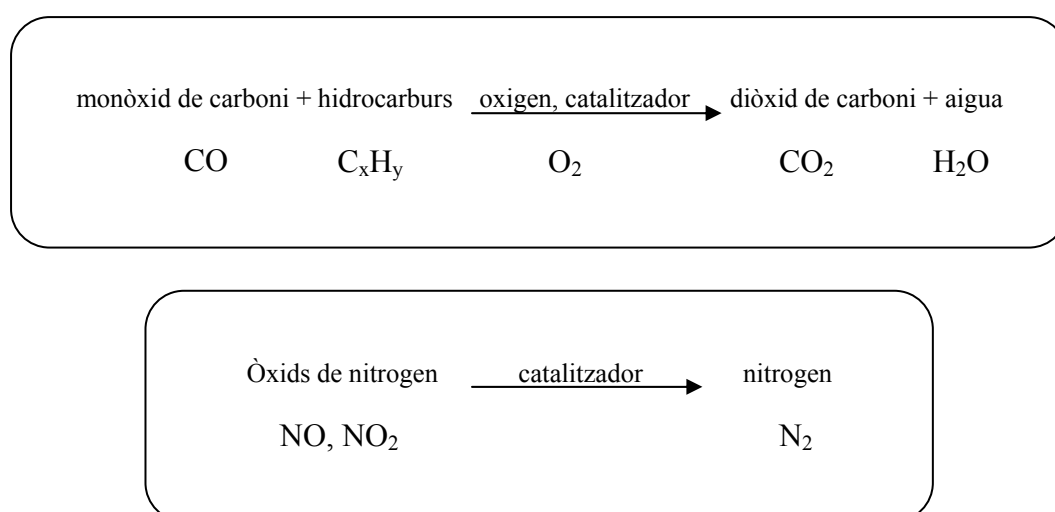
primera fase del programa RFG ja ha aconseguit una reducció de 64.000 tones de contaminació, equivalents a l'eliminació de 10 milions de vehicles de gasolina convencional i l'impacte combinat previst de les dues fases és de 105.000 tones, és a dir, 16 milions de vehicles [4]. En termes generals, aproximadament el 30% del volum total de la gasolina emprada als Estats Units compleix els requisits de la gasolina RFG i un 4% amb els de la OXY [6].

Però altres fets van contribuir a l'expansió dels additius oxigenats, com ara la progressiva eliminació del tetrametil plom ( $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ) emprat des dels anys 20 com antidetonant o la incorporació als automòbils dels conversors catalítics.

Un conversor catalític o "catalitzador" serveix per tal de reduir les emissions contaminants. Aquesta substància (generalment platí, rodi o òxids de metalls de transició) facilita la transformació de les substàncies tòxiques procedents del motor a altres que no ho són tant abans de sortir a l'exterior. Un esquema senzill de les reaccions químiques que hi tenen lloc es mostra a la *Figura 1*. Aquests sistemes són molt efectius i aconsegueixen unes reduccions de les emissions a l'atmosfera de l'ordre del 85% pel CO, 80% pels hidrocarburs i 70% pels òxids nítrics. Tot i això, s'ha de tenir en compte que part d'aquesta eficiència es va perdre amb l'ús i que el CO<sub>2</sub>, gas responsable de l'anomenat efecte hivernacle, es continua produint amb el consegüent escalfament global del planeta

A més del preu (els metalls dels que estan fets són cars), un altre inconvenient dels conversors catalítics (o avantatge, segons es miri) és que són incompatibles amb els additius antidetonants que continguin plom. Additius com el tetrametil plom "enverinen" el catalitzador inutilitzant-lo. Aquest fet és un dels principals responsables de que simultàniament a l'aparició dels conversors catalítics també hagi estat necessari desenvolupar combustibles sense plom a partir de: substàncies aromàtiques (benzè, toluè, xilens, etc.), isoparafines i els ja anomenats compostos oxigenats (principalment, alcohols i èters).

De forma habitual, les substàncies aromàtiques s'han trobat presents a la gasolina en composicions que oscil·laven, en el cas d'Europa, entre 29 i 55% en volum, on el contingut de benzè podia arribar fins a un 5%. Un possible increment de les quantitats de compostos aromàtics a la gasolina per fer front a l'eliminació del plom, va suscitar preocupació envers l'increment de l'exposició humana al benzè, compost considerat perillós pel seu risc de provocar càncer (tot i que menor que el plom). Per això, el percentatge permès d'aquest additiu es va reduir posteriorment fins a un 1%. Però, encara que la quantitat de benzè no sigui gaire alta, aquest pot produir-se durant la combustió a través de processos de desmetilació de les altres substàncies aromàtiques. És per això, que el total d'aromàtics a la gasolina també s'ha hagut de limitar en els últims anys d'un 42 a un 35%.



*Figura 1.- Reaccions químiques dels convertors catalítics*

A l'actualitat, s'observa doncs, una preocupació constant pels efectes que les emissions de gasos procedents de la gasolina poden provocar tant a nivell ambiental (efecte hivernacle, pluja àcida) com en la salut de les persones, i això es reflecteix en la implementació de noves tecnologies més netes i una composició variable i dinàmica de les gasolines.



## 1.2 EL METIL TERT-BUTIL ÈTER (MTBE)

### 1.2.1 Propietats i ús del compost

Tot i que les esmenes del *Clean Air Act* de 1990 no especificaven quin additiu oxigenat havia de ser afegit a la gasolina, el més emprat ha estat el metil *tert*-butil èter (**MTBE**), seguit de l'etanol i altres d'ús més limitat com: el metanol, el *tert*-butil alcohol (**TBA**), el etil *tert*-butil èter (**ETBE**), el *tert*-amil metil èter (**TAME**) i el diisopropil èter (**DIPE**) [7].

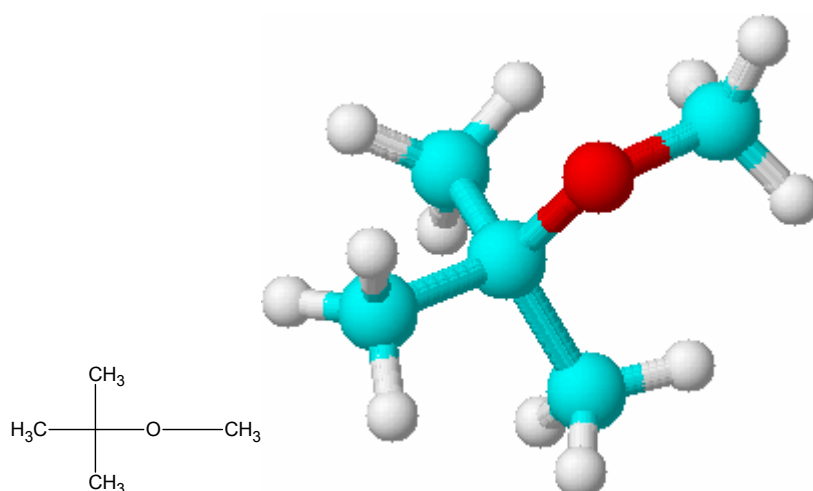


Figura 2.- Estructura química tridimensional del metil *tert*-butil èter (MTBE)

El MTBE és un èter de fórmula molecular  $\text{CH}_3\text{-O-C}(\text{CH}_3)_3$ , tal i com mostra la *Figura 2* en 3 dimensions. És un compost orgànic volàtil (VOC), inflamable, incolor, líquid a temperatura ambient i amb una olor semblant a la trementina. És miscible en gasolina i soluble en aigua, alcohol i altres èters. Té una pressió de vapor (245 – 251 mmHg a 25°C) i una solubilitat en aigua (43.000 – 54.300 mg/L a 25°C) relativament elevades i un baix coeficient de partició octanol-aigua ( $\log K_{ow}$  de 0,94 – 1,30). La constant de Henry (Hc), però té valors que oscil·len en un interval força gran segons les dades disponibles a la bibliografia (veure *Taula 1*), tot i que generalment s'assumeix que presenta un valor menor a  $100 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$  (aprox.  $1 \cdot 10^{-3} (\text{atm} \cdot \text{m}^3)/(\text{g} \cdot \text{mol})$ ) [8]. En un estudi recent, Fischer et al. [9] posaven de manifest que les constants mesurades per diferents investigadors no eren fàcilment comparables, ja que utilitzaven diferents concentracions del compost, i en alguns casos, diferents proporcions de metanol per facilitar-ne la dilució, fets que podien fer variar les propietats del aigua. La principal



## Introducció

conclusió dels seus experiments, en els quals van voler reproduir les condicions ambientals més habituals a les aigües subterrànies (temperatures entre 3-25°C), és que la Hc pel MTBE presenta una forta dependència amb la temperatura. A 20°C la Hc (al voltant de  $3 \cdot 10^{-4}$  atm· m<sup>3</sup>/mol) és gairebé el doble que a 10°C.

*Taula 1.-Propietats físico-químiques del MTBE (CAS no. 1634-04-4) segons diferents estudis*

Propietat <sup>a</sup>	Valor	Referència
Pes molecular (g/mol)	88,15	-
Densitat (g/mL)	0,744 0,7404 – 0,7578	[10]
Punt d'ebullició (°C)	53,6 – 55,2	[11,12]
Solubilitat en aigua (mg/L)	43.000 – 54.300	[11,12]
Pressió de vapor, mm Hg <sup>b</sup>	245 – 251	[11,12]
Log K <sub>ow</sub>	1,20 0,94 – 1,30	[10] [11,12]
Constant de Henry (Hc) (atm· m <sup>3</sup> )/(g·mol)	$5,87 \cdot 10^{-4}$ $5,87 \cdot 10^{-4}$ $1,4 \cdot 10^{-3}$ $3 \cdot 10^{-3}$ $5,28 \cdot 10^{-4}$	[11,12] [11,12] [11,12] [11,12] [13]
Constant adimensional de Henry (H/RT)	$2,399 \cdot 10^{-2}$ $5,722 \cdot 10^{-2}$ $1,226 \cdot 10^{-1}$ $2,16 \cdot 10^{-2}$ $1,8 \cdot 10^{-2}$ (a 20°C) $3,0 \cdot 10^{-2}$ $5,55 \cdot 10^{-2}$ $2,92 \cdot 10^{-2}$ $1,17 \cdot 10^{-2}$ (a 10°C) $3,3 \cdot 10^{-2}$ $1,52 \cdot 10^{-2}$ (a 10°C)	[11,12] [11,12] [11,12] [13] [13] [14] [15] [9] [9] [16] [16]
Log K <sub>oc</sub>	1,05 K <sub>oc</sub> ≈ 11	[10]

<sup>a</sup> Tots els valors mesurats a 25°C si no s'especifica el contrari

<sup>b</sup> Conversió unitats: 760 mmHg = 1013 mbar = 101300 Pa

<sup>b</sup> 760 mmHg = 1013 mbar = 101300 Pa

Quines van ser les raons que van fer del MTBE l'additiu oxigenat més emprat?

- Principalment, el baix cost
- La fàcil producció (fabricació)
- L'alt nivell d'octans (RON: 116-120)
- La baixa evaporació en la gasolina (menor a la de l'etanol, fent més fàcil aconseguir amb els estàndards d'emissió)
- La favorable transferència
- Les seves característiques de barreja [17,18].

El MTBE pot ser produït en una refinaria, barrejat fàcilment amb la gasolina sense separació de fase i transferit a través de les canonades existents (a diferència de l'etanol). El MTBE és sintetitzat a partir de metanol i isobutilè [8]. Pràcticament el total de la seva producció (un 98%) es destina al seu ús com a additiu a la gasolina, però també es fa servir de forma minoritària com a solvent cromatogràfic, solvent farmacèutic i agent terapèutic per la dissolució de càlculs biliars.

L'etanol, en canvi, prové de la fermentació del blat de moro i altres productes agrícoles, i també pot ser utilitzat per a la producció d'ETBE. En els últims anys, el seu consum s'està veient molt potenciat per la seva utilització com a "biocombustible".

A l'any 2000, 19 àrees en 13 estats dels EEUU estaven implicades en el Programa OXY, l'etanol era l'additiu majoritari en aquest programa (6-10% en volum) mentre que només en un 3% de tot el "combustible oxigenat" utilitzava el MTBE a nivells que oscil·len entre un 10 i un 15% en volum. Mentre que 29 àrees en 18 estats seguien el programa RFG, que representava prop del 30% del total de la gasolina venuda al país i on el MTBE és emprat en un 85-87% de la "gasolina reformulada" a nivells de 11-15% en volum [19,20].

El creixement en l'ús del MTBE ha estat sense precedents. Al 1970, era el nº 39 en la producció de compostos químics orgànics als Estats Units mentre que al 1998 havia esdevingut el quart, amb una producció acumulada d'uns 60 milions de tones mètriques

durant aquest període; només superat pels monòmers (etilè, propilè i 1,2-dicloretà) utilitzats per fer polietilè, polipropilè i clorur de polivinil [19].

### **1.2.2 Producció i ús a Europa en comparació amb EEUU**

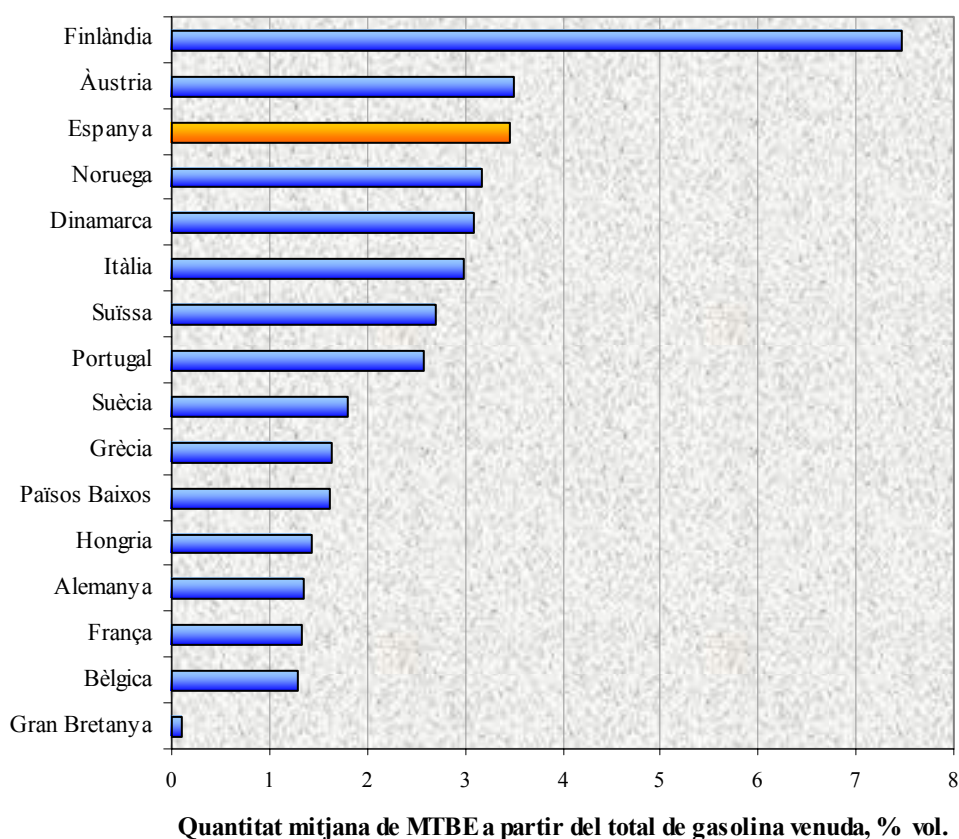
La producció de MTBE a Europa va començar al 1973 amb la primera planta comercial a Itàlia, però durant els anys 70 el MTBE es va fer servir només a petita escala per tal d'augmentar l'índex d'octans [21]. No va ser fins mitjans dels 80 durant la fase de reducció i substitució dels additius plomats quan el MTBE es va expandir ràpidament per tot el continent.

Per tal de prevenir problemes tècnics en els vehicles, els productors de gasolina van afegir inicialment grans quantitats de MTBE i van incrementar el contingut de compostos aromàtics. Amb els anys, l'experiència adquirida per les refineries va fer decreïxer el contingut d'aquests additius a la gasolina.

En els 90, l'ús de MTBE va esdevenir gairebé estable o fins i tot va disminuir lentament degut als progressos en les tecnologies de refinació, així com per la introducció als vehicles nous d'uns motors millorats capaços de funcionar amb gasolina de 95 octans [5]. Aquesta estabilització del mercat de MTBE durant els 90 és una de les majors diferències entre Europa i els Estats Units. Però no és l'única. A Europa, aquest compost sempre ha estat emprat com antidetonant o potenciador de l'índex d'octans, però mai per tal de reduir les emissions contaminants dels vehicles, raó principal per la qual va ser introduït a EEUU seguint les esmenes del *Clean Air Act* de 1990. En conseqüència, la proporció d'additius oxigenats a la gasolina europea és en general menor, però també més uniforme que a EEUU, on el consum de MTBE s'ha multiplicat al llarg dels anys 90.

Tot i això, entre els països europeus hi ha grans diferències entre els tipus de gasolines comercialitzades (diferents RON) (per més detall consultar Annex I amb les dades individuals extretes de la bibliografia [5,22]). A l'any 1996/1997, el contingut mitjà de MTBE calculat a partir del sumatori de tots els graus de gasolina era inferior al 4% en

volum en tots els països excepte Finlàndia (*Figura 3*), on s'estimava en un 7,5% (degut a l'alt contingut de MTBE -12,4% en vol.- de la gasolina de grau 98 o *premium*). També cal destacar que Espanya estava en una gens menyspreable tercera posició per darrera de Finlàndia i Àustria.



*Figura 3.- Ús del MTBE a Europa a l'any 1996 [5]*

El 1997, hi havia 25 companyies productores de MTBE a la Unió Europea amb 35 instal·lacions. Segons ha estimat la *Fortum Oil & Gas* finlandesa al 1998 es van produir aproximadament 3 milions de tones de MTBE a la UE, de les quals 0,8 milions de tones van ser exportades i 0,15 milions de tones importades [5]. Aquesta aproximació sembla raonable si la comparem amb les dades individuals per països de l'Annex I, on la quantitat de MTBE emprada a Europa era de 2,2 milions de t/any (inclosos els no membres de la UE) enfront els 8-10 milions de t/any que es consumeixen a EEUU.

## Introducció

Cal tenir en compte, que aquesta quantitat podia estar subestimada per les següents raons:

- Faltaven dades estadístiques d'alguns dels països (per exemple: els països de l'Europa de l'Est, Irlanda, Luxemburg)
- Estava basat en dades anteriors a l'entrada en vigor de la Directiva 98/70/CE [23], és a dir, l'1 de Gener del 2000, en la qual es prohibia l'ús de gasolina plomada i aplicava restriccions més severes pel benzè i els compostos aromàtics en general (a realitzar en dues fases: 2000 i 2005, com mostra la *Taula 2*).

*Taula 2.- Concentracions màximes dels components de la gasolina segons les regulacions de la Unió Europea i els Estats Units*

En vigor:	UE	UE	UE	UE	UE	EEUU	EEUU	EEUU
	1985	1995	2000	2005	2009	RFG <sup>(a)</sup> 1995	CA2RFG <sup>(b)</sup> 1996	Després de la prohibició MTBE
Aromàtics, % v/v		-	42	35	35	25	30	
Benzè, % v/v	5	5	1	1	1	1	1,2	
Contingut d'oxigen, % m/m	2,5 o 3,7	2,5 o 3,7	2,7	2,7	2,7	Min: 2,7 Màx: 3,5	Min: 1,8 <sup>(c)</sup> Màx: 2,7	No requeriment mínim?
Èters que continguin 5 o més àtoms de carboni per molècula, % v/v	10 o 15	10 o 15	15	15	15			
Contingut de sofre, mg/kg	1000	500	150	50	10		80	
Contingut de plom, g/L	0,013	0,013	0,005	0,005	0,005		0,013	
Referència	[24]	[22]	[23]	[23]	[25]	[26]	[26]	[27]

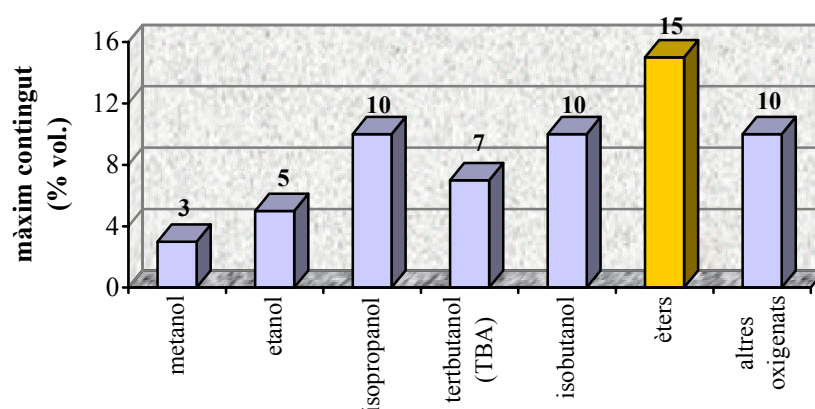
(a) Límits absoluts per la Gasolina Reformulada Federal per tots els Estats excepte per Califòrnia als Estats Units.

(b) Límits absoluts per la Gasolina Reformulada de Fase 2 de Califòrnia.

(c) No hi ha un mínim d'oxigen requerit a l'estiu.

Degut a això, al 1999 es va preveure que en els següents 5 anys, per tal d'adequar de nou l'índex d'octans, el consum de MTBE a Europa s'incrementaria a 3,8 milions de t/a, basant-se en les tendències i legislació d'aquell moment [28].

Un resum comparatiu de l'evolució de la legislació sobre la composició de la gasolina entre la UE i EEUU es mostra a la *Taula 2*. S'observa que les Directives europees no requereixen un contingut mínim en oxigen, en contrast amb les regulacions nacionals d'alguns països europeus (per exemple: Finlàndia) i amb els requeriments específics dels diferents tipus de gasolina als EEUU. La Directiva 98/70/CE va ser modificada al 2003 per la Directiva 2003/17/CE que restringia a 10 mg/kg el contingut de sofre, principal causant de la pluja àcida.



*Figura 4.- Regulació europea actual dels compostos oxigenats [25]*

Ambdues directives han tingut en consideració determinats aspectes bàsics encaminats a aconseguir una millora en la qualitat de l'aire, dintre d'una estratègia contemplada al *Programa Europeu Auto-Oil*. Aquest programa és una iniciativa tripartida entre la Comissió Europea, les indústries petroleres i les automobilístiques per tal de reduir de manera equilibrada i de conformitat amb els criteris de relació cost-benefici les emissions atmosfèriques de fonts mòbils i estacionàries. Contribueix així, en l'establiment d'una base científica, tècnica i econòmica per recomanar la introducció a nivell comunitari de noves especificacions amb fites medi ambientals per la gasolina i el gas-oil [23].

En contrast amb EEUU, l'etanol no és (encara) gaire emprat com additiu oxigenat a Europa, mentre que el *tert*-amil metil èter (TAME) i etil *tert*-butil èter (ETBE) es

consumeixen en quantitats importants [22], sobretot a França, Itàlia i Espanya. A més, en aquests països el consum de ETBE probablement s'incrementarà en els pròxims anys tant o més ràpidament que el MTBE degut als incentius per la producció de bioetanol, amb el qual es produeix ETBE [29]. En el passat, l'ús de *tert*-butil alcohol (TBA) i metanol a Alemanya era de 0,03 milions de t/a, però a l'actualitat els alcohols són rarament emprats com additius oxigenats a Europa [22]

De fet les principals companyies petroleres espanyoles (Cepsa i Repsol) van preveure al 2001 que el contingut en MTBE de les seves gasolines augmentaria en els següents 4 anys. Per exemple, la gasolina de més alt octanatge (RON98) passaria d'un 7-10% fins a un 11-12% en volum al 2005 [30]. Finalment, això no va ser així, ambdues petroleres van substituir a partir de 2002 les seves plantes de producció de MTBE a ETBE sense gaires dificultats i funcionen a hores d'ara íntegrament a partir d'aquest segon additiu oxigenat. A l'etapa de transició del MTBE al ETBE, a principis de 2003, es van analitzar gasolines de la companyia *British Petroleum* (BP) venudes a Espanya. Aquests anàlisis van demostrar un ús creixent del ETBE (per exemple, d'un 1 a un 9% en la gasolina RON97) envers una disminució del MTBE (d'un 7 a un 2%, en la mateixa gasolina). Aquests resultats es poden consultar amb més detall a l'**Art. 1** de la present tesi.

Al nostre país, la regulació europea s'ha anat incorporant progressivament a la legislació nacional a través dels Reials Decrets aprovats pel Ministeri d'Indústria i Energia. La distribució i utilització de compostos oxigenats orgànics a les gasolines de forma generalitzada es va permetre a partir de l'1 de Gener de 1988 i la venda al públic de gasolina sense plom abans de l'1 de Juny de 1989, segons el Reial Decret 2482/86 [24]. Tot i això, la mesura no va ser del tot efectiva fins desembre de 2001 com a conseqüència dels problemes socioeconòmics que va provocar la renovació de la major part dels vehicles.

### 1.2.3 Fonts potencials de contaminació del medi ambient

Existeixen diverses fonts, tant puntuals com difuses, responsables de la presència del MTBE a les aigües superficials i subterrànies que s'exposen a continuació (*Taula 3*).

En general les fonts d'alliberament de MTBE a l'ambient no es troben ben documentades. D'acord amb l'inventari d'alliberament de tòxics fet per l'EPA (*EPA's Toxic Release Inventory*) al 1992, un 94% del MTBE alliberat per les indústries va a parar a l'aire, un 3,5% a les aigües superficials i un 2,5% es injectat al subsòl [31]. Però la resta de fonts no han estat quantificades.

*Taula 3.- Fonts potencials de MTBE a les aigües.*

<b><i>FONTES PUNTUALS</i></b>	<b><i>FONTES DIFUSES</i></b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Refineries i gasolineres</li> <li>▪ Alguns afluent industrial</li> <li>▪ Corrosió o fuites de les canonades pel transport de gasolina</li> <li>▪ Tancs d'emmagatzematge de la gasolina (sobre o sota terra)</li> <li>▪ Fuites accidentals durant el transport o l'emmagatzematge de gasolina</li> <li>▪ Sortidors de gasolina</li> <li>▪ Fuites líquides o pèrdues volàtils durant l'abastament de gasolina als vehicles</li> <li>▪ Embarcacions a motor i motos aquàtiques en llacs, rius, platges i ports marítims</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Emissions dels tubs d'escapament dels vehicles</li> <li>▪ Pèrdues per evaporació de la gasolina en els vehicles</li> <li>▪ Posterior deposició atmosfèrica (tant seca com humida – pluja, neu)</li> <li>▪ Rentat de les superfícies contaminades –principalment carreteres –i transport per escolament superficial</li> <li>▪ Infiltració i difusió a través del sòl</li> </ul>

No obstant això, es considera que quan les concentracions de MTBE detectades a les aigües subterrànies són superiors a 2 µg/L, la font de contaminació és molt probablement de tipus puntual, on destaquen les pèrdues o fuites dels tancs subterranis



d'emmagatzematge. En aquest últim cas, les concentracions trobades són les més altes (s'han mesurat concentracions superiors als 800 mg/L tant als EEUU com a Europa [22,32]). En el interval entre 0,2 a 2 µg/L, la font no està tan clara, pot ser puntual o bé difusa com ara per deposició atmosfèrica a prop de llocs amb elevada concentració de MTBE en l'aire (zones urbanes o carreteres d'alta densitat de trànsit, estacions de servei, etc.).

### 1.2.4 Les aigües subterrànies

Fem un parèntesi en aquest punt, per tal d'aclarir la importància de la qualitat de les aigües subterrànies, ja que es presenten com el compartiment ambiental més susceptible de patir la contaminació dels additius presents a la gasolina i d'altres contaminants orgànics.

En una precipitació, l'aigua pot evaporar-se, circular per la superfície de l'escorça terrestre o bé quan els materials, porosos, fracturats o meteoritzats ho permeten, infiltrar-se per gravetat en els intersticis del sòl. Aquesta penetració de l'aigua progressa a través dels materials permeables del sòl fins a trobar una capa impermeable o bé una capa on les cavitats ja es troben plenes d'aigua (**capa freàtica o de saturació**) que l'impedeixen continuar. El gruix d'aquesta capa freàtica fluctuarà segons l'equilibri entre la infiltració que arriba i aquella que es perd per capil·laritat o evaporació a capes superiors. A més, la superfície impermeable no sol ser completament horitzontal, així que aquest volum d'aigua es desplaçarà lateralment a una velocitat directament proporcional a la pendent, que tot i que més lentament, es produirà d'una manera similar a com ho faria a la superfície. Mentre hi hagin capes permeables al seu damunt, l'aquífer s'anomena **lliure**, però si en desplaçar-se troba una capa impermeable entre ell i la superfície, s'anomena **confinat o captiu**.

Els aquífers com a volums que contenen i transmeten aigua de manera significativa, com si fossin magatzems recarregables, són d'una importància vital per l'home i poden ser explotats mitjançant la construcció de **pous**. L'extracció que se'n faci d'aquests també afectarà l'equilibri i les pressions hidroestàtiques del sistema. Una

sobreexplotació (sobrepasant la recàrrega) pot comportar l'esgotament o la salinització de les aigües (intrusió marina) a prop de les zones costaneres.

**Prèviament** a la realització d'una campanya de presa de mostres d'aigua subterrània es necessària la consulta dels mapes geogràfics i geològics de la zona d'estudi. Són importants els mapes estratigràfics, és a dir, aquells que contenen la informació sobre com s'han anat disposant al llarg del temps les capes de materials i per tant com han quedat consolidades les roques (sedimentàries, volcàniques o metamòrfiques). En el mapa trobarem representada una columna estratigràfica, que mostra l'espessor (en metres) de les unitats litoestratigràfiques, així com la seva disposició en profunditat i per tant (en general) en antiguitat. Dels pous prèviament construïts es sol tenir també un mapa on s'indiquen la profunditat total, la distribució i profunditat dels filtres de captació d'aigua (un de sol o diversos en el cas de pous multinivell) i el nivell freàtic habitual respecte la superfície i/o bé estandaritzat respecte el nivell del mar. Vegeu-ne uns exemples a la Figura 5.

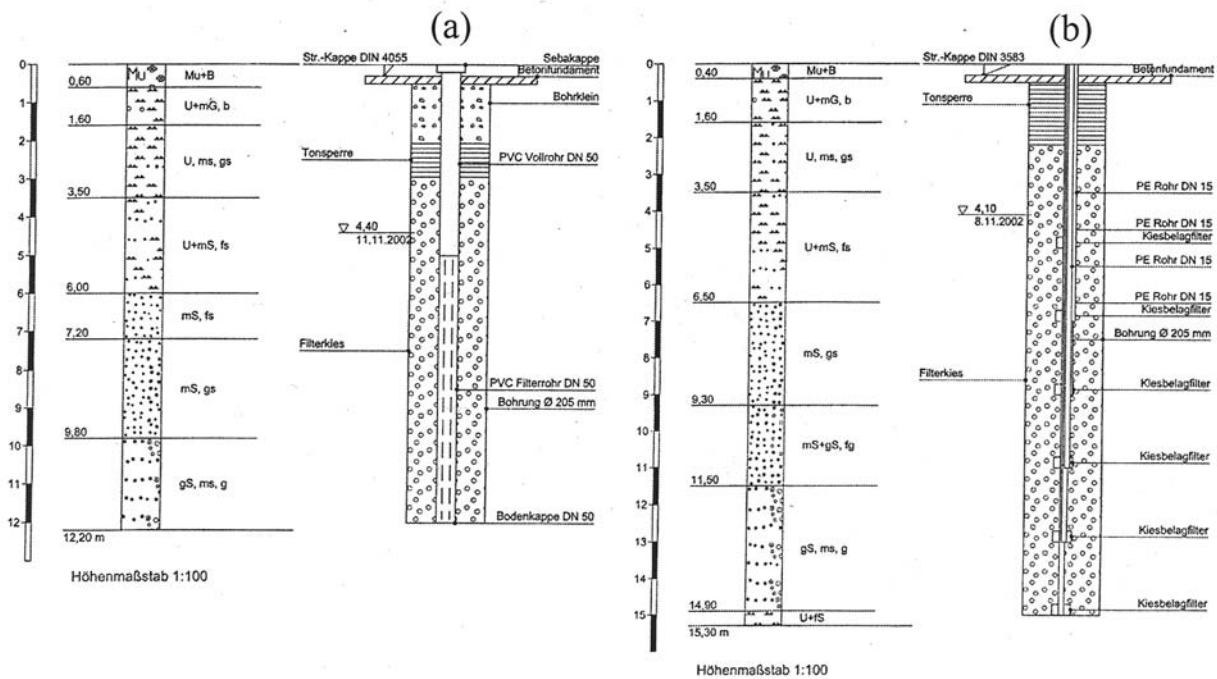


Figura 5.-Mapes hidrogeològics corresponents a un pou convencional (a) i un multinivell (b) a Düsseldorf, Alemanya. El nivell freàtic s'indica amb un triangle invertit ( $\nabla$ ).

**Un cop al camp**, també es fan necessàries algunes mesures físico-químiques *in situ* com són la temperatura, la conductivitat, el potencial Redox, l'oxigen dissolt o el pH. I unes altres al laboratori com ara la presència de minerals, metalls pesats o bé amoni, sulfats, nitrats, nitrits, metà, etc. En general, les aigües subterrànies presenten característiques molt més estables que no pas les aigües superficials. Per exemple, la temperatura de l'aigua subterrània a suficient profunditat es manté constant gairebé tot l'any, aproximadament a un valor corresponent a la mitjana de la temperatura atmosfèrica, mentre que l'aigua superficial varia normalment al llarg de les estacions i de la nit al dia. Així doncs, canvis significatius en (temps i espai) d'aquests paràmetres ja ens poden indicar la presència d'alguns contaminants o bé dels processos de degradació que hi tenen o poden tenir lloc a les aigües d'estudi (òxics, anòxics, etc.).

En altres estudis més específics, com per exemple, sobre la reutilització d'aigües residuals per a la recàrrega d'aqüífers o bé la infiltració d'aigües de precipitació com a fonts de contaminació de les aigües subterrànies; també requereixen altres mesures com la permeabilitat (K) o porositat efectiva del sòl, la velocitat d'infiltració (m/s) de les aigües (infiltrometries), entre d'altres.

### **1.2.5 Model teòric del comportament del MTBE en el medi ambient**

En general, degut a les seves característiques físico-químiques, el MTBE hauria de trobar-se majoritàriament a l'atmosfera i a l'aigua. Aquesta hipòtesis es confirma amb els resultats d'un model informàtic emprat pel departament de Medi Ambient de Canadà al sud d'Ontàrio, que mostra que per fonts de contaminació difusa, el 56% del MTBE que hi ha a l'ambient hauria de trobar-se a l'aire, el 43% a les aigües superficials i només un 0,5% al sòl i als sediments, on finalment, i encara que una part es volatilitzï, degut a la seva mobilitat en aquest medi, arribarà al nivell freàtic.

Més concretament, la manera en que el MTBE es troba al medi ambient està determinada per com es reparteix entre els diferents compartiments: aire, aigua i sòl. La concentració de MTBE a les aigües es veu afectada per la seva distribució entre: l'aigua i la gasolina, l'aigua i l'aire, i entre l'aigua i el sòl.

❖ Distribució entre l'aigua i la gasolina

Aquesta relació es veu afectada principalment per la solubilitat. El MTBE és molt soluble en aigua si el comparem amb els additius aromàtics (benzè, toluè, etilbenzè i xilens, BTEX) o altres components de la gasolina; mentre la seva solubilitat en estat pur és a prop dels 50.000 mg/L, la del següent component més soluble, el benzè, és només de 1.780 mg/L. També és el més soluble dels additius oxigenats, doncs ETBE i TAME tenen una solubilitat de 12.000 mg/L i DIPE de 2.000 mg/L.

*Taula 4.- Solubilitat en aigua dels compostos presents a la gasolina [19]*

<i>Compost</i>	<i>Solubilitat</i>	
<b><i>Hidrocarburs aromàtics</i></b>	<b><i>Solubilitat (mg/L) a 20°C a partir de gasolina convencional</i></b>	
Benzè	18	
Toluè	25	
Etilbenzè	3	
Xilens (total)	20	
<b><i>Compostos clorats</i></b>	<b><i>Solubilitat (mg/L) a 20°C</i></b>	
Tricloretilè (TCE)	1440	
Perclloretilè (PCE)	240	
<b><i>Additius oxigenats</i></b>	<b><i>Solubilitat (mg/L) a 20°C</i></b>	
	<b><i>a partir de RFG<sup>b</sup></i></b>	<b><i>A partir de OXY<sup>c</sup></i></b>
Metil <i>tert</i> -butil èter (MTBE)	4700	6300
Etil <i>tert</i> -butil èter (ETBE)	1300	1750
<i>Tert</i> -amil metil èter (TAME)	1400	1850
Diisopropil èter (DIPE)	1200	1600

<sup>a</sup> Assumint que la gasolina convencional conté: 1% de benzè, 5% de toluè, 1,5% d'etilbenzè i un 10% de xilens en total.

<sup>b</sup> Assumint que la gasolina reformulada (RFG) conté un 2,0% d'oxigen en pes, el qual correspon a: 11,1% de MTBE, 12,9% d'ETBE, 12,4% de TAME o 12,9% de DIPE (tots en volum).

<sup>c</sup> Assumint que la gasolina oxigenada (OXY) conté un 2,7% d'oxigen en pes, el qual correspon a: 15,0% de MTBE, 17,5% d'ETBE, 16,8% de TAME o 17,4% de DIPE (tots en volum).

No obstant, la solubilitat del MTBE en aigua es redueix en presència d'altres components orgànics i també depèn de la concentració a la que es trobi a la gasolina. Per exemple, una gasolina oxigenada amb un 10-15% de MTBE en volum redueix la seva solubilitat en aigua a aproximadament 5.000 mg/L a temperatura ambient. Mentre que en una gasolina convencional, la del benzè (1% en vol.) es veu reduïda a només 18 mg/L en les mateixes condicions. A la *Taula 4* es donen els valors de solubilitat obtinguts pels diferents components tenint en compte el seu percentatge a la gasolina.

En conclusió, l'elevada solubilitat del MTBE en aigua combinat amb la seva elevada concentració a la gasolina oxigenada pot provocar elevades concentracions d'aquest compost a les aigües (superficials o subterrànies) afectades per una font puntual d'aquesta gasolina.

### ❖ Distribució entre l'aigua i l'aire

L'intercanvi d'un compost entre l'aire i l'aigua està condicionat per la seva constant de Henry ( $H_c$ ). Quan un compost té un valor de la constant adimensional de Henry ( $H/RT$ ) superior o igual a 0,05 ( $5 \cdot 10^{-2}$ ) es considera que tindrà més tendència a volatilitzar-se quan es troba dissolt en aigua. En canvi, si aquest valor és més baix, la tendència serà a romandre dissolt en la fase aquosa, si ja hi era o bé, passar a l'aigua neta en contacte amb aire contaminat [33].

Així doncs, el MTBE amb un valor de  $H/RT$  aproximat de  $2,2 \cdot 10^{-2}$  a 25°C (consultar valors concrets a la *Taula 1*) es distribuirà substancialment dins les aigües (d'igual manera que ho farà a l'aigua de pluja en contacte amb l'aire). Això explica perquè és tan difícil eliminar-lo de les aigües mitjançant aireació o bombolleig d'aire, en contrast, amb els BTEX amb valors d'entre 0,2 i 0,3 a 25°C molt més volàtils des de l'aigua.

D'aquesta manera, és possible que a determinades zones on sistemàticament hi hagi concentracions elevades de MTBE a l'aire degudes a fonts locals (com ara autopistes,

gasolineres, pàrkings o refineries) s'incrementi la concentració d'aquest compost a la precipitació i en conseqüència, a través de la infiltració, també ho faci a les aigües subterrànies [31,34].

❖ Distribució entre l'aigua i el sòl

Tot i que els compostos orgànics com el MTBE o els BTEX són molt més solubles en aigua que la majoria dels compostos orgànics presents a la gasolina s'adsorbiran parcialment en els sòlids del subsòl. Per sòlids del subsòl s'entenen: els sòls, els materials profunds de la zona insaturada i els materials dels aquífers.

Assumint que el contingut de carbó orgànic és d'un 0,1% a la sorra d'un aquífer, i una concentració de 3,0 µg/L a l'aigua, s'ha estimat que aproximadament un 8% del total de MTBE present a l'aigua subterrània podria ser adsorbit pels materials de l'aquífer (restant el 92% en solució), mentre que s'adsorbiria un 40% del benzè i un 72% de l'etilbenzè [33].

Pel que fa la mobilitat, el MTBE dins l'aquífer es mou amb velocitats similars a les de l'aigua subterrània, mentre que els BTEX mostren un cert retard. Així doncs, en el cas d'una fuga accidental de gasolina, s'ha observat que el MTBE migra més ràpidament que els BTEX, de manera que el front de la ploma de contaminació pot contenir nivells substancials de MTBE acompanyades de petites o inexistent concentracions de BTEX. Aquest fenomen s'amplifica degut a les diferències en la biodegradabilitat entre aquests compostos, doncs el MTBE persisteix durant més temps a les aigües subterrànies degut a la seva resistència a la biodegradació (consultar proper apartat i capítol 4 per més detalls).

Amb tot doncs, el MTBE es mourà al medi ambient hipotèticament junt amb l'aigua, completant amb ella tot el cicle hidrològic, com mostra la *Figura 6*.

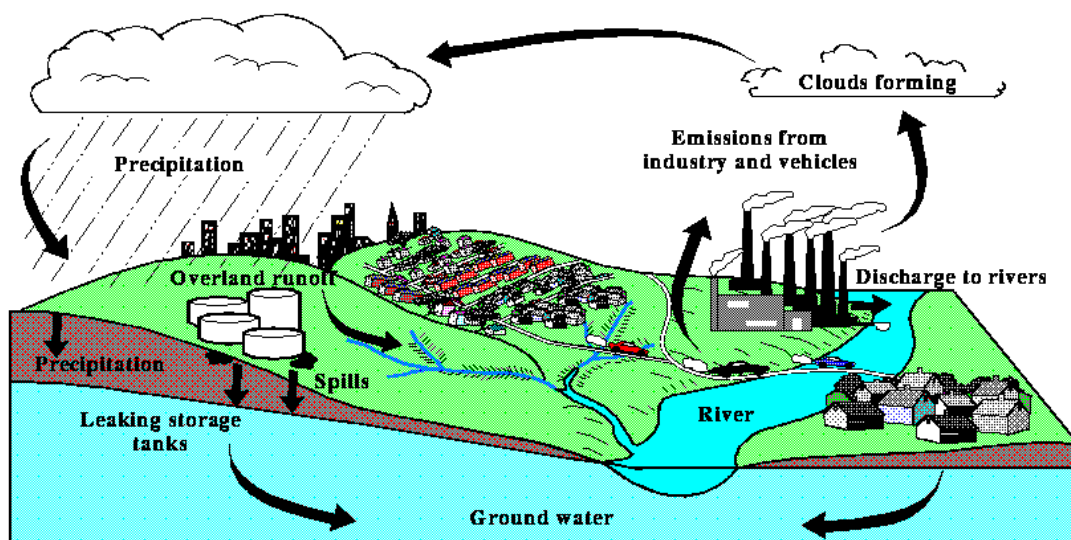


Figura 6.- El moviment del MTBE en el medi ambient [31]

### 1.2.6 Processos de degradació

La degradació d'un compost orgànic es refereix a la seva transformació mitjançant reaccions biòtiques o abiòtiques. Normalment, un compost orgànic es degrada formant altres compostos orgànics i, fins que té lloc l'última mineralització (o trencament complet) en diòxid de carboni i aigua, pot estar involucrat en diverses reaccions durant un llarg període de temps.

#### ❖ Degradació a l'atmosfera

El MTBE es pot degradar a l'atmosfera mitjançant diversos processos que inclouen la fotòlisi i reaccions amb el radical hidroxil ( $\text{OH}^\bullet$ ), l'ozó ( $\text{O}_3$ ) o els radicals nitrats ( $\text{NO}_3$ ). D'aquestes reaccions la predominant és la del radical hidroxil, mentre que les altres són pràcticament insignificants [33]. Assumint una concentració típica del  $\text{OH}^\bullet$  de  $10^6$  radicals/ $\text{cm}^3$ , la vida mitjana ( $t_{1/2}$ )<sup>c</sup> del MTBE a l'atmosfera és al voltant de 4 dies [35]. El principal producte de degradació del MTBE a l'atmosfera és el *tert*-butil format (TBF), el qual és molt menys reactiu (amb una vida mitjana de 16 dies [36]) i sobre el

<sup>c</sup> La  $t_{1/2}$  és el temps que es requereix per tal de disminuir la concentració d'un compost en un 50%.

que no es coneix la seva distribució entre la fase gasosa i la fase aquosa atmosfèrica, encara que un cop en aquest medi s'hidrolitza fàcilment a TBA (veure esquema a la *Figura 7*).

Altres productes de degradació del MTBE a l'atmosfera són l'acetona, l'àcid acètic, i el formaldehid [35].

#### ❖ Degradació a les aigües

Els èters són una classe de compostos que es caracteritzen per no reaccionar al llarg d'un ampli ventall de condicions industrials i de laboratori, de tal manera que és poc probable que el MTBE es degradi ràpidament al medi aquàtic [37].

Moltes variables afecten la presència i la concentració del MTBE a les **aigües superficials**: la velocitat del corrent, la profunditat i la temperatura, fent variar la vida mitjana d'aquest en un interval molt ampli, des de 52 dies en condicions extremes (aigües molt calmades: 0,032 m/s, a 5°C i 10 metres de fondària) fins a 30 minuts en les condicions més favorables (aigües ràpides: 3,2 m/s, a 25°C i 0,1 metres de fondària) [33].

Pel que fa a les **aigües subterrànies**, la degradació es fa més difícil. La concentració de OH• i altres radicals és molt baixa, tant a l'aigua com al subsòl i la hidròlisi és molt lenta, de tal manera que la transformació abiòtica és negligible.

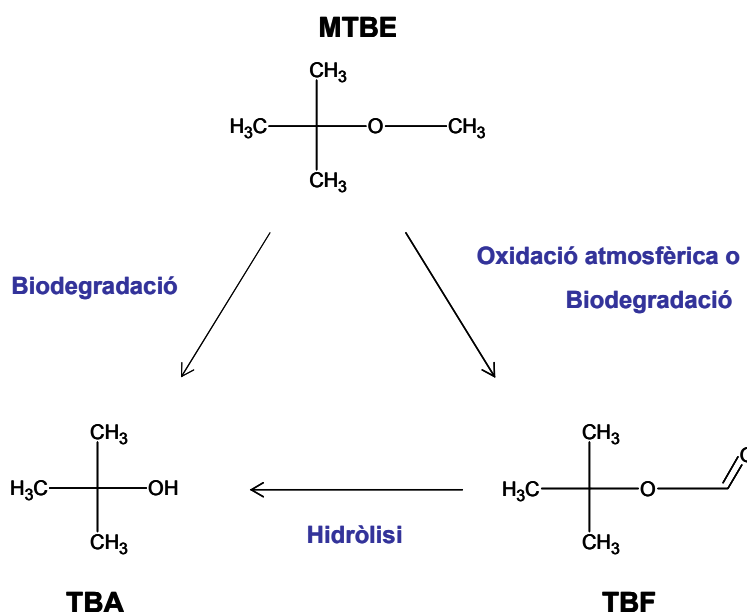
Quan l'oxidació a les aigües té lloc, els productes de degradació més probables són, a més de TBF i TBA, l'acetona, l'àcid acètic, l'isobutil, el formaldehid, el 2-metoxi-2-metilpropanal (MMP) i l'àcid 2-hidroxi isobutíric (HIBA). Aquests compostos han estat detectats mitjançant processos d'oxidació del MTBE amb ozó (sol o combinat amb peròxid d'hidrogen) [38] o bé amb l'aplicació de fotocatalisi solar [39] a les aigües.

D'altra banda, fins a finals dels 90 el MTBE es va descriure com a difícil de biodegradar o recalcitrant en la majoria d'estudis (en aerobiosi no es donava degradació



## Introducció

fins el cap de més de 100 dies d'incubació i en anaerobiosi era encara més lenta o inexistent) [40-43]. La dificultat de la seva degradació és deguda a la resistència a l'atac microbiològic dels àtoms de carboni terciaris i la forta estabilitat i poca reactivitat del grup èter. D'altra banda, alguns dels compostos de degradació d'aquest, com ara el TBA o el formaldehid, poden resultar tòxics pels microorganismes a partir de certes concentracions en el medi. Posteriorment, però, s'ha demostrat que aquestes dificultats inicials van ser més causa de la impaciència dels investigadors (acostumats a estudis de degradació molt més ràpids amb compostos aromàtics) que no pas a la capacitat metabòlica dels microorganismes. Actualment, els estudis de laboratori han mostrat un ampli ventall de microorganismes que poden degradar de manera efectiva el MTBE en condicions aeròbiques i anaeròbiques [44-47] (veure capítol 4).



*Figura 7.- Principals vies de degradació del MTBE*

De tota manera, s'han observat més dificultats en els estudis de camp, on les elevades concentracions d'altres compostos més fàcilment degradables pels microorganismes, com ara els BTEX presents a la gasolina, poden inhibir o retardar la biodegradació del MTBE, restringint-la a una zona limitada de la ploma contaminant [48]. Tot i això, quan la biodegradació es produeix, el principal compost de degradació és el TBA. Així

doncs, aquest compost s'ha considerat, en general, com un bon indicador de la degradació del MTBE, doncs es produeix per diverses vies, tant per biodegradació com per oxidació atmosfèrica (directa o via hidròlisi del TBF [49]), i és suficientment estable com per acumular-se abans de ser transformat. L'ús del TBA com indicador *in situ* del MTBE ha estat limitat per les dificultats que comporta la seva mesura a baixes concentracions en aigua [50]. Al 1997, Church et al. [37] proposava que el TBA es biodegradava a acetona, 2-propanol, formiat i finalment CO<sub>2</sub>. Posteriorment altres interpretacions han estat proposades per diversos autors [45,51,52], els quals coincideixen en la formació de HIBA a partir del TBA, però no se'n coneixen amb seguretat les reaccions metabòliques o els enzims involucrats a la resta d'etapes proposades.

Es poden esperar transformacions anàlogues pels altres èters emprats com additius oxigenats a la gasolina. El ETBE es degrada a TBA mentre que el TAME passa a *tert*-amil alcohol (TAA) [53].

### 1.2.7 Efectes nocius sobre la qualitat de les aigües de beguda

Si per alguna cosa el MTBE ha estat objecte d'estudi a la última dècada, ha estat per ser un important contaminant en potència de les aigües subterrànies degut a les seves particulars propietats fisico-químiques –solubilitat, mobilitat, persistència, gust i olor. El MTBE podia arribar a contaminar les aigües de consum i per això, diferents organismes públics d'arreu del món van començar a establir límits de seguretat alhora que emprenien estudis referents a la qualitat de les aigües i els riscos per a la salut humana procedents del consum d'aigua de beguda contaminada amb aquest compost.

Una de les primeres organitzacions en pronunciar-se al respecte va ser l'Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units (*US Environmental Protection Agency* o USEPA). Al 1997, reduïa considerablement el límit aconsellable d'aquest compost a les aigües de beguda (*drinking-water advisory*) de 200 µg/L [54] a un interval entre 20-40 µg/L en només un any de diferència, per tal de prevenir els efectes organolèptics del MTBE i establir uns marges de seguretat enfront els seus efectes cancerígens potencials a curt i llarg termini [55].

Aquesta reducció estava probablement motivada pels estudis que en aquells moments es portaven a terme per tal de conèixer les implicacions estètiques (gust i olor) que el MTBE conferia a les aigües de beguda. De fet, la major causa de reclamació per part dels consumidors a les companyies subministradores d'aigua potable són els incidents de gust i olor [56]. Però definir, en general, uns límits/llindars acurats de gust i olor (*Taste-and-odor threshold*) comporta una dificultat inherent ja que la resposta sensitiva és subjectiva i no tots els individus tenen la mateixa percepció d'una mateixa concentració de substància. Pel MTBE en aigua aquests llindars oscil·len força segons diversos estudis entre 2,5-680 µg/L pel gust i 2,5-190 µg/L pel l'olor [57]. Un dels estudis més recent, reclamava l'establiment d'un nou nivell màxim secundari de MTBE a les aigües de beguda als EEUU (*secondary maximum contaminant level* o SMCL) de 15 µg/L basat en els nous resultats d'olor registrat per un pannel format per 57 consumidors entrenats [58]. Darrerament, s'han adoptat aquest valor per l'olor i 40 µg/L pel gust com a nivells estàndard pel càlcul de risc [57]. La qüestió és que en general, el MTBE presenta nivells llindar força menors que altres additius de la gasolina com l'etanol, el TBA o el benzè, però del mateix ordre que els altres èters (ETBE i TAME) (*Taula 5*).

*Taula 5.- Llindars de gust o olor a l'aigua per diferents additius de la gasolina*

	MTBE	Etanol	TBA	ETBE	TAME	Benzè	DCPD	Ref.
Llindar de gust (µg/L)	20-40 25-60	-	-	47	128	500		[27] [59]
							0,01-0,025	[56]
Llindar d'olor (µg/L)	53 40-70 14-46	49000	21000	13	27	500		[27] [59] [58]

### 1.2.8 Primers efectes nocius detectats sobre la salut humana

El MTBE es troba a la llista de Contaminants Perillosos de l'Aire (*Hazardous Air Pollutants List*) amb uns 189 compostos químics més que es troben regulats pel Programa de Tòxics a l'Aire (*Air Toxics Program*) establert per les esmenes del *Clean Air Act* de 1990.

Els primers problemes de salut relacionats amb el MTBE en l'aire es van detectar a Fairbanks (Alaska) al novembre de 1992 [60] quan al voltant de 200 residents van informar de molèsties com mal de cap, mareig, irritació dels ulls, cremors al nas i a la gola, tos, desorientació i nàusees, just després de que un 15% en volum de MTBE havia estat afegit a la gasolina pel programa OXY [61]. Tres mesos després el MTBE era prohibit en aquest estat. Però no va ser l'únic, altres casos també van ser registrats a Anchorage (Alaska), Missoula (Montana), Milwaukee (Wisconsin) i New Jersey [60]. La preocupació pública va conduir a la realització d'alguns estudis epidemiològics i de proves amb adults sans, que van concloure que una exposició controlada de MTBE al laboratori no causava un increment estadísticament significatiu dels símptomes o de les mesures objectives d'irritació. Tot i que han permès una millor comprensió de l'exposició dels humans a aquest compost, no s'ha pogut confirmar ni descartar l'existència d'efectes aguts sobre la salut per l'exposició a MTBE (sol o en la gasolina) en la població estudiada [62]. Fins i tot, s'ha arribat a descriure aquests símptomes com el resultat d'un fenomen d'histèria col·lectiva [63].

Els estudis però, van servir per demostrar que la concentració de MTBE en sang estava relacionada amb la concentració d'aquest en l'aire. Així, la gent que hi estava més exposada, com ara els treballadors de les gasolineres o els mecànics, tenien les concentracions més elevades en sang amb valors entre 0,05 i 37 µg/L; així com alguns conductors habituals amb nivells que oscil·laven entre 0,05 i 2,6 µg/L [61]. A més, l'estudi de Fairbanks mostrava que entre els conductors hi havia un significatiu increment en la concentració de MTBE en sang com a resultat de l'exposició a aquest mentre conduïen. Es van trobar concentracions de MTBE en la sang de tots els

examinats fins i tot al cap de 2 mesos de que l'ús d'aquest additiu fos suspès a Alaska [61].

### 1.2.9 Estudis de toxicitat

Degut a aquesta creixent preocupació, s'han portat a terme en els darrers anys diferents estudis per tal d'avaluar els possibles efectes tòxics sobre el medi ambient i les persones.

En el medi aquàtic, s'han estudiat els efectes a curt (toxicitat aguda) i llarg termini (toxicitat crònica) del MTBE en organismes d'aigua dolça [64,65] i d'aigua salada [66]. En general, s'ha observat que els efectes tòxics sobre els organismes aquàtics són baixos i només es produeixen a concentracions molt elevades, que rarament es troben al medi ambient. Per exemple, depenent del temps d'exposició i l'últim punt de mesura, el MTBE és tòxic per organismes aquàtics d'aigua dolça a concentracions entre 57 i >1000 mg/L (pels invertebrats), i entre 388-2600 mg/L (pels vertebrats) [64]. Pel que fa a organismes marins, les concentracions són comparables amb les d'aigua dolça (per exemple, la toxicitat aguda dels musclos està al voltant de 2000 mg/L) [66].

Dues espècies freqüentment emprades com indicadores d'ecotoxicitat com són la bactèria *Vibrio fischeri* i el crustaci *Daphnia magna*, presenten una toxicitat aguda deguda al MTBE a concentracions d'aproximadament 12 i 720 mg/L respectivament [67]. No obstant això, estudis recents han posat de manifest un increment de la toxicitat com a conseqüència de la presència conjunta de MTBE i altres contaminants típics de les aigües com són els plaguicides o agents biocides. Per exemple, la presència de MTBE incrementa la toxicitat del Diuron (utilitzat a les pintures que recobreixen les embarcacions) en més del 50% quan s'avalua amb *V. fischeri* [67].

A més dels estudis de toxicitat, també es troben a la bibliografia dades que posen de manifest els efectes cancerígens del MTBE en mamífers. Rates i ratolins exposats a MTBE per inhalació o ingestió mostren un increment de la incidència de tumors

benignes i malignes, limfomes i leucèmies [68,69]. Cal considerar però, que molts d'aquests estudis exposen els animals diàriament i durant llargs períodes de temps a nivells de MTBE molt elevats que no reflecteixen aquells a que les persones estan exposades típicament. Per exemple, a l'estudi de Bird et al. [69] l'exposició era de 6 h/dia, 5 dies/setmana a concentracions entre 400-8000 ppm de MTBE a l'aire durant 18 mesos pels ratolins i 24 mesos per les rates. Tenint en compte aquests paràmetres, pels efectes cancerígens es va calcular un nivell llindar d'efecte no-observable (NOEL) de 3000 ppm (en ratolins) i 400 ppm (en rates).

El MTBE és absorbit ràpidament i s'escampa pels tractes respiratori i gastrointestinal, i tant ell com una quantitat menor del seu metabolit, el TBA, són els principals productes d'excreció respiratòria [70]. En aquests estudis també es revelen els efectes nocius dels principals productes de degradació (TBA i formaldehid) que es preveuen similars als del MTBE i que poden contribuir a la formació dels tumors trobats als animals d'estudi. Cirvello et al. [71] van demostrar la toxicitat i efectes cancerígens del TBA en rates exposades a aquest compost en l'aigua de beguda. Tant el MTBE com els seus metabolits tenen una petita tendència a distribuir-se i acumular-se als teixits, tot i que, el MTBE i el TBA poden trobar-se al cervell en concentracions similars a les de la sang [70]. La major part d'aquests compostos s'excreten ràpidament, però també hi ha evidències que mostren que una petita part queda emmagatzemada al cos i es va excretant lentament durant un llarg període de temps [61].

De manera totalment oposada, el MTBE també es pot fer servir terapèuticament. Els pacients són tractats amb aquest compost per dissoldre els càlculs biliars i no s'han detectat en ells els suposats efectes adversos de la gent exposada laboralment o a l'ambient. Malgrat que, durant el tractament els pacients assoleixen concentracions de MTBE en sang superiors a 40.000 µg/L, és a dir, més o menys unes 1.000 vegades més elevades que les que poden trobar-se en treballadors de gasolineres o mecànics [63].

En humans, els estudis controlats han obtingut resultats incerts, però en cap cas s'han observat canvis mesurables en els subjectes exposats a MTBE en l'aire que causessin

## Introducció

---

queixes més enllà de mal de cap o irritació [72]. No s'ha publicat cap estudi que relacioni casos de càncer en humans deguts a l'exposició a MTBE per la població en general o exposada laboralment.

Com es pronuncien al respecte les principals organitzacions internacionals? Veiem uns exemples sobre la classificació del MTBE:

L'Agència Internacional per la Recerca del Càncer (IARC) que forma part de l'Organització Mundial de la Salut examinant les dades existents ha classificat el MTBE dins el grup 3, és a dir, "inclassificable com a cancerigen en humans" (el grup 1 és cancerigen en humans, el grup 2A és probablement cancerigen, el grup 2B és possiblement cancerigen i el grup 4 és probablement no cancerigen). La classificació del MTBE dins el grup més comú evidencia els inadequats o limitats estudis en humans i animals que hi ha, doncs comparteix grup amb, per exemple, la cafeïna, el niló 6, la sorra o el te.

El Programa Nacional de Toxicologia (NTP) dels EEUU va votar 6 contra 5 classificar el MTBE com a "probable" causant de càncer en humans.

L'estat de Califòrnia va concloure que el MTBE "no és cancerigen en humans i no causa malformacions en nadons ni esterilitat".

USEPA el va classificar provisionalment dins el grup C, com a "potencial cancerigen pels humans", és a dir, "del qual existeix una evidència limitada en estudis en animals i unes inadequades o inexistent dades en estudis en humans" basant-se en els experiments que mostren que el MTBE provoca càncer en animals, tot i que els estudis epidemiològics no han pogut confirmar el mateix en les persones. En canvi, el benzè està al grup A "conegut cancerigen en humans".

Organització Mundial de la Salut (OMS) “el pes de l’evidència sosté la conclusió de que el MTBE és cancerigen per rosegadors, però la informació actual és insuficient per arribar a conclusions sobre el seu potencial per causar càncer en humans” [72].

#### **1.2.10 Accions i conclusions de diverses organitzacions mundials**

Al novembre de 1998, Carol M. Browner administradora de la USEPA va convocar el *Blue Ribbon Panel* amb l’objectiu “d’investigar els beneficis per la qualitat de l’aire i els problemes per la qualitat de l’aigua associats a l’ús d’oxigenats a la gasolina, per tal de proporcionar consells i recomanacions encaminats al manteniment de la qualitat atmosfèrica mentre es protegeix la qualitat de l’aigua”. El grup estava compost per experts de la salut pública i de la comunitat científica, la indústria petrolera, companyies de distribució d’aigua i governs locals i estatals [19]. Es van reunir sis cops des de Gener fins a Juny del 1999 en diferents ciutats dels EEUU i finalment es va publicar un informe final al Setembre del mateix any [27].

En aquest, es reconeixia que degut a l’ús de MTBE al programa RFG havien augmentat les deteccions d’aquest compost en aigües destinades al consum, entre un 5 i un 10% dels subministraments d’aigua de les àrees on es feia servir aquest tipus de gasolina mostraven quantitats detectables de MTBE. La majoria es trobaven a nivells inferiors als que poden causar perjudici a la salut (aproximadament un 1% assolien valors superiors als 20 µg/L), no obstant, ja podien notar-se efectes en el gust i l’olor de les aigües, cosa que les feia desagradables al consum i per tant requerien costos de tractament i remeiació.

El cas més famós que quedava reflectit en aquest informe, i que va comportar més polèmica al voltant del MTBE, va ser el cas de la ciutat de Santa Mònica a Califòrnia. Concretament, el 50% de l’aigua potable de la ciutat va ser contaminada per MTBE, amb concentracions de fins 600 µg/L. Les companyies involucrades, Shell i Chevron, van arribar a un acord amb la ciutat per pagar el subministrament d’aigua de fonts alternatives, recuperar les fonts afectades i cobrir els costos de les investigacions realitzades [19]. A partir de llavors es va desencadenar una de les campanyes públiques més fortes,



contra les principals companyies petroleres (Chevron, Shell, Mobil Arco i Texaco) que produeixen o distribueixen el MTBE,.

Per tot això, el *Blue Ribbon Panel* va recomanar un conjunt de mesures a portar a terme conjuntament pel Congrés dels EEUU i l'EPA i que devien ser implementades “el més aviat possible”, entre les quals destacava: “la reducció substancial de l'ús de MTBE (amb alguns membres d'acord amb la seva completa eliminació), per tal de minimitzar les amenaces actuals i futures a les aigües de beguda” [27]. Aquesta acció hauria de ser recolzada per l'acceleració en els estudis dels efectes sobre la salut i el comportament en el medi ambient (de forma integrada: aire, aigua i sòls) i dels possibles substituïts (els altres èters: ETBE, TAME o DIPE; així com l'etanol ), per no cometre el mateix error.

A Europa les postures han estat diverses i han anat variant en els darrers 5 anys. En un principi l'Agència de Medi Ambient Alemanya (UBA) va recomanar un increment de l'ús del MTBE per tal de reemplaçar el contingut de benzè i dels altres aromàtics a la gasolina. Més tard, l'UBA posava en marxa una sèrie d'estudis per tal d'avaluar l'estat de la contaminació del seu país [73-75]. D'aquest estudi es conclouïa que no feia falta un límit específic per la protecció de les aigües de beguda, ja que els nivells de MTBE a Alemanya eren en general baixos [76]. No obstant, Alemanya intenta minimitzar els episodis de contaminació amb la utilització de tancs d'emmagatzemat de gasolina de doble capa [74]. D'altra banda, el ministre Danès d'Energia i Medi Ambient va anunciar uns plans per tal d'elaborar un impost sobre el MTBE en un esforç de reduir-ne l'ús. La resposta per part de les dues principals companyies petroleres a Dinamarca, Shell i Statoil, va ser immediata, anunciant plans per eliminar-lo de la gasolina danesa el més aviat possible. En el mateix sentit, les agències de medi ambient de Dinamarca, els Països Baixos, Suïssa i el Regne Unit van iniciar estudis nacionals per investigar els problemes medi ambientals derivats de l'ús intensiu del MTBE i l'Institut de Medi Ambient Finlandès va portar a terme una valoració del risc d'aquest compost per la UE, del qual ja es pot consultar el document final [57].

### 1.2.11 Tècniques de remeiació

L'ús generalitzat del MTBE a la gasolina, junt amb la seva elevada mobilitat i persistència a l'aigua subterrània, augmenten la probabilitat de que pugui contaminar les aigües destinades al consum humà. És per això, que es fan necessaris mètodes de tractament de les aigües per tal d'eliminar-lo. Alguns dels que han estat estudiats es citen a continuació:

- Bombolleig d'Aire o *Air Stripping*
- Processos d'Oxidació Avançada (AOPs)
- Adsorció per Carbó Activat Granular (GAC)
- Adsorció per Resines Sintètiques
- Processos de Membrana
- Tractament biològics amb bacteries
- Fitoremeiació (extracció amb plantes)

Tradicionalment, els quatre primers s'han provat com a efectius (en termes de eficàcia, confiança, adaptabilitat, cost-benefici i requisits necessaris) per eliminar compostos orgànics, mentre que els tres últims podrien ser competitiu en el futur [77].

Però, el MTBE degut a les seves característiques (elevada solubilitat i resistència a la biodegradació) complica qualsevol tècnica de remeiació, i en general, s'obtenen baixes eficiències i alts costos. En general, el MTBE no s'adsorbeix de manera efectiva en el carbó actiu, mentre que el bombolleig d'aire aconseguix eliminacions d'entre el 56 i el 99,9% (amb una mitjana de 91%) [78], per la qual cosa, es va intentar millorar augmentant la constant de Henry amb l'escalfament del flux d'aire. Per tal d'eliminar les emissions d'aire, es poden fer servir els mètodes d'oxidació que s'han exposat anteriorment, però el cert és que es poden considerar dels més cars.

Pel que fa a processos d'oxidació, s'han investigat la utilització d'ozó, sol o combinat amb peròxid d'hidrogen ( $H_2O_2$ ) per tal de generar radicals hidroxil i així oxidar el MTBE [38,79]. S'ha observat que els tractaments d'ozonització aplicats en algunes plantes de potabilització d'aigües no són suficientment eficaços com per aconseguir la

completa mineralització del compost i els seus compostos de degradació (TBA, TBF), ja que han estat detectats a les aigües de sortida [79]. En canvi, les combinacions d'ozó amb peròxid d'hidrogen o irradiació ultrasònica han resultat ser les més efectives [80].

En els últims 5 anys, les tècniques de bioremeiació aplicades a l'eliminació de MTBE s'han desenvolupat molt ràpid a partir de l'aïllament i estudis de microorganismes capaços d'alimentar-se de MTBE com a font de carboni i energia [44]. Aquestes tècniques estan demostrant que podrien convertir-se en una alternativa simple i menys cara de fer front als episodis de contaminació actuals [46]. La seva aplicació al camp encara topa amb algunes dificultats com l'absència de nutrients necessaris o d'oxigen per mantenir vius els microorganismes que la fan possible. Per això, són particularment importants aquells tractaments que involucren la bioestimulació, la difusió d'oxigen a través de les aigües subterrànies contaminades, la bioaugmentació o els tractament *ex situ* amb bioreactors controlats [81].

Les tècniques biològiques que involucren el creixement de plantes per la captació del contaminants, s'anomenen fitoremeiació. Aquesta tècnica es proposa com a eficient i de baix cost per la recuperació de llocs contaminats amb compostos clorats o aromàtics (BTEX) [82]. Al 2001, un estudi de Rubin i Ramaswami [83] evidenciava el potencial d'aquesta tècnica aplicada a l'eliminació de MTBE. Els experiments mostraven una reducció del 30% de la massa de MTBE a l'aigua després d'una setmana de plantació a dues concentracions diferents (300 i 1600 µg/L). Aquesta incorporació activa del MTBE a través de les plantes era el doble que la volatilització passiva observada a les basses de control. A més, concentracions de fins a 100 µg/L de MTBE es van detectar a la biomassa. Per si encara quedava algun dubte, posteriorment, es va comprovar que en aquesta degradació del compost no havien pres part els microorganismes presents a les arrels (rizosfera) d'aquestes plantes [84].

### 1.3 LEGISLACIÓ: REQUERIMENTS PER A LA VIGILÀNCIA AMBIENTAL

A continuació es refereix la legislació actual relativa directa o indirectament al control del MTBE o la resta dels compostos d'estudi a través de la regulació sobre la composició de les gasolines, la protecció de les aigües subterrànies o de beguda a Europa i per tant d'aplicació al nostre país.

#### 1.3.1 Relativa a la qualitat de la gasolina

Com ja s'ha exposat anteriorment, és a través de les especificacions en la composició de les gasolines on es controla el percentatge de MTBE, així com de la resta d'additius. Això que a primer cop d'ull sembla no tenir relació amb la vigilància ambiental, té en realitat molt a veure, doncs el contingut de MTBE permès a la gasolina influirà directament en la proporció d'aquest que pot passar al medi, tant de manera difusa com puntual. És a través d'aquest tipus de normativa que el MTBE pot ser regulat o, si arribés el cas, fins i tot prohibit.

**Directiva 2003/17/CE**, del Parlament Europeu i el Consell, de 3 març de 2003 per la qual modifica la **Directiva 98/70/CE**, relativa a la qualitat de la gasolina i el gas-oil.

La anterior ja considerava la salut i la protecció del medi ambient, en un nivell de protecció elevats, tenint en compte en quina mesura les millores de la qualitat de la gasolina, el gas-oil i altres combustibles poden contribuir a reduir la contaminació atmosfèrica. La nova té com a objectiu completar les especificacions medi ambientals de l'anterior, així com reduir encara més el nivell de sofre (consultar *Taula 2*).

El MTBE no es troba regulat de forma individual sinó inclòs dins el grup d'èters de 5 o més àtoms de carboni per molècula que poden arribar fins un 15% en volum (*Figura 4*). La **Proposta de Directiva** del Parlament Europeu i el Consell, de 11 de Maig de **2001**, plantejava per primer cop de manera individual el problema del MTBE a Europa i incloïa un apartat exclusivament dedicat a aquest, però finalment no ha suposat cap modificació de la composició.

## Introducció

---

Els riscos del MTBE pels éssers humans i el medi ambient s'han avaluat de conformitat amb el Reglament (CEE) 793/93 del Consell. Com a conclusió preliminar, l'avaluació del risc ha determinat la necessitat de mesures específiques per les quals es limitin els riscos en relació a la qualitat estètica de les aigües subterrànies. La Comissió presentarà ara al Comitè regulador una proposta referent als resultats de l'avaluació de risc i una recomanació per una estratègia apropiada per limitar aquests riscos. En principi, la recomanació s'adoptarà al 2001 i es publicarà al Diari Oficial.

El contingut de la proposta sobre el MTBE especifica que encara que s'ha detectat la presència de MTBE a les aigües subterrànies de determinats Estats membres, la Comissió no creu que aquesta contaminació afecti a tota la Comunitat. A això s'afegeix que un estudi recent realitzat per A.D. Little<sup>d</sup> ha confirmat la improbabilitat d'aquest tipus de contaminació si es fan complir decididament les normes que regeixen la construcció i funcionament dels dipòsits d'emmagatzemat subterranis a les estacions de servei.

Després d'haver-ho pensat bé, la Comissió considera que les mesures destinades a protegir les aigües subterrànies contra la contaminació per MTBE corresponen millor a la Directiva marc de l'aigua. Per això, la Comissió no ha proposat cap esmena a la Directiva 98/70/CE respecte el contingut de MTBE a la gasolina, el que no afecta, no obstant, a la prerrogativa dels Estats membres d'exigir unes especificacions ambientals més rigoroses. La Comissió espera que aquells que comercialitzen la gasolina i el gas-oil reconeguin les seves obligacions i responsabilitat potencial per la contaminació amb MTBE de les aigües subterrànies i prenguin les mesures preventives adients. La Comissió seguirà estudiant naturalment aquest assumpte a la llum d'altres avaluacions de les aigües subterrànies i controls de qualitat de l'aigua conforme a la Directiva marc de l'aigua i proposarà qualsevol mesura que consideri adient.

Tot i això, la nova directiva **2003/17/CE** introdueix la necessitat d'estimular la introducció de combustibles alternatius, inclosos els biocombustibles.

### 1.3.2 Relativa a la regulació sobre tancs subterranis d'emmagatzematge

Tenint en compte que són les fuites de les canonades i dels tancs subterranis d'emmagatzematge les fonts principals de contaminació de les aigües subterrànies, no deixa de sobtar que no hi hagi regulacions europees generals sobre les característiques que aquests haurien de tenir per tal de minimitzar-les. Sembla que actualment, s'està elaborant una guia de la UE pels tancs més grans (> 5.000 tones), mentre que els d'inferior capacitat seguiran regulats a nivell nacional o regional. No ens consta que a Espanya existeixi cap tipus de regulació en aquest sentit.

### 1.3.3 Relativa a la protecció i qualitat de les aigües subterrànies

Actualment, no existeix cap normativa que reguli la concentració de MTBE en aigua, aire o sòl a Europa. No obstant, i en relació amb l'objecte d'aquest estudi, es citen a continuació les Directives referents a la protecció de les aigües subterrànies.

**Directiva 80/68/CEE** del Consell, de 17 de Desembre de 1979, relativa a la protecció de les aigües subterrànies contra la contaminació causada per determinades substàncies perilloses.

Aquesta Directiva es veurà modificada en breu, ja que el Parlament ja ha publicat una **Resolució legislativa** (abril de 2005) i ha incorporat les modificacions pertinents (juny 2005) en la Proposta de nova Directiva que començà els tràmits el 19 de setembre de 2003.

La nova Directiva tindrà un nou títol: “relativa a la protecció de las aigües subterrànies de la *contaminació química i el deteriorament*”

Les aigües subterrànies quedaran definides com un recurs natural valuós que ha de ser protegit de la contaminació química. Aquesta circumstància és especialment important pels ecosistemes dependents de las aigües subterrànies i per la utilització d'aquestes aigües per l'obtenció de aigua destinada al consum humà.

---

<sup>d</sup> J. Barker, A. Marples, “*MTBE and the Requirements for Underground Storage Tank Construction and*

## Introducció

---

La nova Directiva pretén complementar les disposicions de la Directiva **2000/60/CE** per evitar o limitar l'entrada de contaminants a les aigües subterrànies i evitar el deteriorament de l'estat de totes les masses d'aigua subterrània.

Per «norma de qualitat de les aigües subterrànies» s'entén la concentració d'un contaminant en particular, un grup de contaminants o un indicador de contaminació que amb el fi de protegir la salut humana i el medi ambient, no ha de ser excedida.

S'entén per «entrada de contaminants a les aigües subterrànies» la introducció directa o indirecta, com a conseqüència d'una activitat humana, de contaminants a les aigües subterrànies.

Les mesures que requereix el present article tindran en compte les millors pràctiques comprovades, incloses les millors pràctiques medioambientals i les millors tecnologies disponibles especificades en la legislació comunitària pertinent.

**Directiva 2000/60/CE** (també coneguda com Directiva Marc de l'Aigua) del Parlament Europeu i del Consell, de 23 d'Octubre de 2000, per la qual s'estableix un marc comunitari en l'àmbit de la política d'aigües.

Respecte les aigües subterrànies, es preveu que entre d'altres, els Estats Membres hauran de:

- adoptar les mesures necessàries per prevenir o limitar l'abocament de contaminants a les aigües subterrànies i prevenir el seu deteriorament.
- protegir, augmentar i restaurar totes les masses d'aigua subterrània amb l'objectiu d'aconseguir un bon estat d'aquestes en un termini de 15 anys.
- aplicar les mesures necessàries per invertir qualsevol tendència significativa i sostinguda a l'augment de la contaminació de les aigües subterrànies degut a activitats humanes.

---

*Operation in Member States*” informe a la Comissió Europea realitzat per A.D. Little, març de 2001.

### 1.3.4 Relativa a la qualitat de les aigües destinades al consum humà

Pel moment no existeix cap normativa europea que obligui als Estats membres a realitzar anàlisi de MTBE a les aigües de consum.

**Directiva 98/83/CE** del Consell de 3 de Novembre de 1998 relativa a la qualitat de les aigües destinades al consum humà.

Té com a objectiu protegir la salut de les persones dels efectes adversos derivats de qualsevol tipus de contaminació de les aigües destinades al consum humà garantint la seva salubritat i netedat.

S'entén per «aigües destinades al consum humà» totes aquelles aigües, ja sigui en el seu estat original, ja sigui després de tractament, per beure, cuinar, preparar aliments o altres usos domèstics, sigui quin sigui el seu origen i independentment de que es subministrin a través d'una xarxa de distribució, a partir de cisterna o envasades en ampelles o altres recipients.

### 1.3.5 Recomanacions sobre el MTBE i nivells guia

En el marc del concili regulador (EEC) 793/93 de 23 de març de 1993 sobre l'avaluació i control de riscos de les substàncies existents, el MTBE va ser inclòs a la llista prioritària de compostos químics que requerien una avaluació del risc per les persones i el medi ambient. (*Commission Regulation (EC) No 143/97*).

Tot i això, el MTBE no va ser finalment inclòs a la **Decisió 2455/2001/EC** del 20 de novembre de 2001 en la qual s'establia la llista de substàncies prioritàries en el marc de la política d'aigües d'acord amb la Directiva 2000/60/CE. Aquest mateix novembre de 2001, s'adoptava en canvi la **Recomanació 2001/838/EC** de la Comissió Europea d'adoptar els resultats de l'avaluació de risc i les estratègies de reducció del risc pel MTBE a nivell comunitari.



## Introducció

---

Pel que fa a les aigües subterrànies, es *recomana* que és necessari establir unes mesures específiques per limitar els riscos lligats al MTBE. En aquest sentit, a l'hora de considerar-les potables s'hauria de tenir en compte el gust i l'olor d'aquestes com a resultat de les fuites de les canonades i dels tancs subterranis d'emmagatzematge de gasolina. A més, la prevenció de tota intrusió antropogènica a les aigües subterrànies, on es trobaria inclòs el MTBE, és un objectiu clau de l'actual legislació europea, com marca la Directiva Marc de l'Aigua.

Es *recomana*, per tant, que es portin a terme **programes de vigilància ambiental**, allà on sigui necessari, per tal de permetre la ràpida detecció de contaminació per aquest compost a les aigües subterrànies i que s'estableixin o harmonitzin unes tècniques estàndards de construcció i operació dels tancs d'emmagatzematge a nivell europeu que minimitzin el risc de pèrdues. Els llocs ja contaminats, localitzats en àrees crítiques, hauran de ser investigats i si és necessari, remeiats.

En tot cas a falta de nivells específics, a la present tesi s'han considerat a efectes de "requeriment" del mètode analític o bé per l'establiment dels punts més contaminats ("hot spots") els intervals aconsellats (*drinking-water advisory*) per l'USEPA per MTBE a les aigües de beguda de 20 a 40 µg/L per tal d'ajudar a prevenir els seus efectes organolèptics. Al Febrer de 2003, l'USEPA va incloure el MTBE a la llista de substàncies candidates a ser regulades en un futur, però encara no s'ha establert un nivell màxim estatal de contaminació a les aigües de beguda. Per aquest motiu, els criteris són diversos en aquest país, com es pot corroborar a la *Taula 6*. Per la seva banda, l'OMS ha decidit no establir un nivell guia basat en els efectes sobre la salut humana, ja que considera que aquest límit seria significativament molt més elevat que la concentració a la qual es pot detectar olor a les aigües (15 µg/L) [72]. Tanmateix, diferents països han publicat els seus propis estudis al respecte i han proposat altres valors guia. A la *Taula 6* es poden comparar amb els fixats per la USEPA per altres additius de la gasolina.

Taula 6.- Concentracions màximes suggerides pels additius d'estudi a les aigües subterrànies o de consum [22,55]

Compost	País, estat o organització	Criteri:	Concentració màx. (µg/L)	
MTBE	Dinamarca	Toxicitat	350	
		Gust i olor	30	
	Suïssa	Llindar llocs contaminats	200	
		EEUU	Aigües de beguda	10-510
	Califòrnia	USEPA	Gust i olor	20-40
			Llindar primari	35
		Llindar secundari	5	
TBA	EEUU	Aigües de beguda	25-4.000	
	Califòrnia	Neteja llocs contaminats (provisional)	12	
Benzè	USEPA	Aigües de beguda	5	
Toluè	USEPA	Aigües de beguda	1.000	
Etilbenzè	USEPA	Aigües de beguda	700	
Xilens (totals)	USEPA	Aigües de beguda	10.000	

### 1.3.6 Nova proposta relativa al registre, avaluació i autorització de productes químics (REACH)

A l'octubre de 2003, la Comissió Europea adoptava la proposta per una nova regulació en el marc dels compostos químics (COM (2003) 644). Sota la proposta d'un nou sistema anomenat REACH (registre, avaluació i autorització de productes químics), les empreses que manufacturen o importen més d'una tona de substància química per any se'ls hi requerirà que ho registrin en una central de dades. Actualment, la proposta està sent revisada i s'espera que entri en funcionament cap el 2007.

Els objectius d'aquest sistema són millorar la protecció de la salut humana i el medi ambient al mateix temps que es manté la competitivitat i millora la capacitat d'innovació de la indústria química europea. A més a més, REACH atorgaria més responsabilitat a la indústria per proveir informació sobre la seguretat i organitzar els riscos associats a les substàncies químiques. Aquesta informació hauria de passar més enllà, a través de la cadena de producció.

## Introducció

---

Així doncs, en general els additius oxigenats com a compostos químics manufacturats en grans quantitats (milions de tones l'any) hauran de passar aquests registres. A més, es requeriran test confirmatoris per comprovar els factors de degradació sota condicions d'aerobiosi i anaerobiosi en diferents compartiments ambientals amb especial interès en la identificació dels principals compostos de degradació.

## 1.4 MÈTODES D'ANÀLISI DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS (VOCs) EN MOSTRES AMBIENTALS

### 1.4.1 Introducció

Els VOCs són el centre d'interès de moltes disciplines, com ara la indústria alimentària, en especial la vinícola, els perfums i les fragàncies, la medicina i les ciències forenses. Però és la química ambiental, l'àrea d'estudi que més s'ha preocupat d'aquests compostos degut a que molts d'ells contribueixen a la disminució de l'ozó estratosfèric, són responsables d'episodis de males olors, són tòxics o cancerígens per la salut humana, etc.

És digne de menció, però, que no hi ha un acord clar sobre la definició de VOC. Una definició basada en els seus efectes és habitualment emprada als EEUU, i parla dels VOCs com aquells compostos orgànics que contribueixen a la creació fotoquímica d'ozó. Veiem com exemple, l'emprada al ja mencionat *Blue Ribbon Panel*: “gasos reactius procedents de la combustió o evaporació de la gasolina i regulats per l'EPA. Aquests VOCs reaccionen amb els òxids de nitrogen en presència de llum i formen ozó” [27].

Però són més comunament acceptades les definicions basades en la pressió de vapor. Als EEUU, els VOCs són definits com aquells compostos orgànics amb pressió de vapor superior a 13,3 Pa a 25°C (d'acord amb el mètode estàndard ASTM<sup>c</sup>-D-3960-90). I a la Unió Europea, en canvi, la definició habitual diu que aquesta es troba per sobre de 10 Pa a 20°C de temperatura [85].

Independentment de la definició que es prengui, el que és obvi, és que el desenvolupament de la cromatografia de gasos (GC) ha contribuït, indubtablement, a les actuals possibilitats analítiques per la mesura de VOCs al medi ambient [86]. Altres tècniques analítiques per VOCs són escasses, tot i que es poden trobar exemples com l'espectrometria d'absorció òptica diferencial (DOAS) per BTEX i formaldehid; i espectrometria d'introducció de membrana (MIMS) per mostres líquides i gasoses [85].

---

<sup>c</sup> Protocols de treball i anàlisi estandarditzats per la ASTM: *American Society for Testing and Materials*, molt emprats als EEUU.

El procés analític “clàssic” per excel·lència comprèn generalment les següents etapes:

- Presa i conservació de mostra
- Preparació (tècniques d’extracció o preconcentració) de mostra
- Separació analítica
- Detecció
- Processat dels resultats

### 1.4.2 Manipulació de VOCs

Treballar amb VOCs és una tasca que requereix molta precaució i disciplina; segurament, més que no pas amb altre tipus de compostos. Hem d’aconseguir evitar o almenys minimitzar:

- Les pèrdues per evaporació i biodegradació.
- La contaminació per compostos presents a l’atmosfera aliens a l’estudi.
- L’exposició de l’investigador i resta de personal de laboratori als VOCs d’estudi.

A grans trets, això es pot aconseguir, a partir de:

El mantenint de les condicions de fred. La premissa de reduir la temperatura és que a temperatura ambient els VOCs són volàtils, mentre que la seva volatilitat disminueix en decreixer la temperatura. El mètode més comú de preservar mostres d’aigua és refrigerant aquestes a 4°C perquè a aquesta temperatura l’aigua pura presenta la màxima densitat en el mínim volum. Els mètodes de l’USEPA també aconsellen l’ús de preservatius químics (àcids o bàsics) que actuïn com a biocides. Per la conservació de patrons en solvents orgànics (generalment, metanol) o mostres sòlides (sòls, sediments, teixits o plantes) la congelació per sota de -7°C és el més habitual, temperatures més baixes també s’han trobat a la literatura (per exemple, -80°C [87]).

Mínima manipulació o mínim contacte amb l’aire. Presa de mostra i preparació de patrons amb el mínim espai de cap possible, és a dir, sense gairebé aire dins el vial. La utilització de vials amb sèptum i xeringues de punta bisellada (per VOCs) fan possible

que el vial no s'hagi d'obrir mai, ni per introduir analítis (en el cas dels patrons o patrons interns), ni per començar el procés analític (injectors automàtics).

Mínim temps d'emmagatzematge. Els VOCs tenen data de caducitat. Segons l'USEPA les mostres líquides s'han d'analitzar en menys de 14-15 dies [88], les sòlides de 48h a 30 dies depenen del mètode d'extracció, preservatius químics o temperatura d'emmagatzematge [89].

Atmosfera lliure de dissolvents. Cal posar especial èmfasi en el manteniment de l'ambient del laboratori el més lliure de contaminants possible. No abandonar ampolles de dissolvents i mantenir la porta sempre tancada. L'anàlisi diari dels blancs proporcionarà el control i la identificació de la font de contaminació en cas de donar-se.

Mínima exposició a VOCs. Finalment, i degut als efectes perjudicials dels VOCs manipulats (en general potencialment cancerígens, irritants de les mucoses i els ulls, i d'efectes narcòtics) cal limitar l'exposició de l'investigador. A part de les mesures habituals del treball al laboratori (bata, guants, ulleres protectores...), s'aconsella l'ús d'una màscara especial per gasos, vapors i partícules (sobretot durant la manipulació dels estàndards comercials concentrats i purs), així com la utilització de la vitrina de gasos.

### **1.4.3 Tècniques de preconcentració**

L'etapa de preparació de mostra es considera una de les que més temps i esforços requereixen en l'esquema analític. La necessitat de procediments efectius, robustos i fiables alhora que ràpids, simples i a ser possible, amb la mínima o nul·la utilització de dissolvents (tòxics, perillosos o inflamables), ha portat al desenvolupament de nombroses tècniques.

La utilització de diferents tècniques de preparació depèn principalment de la volatilitat dels compostos d'estudi. L'elecció d'una tècnica de preconcentració o enriquiment depèn a més, de la senzillesa del sistema, la seva reproductibilitat, l'interval de concentracions d'estudi o límits de detecció requerits, així com de les interferències que

## Introducció

---

poden afectar el rendiment, precisió i exactitud de l'anàlisi [90]. Les més emprades es descriuen breument a continuació.

Headspace (HS) o espai de cap estàtic. S'aplica normalment a compostos no polars, de baix pes molecular i amb una solubilitat baixa en aigua. El mètode es basa en determinar els VOCs presents a l'aigua a través de l'anàlisi de la fase vapor en equilibri termodinàmic amb la mostra en un sistema tancat. És un mètode senzill, que requereix petits volums de mostra i força precís per als compostos majoritaris a la mostra. Els principals inconvenients radiquen en no poder analitzar compostos tèrmicament inestables o aquells que requereixen de llargs períodes de temps per tal d'assolir l'equilibri. Tanmateix, no permet l'anàlisi en el interval més baix de les parts per bilió (ppb) o µg/L.

Purge & Trap (P&T), Purga i Trampa (o Purga i Captura) o espai de cap dinàmic. En general, es aplicable a compostos relativament no polars, de baix pes molecular i baixa solubilitat en aigua. Els VOCs presents a les aigües es veuen arrossegats per un corrent d'heli en un sistema obert fins a un adsorbent sòlid determinat, des d'on seran desorbitats tèrmicament i transferits a un sistema analític (GC). Els adsorbents poden trobar-se dins de cartutxos individuals per a cada mostra que s'han de carregar manualment, acondicionar, etc. per després ser col·locats en un equip de desorció tèrmica automàtica (ATD), o bé en trampes úniques dins d'un concentrador, que contempen un programa de neteja entre mostra i mostra. El procés d'adsorció pot donar-se a temperatura ambient o bé en trampes refrigerades. Els principals avantatges i inconvenients es troben detallats a l'apartat 2.1.2 de la present tesi.

Closed Loop Stripping Analysis (CLSA) o arrossegament en circuit tancat. Utilitzat tradicionalment per l'estudi de compostos d'unes característiques de volatilitat, solubilitat i pes molecular de més ampli espectre que no pas la P&T. Els compostos són extrets de la fase aquosa mitjançant l'arrossegament a través d'un gas portador en un sistema tancat, adsorbitats en un filtre de carbó actiu i eluits posteriorment amb un dissolvent adient (per exemple, sulfur de carboni, CS<sub>2</sub>) [90]. En principi, pot ser més

sensible que els anteriors (ordre dels ppt), però presenta recuperacions baixes per compostos molt volàtils o molt polars. En mostres molt contaminades, hi ha perill de saturar el filtre de carbó i contaminar el sistema. I s'ha de tenir en compte que el CS<sub>2</sub> és un solvent tòxic.

Solid-phase microextraction (SPME) o microextracció en fase sòlida. Els VOCs són extrets mitjançant l'adsorció en una fase estacionària immobilitzada sobre una fibra. Existeixen dues modalitats, (i) **directa**, quan la fibra està submergida en la mostra aquosa o (ii) **amb espai de cap o HS**, quan la fibra no està en contacte directe amb la mostra sinó amb la fase gas en equilibri termodinàmic amb aquesta i (iii) **de membrana**, quan la fibra està recoberta amb una membrana que la protegeix. Les dues últimes modalitats són les més recomanades en cas de matrius complexes o agressives que poden deteriorar o escurçar la vida de la fibra. En els últims anys s'ha convertit en una tècnica molt prometedora, que permet una bona sensibilitat (LODs de l'ordre dels ng/L), però on cal anar amb compte amb els efectes matriu.

Solid-phase dynamic extraction (SPDE) o extracció dinàmica en fase sòlida. Innovadora versió de l'anterior, on l'adsorbent es troba recobrint les parets interiors de l'agulla d'una xeringa especial. De manera dinàmica s'extreu amb aquesta xeringa un volum determinat de l'espai de cap d'un vial que conté la mostra, fent que els VOCs s'adsorbeixin a les parets de l'agulla. La desorció tèrmica es produeix en introduir aquesta agulla al interior del injector del GC. La disponibilitat al mercat d'aquest producte és encara força limitada, però s'espera una millor capacitat d'adsorció i una vida de la cobertura adsorbent més llarga que a la SPME [91].

Menys emprades, actualment, són l'extracció líquid-líquid (LLE), basada en la utilització de grans volums de dissolvents orgànics que en contacte amb la mostra que mitjançant agitació poden extreure els compostos d'estudi, així com diversos mètodes de destil·lació, extracció-destil·lació simultània, etc.



Per a l'anàlisi de mostres sòlides (sòls, sediments o biota) també es habitual realitzar una extracció prèvia amb algun dissolvent orgànic, amb l'ajut d'ultrasons, soxhlet, extracció per líquids pressuritzats (PLE o comercialment anomenat ASE) o assistida per microones.

### 1.4.4 Cromatografia de gasos (GC)

La GC va ser una de les primeres tècniques de separació cromatogràfica en ser desenvolupada i encara avui en dia no ha perdut la seva relevància [86]. La seva popularitat es basa en una combinació favorable d'elevada selectivitat i resolució, bona precisió, un ampli i dinàmic ventall de concentracions i elevada sensibilitat. Si la GC es manté vigent i encara es continua desenvolupant és, en part, per la influència de noves aplicacions, inclòs l'anàlisi de contaminants orgànics emergents com ara els productes procedents de la desinfecció de les aigües, els retardants de flama bromats (polibromats difenil èters, PBDEs), MTBE, plaguicides organoclorats, etc. [92].

La vitalitat de la GC també es reflecteix en el desenvolupament de noves tecnologies que consideren principalment dos àmbits de recerca: la necessitat de reduir el temps d'anàlisi i maximitzar la informació obtinguda d'una mostra complexa. Per les identificacions ràpides ja existeixen al mercat GC d'alta velocitat (HSGC), i per mesures al camp com ara en episodis de fuites accidentals de compostos químics tòxics, hi ha veritables instruments transportables amb columnes capil·lars i fins i tot mesures multidimensional (GC x GC), les quals incrementen enormement la capacitat de separació dels sistema cromatogràfic.

Per l'anàlisi de VOCs, la separació cromatogràfica s'aconsegueix amb la correcta selecció de columnes capil·lars de diferent diàmetre (0,23-0,53 mm), llargada (25-100 m), gruix (1-5  $\mu\text{m}$ ) i polaritat de la fase estacionària, depenent de la naturalesa dels compostos químics a analitzar [86]. De fet, en moltes aplicacions la separació dels VOCs es basa en la interacció amb la fase estacionària, ja que la interacció amb la fase mòbil (He, N<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>) és negligible [85].

Pel que fa a la detecció de VOCs a nivells ambientals s'han emprat extensament: el detector d'ionització de flama (FID), el de fotoionització (PID) i sobretot el espectròmetre de masses (MS). Altres com el de captura d'electrons (ECD), d'emissió atòmica (AED) o de conductivitat electrolítica són de menor ús.

#### 1.4.5 Espectrometria de masses (MS)

MS és una de les tècniques analítiques instrumentals més completes que existeixen a l'actualitat i per aquesta raó cada cop s'està utilitzant més en la vigilància ambiental i de processos (de tipus industrial, biològics, etc.). Entre les seves qualitats destaquen la seva capacitat inequívoca d'identificació tant qualitativa com quantitativa i la seva gran sensibilitat capaç d'analitzar barreges complexes. Pot subministrar informació estructural i/o isotòpica de la molècula analitzada i que es considera molt ràpida (pot realitzar un espectre en dècimes de segon i donar informació en temps real, raó per la qual és molt útil en el control de processos) [93]. En resum, una tècnica instrumental molt evolucionada i automatitzada, que en pocs anys s'ha popularitzat a una enorme velocitat.

La font d'ions pot ser d'**impacte electrònic** (EI) o ionització química. La primera font, més comuna, bombardeja la molècula amb electrons d'una certa energia (normalment a 70 eV), capaços de provocar l'emissió estimulada d'un electró de la molècula i així ionitzar-la. Els analitzadors més emprats són els magnètics, els quadrupolars, els de trampa iònica i els de temps de vol (TOF: *Time of Flight*). El més comú es el filtre de masses quadrupolar o anomenat simplement **quadrupol**. Aquests analitzadors presenten força avantatges respecte els magnètics, són més barats, més petits, d'escala de masses lineal i sobretot, tolerants a altes pressions, motiu pel qual són molt útils en aplicacions de GC-MS; però pel contrari tenen un poder de resolució més limitat. Pel que fa als detectors en espectrometria de masses, un dels més eficients, sensibles i de vida més llarga és el **de conversió fotònica o de centelleig**. La detecció consecutiva dels ions formats a partir de les molècules de la mostra produeix l'*espectre de masses* de cadascun dels compostos que permet la comparació amb els que hi ha registrats a la

## Introducció

---

llibreria d'espectres o amb dades bibliogràfiques, fent possible una identificació pràcticament inequívoca.

Per les seves característiques individuals, semblava predestinat l'**acoblament de GC-MS**, ja que no només eren tècniques fàcilment compatibles (ambdues requerien fase gasosa i poca quantitat de mostra), sinó que a més permetien la separació i la identificació de barreges complexes. L'únic obstacle inicial va ser el fet de que el flux emergent de la columna cromatogràfica ho fes a pressió atmosfèrica, i es va resoldre mitjançant l'ús de columnes capil·lars de sílice fosa que permetien fluxos d'heli constants (1-2 mL/min o una mica majors) i que eren suficientment flexibles com per arribar fins a l'interior de la font de ions sense necessitat d'unions ni volums morts [93].

El mode operatiu, que combina sensibilitat i selectivitat rep el nom de **Registre Selectiu de Ions** (SIM o SIR) i fa del GC-MS un sistema d'anàlisi quantitatiu molt sensible i eficaç enfront les interferències d'altres compostos que, encara que coincidissin en el temps de retenció amb algun dels estudiats, no interferirien a menys que presentin en el seu espectre un ió comú.

Per totes aquestes raons, la GC-MS s'ha convertit en una de les tècniques analítiques més emprades en els últims anys per l'anàlisi de VOCs i semivolàtils en matrius ambientals complexes.

## 1.5 SITUACIÓ ACTUAL DEL MTBE

L'interès creixent de la societat i dels mitjans de comunicació per apropar els temes científics, o relacionats amb la química ambiental, al públic en general i no només a la comunitat científica, es veu reflectit en la publicació de revistes de divulgació científica de venda als quioscs. Aquest és el cas de la revista *Investigación y Ciencia* (versió espanyola del *Scientific American*) que es va interessar per la problemàtica generada pel MTBE. A l'agost de 2003, es publicava el nostre article "*Contaminación de acuíferos por gasolina*" que pretenia fer un resum clar i amb llenguatge senzill de la problemàtica relativa a la utilització del additiu oxigenat i concretament del MTBE en les gasolines i on es presentaven els primers resultats de les campanyes de vigilància ambiental portades a terme a Catalunya.

A continuació es presenta l'article de revisió "*Analysis, occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the last decade*" (**Art. 1**) acceptat per a publicació a la revista *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. Seguint la filosofia d'aquesta revista, l'objectiu d'aquest article ha estat donar una visió general de l'estat actual de la problemàtica del MTBE a través d'una revisió de les tècniques analítiques emprades per la detecció del compost a les concentracions ambientals actuals, la seva presència i nivells als diferents compartiments aquàtics arreu del món, la importància diferencial de les fonts de contaminació puntuals i difuses i algunes de les alternatives per tal d'eliminar-lo en els llocs altament contaminats. Aquesta revisió es completa amb l'aportació i comparació dels resultats obtinguts per la nostra participació en dos projectes europeus: WATCH i P-THREE, que es detallaran a l'apartat següent (*Justificació de la tesi*).



Article científic (Art. 1):

“Analysis, occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the last decade”

Mònica Rosell, Sílvia Lacorte, Damià Barceló

TrAC Trends in Analytical Chemistry (2006) acceptat



# Analysis, occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the last decade

M. Rosell, S. Lacorte\*, D. Barceló

*Department of Environmental Chemistry, IIQAB-CSIC. Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Catalonia, Spain*

**In the last decade, it became progressively more and more evident that the fuel oxygenate methyl tertiary butyl ether (MTBE) is nearly ubiquitous in the worldwide environment. The detection frequency of MTBE rivals other volatile organic compounds (VOCs) that have been produced and used for a much longer period of time. Its mere presence in water bodies used as drinking water reservoirs (rivers, lakes or groundwater tables) has aroused concern about its potential sources, persistence or possible adverse effects (aesthetic or toxic implications) for end-users and aquatic life. The purpose of this paper is to provide an updated overview of the applied analytical techniques for current environmental concentrations, the occurrence of the pollutant in the different aquatic compartments, the relevance of diffuse and point sources and the different alternatives for remediation of MTBE contaminated sites.**

*Keywords:* methyl tertiary butyl ether (MTBE); environmental; diffuse and point sources; Gas chromatography (GC); water

---

\*Corresponding author. Tel: +34-934006169,  
Fax: +34-932045904.  
E-mail: slbqam@cid.csic.es

## **Glossary**

AED	atomic emission detection
ATD	automated thermal desorption sampler
BP	British Petroleum
BTEX	benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes
CAA	Clean Air Act
CSIA	compound-specific stable isotope analysis
DAI	direct aqueous injection
DIPE	diisopropyl ether
ETBE	ethyl tertiary butyl ether
EU	European Union
FID	flame ionization detector
GC	gas chromatography
GW	groundwater
HS	headspace
IS	internal standard
LUST	Leaking underground storage tank
MS	mass spectrometry
MTBE	methyl tertiary butyl ether
P&T	purge and trap



## Introducció

---

PID	photoionization detector
P-THREE	“Removal of Persistent Polar Pollutants through improved treatment of wastewater effluents”
RFG	reformulated gasoline
RON	research octane number
SMCL	secondary maximum contaminant level
SPME	solid-phase microextraction
$t_{1/2}$	half-life time
TAME	tertiary amyl methyl ether
TBA	tertiary butyl alcohol
TBF	tertiary butyl formate
<i>tert-</i>	tertiary
UK	United Kingdom
US or USA	United States of America
USEPA	US Environmental Protection Agency
VOC	volatile organic compound
WATCH	“Water catchment Areas: Tools for management and Control of Hazardous compounds”
WHO	World Health Organization
WWTP	wastewater treatment plant

### 1. Introduction

Since the late 1970s, large amounts (about 20 million tonnes) of methyl tertiary (tert-) butyl ether (MTBE) are produced worldwide each year. The 98% of this chemical production is used as an additive in petrol. The worldwide MTBE consumption has been dominated by USA (as shown in Fig. 1) mainly to meet the oxygen requirements mandated in 1990 by the Clean Air Act (CAA) Amendments in areas where certain air-quality standards (related to CO or O<sub>3</sub>) have not been attained. In contrast, MTBE was incorporated in European gasoline much as octane enhancer to replace banned tetraalkyl lead compounds and increasing restrictions on aromatics content. The MTBE chemical and physical properties are compared to other common

fuel oxygenates and aromatic hydrocarbons in Table 1. In general, alcohols and ethers have higher water solubilities, lower Henry's Law constants and lower sorption constants than aromatics. Among fuel additives, MTBE is the ether with more extreme values which favoured its higher mobility (nearly as fast as groundwater rate) and harder removal from water by aeration or degradation processes [1].

With such production, use and properties, it is not surprising that MTBE has released to the environment and adversely affected the quality of water. It has been responsible for documented taste and odour problems in drinking water, and there are also concerns about possible adverse human health effects. With this alarm, several environmental, health and government institutions have prepared their own risk assessment studies, but up to now, new MTBE regulation is required in Europe [2]. Since 1997, the US Environmental Protection Agency (USEPA) set up a MTBE drinking water advisory at 20–40 µg/L based on aesthetic (taste and odour) criteria [3], however for long time it was expected that USEPA will adopt a federal secondary maximum contaminant level (SMCL) probably at 15 µg/L for MTBE according to lower consumer acceptance [4].

However, the World Health Organization (WHO) decided not to establish a MTBE health-based guideline value because any guideline value based on any adverse effects would be significantly higher than the concentration at which it would be detected by odour [5].

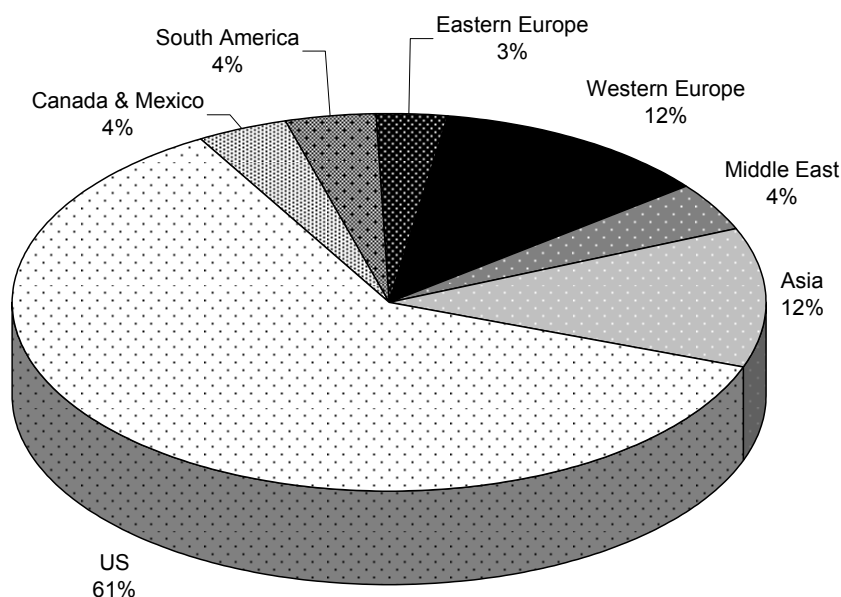


Fig. 1. MTBE global use in 1999. The total worldwide annual production was about 21 million tonnes (Data from: DeWitt & Company Inc. (2000). MTBE/Oxygenates clean fuels news letter, Houston, Texas, USA)

MTBE toxicity effects on freshwater and marine organisms have been found at higher concentrations (mg/L) which hardly ever happen in the environment [6,7]. However, the presence of MTBE can substantially enhance the toxicity of other pollutants such as pesticides which are often present in the same waters [8].

For all these reasons and its omnipresence in water samples all over the world during the last decade, the environmental behaviour of MTBE has been considered of international attention. Knowledge of MTBE levels and distribution in natural water (groundwater and surface) and soil became a challenging task because conventional analytical methods such as liquid-liquid extraction were not feasible. Moreover, the concentrations of MTBE in

water differ by several orders of magnitude between environmental background (ng/L) and sites affected by point sources (mg/L), thus requiring different analytical strategies. The purpose of this paper is to provide an updated overview of the analytical techniques, environmental occurrence and fate of MTBE over the last decade studies and to compare them with some of our results from already finished EU projects: WATCH (“Water catchment Areas: Tools for management and Control of Hazardous compounds”) and P-THREE (“Removal of Persistent Polar Pollutants through improved treatment of wastewater effluents”).

### 2. Analysis

As volatile organic compounds (VOCs), fuel oxygenates are almost exclusively analyzed by gas chromatography (GC) and mass spectrometry (MS) detection which is in all cases the best option due to its selectivity and sensitivity. Other detectors such as flame ionization (FID), photoionization (PID) and atomic emission (AED) can be used for screening purposes although they are not so sensitive. But the most critical step in the trace analysis of these polar VOCs is definitely the enrichment. Comprehensive reviews from Schmidt et al. [9,10] and recently from Atienza et al. [11] discussed advantages and disadvantages related to the use of several enrichment and injection techniques including direct aqueous injection (DAI), membrane-introduction mass spectrometry (MIMS), headspace analysis (HS), purge and trap (P&T), solid-phase microextraction (SPME) by direct immersion or headspace and the emerging tool in environmental sciences, compound-specific stable isotope analysis (CSIA). Both authors agreed that the choice of an appropriate method depends on the matrix to be investigated, the concentration ranges to be analyzed, the available laboratory equipment and the need for compliance with regulations. P&T and SPME are recommended for lower concentrations and obtained the best accuracy values in a MTBE inter-laboratory comparison from 20 European laboratories [12].

Whereas USEPA and other multi-compound methods rely on the use of one or two generic internal standards (IS),

commonly fluorobenzene; the specific analysis of MTBE can benefit from the use of deuterated standards such as MTBE-d<sub>3</sub> if MS detection is used [13-16]. Recently, Tanabe et al. [17] proposed to employ MTBE-d<sub>12</sub> instead of MTBE-d<sub>3</sub> because the presence of carbon bisulfide in the samples can interfere the quantification of *m/z* 76. Tert- amyl methyl ether (TAME) was also suggested as cheaper IS when its presence is not expected in the environmental samples [14].

### 3. Source characterisation (gasoline composition)

Detailed knowledge of the oxygenate type and fraction in gasoline is essential in any attempts to estimate the potential local or regional environmental impacts of using oxygenated fuel [18].

Reformulated gasoline (RFG) represented almost 30% of all sold gasoline in the US. The CAA required 2.0% (w/w) minimum oxygen content which was mainly accomplished by a MTBE content about 11% (v/v), but also by a mixture of other oxygenates such as TAME, ethyl tert-butyl ether (ETBE) or diisopropyl ether (DIPE). In 2000, a study conducted within the state of New Hampshire, TAME was found in 88% of all gasoline samples at a mean volume of 1.2% and ETBE in 51% of the samples at lower amounts, 0.5% [19]. However, in the last years, MTBE was phased-out in many states and substituted by ethanol.

In contrast, maximum oxygen content of 2.7% (w/w) and up to 15% ethers with  $\geq 5$  carbon atoms (v/v) are allowed in EU [20]. Thus, the average content of MTBE in

European gasoline is quite low (about 2%), but great differences can be found between countries and gasoline grades [21]. As a good example, Achten et al. [22] measured average MTBE content in German regular (0.4%), eurosuper (0.4–4.2%), super premium unleaded (9.8%), and Optimax (11.9%) gasoline by GC-FID methodology. Fast methods to roughly determine MTBE in gasoline are usually based on MS detection of  $m/z$  73 when non-separative techniques are applied (direct injection or headspace generation) [23]. However, GC separation or dilution of the matrix is necessary to avoid background interferences which often resulted in overestimations [23,24] (e.g. TAME has also  $m/z$  73).

In 2003, we employed consecutive dilutions in methanol and organic-free water and a previously performed P&T-GC/MS method [15] for the analysis of different gasoline Research Octane Number (RON) grades sold by British Petroleum (BP) in Barcelona, Spain. First results in January showed MTBE contents from 1% (RON95) to 7% (RON97 and 98), but lower amounts were detected in March 0.06-4% accompanied with higher ETBE and toluene percentages (see Fig. 2). These discrepancies were later explained as a progressive change of gasoline composition. In fact, in Spain as other European countries, MTBE is already substituted by ETBE due to tax incentives for the application of biomass-derived ethanol which is synthesized to produce the ethyl ether group of ETBE [25] when it is also expected that EU commission will forbid MTBE during the next year.

MTBE has also received much attention as a chemical requiring serious investigation in Japan [17] and Japanese oil industry is currently exploring the possibility to blend ETBE into gasoline to contribute to the mitigation of CO<sub>2</sub> emissions from road transport sector [26].

Accidental spills and tank corrosion leakage from gasoline stations and refineries are the main sources of MTBE to the environment. From a RFG gasoline release, the MTBE solubility was estimated one order of magnitude lower than from the pure compound, but still 200-1600 times higher than any of BTEX [27]. Given the varying levels of MTBE in different types of gasoline and countries, the risk that MTBE poses to the environment should be regarded as a specific pollution episode in time to a spread water contamination. However, the occurrence of MTBE has been the focus on studies in USA and Europe (mostly carried out in Germany). MTBE levels in background environmental samples are generally below 2 µg/L; when higher concentrations are found, this is an indication of an unknown point source.

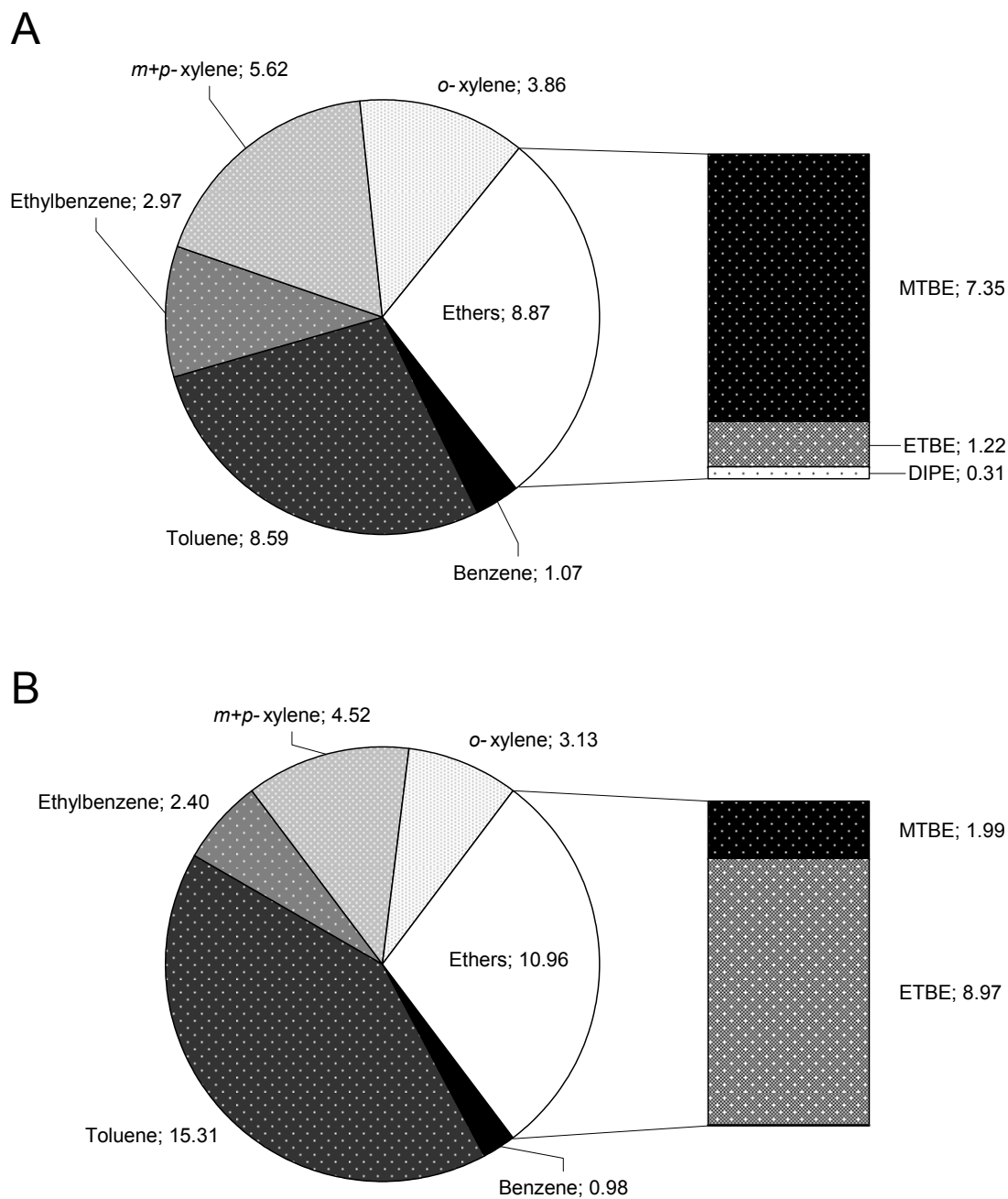


Fig. 2. Evolution in the composition of British Petroleum (BP) gasoline in Spain during year 2003; for example gasoline RON grade 97 in (A) January 2003 and (B) May 2003. The additive concentrations were expressed as percentage in volume % (v/v) and complied with maximum EU Directive 2003/17/CE levels: up to 1% benzene, 42% total aromatics and 15% ethers.

## 4. Environmental fate

### 4.1. Precipitation

Partitioning between air and water is normally assumed to be the primary process affecting VOCs occurrence in precipitation samples. Due to MTBE characteristics, stormwater runoff and atmospheric transport are low contributors to the water concentrations of this pollutant, as shown in several occurrence, transport and modelling studies. In the air, MTBE degradation is expected to be fast (half-life,  $t_{1/2}$  between 3-6 days) depending mainly on hydroxyl radical (OH) concentration which is considered much more determining than photolysis or reaction with ozone or other radicals [1]. In all cases, tert-butyl formate (TBF) was observed to be the major degradation product.

In 1991-1995, Delzer et al. [28] detected MTBE in 7% of US municipal stormwater samples (up to 8.7  $\mu\text{g/L}$ ) which represented to be the seventh VOC most frequently found. The reporting level for MTBE in that study was of 1  $\mu\text{g/L}$ , thus it was likely that lower detection limits might result in higher occurrence.

That was the challenge of Achten et al. [13] who developed HS-SPME-GC/MS to detect MTBE in water from 0.01  $\mu\text{g/L}$ . Following, a sampling campaign was carried out in winter 2000/2001 at several German locations. Rainwater collectors were placed on the top of buildings to avoid direct vehicle emissions. MTBE varied according to spatial distribution (higher occurrence in urban (86%) than in rural (18%) precipitation samples) and depending on climatic conditions (detectable at

temperatures lower than 10-15°C) [29]. However, the highest values (0.03-0.085  $\mu\text{g/L}$ ), which were detected in the centre of Frankfurt/Main city, were two orders of magnitude lower than values formerly measured in US. These differences were mainly explained by the lower and constant year-round MTBE percentage in German gasoline. In addition, the analysis of urban runoff and corresponding rainwater samples revealed that about 20% of MTBE originated from atmospheric (air and precipitation) transport, whereas about 80% may be attributed to direct uptake from vehicle emissions and leakage near the road during precipitation.

Extending this investigation and applying the same analytical method, Kolb and Puttmann [30] measured MTBE levels in snow samples (up to 0.6  $\mu\text{g/L}$ ) in the same locations during the following two winter seasons. Since only 4 g of snow were required for the analysis, the collection time could be held short to avoid post-depositional processes and the melting snow was transferred as soon as possible to vials to minimize volatile losses. The comparison to those previously rainwater samples indicated atmospheric transfer of MTBE from urban to rural areas preferentially in winter due to lower atmospheric degradation rates and suggested that MTBE is more effectively scavenged from the atmosphere by snow than by rain.

In the framework of the WATCH project, a 2 year-monitoring program was carried out in the vicinity of an airport located in the South of Iberian Peninsula. MTBE and related compounds were analyzed through 7

sampling campaigns (from April 2002 to August 2004) to check the ubiquity of such gasoline additives in different environmental water bodies. A total of 25 runoff rainwater samples from the airport platforms showed a MTBE mean value of 0.15 µg/L with higher values, up to 1.40 µg/L, in summer periods when higher density of passengers was assumed. This seasonal trend was also observed for BTEX especially in Jul.03 with levels ranging from 0.9 to 26 µg/L while in January the maximum was 0.5 µg/L. Although tert-butyl alcohol (TBA) presented more variable behaviour, higher values were found in both October campaigns (02/03) just after more active period which may originate from MTBE and TBF atmospheric degradation.

### **4.2. Groundwater**

Infiltration of precipitation and dispersion from urban atmosphere can act as a non-point source transport of MTBE and other VOCs into shallow groundwater [31]. One of the first studies which pointed out the potential MTBE occurrence and persistence in groundwater tables was a survey conducted during 1993-1994 as part of the US Geological Survey's National Water-Quality Assessment program [32]. Among 60 VOCs analyzed by P&T-GC/MS, MTBE (at a reporting level of 0.2 µg/L) was the second most frequently detected chemical (after chloroform) in shallow ambient groundwater samples collected in urban areas. Recently, an updated data compilation from the first 10-year cycle of this study has been statistically examined by

Moran et al. [33]. MTBE showed a total detection frequency of 7.6% (higher than trichloroethylene at 4.5% which has a much longer production history) and a median concentration around 0.3 µg/L. Only 0.3% groundwater samples exceeded the MTBE lower limit of USEPA drinking water advisory (20 µg/L). The probability of detecting MTBE in groundwater was strongly associated with urban land-use, population density, use of MTBE in gasoline, and recharge rates. Other ether oxygenates such as TAME or DIPE were less frequently detected (0.25 and 0.19% respectively) and ETBE was never found so far.

In Germany, a similar groundwater monitoring program was undertaken in 1999/2000, but the use of P&T-GC with ion-trap MS allowed a lower limit of determination (0.05 µg/L) [34]. The study concluded that MTBE was regularly present (almost 50%) in groundwater under urban areas although the median concentration was low (0.17 µg/L).

But the most important MTBE groundwater contamination episodes resulted from point sources such as accidental spills during transport and manipulation of gasoline or leaking underground storage tanks (LUST) in petrol stations or refineries. Once there, MTBE moves at velocities similar to local groundwater, suffer of slow biodegradation (abiotic processes are considered negligible) and low sorption. In US, the city of Santa Monica lost 50% of its total water supply in 1996 as a result of high MTBE groundwater LUST contamination (up to 230 mg/L) [35].

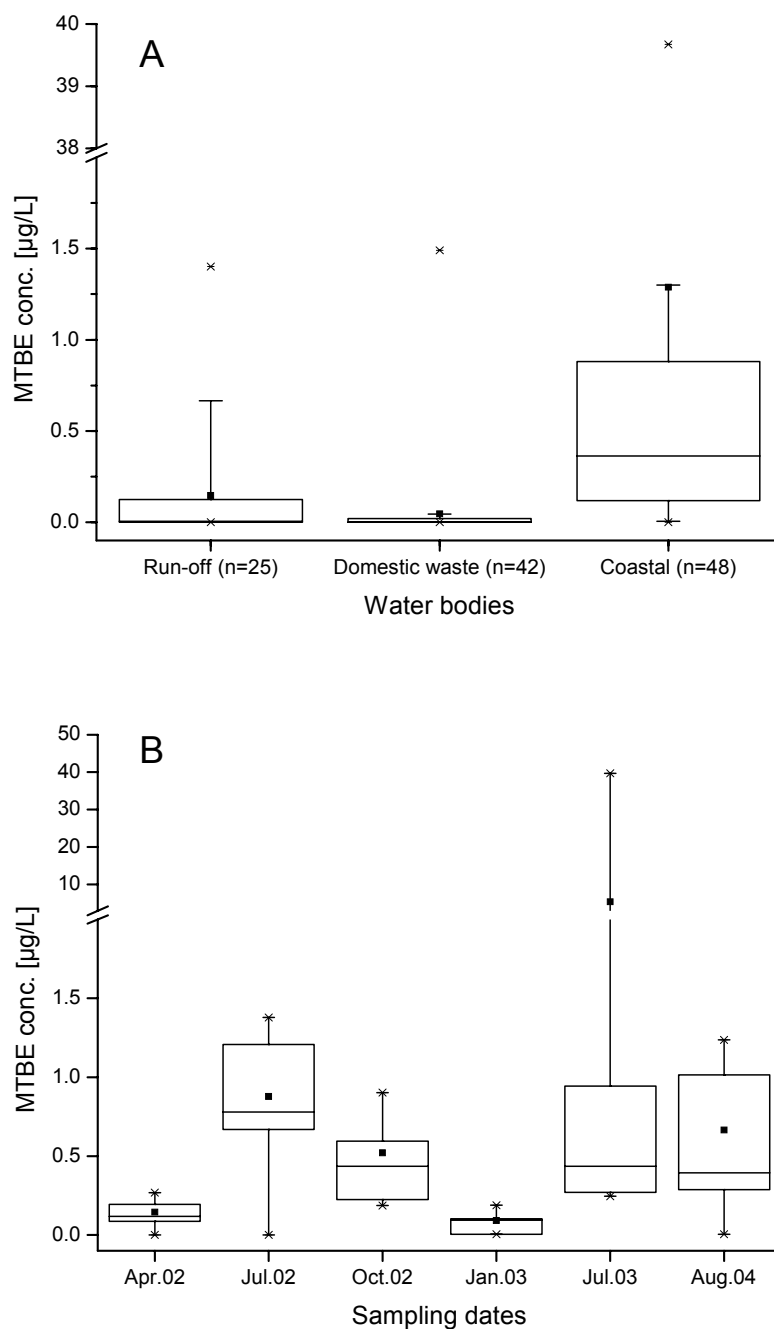


Fig. 3. Box-plot of MTBE concentrations found in the vicinity of an airport (A) at different water bodies and (B) detailed for coastal water samples ( $n=8$ ) through 7 sampling campaigns. For each variable, the box has lines at the lower quartile (25%), median (50%), and upper quartile (75%) values. The whiskers are the lines extending from each end of the box to show the extent of the data up to 1.5 times the interquartile range (IQR). Mean value is marked with (▪) and outliers with (x) symbols. Each sample ( $n$ ) was analyzed in triplicate and the average value was considered for calculations. Non detected levels were expressed as half of instrumental limit of detection ( $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{g/L}$ ).



The annual cost for water replacement was estimated around \$4 million and culminated in the ban of MTBE in California. Johnson et al. [27] estimated MTBE  $t_{1/2}$  in LUST sites in at least 2 years whereas 10 years might be necessary to reduce concentrations below cleanup levels in US. Later on, Shih et al. [36] evaluated the impact of fuel hydrocarbons and oxygenates over 868 LUST sites in Los Angeles, CA. MTBE was detected in 83% with a median concentration of 1,200  $\mu\text{g/L}$  (benzene and TBA showed similar findings).

A wide range of MTBE concentrations from 120  $\mu\text{g/L}$  to 830  $\text{mg/L}$  have been also reported in polluted groundwater tables in European countries [21]. Similar results were obtained from our study sites in Spain, Austria and Germany by applying a P&T-GC/MS methodology, as shown in Table 2. After 4 years of a gasoline release in Girona (Spain), MTBE levels were still higher than USEPA drinking water advisory (40  $\mu\text{g/L}$ ) [15] while in the spill of Düsseldorf, MTBE concentration did not appreciably decrease during a 2-year monitoring program and reached maximum spot values above Danish suggested toxicity level (350  $\mu\text{g/L}$ ) [37]. This last study also revealed the high variations of MTBE and TBA concentration in the vertical profile, thus the need of multilevel wells for a better risk assessment.

### 4.3. Surface water

#### 4.3.1. Rivers

The multifunctional use of rivers (source of drinking water, sewage disposal or ship carrier) has aroused concern about MTBE potential sources, persistence and removal

rates before the water arrives to end-users. MTBE  $t_{1/2}$  in rivers is highly variable (from seconds to months) mainly affected by volatilization processes which depend on water velocity, depth, temperature and wind speed.

Higher MTBE concentrations in German rivers were detected at urban agglomerations (maximum of 2.36  $\mu\text{g/L}$ ) compared to rural areas [38]. These results correlated with previously analyzed precipitation samples [29]. Similar findings were obtained in another sampling along river Rhine carried out by Baus et al. [39]. Although MTBE concentration tends to be balanced in the course of the river (by dilution and evaporation) illegal tank ship releases during tank washings and industrial discharges have been reported as major MTBE inputs which generate punctual “waves” of the pollutant (e.g. 14  $\mu\text{g/L}$  were detected by chance) in time and space [39]. In addition, higher levels were detected in the riverbank side where the industries are located than in the cross section of the river [40].

Additionally, in Japan, the MTBE levels were analyzed in some rivers by using an improved P&T-GC/MS (40°C optimized purging temperature and -180°C cryo-focussing) allowing for a low limit of detection (0.003  $\mu\text{g/L}$ ) [17]. MTBE increases from the upper course of the rivers to its mouths as well as higher levels in winter than in summer were observed which was consistent with other studies.

### 4.3.2. Lakes

The discovery of MTBE in lakes used for recreational boating and reservoirs has raised concerns over the potential impact on drinking water quality from such water bodies. Multiple-use lakes in USA such as Donner Lake, located in the Sierra Nevada Mountains, California [41] or Cranberry Lake in New Jersey [42] have been analyzed mainly by P&T-GC/MS and in Europe, Lake Zurich, that supplies drinking water for the largest Swiss city [43] have been investigated by applying HS-SPME-GC/FID. In general, MTBE detected levels reported by these studies were between 0.03 and 31  $\mu\text{g/L}$ , similar to rivers. The use of motorized watercraft was, in all cases, the major contribution as a source of MTBE, whereas neither highway runoff nor precipitation contributed significantly. Spatial and temporal variations of MTBE concentrations in the lakes were observed associated to the thermal stratification phenomenon during the boating season (summer) which retards MTBE exchange/transport. Schmidt et al. [43] concluded no risk is expected for the drinking water supply from such lakes if water is extracted from well below the thermocline; but in order to further reduce emissions of unburned fuel into surface water, restrictions of highly emitting two-stroke engines types used in motorboats should be considered.

### 4.3.3. Waste water

Most abiotic elimination techniques, which are normally used in wastewater treatment plants (WWTP) such as ozonation or

adsorption on granular activated carbon, are not very effective for MTBE or its main degradation product, TBA removal [39,44]. These limitations may generate additional problems for water suppliers and regulators since TBA may be considered even more toxic than its parental compound [45].

Achten et al. [38] estimated that roughly 30-35% of MTBE was eliminated in two German sewage plants. This value was slightly lower than the EU risk assessment calculation (43%) [2] which was mainly attributed to evaporation and dilution much more than adsorption to the sludge or biodegradation processes (considered negligible). In fact, the influent of the sewage plant, which collected mostly industrial discharges, was characterized by receiving some exceptional high MTBE concentrations (e.g. 1.27  $\mu\text{g/L}$ ) and spot samples during these events showed higher amounts in the effluent than in the influent [38].

In the framework of P-THREE project, two sampling campaigns were carried out in February and May 2003 with the aim of screening the presence and removal of different organic pollutants in a total of 8 European WWTP and some related tap waters from close cities (two big German cities with more than 100,000 inhabitants and one small rural city in Belgium). Despite the limited number of samples, MTBE was detected in 15 of 16 wastewater samples at median values of 0.12 and 0.08  $\mu\text{g/L}$  for influent and effluent waters respectively. This data demonstrated no evident removal of the compound, which was in accordance with a study carried out in Japan [17]. These estimations excluded

the highest values of MTBE, TBA and aromatic hydrocarbons which were detected in WWTP in Austria likely due to the proximity of a refinery (see Fig. 4 and Table 2).

Although refinery effluents generally contained the highest MTBE concentrations, discharges from WWTP accounted for the greatest proportion (78%) of the daily mass emission to bays and coastal waters in the southern California [46].

#### **4.4. Sea water**

Limited data is available on the extent of MTBE contamination in coastal waters, as well as on the persistence of the pollutant in the marine environment to assess potential toxic effects on marine life.

Brown et al. [46] calculated that large point sources (WWTP and refineries) throughout southern California discharged 214 kg/day of MTBE to coastal waters which 98% arrived to Santa Monica Bay, whereas streams input was considered trivial (<0.5%). Marinas and areas used intensively for recreational boating had the highest average MTBE concentration (8.8 µg/L). Later on, Zuccarello et al. [47] focussed on one of these zones, Marina del Rey harbour, where personal watercraft are allowed. As expected, the highest concentration of MTBE (18 µg/L) was found at the boat launching ramp and the lowest (0.2 µg/L) near the harbour entrance (2.3 km away). Despite the volatility of MTBE, similar concentrations along the depth profile (0-6 m) suggested that vertical

mixing in the water column is more efficient than volatilization.

For the first time in Europe, Mezcuca et al. [48] determined MTBE and TBA in coastal water samples from various marinas in the south of Spain (Almeria and Malaga) involving P&T-GC and comparing two detectors AED and MS. AED was not sensitive enough to current environmental concentrations (MTBE detection limit of 10 µg/L), but validated alarm points. GC-MS allowed detecting MTBE in all the samples at levels generally ranging from 0.033 to 2.20 µg/L, but occasionally higher (up to 1842 µg/L) in the vicinity of gasoline stations or boat launching facilities.

Much lower levels were measured by Guitart et al. [49] with HS-SPME-GC/MS in pre-selected potential contaminated harbours and marinas throughout Tamar Estuary in UK. However, the elevated levels (up to 0.19 µg/L) were generally associated with motor vehicle and boating activities. Road and rail bridges runoff were identified as MTBE major inputs in the lower estuary.

From our study in the southern Iberian Peninsula, four points along the coast were sampled at low and high tide through 7 campaigns for getting more representative data. The MTBE median value from a total of 38 samples was 0.37 µg/L and comparable level (0.23 µg/L) was found for TBA. Lower amounts of BTEX were usually detected (0.09 µg/L as median). Exceptionally, high values of all gasoline additives (check Table 2) were detected in one point in July 2003 likely associated with recreational boating activities.

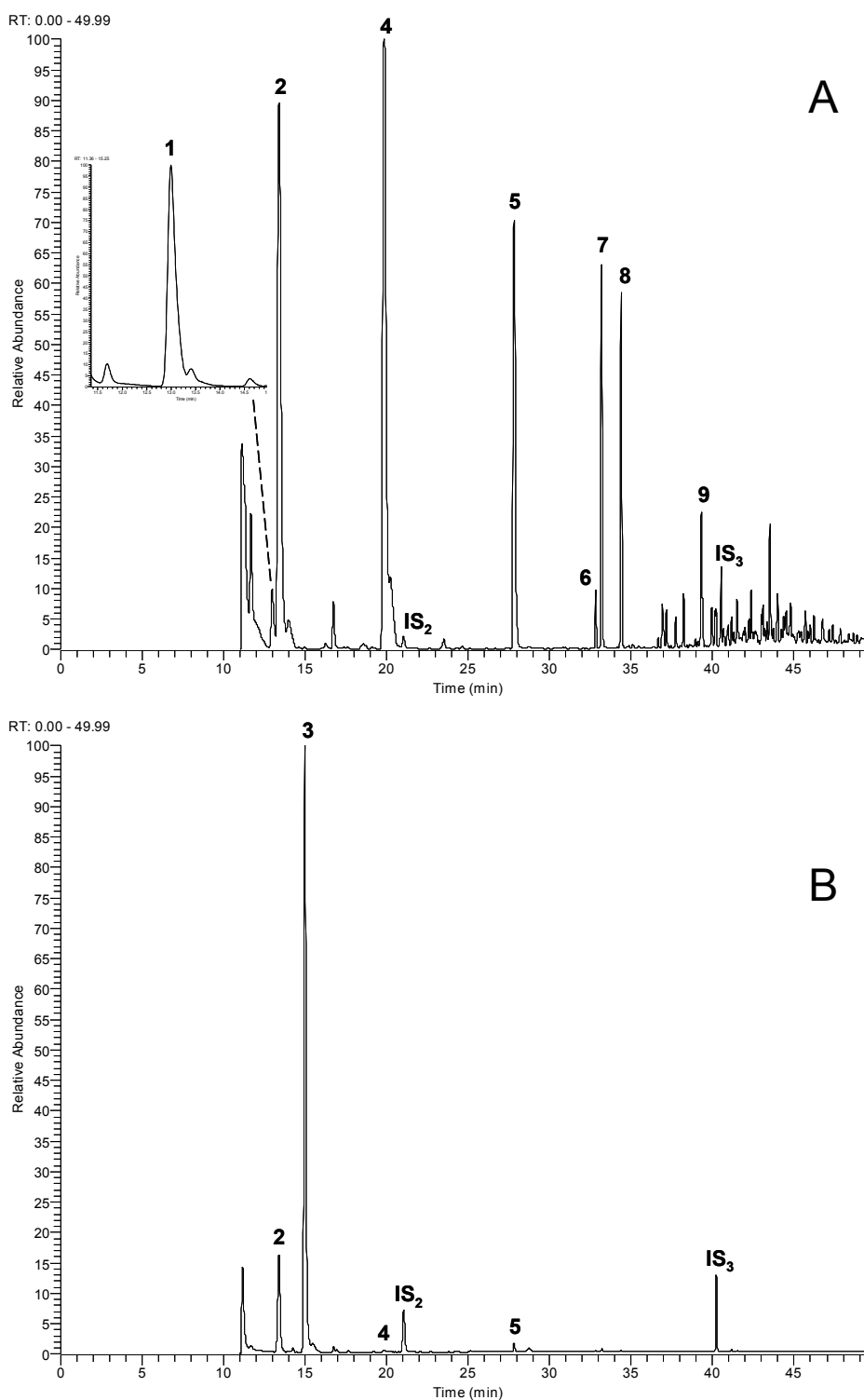


Fig. 4. Total ion chromatograms (TIC,  $10^8$ ) of the (A) influent and (B) effluent from a waste water treatment plant (WWTP) in Austria analyzed in February 2003 by P&T-GC/MS. The high gasoline additives concentrations detected were assumed to be originated from a near refinery. Compound identification number: 1 = TBA ( $m/z = 59$ ), 2 = MTBE- $d_3$  (IS<sub>1</sub>,  $m/z = 76$ ) + MTBE ( $m/z = 73$ ), 3 = DIPE, 4 = benzene, IS<sub>2</sub> = fluorobenzene, 5 = toluene, 6 = ethylbenzene, 7 = *m+p*-xylene, 8 = *o*-xylene, 9 = dicyclopentadiene (DCPD) and IS<sub>3</sub> = 1,2-dichlorobenzene- $d_4$ .

In fact, slightly higher values of MTBE were found during summer compared to winter or spring period (as shown in Fig. 3B).

### **5. Human exposure via drinking water**

Several studies have tried to estimate the human uptake when MTBE contaminated water is used to drink, prepare food or shower. For instance, 1% of drinking water supplies in the US contain MTBE above 20 µg/L [35] and it was estimated that via potable water, 5% of the population of the US may be exposed to higher than 2 µg/L levels of MTBE [50]. Williams [51] reported results from a survey of MTBE in drinking waters in California for 1995-2000. In the state which is supposed to be the most MTBE impacted, this pollutant was detected in about 1.3% of all drinking water samples and 27% of them above State's primary health-based standard of 13 µg/L.

In Europe, some studies have been carried out to check the presence of MTBE in drinking water and corresponding sources. In UK, Dottridge et al. [52] reported detectable concentrations ( $> 0.1$  µg/L) at 13% of studied locations. However, MTBE levels were predominantly low ( $< 1$  µg/L) and the study concluded that the presence of less than 1% MTBE (v/v) on average in British gasoline was not a major threat to public water supplies in England and Wales.

Similar survey was carried out in The Netherlands in 2001. Morgenstern et al. [53] developed an off-line P&T coupled to

a GC/MS equipped with an automated thermal desorption sampler (ATD) which enabled the analysis of at least 40 samples per day and a MTBE quantification limit of 0.02 µg/L. MTBE concentrations ranged  $<0.01 - 0.42$  µg/L in Dutch drinking water sources with a median below 0.01 µg/L. The highest value 2.9 µg/L was associated to a point source contamination of groundwater.

In Germany, about 15% of the drinking water used is produced by riverbank filtration or artificial infiltration, thus its quality is directly dependent on the state of the rivers (primarily Rhine and Elbe). Some studies pointed out that MTBE is not totally removed by this sand-filtration technique and at least 40% of the pollutant is passing through the subsoil unchanged [39]. MTBE was found at an average concentration of 0.09 µg/L in recovering well water and riverbank filtered waters, and at a maximum level of 0.07 µg/L in tap water from the metropolitan Frankfurt area [54]. Comparable value (0.09 µg/L) was detected in tap water collected in Berlin from P-THREE survey. Lately, Kolb et al. [55] found one order of magnitude MTBE higher concentration in tap water from Leuna and Spergau (Saxony-Anhalt) likely influenced by the nearer well-known gasoline contaminated aquifer at Leuna chemical industrial zone.

Some data is also available from Italy where MTBE was not detected in 12 commercial mineral water samples ( $<0.01$  µg/L) whereas five tap waters from different groundwater sources ranged between 0.05-0.40 µg/L all measured by HS-SPME-GC/MS [56].

So in conclusion, it has been demonstrated that, in general, no aesthetics implications (taste and odour) neither health risks are likely to be associated with chronic and subchronic human exposures to MTBE in tap water. However, in the case of point sources, risk assessment studies are needed, especially because the consumers may find unacceptable the mere presence of gasoline components in supplied drinking water.

## 6. Remediation actions

Although the procedures are often difficult and time consuming, several methods have been proposed for the removal of MTBE from contaminated sites. These include physical removal such as granular activated carbon, soil vapour extraction, air-stripping, selected zeolites, ultrasonic irradiation combined with ozonation or ozone/hydrogen peroxide treatment; and biological treatments by mean of microbial consortia or plants (phytoremediation).

At the beginning, MTBE was classified as recalcitrant to biodegradation processes because its removal was much slower than conventional gasoline hydrocarbons [1]. However, during the last decade, the potential of microbial and fungi communities to degrade MTBE has been demonstrated under oxic and nearly all anoxic conditions as summarized in several reviews [57-59]. When MTBE and TBA removal by conventional technologies is not easily achieved [39,44], new, simpler and less expensive alternatives such as ex-situ reactors, natural attenuation and bioaugmentation are envisaged and can be successfully applied for remediation of

MTBE-contaminated aquifers (refer to reviews [60,61]).

## 7. Data treatment and modelling studies

The behaviour of MTBE through the different environmental compartments can be investigated using modelling approaches. However, models developed so far differed in their predictions of relative MTBE concentrations for relevant environmental compartments and of seasonal concentration variations; further, they have hardly considered the formation of transformation products [62]. Moreover, limitations in pollutant environmental data or key physico-chemical parameters often make difficult to validate model predictions.

Achten et al. [63] simulated a German environment using the equilibrium criterion (EQC) model. MTBE concentrations of 0.02 µg/L in surface water and 0.17 µg/m<sup>3</sup> in air were estimated from the year-round scenario at 10°C. Lower MTBE concentrations in atmospheric and aqueous compartments in summer were explained by higher degradation rates at higher temperatures.

More accurate analysis taking into account the MTBE two major degradation products, TBA and TBF, was performed recently by Arp et al. [62] and it was used for predicting their concentrations in various environmental compartments in Europe. Water and air concentrations of MTBE predicted from this innovative multispecies transformation model were considered in good agreement with measurements of environmental samples. For example, the

predicted average MTBE concentration in surface water (0.25 µg/L) at 10°C corresponded exactly with the median found in river Rhine [38]. MTBE concentrations were found strongly influenced by temperature (in water and air) or hydroxyl (OH) radical levels (only in air). However, the lack of MTBE background information in soils in Europe and the scarce data on degradation products prevented further validation of the model.

### 8. Future perspective

MTBE Empire at the top of gasoline additives seems close to expire, but how long it will be detected in the environment? Have the responsible authorities learned from the past errors? In the absence of completely new design and construction of underground storage tank systems, the extent of potential human and environmental exposure should be an important criterion in determining the amount of information needed before making an environmental policy decision. Alternatives to MTBE, such as ETBE, are quite similar in structure. Although ETBE is less well-studied, preliminary results from using Level III fugacity approach model [64], showed that despite the differences in the partitioning properties (refer to Table 1) in general, both ethers have similar behaviour in the environment when same emission rates are evaluated. However, less evaporative ETBE emissions would be expected due to its relatively lower vapour pressure. In water, ETBE taste and odour thresholds (47 and 13 µg/L, respectively) are almost identical than for MTBE [35].

Thus, due to tax incentives for the application of biomass-derived ethanol, ETBE will be the next emerging fuel derived contaminant in the future. At least, ETBE has higher Henry's Law constant than MTBE (up to 2-3 times higher), indicating that air stripping removal technique would be at least slightly more effective [65] and ETBE biodegradation has been also demonstrated with several strains [66]. But its main degradation product is TBA as well. Site groundwater concentrations and plume length data have already indicated TBA contamination at a scale similar to MTBE in LUST sites [36]. Since this product can be stoichiometrically formed from MTBE, ETBE and TBF degradation and may be considered as recalcitrant as MTBE; TBA concentrations in water bodies could pose the greatest problem in the future. So, due to its widespread use, further investigation will be required very soon for ETBE and TBA.

### Acknowledgments

Some results showed in the present review were part of EU projects: WATCH (EVK1-CT-2000-00059) and P-THREE (EVK1-2001-00283) funded by the EU Environment and Sustainable Development sub-program. M. Rosell acknowledges grant from Department of Universities, Research and Information Society of La Generalitat de Catalunya (2005FIR 00348).

### References

- [1] P.J. Squillace, J.F. Pankow, N.E. Korte, J.S. Zogorski, *Environ. Toxicol. Chem.* 16 (1997) 1836.

- [2] Finnish Environment Institute, EUR 20417 EN - European Union Risk Assessment Report tert-butyl methyl ether, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2002.
- [3] US Environmental Protection Agency, Drinking water advisory: Consumer acceptability advice and health effects analysis on methyl tertiary-butyl ether (MTBE), Office of Water, Washington, DC, USA, EPA-822-F-97-009, 1997.
- [4] A.J. Stocking, I.H. Suffet, M.J. McGuire, M.C. Kavanaugh, *Journal American Water Works Association* 93 (2001) 95.
- [5] World Health Organization, Methyl tertiary-Butyl Ether (MTBE) in Drinking-water, background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/SDE/WSH/05.08/122, 2005.
- [6] I. Werner, C.S. Koger, L.A. Deanovic, D.E. Hinton, *Environmental Pollution* 111 (2001) 83.
- [7] G.A. Rausina, D.C.L. Wong, W.R. Arnold, E.R. Mancini, A.E. Steen, *Chemosphere* 47 (2002) 525.
- [8] M.D. Hernando, M. Ejerhoon, A.R. Fernandez-Alba, Y. Chisti, *Water Res.* 37 (2003) 4091.
- [9] T.C. Schmidt, H.-A. Duong, M. Berg, S.B. Haderlein, *Analyst* 126 (2001) 405.
- [10] T.C. Schmidt, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22 (2003) 776.
- [11] J. Atienza, P. Aragon, M.A. Herrero, R. Puchades, A. Maquieira, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 35 (2005) 317.
- [12] R. Schuhmacher, M. Fuhrer, W. Kandler, C. Stadlmann, R. Krska, *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 1140.
- [13] C. Achten, A. Kolb, W. Puttmann, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 371 (2001) 519.
- [14] L. Zwank, T.C. Schmidt, S.B. Haderlein, M. Berg, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2054.
- [15] M. Rosell, S. Lacorte, A. Ginebreda, D. Barcelo, *J. Chromatogr. A* 995 (2003) 171.
- [16] P. Dewsbury, S.F. Thornton, D.N. Lerner, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1392.
- [17] A. Tanabe, Y. Tsuchida, T. Ibaraki, K. Kawata, A. Yasuhara, T. Shibamoto, *J. Chromatogr. A* 1066 (2005) 159.
- [18] D. Barcelo, M. Petrovic, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 24 (2005) 275.
- [19] F.J. McGarry, *Proceedings of the 2nd European conference on MTBE. Barcelona, Spain, 2004*, p. 17.
- [20] European Union, *Official Journal of the European Union* L76 (2003) 10.
- [21] T.C. Schmidt, E. Morgenroth, M. Schirmer, M. Effenberger, S.B. Haderlein, in A.F. Diaz, D.L. Drogos (Editors), *Oxygenates in Gasoline: Environmental Aspects*, Washington, DC, USA, 2002, p. 58.
- [22] C. Achten, W. Puttmann, *J. Chromatogr. A* 910 (2001) 377.
- [23] J.L. Perez-Pavon, M.D. Sanchez, C.G. Pinto, M.E.F. Laespada, B.M. Cordero, *J. Chromatogr. A* 1048 (2004) 133.
- [24] H. Kanai, V. Inouye, R. Goo, R. Chow, L. Yazawa, J. Maka, *Anal. Chem.* 66 (1994) 924.
- [25] European Union, *Official Journal of the European Union* L123 (2003) 42.
- [26] H. Hara, representative of Japan Petroleum Energy Center (JPEC) Brussels office, Personal communication, 2006.
- [27] R. Johnson, J. Pankow, D. Bender, C. Price, J. Zogorski, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 210A.
- [28] G.C. Delzer, J.S. Zogorski, T.J. Lopes, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 213 (1997) 100.
- [29] C. Achten, A. Kolb, W. Puttmann, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 6337.



- [30] A. Kolb, W. Puttmann, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 76.
- [31] J.F. Pankow, N.R. Thomson, R.L. Johnson, A.L. Baehr, J.S. Zogorski, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2821.
- [32] P.J. Squillace, J.S. Zogorski, W.G. Wilber, C.V. Price, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1721.
- [33] M.J. Moran, J.S. Zogorski, P.J. Squillace, *Ground Water* 43 (2005) 615.
- [34] J. Klinger, C. Stieler, F. Sacher, H.J. Branch, *Journal of Environmental Monitoring* 4 (2002) 276.
- [35] US Environmental Protection Agency, *Achieving Clean Air and Clean Water: The Report of the Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline*, Washington, DC, USA, EPA420-R-99-021, 1999.
- [36] T. Shih, Y. Rong, T. Harmon, M. Suffet, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 42.
- [37] M. Rosell, S. Lacorte, C. Forner, H.P. Rohns, R. Imscher, D. Barcelo, *Environ. Toxicol. Chem.* 24 (2005) 2785.
- [38] C. Achten, A. Kolb, W. Puttmann, P. Seel, R. Gühr, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3652.
- [39] C. Baus, H. Hung, F. Sacher, M. Fleig, H.J. Brauch, *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 33 (2005) 118.
- [40] C. Baus, F. Sacher, H.J. Brauch, *Ozone-Science & Engineering* 27 (2005) 27.
- [41] J.E. Reuter, B.C. Allen, R.C. Richards, J.F. Pankow, C.R. Goldman, R.L. Scholl, J.S. Seyfried, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3666.
- [42] L. Toran, C. Lipka, A. Baehr, T. Reilly, R. Baker, *Water Res.* 37 (2003) 3756.
- [43] T.C. Schmidt, S.B. Haderlein, R. Pfister, R. Forster, *Water Res.* 38 (2004) 1520.
- [44] R.A. Deeb, K.H. Chu, T. Shih, S. Linder, I. Suffet, M.C. Kavanaugh, L. Alvarez-Cohen, *Environmental Engineering Science* 20 (2003) 433.
- [45] J.D. Cirvello, A. Radovsky, J.E. Heath, D.R. Farnell, C. Lindamood, *Toxicology and Industrial Health* 11 (1995) 151.
- [46] J.S. Brown, S.M. Bay, D.J. Greenstein, W.R. Ray, *Marine Pollution Bulletin* 42 (2001) 957.
- [47] J.L. Zuccarello, J.A. Ganske, D.B. Green, *Chemosphere* 51 (2003) 805.
- [48] M. Mezcuca, A. Aguera, M.D. Hernando, L. Piedra, A.R. Fernandez-Alba, *J. Chromatogr. A* 999 (2003) 81.
- [49] C. Guitart, J.M. Bayona, J.W. Readman, *Chemosphere* 57 (2004) 429.
- [50] B.R. Stern, R.G. Tardiff, *Risk Analysis* 17 (1997) 727.
- [51] P.R.D. Williams, *Environ. Forensics* 2 (2001) 75.
- [52] J. Dottridge, M. Hall, S. Firth, *A Review of Current MTBE Usage and Occurrence in Groundwater in England and Wales*, Environment Agency, Bristol, UK, Research and Development Technical Report P406, 2000.
- [53] P. Morgenstern, A.F.M. Versteegh, G.A.L. de Korte, R. Hoogerbrugge, D. Mooibroek, A. Bannink, E.A. Hogendoorn, *Journal of Environmental Monitoring* 5 (2003) 885.
- [54] C. Achten, A. Kolb, W. Puttmann, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3662.
- [55] A. Kolb, W. Puttmann, *Environmental Pollution* 140 (2006) 294.
- [56] F. Piazza, A. Barbieri, F.S. Violante, A. Roda, *Chemosphere* 44 (2001) 539.
- [57] R.A. Deeb, K.M. Scow, L. Alvarez-Cohen, *Biodegradation* 11 (2000) 171.
- [58] F. Fayolle, J.P. Vandecasteele, F. Monot, *Applied Microbiology and Biotechnology* 56 (2001) 339.

- 
- [59] T.C. Schmidt, M. Schirmer, H. Weib, S.B. Haderlein, *Journal of Contaminant Hydrology* 70 (2004) 173.
- [60] A.J. Stocking, R.A. Deeb, A.E. Flores, W. Stringfellow, J. Talley, R. Brownell, M.C. Kavanaugh, *Biodegradation* 11 (2000) 187.
- [61] E. Zanardini, C. Pisoni, G. Ranalli, M. Zucchi, C. Sorlini, *Annals of Microbiology* 52 (2002) 207.
- [62] H.P.H. Arp, K. Fenner, T.C. Schmidt, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3237.
- [63] C. Achten, W. Puttmann, J. Klasmeier, *Journal of Environmental Monitoring* 4 (2002) 747.
- [64] S. Valtchev, M. Bittens, H.P.H. Arp, T.C. Schmidt, *Proceedings of the 2nd European Conference on MTBE*. Barcelona, Spain, 2004, p. 23.
- [65] US Environmental Protection Agency, *Oxygenates in Water: Critical Information and Research Needs*, Office of Research and Development, Washington, DC, USA, EPA/600/R-98/048, 1998.
- [66] F. Fayolle, G. Hernandez, F. Le Roux, J.-P. Vandecasteele, *Biotechnology Letters* 20 (1998) 283.

Table 1. Physico-chemical properties of MTBE, its main degradation products and other common gasoline additives/octane enhancers.

Gasoline additive/substance	Abbreviation	CAS n°	Molecular Weight (g/mol)	Blending RON	Boiling point (°C)	Solubility in water (mg/L)	Henry's Law Constant (atm·m <sup>3</sup> )/(g·mol)	Vapour Pressure (mm Hg at 25°C)	Log K <sub>ow</sub>
<i>ETHER OXYGENATES</i>									
methyl <i>tert</i> -butyl ether	MTBE	1634-04-4	88	116 <sup>a</sup> -118 <sup>b</sup>	55	51,000	5.87E-04	250.00	0.94
ethyl <i>tert</i> -butyl ether	ETBE	637-92-3	102	118 <sup>ab</sup>	73	12,000	1.39E-03	124.00	1.92
<i>tert</i> -amyl methyl ether	TAME	994-05-8	102	109 <sup>b</sup> -111 <sup>a</sup>	86	2,640	2.68E-03	75.20	1.92
diisopropyl ether	DIPE	108-20-3	102	nd	69	8,800	2.28E-03	149.00	1.52
<i>ALCOHOL OXYGENATES</i>									
Methanol	MeOH	67-56-1	32	125 <sup>b</sup> -133 <sup>a</sup>	65	complete	4.55E-06	127.00	-0.77
Ethanol	EtOH	64-17-5	46	129 <sup>a</sup> -130 <sup>b</sup>	78	complete	5.00E-06	59.30	-0.31
<i>DEGRADATION PRODUCTS</i>									
<i>tert</i> -butyl alcohol	TBA	75-65-0	74	105 <sup>b</sup>	82	complete	9.05E-06	40.70	0.35
<i>tert</i> -butyl formate	TBF	762-75-4	102	nd	83	11,200	6.90E-04	86.40	1.19
<i>AROMATIC HYDROCARBONS</i>									
benzene	B	71-43-2	78	98 <sup>a</sup>	80	1,790	5.55E-03	94.80	2.13
toluene	T	108-88-3	106	124 <sup>a</sup>	111	526	6.64E-03	28.40	2.73
ethylbenzene	E	100-41-4	106	124 <sup>a</sup>	136	169	7.88E-03	9.60	3.15
<i>m</i> -xylene		108-38-3	106	162 <sup>a</sup>	138	161	7.18E-03	8.29	3.20
<i>p</i> -xylene	X	106-42-3	106	155 <sup>a</sup>	139	162	6.90E-03	8.84	3.15
<i>o</i> -xylene		95-47-6	106	126 <sup>a</sup>	144	178	5.18E-03	6.61	3.12

All data at 25°C, obtained from Syracuse Research Corporation PhysProp Database (free access under [www.syrres.com/esc/physdemo.htm](http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm)) except the Research Octane Number (RON) values obtained from:

<sup>a</sup> Department of Information and Computing Sciences (University of Utrecht, The Netherlands): <http://www.cs.uu.nl/wais/html/na-dir/autos/gasoline-faq/part2.html>

<sup>b</sup> European Fuel Oxygenates Association (EFOA): [www.efoa.org/EFOA\\_Pages/02\\_What/02b\\_Propertie.html](http://www.efoa.org/EFOA_Pages/02_What/02b_Propertie.html)

nd: no data available

Table 2. Overview of maximum reported concentrations (expressed in µg/L) of MTBE and related compounds in different environmental water bodies by different analytical methods over the last decade in comparison with EU project (WATCH and P-THREE) results.

Location	Country	Sample type	Analytical method	MTBE	ETBE	TAME	DIPE	TBA	BTEX	Ref.
<b>Precipitation</b>										
Several locations	Germany	precipitation	HS-SPME-GC/MS	0.09	na	na	na	na	na	[73]
Frankfurt/M.	Germany	road runoff water	HS-SPME-GC/MS	1.17	na	na	na	na	na	[73]
Airport vicinity	Southern Iberian Peninsula	platform runoff water	P&T-GC/MS	1.40	0.15	0.50	0.02	0.83	35	WATCH
Several locations	US	stormwater	P&T-GC/MS	8.70	na	na	na	na	15	[95]
Several locations	Germany	snow	HS-SPME-GC/MS	0.60	na	na	na	na	na	[75]
<b>GW</b>										
Petrol station, Salzburg	Austria	groundwater	P&T-GC/MS	3.32	0.04	nd	0.01	0.41	0.45	WATCH
Petrol station, Girona	Spain	groundwater	P&T-GC/MS	48	nd	nd	0.03	8.86	1.43	[96]*
Petrol station, Düsseldorf	Germany	groundwater	P&T-GC/MS	645	nd	0.08	0.17	440	0.2	[97]*
Petrol station	Germany	groundwater	P&T-GC/ion-trap MS	730	na	na	na	na	na	[98]
Refinery site, Tarragona	Spain	groundwater	P&T-GC/MS	666	0.68	nd	1.53	62	4,121	[96]*
Refinery site, Leuna	Germany	groundwater	P&T-GC/MS	45,100	nd	nd	nd	37,000	920	WATCH
Several GW sites (maximum in UK)	EU countries	groundwater	several	83,000	na	na	na	na	na	[22]
Santa Monica, CA	US	groundwater	unknown	230,000	na	na	na	na	na	[27]
LUST sites in Los Angeles, CA	US	groundwater	P&T-GC/MS	1.6 x 10 <sup>7</sup>	7,500	12,000	4,700	4.4 x 10 <sup>6</sup>	4.2 x 10 <sup>7</sup>	[32]
Niigata Prefecture	Japan	groundwater	P&T-GC/MS	5.90	na	na	na	na	na	[99]
<b>Surface water</b>										
River Rhine (in Düsseldorf)	Germany	river	P&T-GC/MS	0.12	nd	nd	0.08	0.51	0.1	WATCH
River Rhine (in Köln)	Germany	river	P&T-GC/MS	0.15	<0.01	<0.01	<0.01	0.4	<0.01	WATCH
River Rhine (median)	Germany	river	HS-SPME-GC/MS	0.25	na	na	na	na	na	[74]
River Rhine (median)	Germany	river	P&T-GC/ion-trap MS	0.26	na	na	na	na	na	[100]
Several rivers	Germany	river	HS-SPME-GC/MS	2.36	na	na	na	na	na	[74]
Several rivers	Germany	river	P&T-GC/ion-trap MS	14	na	na	na	na	na	[100]
Rivers in northern Italy	Italy	river	HS-SPME-GC/MS	0.15	na	na	na	na	na	[101]

Location	Country	Sample type	Analytical method	MTBE	ETBE	TAME	DIPE	TBA	BTEX	Ref.
Niigata Prefecture rivers	Japan	river	P&T-GC/MS	5.30	na	na	na	na	na	[99]
San Gabriel river, CA	US	stream	P&T-GC/MS	52	na	na	na	na	na	[102]
German lake	Germany	lake	P&T-GC/MS	0.16	<0.01	<0.01	<0.01	0.21	<0.01	P-THREE
Lake Zurich	Switzerland	lake	HS-SPME-GC/FID	1.40	na	na	na	na	3.90	[103]
Donner Lake, CA	US	lake	P&T-GC/MS	12	na	na	na	na	na	[104]
Cranberry Lake, NJ	US	lake	P&T-GC/MS & FID	31	na	na	na	na	na	[105]
<b>Waste water</b>										
3 Catalanian WWTP	Spain	influent	P&T-GC/MS	0.40	0.04	0.04	0.02	200	30	P-THREE
		effluent	P&T-GC/MS	6.34	1.32	<0.01	nd	1.79	2.50	P-THREE
3 German WWTP	Germany	influent	P&T-GC/MS	0.18	<0.01	<0.01	nd	1.62	0.75	P-THREE
		effluent	P&T-GC/MS	0.17	<0.01	<0.01	nd	0.66	<0.01	P-THREE
1 Austrian WWTP	Austria	influent	P&T-GC/MS	121	nd	nd	<0.5	215	705	P-THREE
		effluent	P&T-GC/MS	5.60	nd	nd	5.43	0.39	0.20	P-THREE
1 Belgian WWTP	Belgium	influent	P&T-GC/MS	0.11	<0.01	<0.01	nd	0.95	0.01	P-THREE
		effluent	P&T-GC/MS	0.08	<0.01	<0.01	nd	0.51	<0.01	P-THREE
Niigata Prefecture (n=2)	Japan	influent	P&T-GC/MS	0.03	na	na	na	na	na	[99]
		effluent	P&T-GC/MS	0.02	na	na	na	na	na	[99]
Frankfurt/M-Niederrad & Sindlingen	Germany	influent	HS-SPME-GC/MS	1.27	na	na	na	na	na	[74]
Southern California	US	effluent	P&T-GC/MS	123	na	na	na	na	na	[102]
<b>Drinking water</b>										
Unknown	Italy	mineral water	HS-SPME-GC/MS	<0.01	na	na	na	na	na	[101]
Unknown	Italy	tap water	HS-SPME-GC/MS	0.40	na	na	na	na	na	[101]
Frankfurt/M.	Germany	tap water	HS-SPME-GC/MS	0.07	na	na	na	na	na	[74]
Leuna/Spargau	Germany	tap water	HS-SPME-GC/MS	0.70	na	na	na	na	na	[106]
Big German city (1)	Germany	tap water	P&T-GC/MS	0.09	<0.01	<0.01	<0.01	nd	<0.01	P-THREE
Big German city (2)	Germany	tap water	P&T-GC/MS	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	nd	<0.01	P-THREE
Small Belgian city (rural area)	Belgium	tap water	P&T-GC/MS	0.01	nd	<0.01	<0.01	nd	<0.02	P-THREE

Location	Country	Sample type	Analytical method	MTBE	ETBE	TAME	DIPE	TBA	BTEX	Ref.
Unknown	The Netherlands	drinking water well	P&T-ATD-GC/MS	2.90	na	na	na	na	na	[107]
Santa Monica, CA	US	production well	unknown	610	na	na	na	na	na	[27]
<b>Sea water</b>										
Airport vicinity	Southern Iberian Peninsula	coastal water	P&T-GC/MS	40	0.09	0.19	0.02	12	55	WATCH
Almeria/Malaga	Spain	coastal water	P&T-GC/AED & MS	1,842	na	na	na	600	na	[108]
Tamar Estuary (harbours/marinas)	UK	coastal water	HS-SPME-GC/MS	0.19	na	na	na	na	na	[109]
Marina del Rey harbour, CA	US	coastal water	direct-SPME-GC/MS	18	na	na	na	na	na	[110]
Mission Bay, CA	US	coastal water	P&T-GC/MS	34	na	na	na	na	1.9	[102]
Santa Monica Bay (Chevron), CA	US	refinery discharge	P&T-GC/MS	1,878	na	na	na	na	na	[102]

nd: not detected, na: not analyzed or no data available

\*These publications were also part of WATCH project.



## 1.6 JUSTIFICACIÓ DE LA TESI

Amb tota aquesta problemàtica ambiental generada, la controvèrsia i el debat públic sobre si han de pesar més els beneficis o els perjudicis de l'ús del MTBE, i per tant si hauria o no de ser prohibit, es crea la necessitat d'un coneixement més complet i exhaustiu d'aquest compost i dels seus possibles substituïts per no caure en el mateix error. Així doncs, es comencen a elaborar arreu del món, sobretot a Amèrica i posteriorment a Europa, una sèrie de projectes que tenen per objecte desenvolupar tècniques analítiques que permetin conèixer la presència del MTBE als diferents compartiments del medi ambient (aigües i sòls), posant un especial èmfasi a les aigües subterrànies més susceptibles d'una elevada contaminació i magatzem de les aigües pel consum humà.

En aquest escenari és on s'ubica la present tesi, que s'ha nodrit de la participació i col·laboració en diferents projectes europeus i l'assistència a congressos d'àmbit internacional al llarg d'aquests anys.

- La major part del contingut prové de la participació en el projecte europeu **WATCH: *Water Catchment Areas: Tools for Management and Control of Hazardous compounds*** (EVK1-CT-2000-00059), <http://www.watch-eu.org>, que començà al gener de 2001 i va finalitzar al març de 2004. Tenia per objectiu el desenvolupament de tècniques de vigilància i control de compostos perillosos al sòl i les aigües subterrànies, tant utilitzant mètodes convencionals de GC-MS com mètodes ràpids, biològics; l'elaboració d'una base de dades sobre el comportament i la presència d'aquests a diferents zones europees contaminades (caracterització ambiental), per a partir d'aquí poder elaborar uns models de predicció que permetessin controlar i tractar els episodis de contaminació. L'interès inicial es centrava en la detecció d'hidrocarburs al sòl i l'aigua, i més específicament de la identificació i quantificació de MTBE, ETBE i BTEX en aquestes matrius. En una primera etapa, es treballar conjuntament amb l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA, l'entitat de dret públic que exerceix les competències en matèria hidràulica de la Generalitat de Catalunya, departament de Medi



Ambient), amb l'objectiu d'identificar i analitzar alguns punts contaminats propers a fonts puntuals a Catalunya.

- Col·laboració amb el projecte europeu ***P-THREE: "Removal of persistent polar pollutants through improved treatment of wastewater effluents"*** (EVK1-CT-2002-00116) per a la detecció de la presència i destí dels additius de la gasolina a les aigües superficials, entrada i sortida de 8 estacions depuradores d'aigües residuals (EDARs) i aigües de l'aixeta de quatre països europeus (Àustria, Bèlgica, Alemanya i Espanya).
- Col·laboració amb el projecte europeu ***ARTDEMO: "Artificial recharge demonstration project"*** (EVK1-CT2002-00114) pel control de la presència dels additius de la gasolina en les noves e innovadores plantes de recàrrega artificial d'aqüífers construïdes a Göteborg (Suècia) i Copenhaguen (Dinamarca).
- Col·laboració amb el projecte ***METLEN: "Methyl Tert-Butyl Ether – Leuna as a reference test site for the implementation of the Enhanced Natural Attenuation Approach"*** subvencionat pel Ministeri d'Educació i Investigació Alemany (BMBF, promotion no. 02WN0349). Realitzant estudis de degradació de MTBE i ETBE amb les bacteries aïllades d'aquest lloc contaminat a una refineria de l'Alemanya de l'est i mesurant el subseqüent fraccionament dels isòtops estables (carboni i hidrogen) per tal de poder calcular l'estat de la degradació *in situ*.
- Participació recent en el projecte europeu ***PROMOTE: "Efficiency control and performance verification of improved approaches for soil-groundwater protection and rehabilitation"*** (contract no.: 518074 GOCE) per l'aplicació de metodologies que permetin la presa de mostres líquides i sòlides per l'anàlisi de compostos orgànics volàtils en un lloc potencialment contaminat a Polònia.

## 1.7 OBJECTIUS

Els objectius de la present tesi s'emmarquen dins l'àrea d'estudi de la química ambiental, i en particular, de la química analítica aplicada al medi ambient i la pol·lució; i són:

1. Optimització de mètodes analítics per a la detecció i quantificació de metil tert-butil èter (MTBE), els seus principals compostos de degradació (TBA i TBF), així com altres additius oxigenats (ETBE, TAME, DIPE), hidrocarburs aromàtics (BTEX) i altres compostos minoritaris (DCPD) presents a la gasolina; en matrius aquoses, sòls i gasolines. Mitjançant un sistema totalment automatitzat de Purga i Trampa (també anomenat Purga i Captura) unit a un Cromatògraf de Gasos acoblat a un Espectròmetre de Masses (P&T-GC/MS), dissenyat especialment per a l'anàlisi de compostos orgànics volàtils (VOCs).
2. Optimització dels protocols de presa de mostres que permetin la minimització de pèrdues volàtils i la contaminació externa per a la detecció dels compostos d'estudi a nivell de traces (ppb o  $\mu\text{g/L}$ ) en ambdues matrius.
3. Aplicació d'aquest mètode a mostres reals. Tant a Catalunya com a altres països europeus s'estudia la presència dels compostos d'estudi a diferents compartiments ambientals, majoritàriament a les aigües subterrànies properes a fonts de contaminació per gasolina.
  - a. Identificació dels punts més contaminats per MTBE (o *Hot spot areas*) prenent com a referència els valors guia pel gust i l'olor de la USEPA (20-40  $\mu\text{g/L}$ ) i/o els de altres organitzacions i països.
  - b. Estudi sobre la difusió, degradació i transport ambiental dels compostos a les zones d'estudi.
4. Utilització de l'anàlisi d'isòtops estables (CSIA) per a l'avaluació de la biodegradació *in situ* de MTBE en aigües subterrànies contaminades.