

甲基叔丁基醚对生态与环境的影响

张维昊^{1,2}, 徐小清², 方涛², 肖邦定²

(1. 武汉大学 资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430072; 2. 中国科学院 水生生物研究所 环境中心, 湖北 武汉 430072)

摘要: 汽油添加剂甲基叔丁基醚(MTBE)因能提高辛烷值、减少尾气污染物而被广泛使用。虽然 MTBE 对改善空气质量有积极意义, 但因其泄漏并具有稳定性、迁移性和毒性, 对水环境和人类造成危害。笔者综述了 MTBE 的毒性和对生态环境的影响, 介绍了 MTBE 污染的防治现状, 并对其研究方向进行了展望。

关键词: 甲基叔丁基醚; 生态; 环境; 污染防治

中图分类号: X171.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-6929(2002)06-0056-04

The Effect of Methyl tert-Butyl Ether on the Ecosystem and the Environment

ZHANG Wei-hao^{1,2}, XU Xiao-qing², FANG Tao², XIAO Bang-ding²

(1. College of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. Institute of Hydrobiology, CAS, Wuhan 430072, China)

Abstract: Methyl tert-butyl ether(MTBE) is widely used as an additive to gasoline, for increasing oxygen content and reducing tailpipe emission of pollutants. With the benefit to air quality, it also produces some problems to aquatic environment and human health due to leakage of gasoline storage tanks and a high stability and mobility of MTBE in ground water. The toxicity and effect of MTBE on the ecosystem and the environment were reviewed, the current status of prevention and control of MTBE pollution introduced, and the research directions in the future forecasted.

Key words: methyl tert-butyl ether; ecosystem; environment; pollution control

20 世纪 70 年代, 甲基叔丁基醚(methyl ter-butyl ether, MTBE)因可作为汽油调和组分以提高辛烷值, 开始被人们注意。由于 MTBE 可增加汽油的辛烷值, 提高燃烧效率, 减少一氧化碳和其他一些有害物质(如臭氧、苯、丁二烯等)的排放, 并可替代四乙基铅作抗暴剂和满足大量生产高辛烷值无铅汽油的要求, 其需求迅速增长。因此, 各国掀起建立生产 MTBE 装置的热潮, MTBE 一跃成为新兴的大吨位石油化工产品^[1-2]。

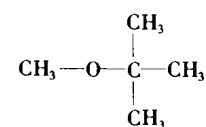
我国从 20 世纪 70 年代末 80 年代初开始研究 MTBE 合成技术。1999 年, 国家召开“全国空气净化工程——清洁汽车行动工作会议”, 启动“全国空气净化工程——清洁汽车行动”。2000 年 1 月 1 日起停止销售含铅汽油, 鼓励、支持和推广生产和使用高标号的含 MTBE 的清洁汽油。目前, 我国 MTBE 需求量还会继续增加^[3]。

汽油添加剂 MTBE 最早是作为环保产品, 用来减少汽车对环境的污染。据报道, 使用清洁汽油, 每年可减少 10.5×10^4 t 颗粒污染物和 2.4×10^4 t 有毒污染物, 对挥发性有机物、有毒化合物和氮氧化物分别可减少 27%, 22% 和 7%^[4]。然

而研究表明这种添加剂有一定毒害作用。由于易与水融合, 可渗入土壤, 破坏地下水水质, MTBE 可能是一种潜在的污染物质。有关 MTBE 的毒理学研究起步较晚。到 20 世纪 80 年代末期, 毒理学家为保护工人健康从职业病防治角度才开始研究其毒性, 而对生态与环境的影响只是近几年才引起国内外研究者的重视。我国目前只在 MTBE 的职业病防治上开展一些研究, 对生态环境的影响及防治上还亟待开展。笔者在综述了国内外有关 MTBE 研究现状的基础上, 提出今后的研究方向。

1 MTBE 的性质

MTBE 是甲醇与异丁烯反应的产物, 其纯度一般为 97% ~ 99.5%, 分子式为



在室温下它是一种具有特殊气味的挥发性可燃无色液体, 其蒸汽比空气重, 可沿地面扩散, 它与强氧化剂共存时可以燃烧。MTBE 的分子量为 88.15, 沸点为 55.2 °C, 水中溶解度为 51.0 g/L(20 °C), 含能量 34.9 kJ/g, 氧含量为 18.2%, Reid 蒸汽压 53.6 kPa, 实验室的辛烷值 RON(research octane number)

收稿日期: 2002-02-19

作者简介: 张维昊(1971-), 男, 安徽合肥人, 讲师, 博士。

117, 水溶液的体积浓度与质量浓度的换算系数: $1 \mu\text{L}/\text{m}^3 = 3.60 \text{ mg}/\text{m}^3$, $1 \text{ mg}/\text{m}^3 = 0.278 \mu\text{L}/\text{m}^3$ 。由于其化学结构中叔碳原子和甲基的影响,使其具有良好的化学稳定性^[5]。

2 MTBE 的毒性

MTBE 主要经呼吸道被吸收,也可经皮肤和消化道被吸收。动物在高浓度 MTBE 中呼吸可导致癌变和其他危害。MTBE 的急性毒性比乙醚大,麻醉指数更小。它对小鼠的麻醉浓度(AC_{50})和致死浓度(LC_{50})分别为 1.0 和 1.6 mmol/L,而乙醚的 AC_{50} 和 LC_{50} 则分别为 1.75 和 6 mmol/L。动物在高浓度 MTBE 中的症状包括麻醉、共济失调、震颤等。大鼠在高浓度短期暴露下可引起鼻粘膜、气管炎症,长期暴露可引起雄鼠慢性肾病和多种类型肿瘤发生;小鼠长期暴露可使雄鼠发生肝肿瘤;高浓度暴露可造成生殖毒性,引起肾小管肿瘤增加及肝细胞腺瘤增加现象,体重和食物消耗减少和相对肝重量增加,畸形发生率增加,并有剂量-效应关系^[6-8]。

致突变实验发现 MTBE 可使小鼠淋巴瘤细胞体外基因突变实验呈阳性,且与细胞突变率、细胞毒性之间存在剂量-反应关系^[9]。低剂量 MTBE 喂养染毒大鼠,可引起雌性大鼠子宫肉瘤发生率增加,中、高剂量组引起淋巴瘤及白血病增加,高剂量组的雄性大鼠睾丸间质肿瘤增加^[10]。研究发现 MTBE 可诱导细胞增殖和抑制细胞凋亡,可能是动物致癌的机制之一^[11]。

分子遗传毒理学的单细胞凝胶电泳实验发现 MTBE 及其代谢产物可引起人白血病细胞 DNA 损伤或单链断裂,可致人外周血有核细胞 DNA 损伤。免疫组织化学及点杂交的结果均显示,MTBE 可诱导大鼠肝组织中原癌基因 *c-myc* 基因的高表达^[12]。

对人群健康影响的调查表明,接触 MTBE 的职业人员,如石油精炼厂工人、运输司机,加油站工作人员等,主要症状为上呼吸道、眼睛粘膜的刺激反应,长期或频繁接触可引起皮肤干燥、粗糙、皲裂^[13]。美国部分城市使用了含 15% MTBE 的汽油后不久,一些地区的居民出现头痛、头晕、恶心等。志愿者受试研究表明,受试者接触 MTBE 后都有不同程度的刺激症状,中枢神经受到轻微影响。调查发现成人长期(5~8 a)饮用受 MTBE 污染($76 \mu\text{L}/\text{m}^3$)水,其淋巴细胞凋亡率较对照人群明显增加^[14]。

3 MTBE 对水生生物的影响

MTBE 进入水体会对水生生物产生影响。加利福尼亚大学水生毒理学实验室的科学家总结了有关 MTBE 对水生生物的影响的现有文献^[15]指出,在 57~1 000 mg/L 的范围,MTBE 对各种无脊椎水生生物都具有毒性,在 388~2 600 mg/L 范围对脊椎水生生物具有毒性。当 MTBE 浓度高达 480 mg/L 时,没有发现对青鳉(*Oryzias latipes*)的发育有影响,并且所有的鱼的食性和游泳都正常。用 *Salmonella typhimurium* 细菌在 MTBE 浓度为 7.4 mg/L 的 48 h 试验证明是最敏感的毒性方法。当 MTBE 浓度为 2 400 和 4 800 mg/L 时,在 5 d 内微藻生长变慢。因 MTBE 迅速地被排泄和代谢,鱼对其似乎没有生

物积累作用。现在得到的资料表明,地表水体的 MTBE 环境暴露水平($<0.1 \text{ mg}/\text{L}$)对水生生物很可能不会引起急性中毒,但是在我们可以排除现有检测的浓度水平下对水生生物群落危害的可能性之前,还需要作更多有关急性和亚急性毒性研究。

4 MTBE 的污染状况

虽然使用 MTBE 能缓解大气污染,但因 MTBE 污染水体的案件不断出现,特别是地下水和地表水中发现了 MTBE 后,更引起公众的关心。1996 年美国 Santa Monica 市 Charnock 和 Arcadia 地区的饮水中分别检测到 610 和 86 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 MTBE,迫使该地区 50% 的供水系统关闭,市民不得不购买纯净水饮用。这是首次引起公众关注的 MTBE 污染事件^[16]。美国大城市的浅层地下水质的调查中检测到最多的挥发性有机污染物(VOC)中有 MTBE^[17],并在井水中测到 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 MTBE^[17]。由于调查中发现 MTBE 并非经常伴随有汽油中常见的苯系物(BTEX),因此地下水中 MTBE 的来源可能包括点源污染(MTBE 储藏罐泄漏)和非点源污染(由地表径流渗透)^[18]。MTBE 挥发性较大,在缓慢的较深流层中 MTBE 与 BTEX 的挥发速率相似,而在流速较快的浅层水面,MTBE 的挥发性比苯稍小。静态表面水中 MTBE 挥发模型显示 MTBE 的挥发速率与风速、温度、深度和水面积等参数有关^[19]。

美国 EPA 十分关注 MTBE 对地面水的污染。1997 年 EPA 推荐饮用水中 MTBE 的质量浓度为 5.2~10.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。这仅是味觉和嗅觉的阈值,而对消费者的健康影响还不确定。1999 年,美国加州空气资源委员会(CARB)通过了第三阶段汽油规格,规定从 2002 年 12 月 31 日起,禁止加州新配方汽油使用 MTBE 作为汽油调和组分。而 2000 年美国 EPA 指定的特别小组对新配方汽油(RFG)中 MTBE 的使用情况进行调查后,在最终的报告中建议要在全美范围内大幅度减少使用 MTBE。EPA 制定了新准则已将 MTBE 列入污染物名单,并要求从 2001 年起将全面检测表面水和地下水样品中的 MTBE。

在欧洲意大利的博洛尼亚城的地表水、自来水、商品矿泉水和雪水中的 MTBE 的中值质量浓度为 0.05~0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$,低于美国的最大水体污染水平 13 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[20]。德国的城市和乡村空气中的 MTBE 体积分数高达 0.160 $\mu\text{L}/\text{m}^3$,全国 17 个采样站收集的 120 个降水样品中都可检测出 MTBE^[21]。法兰克福市 2000 年 9 月—2001 年 3 月降水样品中 MTBE 的质量浓度为 30~85 ng/L,检出率为 49%。2000—2001 年德国部分城市和乡村降水样品中 MTBE 的检出率分别为 86% ($n=78$) 和 18% ($n=42$)。估算出城市和乡村空气中相应平衡体积分数分别为 0.000 4 和 0.000 1 $\mu\text{L}/\text{m}^3$,这比美国和瑞士所估计的值约低一个数量级。并提出城市地表径流的 MTBE 约有 20% 是由空气传输与降水带来的,80% 可能是由车辆排放的。

5 MTBE 污染的防治

MTBE 的结构决定其特有的化学稳定性。因可溶解于水,有高度的迁移性,比汽油中其他成分扩散的更快、范围更

广,在环境中不吸附、不反应,10年间可渗透几百米而基本上不降解,较苯这类危险碳氢化合物的降解时间还长^[22],已成为美国地下水中广泛分布的、较持久的污染物,因此对其消除、治理研究正在深入开展。而在我国却未见研究报道。

由于 MTBE 有较高的蒸气压,并且不易于与土壤中的有机碳结合,所以对土壤的修复相对较容易。若 MTBE 溶于水中,对其消除则要困难得多。对于受 MTBE 污染的水和土壤,国外主要修复措施包括活性炭吸附、鼓气法、高度氧化和土壤空气抽提法。但这些方法存在效果差、代价高等缺点,实际应用较为困难^[23]。

MTBE 在 TiO₂ 存在下,光降解的速率较快,其降解产物叔丁基甲酸和叔丁基乙醇的光催化降解速率较 MTBE 慢,但都可完全矿化^[24]。水体中 MTBE 可经蒸发去除,去除率随温度的升高而显著增加^[25],且 MTBE 的去除率和质传系数比甲苯和三氯乙烷低。

被 MTBE 污染的地下水可通过植物净化。利用白杨树苗吸收、转移培养基中不易吸附和化学惰性的 MTBE,在质量浓度为 1 600 和 300 μg/L 的条件下于一周内可去除 30%。而经活化的植物转移 MTBE 的速率比被动蒸发的 MTBE 去除速率还快一倍。该研究表明利用杨树净化地表水或地下水中的 MTBE 具有很大应用价值^[26]。

在自然条件下 MTBE 不易生物降解,但 MTBE 的生物降解及其环境行为已有报道^[27]。Hyman 发现一种代号为 PM1 的微生物可用 MTBE 作为其唯一的碳源和能源,能快速地从土壤和地下水中清除 MTBE 污染,并申请了专利^[28]。Wilson 利用多孔罐搅拌反应池的好氧生物降解条件下,可去除 99.9% 的 MTBE,并在反应池中发现 6 种细菌^[29]。Salanitro 用驯化的蓄水层微生物强化、氧化处理被 MTBE 污染地区的水体,取得较好结果^[30]。法国的科学家用上升流固定床反应器(UFBR)好氧生物降解法处理 MTBE,去除效率可达 99%^[31]。

由于 MTBE 通常与燃油中其他挥发性有机污染物(VOCs)如苯系物(BTEX)一起进入环境,对 MTBE 生物降解可能产生某些影响。当用菌株 PM1 降解 MTBE 时,乙苯和二甲苯存在将完全抑制 MTBE 的降解;苯和甲苯存在则减缓 MTBE 的降解速率,苯和甲苯被降解后 MTBE 的降解速率才又增加^[32]。

Yeh 发现在加入 H₂O₂ 的受有机物污染的土壤中,MTBE 和 ETBE(乙基叔丁醚)可分解为叔丁醇和丙酮,其降解速率与土壤的 pH 和铁离子存在有关^[33]。Liang 利用臭氧和过氧化氢去除被污染地下水中的 MTBE,为了达到加州二级饮用水的 MTBE 标准 5 μg/L,加入臭氧量为 10 mg/L,过氧化氢比臭氧能更快地氧化 MTBE,使其转化为生物可降解的化合物,如叔丁基甲酸盐、醇、酮和醛等^[34]。

6 我国应尽快开展 MTBE 污染问题的研究

美国已开始全面研究 MTBE 造成的环境危害,并已开始逐步限制 MTBE 的生产和应用^[35-36]。但迄今为止欧洲和亚洲尚无禁用 MTBE 的意向,德国、法国、芬兰和瑞士等国正开展 MTBE 对环境影响和防治技术研究。

鉴于国外经验^[37]和我国现状,MTBE 大量进入环境,增加了人群对其暴露的机会,并且对地表水和地下水造成污染危害,特别是对水资源匮乏的我国威胁更大,应该引起有关方面的高度重视。迫切需要增加 MTBE 的环境检测项目,建立灵敏、可靠的检测方法,监测环境中 MTBE 的残留状况;调查环境中 MTBE 的分布、迁移、转化和它在环境中的归趋;研究 MTBE 的生态与环境效应,评价 MTBE 对环境的影响;研究、开发 MTBE 污染的防治措施与治理技术;同时要加强对健康效应,特别是低剂量长期效应和儿童健康影响的研究;并且应结合我国实际,研究更安全、无污染的绿色燃油或清洁能源,保证国民经济可持续健康发展。目前我国首先应以预防为主,切实做好 MTBE 运输、储存和使用过程的安全措施,防止泄漏,防患于未然,在未取得比 MTBE 更安全的代用品之前,尽量采取措施最大限度地减少 MTBE 的危害。

参考文献:

- [1] Julian F, Milton O. Determination of methyl tert-butyl ether(MTBE) in gasoline[J]. *Analytical Letters*, 1993, 26(2): 357 - 365.
- [2] 张矜. 国内外 MTBE 的生产和供需[J]. *石油化工技术经济*, 1999, 15(4): 50 - 52.
- [3] 钱梅. 我国甲基叔丁基醚生产应用展望[J]. *化肥设计*, 1999, 37(4): 34 - 36.
- [4] Farhad N, Peter Z, George E. United States experience with gasoline additives[J]. *Energy Policy*, 2001, 1: 1 - 5.
- [5] Gregerson L N, Siegel J S, Baldrige K K. Ab initio computational study of environmentally harmful gasoline additives: Methyl tert-butyl ether and analogues[J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104(47): 11106 - 11110.
- [6] Hutcheon D. Disposition, metabolism and toxicity of methyl tertiary butyl ether, an oxygenate for reformulated gasoline[J]. *J Toxicol Environ Health*, 1996, 47(5): 453 - 464.
- [7] 赵进顺, 黄关麟. 甲基叔丁基醚的急性毒性研究[J]. *中国公共卫生*, 1999, 15(3): 264 - 265.
- [8] Yoshikawa M. Pulmonary elimination of methyl tertiary butyl ether after intraperitoneal administration in mice[J]. *Arch Toxicol*, 1994, 68(8): 517.
- [9] Moser G J, Wong B A. Comparative short-term effects of methyl tertiary butyl ether and unleaded gasoline vapor in female B6C3F1 mice[J]. *Fundam Appl Toxicol*, 1996, 31(2): 173 - 183.
- [10] Belpoggi F. Methyl tertiary butyl ether(MTBE)-a gasoline additive-causes testicular and lymphomaematopietic cancers in rats[J]. *Toxicology and Industrial Health*, 1995, 11(2): 119 - 149.
- [11] 周伟, 黄关麟. 甲基叔丁基醚对原癌基因和功能基因表达的影响[J]. *卫生研究*, 1999, 28(3): 137 - 138.
- [12] 周伟, 黄关麟. 甲基叔丁基醚对细胞周期及细胞凋亡的影响[J]. *中华预防医学杂志*, 2000, 34(4): 221 - 223.
- [13] Hartle R. Exposure to methyl tert-butyl ether and benzene among service station attendants and operators[J]. *Environ Health Prospect*, 1993, 101(6): 23 - 26.
- [14] Johanson G. Disposition and acute effects of inhaled MTBE and ETBE in male volunteers[J]. *Toxicol Lett*, 1995, 82 - 83: 713.

- [15] Werner I, Koger C S, Deanovic L, et al. Toxicity of methyl-tert-butyl ether to freshwater organisms[J]. *Environ Pollut*, 2001, 111(1): 83 - 88.
- [16] United States Environmental Protection Agency. Methyl tertiary butyl ether (MTBE) Drinking water. <http://www.epa.gov/mtbe/water.htm>.
- [17] Bruce B W, McMahon P B. Shallow ground-water quality beneath a major urban center: Denver, Colorado, USA [J]. *J Hydrol (Amst)*, 1996, 186(1-4): 129 - 151.
- [18] Barker J R, Herstrom A A. Formaldehyde: Environmental partitioning and vegetation exposed[J]. *Water, Air, Soil Pollut*, 1996, 86(1-4): 71 - 91.
- [19] Stocking A J, Kavanaugh M C. Modeling volatilization of MTBE from standing surface waters[J]. *J Environ Eng*, 2000, 126(12): 1131 - 1136.
- [20] Piazza F, Barbieri A, Saverio V F, et al. A rapid and sensitive method for methyl tert-butyl ether analysis in water samples by use of solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2001, 44(4): 539 - 544.
- [21] Achten C, Kolb A, Püttmann W. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in urban and rural precipitation in Germany[J]. *Atmos Environ*, 2001, 35(36): 6337 - 6345.
- [22] Dermach L S. Complicated challenge of MTBE cleanups[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(23): 516A - 521A.
- [23] Barreto R D, Gray K A. Photocatalytic degradation of methyl-tert-butyl ether in TiO₂ slurries: A proposed reaction scheme[J]. *Water Res*, 1995, 29(5): 1243 - 1248.
- [24] Annesini M c, Gironi F, Monticelli B. Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds[J]. *Water Res*, 2000, 34(11): 2989 - 2996.
- [25] Vane L M, Alvarez F R. Removal of methyl tert-butyl ether from water by pervaporation: Bench- and pilot-scale evaluations[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(2): 391 - 397.
- [26] Rubin E, Ramaswami A. The potential for phytoremediation of MTBE[J]. *Water Res*, 2001, 35(5): 1348 - 1353.
- [27] Resisinger H J, Reid J B. Methyl-tertiary Butyl Ether Natural Attenuation Case Studies[J]. *Soil Sed Contam*, 2001, 10(1): 21 - 43.
- [28] Hyman M R, Williamson K. Bioremediation of xenobiotics including methyl tert-butyl ether[P]. US Patent: 6194197, 2001.
- [29] Wilson G J, Richter A P, Suidan M T, et al. Aerobic biodegradation of gasoline oxygenates MTBE and TBA[J]. *Water Sci Technol*, 2001, 43(2): 277 - 284.
- [30] Salanitro J P, Johnson P C. Field-scale demonstration of enhanced MTBE bioremediation through aquifer bio augmentation and oxygenation[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(19): 4152 - 4162.
- [31] Kharoune M, Pauss A, Lebeault J M. Aerobic biodegradation of an oxygenates mixture: ETBE, MTBE and TAME in an upflow fixed-bed reactor[J]. *Water Res*, 2001, 35(7): 1665 - 1674.
- [32] Deeb R A, Hanson J R, Scow K N, et al. Substrate interactions in BTEX and MTBE mixtures by an MTBE-degrading isolate[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(2): 312 - 317.
- [33] Yeh C K, Novak J T. The effect of hydrogen peroxide on the degradation of methyl and ethyl tert-butyl ether in soils[J]. *Water Environ Res*, 1995, 67(5): 828 - 834.
- [34] Liang S, Yates R S. Treatability of MTBE-contaminated groundwater by ozone and peroxone[J]. *J Am Water Works Assoc*, 2001, 93(6): 110 - 120.
- [35] Nadim F, Zack P. United States experience with gasoline additives[J]. *Energy Policy*, 2001, 29(1): 1 - 5.
- [36] Squillace P, Pankow J. Review of the environmental behaviour and fate of methyl tert-butyl ether[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1997, 16(9): 1836 - 1839.
- [37] Fernandez L, Keller A A. Cost-benefit analysis of methyl tert-butyl ether and alternative gasoline formulations[J]. *Environmental Science and Policy*, 2000, 3(4): 173 - 188.

(上接第 19 页)

- [2] 宋永会, 岳钦艳, 高宝玉. Ferron 逐时络合比色法研究聚硅硫酸铁中铁的形态[J]. *油气田环境保护*, 1997, 7(4): 4 - 7.
- [3] 高宝玉, 王炳建, 岳钦艳. 聚合硅酸铝铁絮凝剂中铁的形态分布与转化[J]. *环境科学研究*, 2002, 15(1): 13 - 15.
- [4] 王东升. 聚铁硅型复合无机高分子絮凝剂的形态特征与性能 [D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 1997. 5 - 20.
- [5] Tang H X, Stumm W. The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species— I. Performed polymers by base addition[J]. *Water Res*, 1987, 21(1): 115 - 121.
- [6] 田宝珍, 汤鸿霄. Ferron 逐时络合比色法测定 Fe(III) 溶液聚合物的形态[J]. *环境化学*, 1989, 8(4): 27 - 33.