

## 汽油和地下水污染: 美国汽油中MTBE的争议和教训

容躍 (美国加利福尼亚州洛杉矶水质管理局)

320 West 4<sup>th</sup> Street, Room 200

Los Angeles, CA 90013

U.S.A.

[yrong@waterboards.ca.gov](mailto:yrong@waterboards.ca.gov)

MTBE是一种有机化学物质叫作甲基三丁乙醚 (methyl tertiary butyl ether) (简称MTBE)。这种MTBE在美国用于汽车汽油的一种添加剂。添加剂的作用是使汽油燃烧更完全, 进而使由汽车引起的空气污染降低。它最初用于1979年, 当时美国正在考虑汽油中减少铅含量同时增加辛烷以增加汽油效率。因为MTBE容易在炼油过程中以副产品加工得到, 所以成本不高。以后十几年中, MTBE的用量逐渐增加。在1992年, 美国联邦环境保护署(United States Environmental Protection Agency) (简称EPA) 发了行政命令要求以满足联邦清洁空气法, 新炼汽油中必需加MTBE以降低特别是在冬天几个月中的空气污染。就南加利福尼亚州(加州)而言, 因为地处地中海夏干式气候, 是有名的“氧化型”空气污染的大本营。所以全年都用加MTBE的汽油。自从使用MTBE以来, 美国的空气质量改进是有据可查, 有目共睹的。

不幸的是, 由於MTBE水溶性高和在水中流动性高, 不易吸附在土壤中, 又不易自然性生物分解, 一旦它从汽油加油站漏出, 很快就会渗入地下变成一个重大的地下水污染物。自从MTBE使用以来, 地下水污染变成了一个大问题。以南加州为例, 前面提到加州的海滨游览胜地圣塔莫尼卡市(Santa Monica)有两个民用地下水供水井区, 分别为“世外桃源”(Arcadia)和“查那个”(Charnock), 因受MTBE污染而被迫停止供水。这两个供水井区提供大约圣塔莫尼卡市总用水量的百分之四十五。这样大比例的用水一夕之间没有了, 对任何一个城市都不是一件容易的事。所以MTBE污染对这个游览城市打击不小。影响有多大呢? 从经济角度看, 每年要花约三百三十万美金买水补救。以“世外桃源”为例, 目前为止, 已用六百万美金做水污染环境评估和清理。加上饮用水处理厂运作和管理, 最后大概要花费两千万美金。上面提到以“查那个”为例, 光污染评估就花了一亿美金, 建饮用水处理厂又需要另加两亿美金。这是多少啊? 一亿美金

大概可以买两个炼汽油厂吧. 经济是真正的压力. 因而圣塔莫尼卡的MTBE污染案例在美国是鼎鼎有名的。

所以MTBE的第一个自相矛盾现象就是改进空气质量而影响地下水源质量. 从环保的角度看, 似乎是相悖. 古人称为”悖论”. 当时只看到MTBE在炼油过程中容易得到, 经济效益好又能改进空气质量. 孰不知此物对地下水资源有如此大的负面影响. 众所周知, 地下水一旦被污染, 清理花费一定很高. 所以后人一定要以此为鉴. 不要顾此失彼. 正是因为如此, MTBE的环境污染从上世纪九十年代中下旬开始在美国成为一个主要的环保问题. 由于其自相矛盾现象, 也成为了一个很有趣的环保问题。

然而, MTBE的第一个自相矛盾现象是大家容易看到和理解的. 可是MTBE还有第二个自相矛盾现象, 那就是一个科学技术与社会认知的矛盾. 在MTBE污染问题来得太快的情况下, 因为社会不能承担不清理的舆论后果, 所以其清理策略应当务之急变为先清理再说. 这又是一个顾此失彼. 怎么说呢? 当MTBE水污染发现后, 由于其经济上损失和花费之大, 马上被视为”洪水猛兽”, 受社会之压力, 少找麻烦, 先清理吧. 可是一般来说, 清理一个环境污染物, 需要首先搞清楚这个物质的物理和化学性质, 进而知道其在环境中的迁移和转化. 在此基础之上, 做环境评估, 最后在评估的基础上, 了解到污染的成度和范围, 再做清理. 所以清理是最后一步. 没有前面的知识, 怎么清理啊? 这不是白花钱么. 现时的MTBE清理策略, 套用一句美国人的俗语, 叫作”把小拉车放在马的前头” - 那马怎么拉车啊? 中国人叫作本末倒置。

## MTBE本身的物化性质

那我们就先来看一看MTBE的物理和化学性质. MTBE的分子式是 $C_5H_{12}O$  (见下图一). 与一般汽油中常见化合物比较, MTBE水溶性较高. 比如说, 比起汽油中常见的苯( $C_6H_6$ )要高出一个数量级(见表1). 这就意味着MTBE比苯更容易溶解于土壤水份中, 向下渗透入到地下水, 再随地下水迁移. 如果迁移到了民用饮水井, 就闯祸了. 再比如说, MTBE的气体和水体分离常数(也叫亨利定律常数(Henry' law constant), 即化学物质的气和水两物之间的分布性质, 常温下应是常数) 较低, 比起苯要低一个数量级(见表1). 这就意味着MTBE比苯更困难从水中气化及吸取出来, 即更容易留在水中随之

迁移.再来看MTBE的有机碳吸附系数(即化学物质的有机碳固体颗粒和水两物之间的分布性质,常温下应是常数)比较低.比起苯要低一到五倍,比汽油中其它化合物要低一个数量级(见表1).这就意味着MTBE比苯更困难吸附在土壤颗粒上,即更容易留在水中随之迁移.综上所述,MTBE亲水性高.一旦入水,很难分离出来.这就给清理环境中的MTBE和处理MTBE污染的水带来很大困难。

表1: MTBE与其它汽油化学物的物理/化学性质比较

均在摄氏20度值 (@20°C)	水溶性(毫克/升) S (mg/L)	气体和水分 离常数(无单位) H (--)	有机碳吸附系 数 (毫升/克) Koc (mL/g)
MTBE	42000	0.023	11-38
苯(benzene)	1750	0.229	65
甲苯(toluene)	1550	0.275	120
乙基苯(ethylbenzene)	153	0.351	220
二甲苯(xylene)	198	0.293	238

### MTBE在自然环境中的迁移转化

除以上MTBE的物理和化学性质外,清理MTBE另外的变数是其所处的自然环境,土壤性质,地层地质结构,水文特质,自然微生物群体类型和生长,等等.例如,MTBE是一种有机化学物,故易陷入细粒土壤或粘土层而不易跑出来.如果是粗沙土壤层,MTBE就相对比较容易吸出来.同样道理,MTBE也容易沿粗土层随气流或水流迁移和流动.所以取样化检到MTBE,在细粒土壤或粘土层较易(它们易留在土中不出来).而清理MTBE则在粗沙土中较易(它们容易出来).就地质结构来讲,任何断层,裂层,地质层面顷斜度,河道冲积物层,不规则的粗中有细混合地质堆积层面等都会给MTBE从地表到地下水提供一个迁移和流动的捷径.而土壤水份和地下水是携带MTBE的动力.土壤水来自雨水渗入.雨水越多,MTBE渗入地下流动和影响地下水的机会就越多.地下水的水位梯度和流速是决定MTBE羽状污染圈范围的主要因素,也是估计其迁移和流动快慢的主要指数.除了自然环境的影响外,生物对MTBE的互相作用也是一个因素.最近,人们还发现一些自然存在的微生物群在有氧情况下,会生化分解转化MTBE.

所以清理MTBE又多了一招, 加氧到土壤和地下水去促进那种微生物生长进而分解MTBE和净化环境。

## MTBE的清理方法

了解到MTBE的物理和化学性质和自然环境对其迁移和流动的影响后,我们就比较容易集中思路去设计MTBE清理方法了.最直接的方法当然是把受污染的土壤挖出来运到垃圾处理场.这种方法价钱上比较贵,一般只用于污染物浓度较高分布较集中的情况.一些曾经用于清理高气态挥发性有机化学污染物的传统性方法仍然适用,只是需要加大一点儿功率.例如土壤吸气净化法,即用增加气压的方法从土壤孔隙中吸出那种高气态挥发性污染物.有时也可在土壤和地下水面上毛细作用带及地下水面用气水两态同吸以增加效率.有时还会用打气入水的方法加强挥发性污染物(例如苯或MTBE)的蒸发效率.再例如抽水处理净化法,即把污染的水抽到地表,用加温再抽吸蒸气法把高气态挥发性污染物从水中摄取;或用传统的活性炭吸附方法把污染物从水中吸附到碳颗粒上.这种活性炭吸附法在我们家庭饮用水净化器中也可以看到.除了这些传统性的清理方法,目前还有加入氧化剂,例如过氧化氢(双氧水)( $H_2O_2$ ),臭氧( $O_3$ )或高锰酸钾( $KMnO_4$ )之类,把MTBE化学氧化掉.还有用外加物理能量例如紫外线加速MTBE的化学分解.最后还有上面提到的微生物分解法.有目的的在污染的土壤和水中加入氧气,促氧化合物或其它微生物营养物质促进特种微生物生长进而分解MTBE.当污染物浓度低到一定程度时,还可以用所谓的“自然减退法”,即用自然界的微生物自助分解MTBE,而不是靠人为的行动.有时上面提到的清理方法会合起来用以提高效率。

综上所述,清理苯可归纳为物理方法(即吸,抽,变压,加温,等),化学方法(即加氧化剂,紫外线,等)和生物方法(即加氧,加微生物养料,等)。这些清理方法通常要经过一个时间上漫长和价钱上昂贵的过程.这些方法可以在环境中有效地减低污染物的浓度,不过不能完全清除到最后一个污染物分子。

## MTBE清理的现实困难

以上对MTBE的物化性,自然环境中迁移转化和对其清理方法均属理论性质.当理论遇到现实,施行清理方法时又会有另一层的变数.以加州的斯塔莫尼卡市的”查那个”供水井区为例,光污染评估就花了一亿美金.为什么呢?首先因为是在城市居民区,街道又窄,又不能在人家的院子里面打井,又不能在十字路口打井,所以评估工程可选择的地方有限,进度慢,花消大.另外地下水的水文地质结构也很复杂,地下水供水层之上有两个”悬空滞水层”(Perched).悬空”滞水”层是因为地下浅处有一层粘土(Clay)不透水,造成象一个地下”悬空”的滞水盆儿.所以监测水井打下去还要分层装井.不然就会在水层间交错污染.这还不算,当”查那个”供水井区因MTBE污染停止抽水,地下水水位猛涨.五年之内水位涨了大约见50英尺(约20公尺).这样不仅淹没了许多监测水井和清理计划中的土壤抽气井,更有甚者,上升水位不但会溶解浅层土壤中的污染物加重水污染,或反之把水中MTBE带到浅层土壤,而且把原来浅层地下水和深层地下水互相分分合合的水文关系也完全打乱了。

以上复杂的自然环境因素还没有算进人为因素呢.”查那个”供水井区案例中牵涉到多方当事人责任问题,即污染是由多方造成的.在地下水污染问题上,多方当事人责任问题是比较普遍的.因为地下水流动,可以从污染源的地方流到别人的地域下面.也是因为流动,造成多污染源汇合到一起形成重叠羽状污染圈的情形.如果当事各方互不相让,都说是别人的污染,自己没事儿,那就会加进复杂的人为因素.通常会导致法律诉讼.而法律诉讼不但分散用于清理的资金,沿长清理时间,还会反过来干扰清理的技术重点.造成恶性循环.因此,”查那个”供水井区案例在美国不仅是一个科学技术问题也是一个有名的法律案例.一般来说,经济上的压力往往会造成政治上的行动.在2001年,加州政府率先立法汽油中禁用MTBE.随后其它几州政府也对MTBE立了法.在2005年联邦政府也立法逐渐废除汽油中的MTBE。

禁用MTBE会把我们上面提到的第二个自相矛盾现象(科学技术与社会认知的矛盾)消除吗?不会的.因为MTBE已经在环境里了,已经造成水污染了.今后要花很长一段时间去清理.要清理,就要面对这个矛盾.没有人和社会团体愿意站出来说先研究后清理,而在社会舆论中戴黑帽子.由MTBE污染造成经济上的压力和演化出的政治上考量是第二个MTBE自相矛盾现象的主因.清理MTBE之前需要了解一下MTBE的毒性吧?

## MTBE的毒性研究

MTBE清理的另一个重要科学辩论题目即是MTBE的毒性研究. MTBE究竟有多毒? 影响人体健康吗? 影响的程度和方式又是如何? 在美国, 有一个以毒理学为基础的饮用水质标准, 称作“最大污染物允许标准值”(maximum contaminant level) (简称MCL)。说起毒理学基础, 实际上对人类来讲是一个很不成熟的指标. 怎么说呢? 目前科学界所用的毒理学研究结果多数都是从动物实验上来的. 老鼠被认为在器官和蛋白质上与人类相近. 所以用于实验上最多. 实验一般是在动物体内打入不同剂量的各类污染物, 然后观察和记录其化学剂量对生物负面影响. 比如说什么剂量会造成器官功能失常, 什么剂量会造成癌症, 等等. 图2代表这一类的化学剂量对生物负面影响理论曲线. 理论上讲, 剂量越高, 对生物负面影响也越大. 可是这理论曲线要用到人类的身上, 还有两个鸿沟很难跨越. 一是从动物实验的结果到人类身上, 两者一样吗? 二是从实验中的高剂量沿伸到通常环境污染中的低剂量人类接触, 这样现实吗? 图2中低剂量区(见横轴)用虚线代表一个数学线性引伸, 把高剂量的实验结果引伸到低剂量区. 所以这两个鸿沟在毒理学的运用中增加了巨大的不定性. 目前还没有短期内可解决的权宜之计. 要解决这个问题, 起码两个方向可以努力. 一是在DNA水平上做剂量毒理研究. 二是直接做人体对某类污染物的流行病学. 例如汽油中的苯在毒理学中可引起白血病, 流行病学研究中发现加油站职工因为暴露在挥发性苯气体中比别人时间长, 因而患白血病的比例比一般人要高。

既使毒理学有如此大的不定性, 但总比没有强. 美国还是用它制定了一套饮用水质标准, 即MCL. 表2提供加州的MTBE与其它汽油化合物的最大允许标准比较. 从数值上看, MTBE的毒性大概介于苯或三氯乙烯和其它汽油化合物之间. 苯和三氯乙烯都是已知致癌物. 直今, 美国联邦环保署还是把MTBE归于“可能致癌物”. 不能确定致癌物与否是因为缺乏可参考的研究结果. 因此, 联邦环保署直今也没有公布MTBE的最大污染物允许标准值. 既然如此, 那MTBE影响我们健康的程度也很难讲了. 至于影响的方式, 最主要可能还是因其水溶性高而通过水来影响我们的健康. 所以清理MTBE的水污染是事关紧要的。

表2: MTBE与其它汽油化合物的最大允许标准值比较 (加州)

化合物	最大污染物允许标准(毫克/升) (maximum contaminant level(MCL)) (mg/L)
MTBE	0.013
苯(benzene)	0.001
甲苯(toluene)	0.15
乙基苯(ethylbenzene)	0.3
二甲苯(xylene)	1.75
三氯乙烯(trichloroethylene)(TCE)	0.005

了解到MTBE的毒理学和毒性方面的认识现状, 科学界, 环保界, 工业界, 政府决策部门, 法律界, 受环境污染的社会各界需要回答一个问题: MTBE的清理标准需要建立在毒理学基础上吗? 现在MTBE的毒理学还未定论, 怎么定清理标准呢? 不过, 等着毒理学完善而不对MTBE做任何清理大概不是一个社会可接受的选择. 但从宏观的角度看, MTBE的清理花费是要整个社会来负担的. 标准定的太高, 花费就大. 这个辩论在美国大概还会经过很长一段时间。

大约在四百多年前, 著名欧洲中世纪科学家帕拉索萨斯(Paracelsus) (1493-1541年) 曾经说过:“ 所有物质都是有毒的 , 无一例外。正确的剂量是区别于有毒和治疗的关键”。我们目前找到了MTBE在环境中的正确剂量了吗?

#### 参考文献

Jacobs, J., Guertin, J. and C. Herron (editor) 2001. MTBE: Effects on Soil and Groundwater Resources. Lewis Publishers. CRC Press LLC, 2000 Corporate Bl. N.W., Boca Raton, Florida 33431 USA.

Moyer, E. E. and P. Kosteki (editor) 2003. MTBE Remediation Handbook. Amherst Scientific Publishers. 150 Fearing St., Amherst, Massachusetts 01002 USA.

Rong, Y. 1999. Groundwater data analysis for methyl tertiary butyl ether. Environmental Geosciences, Vol. 6, No.2, pp76-81.

Rong, Y. 2001. The MTBE paradox of groundwater pollution. *Environmental Forensics*, Vol. 2, No.1, pp9-11.

Rong, Y. and W. Tong 2005. Tracking methyl tert-butyl ether in groundwater: four years later. *Environmental Forensics* (in press).

作者声明: 在此表达的观点和意见由作者本人负责,不代表作者所工作单位,美国加利福尼亚州洛杉矶水质管理局的观点和政策。

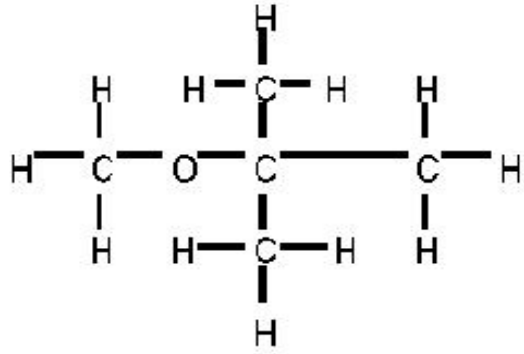


图 1 : MTBE 的分子式 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O ( C-碳, H-氢, O-氧 )

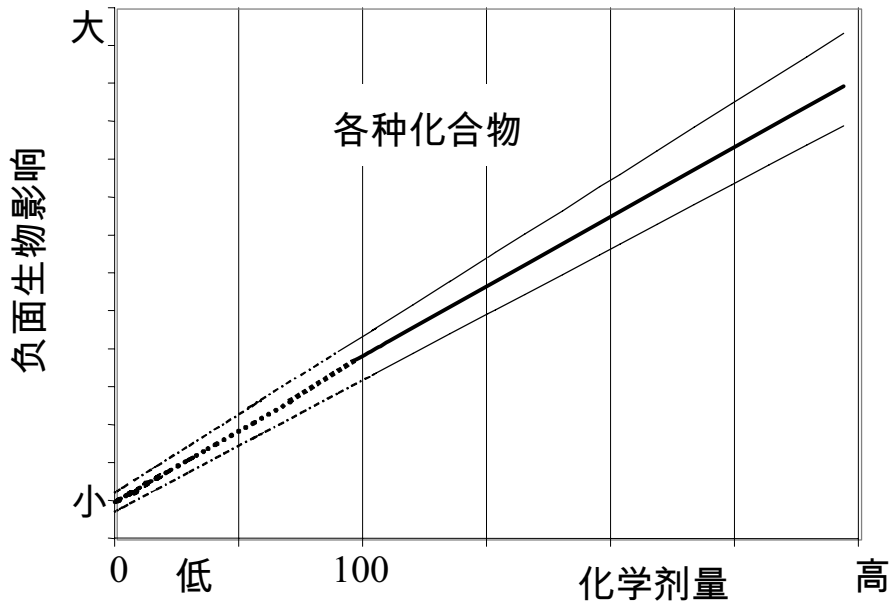


图2: 毒理学的化学剂量对生物负面影响理论曲线

## Biographical Sketch

Yue Rong, Ph. D.  
Environmental Program Manager  
Underground Storage Tank Program  
California Environmental Protection Agency  
Regional Water Quality Control Board – Los Angeles Region  
320 West 4<sup>th</sup> Street, Suite 200  
Los Angeles, CA 90013  
[Yrong@waterboards.ca.gov](mailto:Yrong@waterboards.ca.gov)

Dr. Yue Rong (a.k.a. “Y.R.”) is currently the program manager for the Underground Storage Tank Program at the California Regional Water Quality Control Board, Los Angeles Region. He has more than 16 years experience with the Board in dealing with groundwater contamination problems in the Los Angeles area. In the first 7 years with the Board, Dr. Rong worked with the USEPA in groundwater cleanup of chlorinated volatile organic solvents pollution in the San Fernando Valley Superfund area. He has been a senior staff member of the Board’s multi-disciplinary team in dealing with MTBE groundwater contamination problems in the Charnock and Arcadia well fields in Santa Monica, California since 1997. With his strong technical background recognized by the scientific community, he serves on the scientific advisory board for the annual conference of the Association of Environmental Health and Sciences (AEHS), and he is also an Associate Editor for the peer-reviewed journal of *Soil and Sediment Contamination* and an Associate Editor for the Journal of *Environmental Forensics*. Dr. Rong was elected in 2006 as the president on the board of directors for the Southern California Chinese American Environmental Professional Association (SCCAEPA), serving the local minority community. In addition, He also served as the chairman for the UCLA Alumni Association Outstanding Graduate Student Nominating Committee in 2004. Dr. Rong is the author or co-authors for about 30 peer-reviewed publications. He is the recipient of the Board Outstanding Achievement Award and Supervisory Performance Award. Dr. Yue Rong has his Ph.D. in Environmental Health Sciences from the University of California at Los Angeles (UCLA), M.S. in Environmental Sciences from the University of Wisconsin.