

# 甲基叔丁基醚在地下水系统中的自然衰减

毕二平, 张雅萍

中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083

**摘要:** 地下水中的甲基叔丁基醚(MTBE)自然衰减是生物与非生物过程综合作用的结果。在厌氧条件下, MTBE 的同位素方面的证据表明: 挥发、吸附和稀释等非生物过程中 MTBE 自然衰减的主要作用。在实际工作中, 应结合当地水文地质条件, 从主要环境因子来分析 MTBE 的自然衰减, 从而判定 MTBE 自然衰减的速率和程度。在进行地下水中 MTBE 自然衰减研究时, 应加强对于能反映 MTBE 自然衰减的“印迹”的研究。对这些“印迹”的确定将为野外监测 MTBE 的自然衰减提供理论上的依据。

**关键词:** 甲基叔丁基醚; 地下水污染; 自然衰减

**中图分类号:** X131.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-5906 (2011) 05-0986-05

甲基叔丁基醚(MTBE, 分子式  $C_5H_{12}O$ )具有可显著提高汽油的辛烷值并能改善抗爆性能等优点, 是全球应用最广泛的汽油添加剂之一。2000年1月1日起我国也停止销售含铅汽油, 推广生产和使用高标号的含 MTBE 的清洁汽油。MTBE 具有化学性质稳定、在水中溶解度高、亨利常数低等特点。据调查, 汽油中 MTBE 有 3%~10%最终迁移到地下环境中<sup>[1]</sup>, 目前我国 MTBE 的年需求量为  $500 \times 10^4$  t 左右, 预计还将保持上升趋势<sup>[2]</sup>。随着 MTBE 使用量的逐年增加, 对地表水、地下水、土壤等产生了日益严重的污染, 且一直受到人们的关注<sup>[3-6]</sup>。地下水中的 MTBE 的来源主要为工业储罐、管线、加油站地下储油罐的泄漏。据美国地质调查局的成果, 近年来 MTBE 已经成为城市地下水中第二种常被检出的污染物质<sup>[7]</sup>。

目前, 在我国的加油站周边地下水中也已检测到了 MTBE<sup>[8]</sup>。MTBE 的动物实验表明其有致癌作用, 美国环保局认为其对人类有潜在的致癌作用<sup>[9]</sup>。同时 MTBE 对饮用水的感官影响很大<sup>[10]</sup>, 美国环保局规定其在生活饮用水中嗅味阈值为  $20 \sim 40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

国外对 MTBE 污染问题的研究已有十几年的历史。欧美等发达国家对 MTBE 造成的环境污染开展了大量的治理研究工作。主要包括污染状况调查、毒性研究、污染区域的原位修复等方面<sup>[4-5, 11-15]</sup>。在污染修复中, 抽出处理、地下水曝气等主动修复技术(Active remediation)修复 MTBE 污染的地下水系统往往成本非常高, 这使得人们不得不把目光转向经济有效的修复方案<sup>[16]</sup>。自然衰减(natural attenuation, NA)在许多地区已经成为修复污染地下水系统的首选修复方案(Remediation Strategy), 它

主要是依靠地下水系统自身的同化能力来降低污染物的浓度, 并可在一定条件下将有机物彻底分解去除<sup>[17-18]</sup>。监测下的自然衰减(Monitored natural attenuation, MNA)已被认为是修复石油烃污染地下水的一个适宜“策略”<sup>[19]</sup>。自然衰减的方式分生物和非生物两大部分。生物衰减主要指微生物降解, 而非生物衰减机制则包括吸附、弥散、稀释、水解以及挥发等(图 1)。

我国最近刚开始有关 MTBE 污染方面的研究, 如对 MTBE 的好氧降解室内实验<sup>[20]</sup>等。除了综述性的文章<sup>[8, 21]</sup>, 也开始有相关的具体研究成果的报道, 如土壤中微生物对 MTBE 的降解<sup>[22-23]</sup>, 土壤对 MTBE 的吸附特征<sup>[22]</sup>等。

综合考虑地下水系统中 MTBE 自然衰减机理及其主要环境影响因子, 对于评价一个地区的地下水系统的特殊防污性能及采取行之有效的修复治理措施, 对大量使用 MTBE 的现今具有极其重要的意义。

## 1 微生物作用对 MTBE 的降解

一般地, 生物降解作用被认为是自然衰减作用中的主要作用, 是修复由 MTBE 污染的环境时应优先考虑的处理技术<sup>[24]</sup>。据国内外研究成果, 在好氧条件下, 无论是室内实验还是野外观测数据都证明了 MTBE 的微生物降解<sup>[14, 16, 22-23, 25-28]</sup>。土壤中存在好氧条件下能够较好利用 MTBE 作为唯一碳源生长的微生物, 但是 MTBE 的好氧微生物降解受许多因素的影响(表 1)。MTBE 初始浓度、温度、pH 值、微生物接种量都能影响 MTBE 的生物降解速率<sup>[22]</sup>。一些金属离子如  $K^+$ 、 $Ba^{2+}$  可以促进 MTBE 的降解<sup>[29]</sup>; 氧气浓度含量也会对 MTBE 的降解速率产生影响, Hakan 等<sup>[30]</sup>(2003)测定了不同温度和氧浓度下微生

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(40972161)

**作者简介:** 毕二平(1969年生), 男, 副研究员, 博士, 主要从事水文地球化学、环境有机化学方面的研究。E-mail: bi@cugb.edu.cn

**收稿日期:** 2011-04-07

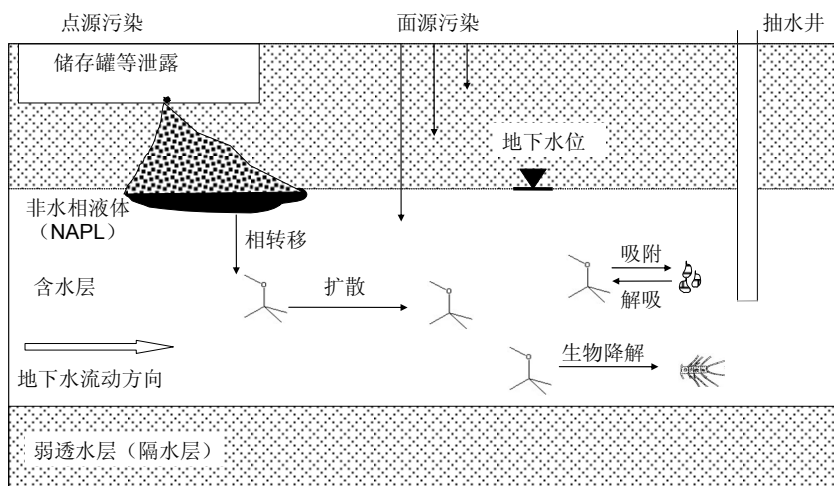


图1 MTBE在地下水系统中的衰减作用过程

Fig.1 The attenuation of MTBE in groundwater system

表1 影响微生物降解MTBE的因素

Table 1 The factor of microorganisms decompose the MTBE

| 影响因素      | 菌种                               | 实验条件                                                                                                                                                                                                                        | 主要成果                                                                                        | 文献        |
|-----------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| pH        | $\beta$ -Proteobacteria PM1完整细胞  | pH=6~8                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                             | [29]      |
|           | 大港油田土壤混合微生物                      | pH=6.5~9.5                                                                                                                                                                                                                  | 随 pH 升高 MTBE 降解速率先增后减 pH=7~8 时降解速率最大。                                                       | [22]      |
|           | 固定化菌株NERC0401                    | pH=4~10                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                             | [42-43]   |
|           | 鞣酮丛毛单胞菌                          | pH=3~9                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                             | [44]      |
|           | 蜡状芽孢杆菌                           | pH=5~9                                                                                                                                                                                                                      | pH=8.5 时降解效果最好。                                                                             | [45]      |
| 溶解氧       | $\beta$ -Proteobacteria PM1 完整细胞 | 充氮静置<br>静置                                                                                                                                                                                                                  | 有氧降解效果强于无氧降解。                                                                               | [29]      |
|           | 加利福尼亚土著微生物                       | 充氧静置<br>氧浓度 0~100%                                                                                                                                                                                                          | 氧浓度为 20%时效果最佳。                                                                              | [30]      |
| 温度        | 大港油田土壤混合微生物                      | 10~30 °C                                                                                                                                                                                                                    | MTBE 降解速率随温度升高先增后减, 20~25 °C时效果最佳。                                                          | [22]      |
|           | 固定化菌株 NERC0401                   | 10~40 °C                                                                                                                                                                                                                    | MTBE 降解速率随温度先增后减, 近 30 °C时降解效果最佳。                                                           | [42] [43] |
|           | 鞣酮丛毛单胞菌                          | 5~35 °C                                                                                                                                                                                                                     | MTBE 降解速率随温度先增后减, 接近 25 °C时降解效果最佳。                                                          | [44]      |
|           | 蜡状芽孢杆菌                           | 15~35 °C                                                                                                                                                                                                                    | 最佳。                                                                                         | [45]      |
| MTBE 初始浓度 | 大港油田土壤混合微生物                      | 45~197 mg·L <sup>-1</sup>                                                                                                                                                                                                   | 低浓度时降解速率随着初始浓度的增加而升高, 随着浓度的升高, 降解速率随着初始浓度的增加而降低。                                            | [22]      |
|           | 鞣酮丛毛单胞菌                          | 32.63~120.10 mL                                                                                                                                                                                                             |                                                                                             | [44]      |
|           | 固定化菌株 NERC0401                   | 20~180 mg·L <sup>-1</sup>                                                                                                                                                                                                   | 降解速率随着初始浓度的增加而降低。                                                                           | [42] [43] |
| 接种量       | 大港油田土壤混合微生物                      | 5~45 mL                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                             | [22]      |
|           | NERC0401                         | 4%~24%                                                                                                                                                                                                                      | 随接种量增加降解速率增大, 当接种量到达一定程度时由于菌体间的竞争导致降解速率降低。                                                  | [43]      |
|           | 鞣酮丛毛单胞菌                          | 0.5~6 mL                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                             | [44]      |
|           | 蜡状芽孢杆菌                           | 10%~40%                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                             | [45]      |
| 其他共存物质    | $\beta$ -Proteobacteria PM1 完整细胞 | Ba <sup>2+</sup> : 1~1 000 $\mu$ mol·L <sup>-1</sup><br>K <sup>+</sup> : 100~10 000 $\mu$ mol·L <sup>-1</sup><br>Fe <sup>2+</sup> : 0.1~10 $\mu$ mol·L <sup>-1</sup><br>Cu <sup>2+</sup> : 0.1~10 $\mu$ mol·L <sup>-1</sup> | Ba <sup>2+</sup> 、K <sup>+</sup> 促进 MTBE 降解, Fe <sup>2+</sup> 、Cu <sup>2+</sup> 抑制 MTBE 降解。 | [29]      |
|           | 鞣酮丛毛单胞菌                          |                                                                                                                                                                                                                             | 乙醇促进 MTBE 降解, 甲苯抑制 MTBE 降解。                                                                 | [44]      |

物的一级反应降解速率, 认为当含氧量为 20%时, 微生物的降解速率最高。室内实验研究<sup>[23]</sup>表明: 不同来源的微生物能够利用 MTBE 的潜力是不同的, 与其所处的环境有关, 混合菌株的降解效果要明显高于单一菌株。在野外的 MTBE 自然衰减研究<sup>[31]</sup>中, 研究人员发现在不同的地点 MTBE 的自然衰减速率是不同的, 有些地方自然衰减本身就可以使 MTBE 浓度降低到期望水平以下, 而在有些地方, 则需要辅以积极的修复措施来治理污染。

研究<sup>[32-33]</sup>还表明, MTBE 的微生物降解会引起 <sup>13</sup>C 的富集。但是, 由于 MTBE 的碳链较短, 使得以其作为碳源的微生物生长缓慢, 从而造成 MTBE 的生物降解速率比一般有机物的降解要慢很多; 而且, 水体中其他易降解碳氢化合物的存在也会影响微生物对 MTBE 的降解。另外, MTBE 的水溶性强, 增强了其在地下水中的迁移速度, 减少了微生物的作用时间<sup>[34]</sup>。总的来说, MTBE 的生物可降解性也较差。刘涉江等<sup>[22]</sup>利用自行富集驯化培养的混合微

生物对甲基叔丁基醚(MTBE)好氧降解规律进行了研究。结果表明,即使在好氧条件下,MTBE的最高生物降解率仅为49%,且没有在实验过程中观测到MTBE降解中间产物TBA的降解。微生物对MTBE的降解也会受到其他共存污染物(如丙烷)的影响<sup>[27]</sup>。乙苯和二甲苯的存在会完全抑制MTBE的降解<sup>[35]</sup>。MTBE的好氧生物降解中,低初始氧浓度会影响到稳定同位素的分馏<sup>[36]</sup>。

在厌氧条件下,除了极少数研究者<sup>[37]</sup>在室内实验条件下观测到了MTBE的生物降解外,还没有单体稳定同位素(CSIA)方面的证据表明野外MTBE的生物降解,这可能是降解的程度低或者是降解没有引起同位素的变化<sup>[38]</sup>。而且不同的研究者<sup>[16]</sup>得出的结论有时还相驳,这可能说明了采样点水文地球化学参数在降解过程中的重要作用。就已有文献来看,目前还几乎没有野外的MTBE在厌氧条件下微生物降解的明显证据<sup>[14,39]</sup>。在Tel-Aviv地区滨海含水层,同位素分馏方面的数据表明厌氧条件下的MTBE浓度显著降低是非生物自然衰减过程的结果<sup>[18]</sup>。

而且根据已有的文献,厌氧条件下MTBE的降解大都需要一些条件。例如:Wilson等<sup>[40]</sup>认为当水体中不存在烷基苯,MTBE才能得到降解。Bradley等<sup>[41]</sup>认为在反硝化条件下,MTBE可以得到彻底氧化。而且厌氧条件下的生物降解速率取决于占主导地位末端受体情况。

## 2 MTBE的非生物降解机制

在以往的研究中,非生物性(非破坏性)的自然衰减机制往往不被人们所关注。近来,人们已逐渐认识到这些因素对地下水中MTBE衰减的影响。

弥散和扩散影响深部地下水中溶质的混合,因此,它们在MTBE污染羽与周围含水层中电子受体的混合以及向污染区供给电子受体(如氧气)过程中,扮演着重要的角色<sup>[46-47]</sup>。扩散主要有横向和纵向扩散两种形式。研究表明,横向扩散很难使MTBE得到有效转移;而由于MTBE在地下水中的半衰期较长,纵向浓度梯度很小,MTBE浓度的变化也不会很大<sup>[2]</sup>。水体温度的升高可以降低MTBE的黏度,提高扩散速率<sup>[48]</sup>,降低MTBE浓度。水动力弥散的另一个主要作用是对污染质的稀释。在微生物对MTBE降解微弱的地方,稀释可能是主要的自然衰减作用<sup>[49]</sup>。有野外研究数据<sup>[19]</sup>表明,弥散和稀释也可能是MTBE的重要衰减机理。例如,在山前地带的水文地质单元中,由于地下水的流速一般较快,来自补给区的水对MTBE的稀释作用也可能使其浓度很快得到降低。Van Breukelen等<sup>[50]</sup>采用了单体同位素(CSIA)技术来研究微生物降解与稀释作

用分别对MTBE自然衰减的贡献。另外,水解作用对MTBE自然衰减也起到了一定的作用。由于MTBE自身分子特点,当水体呈酸性时,C-O-C键更容易断裂,MTBE更容易水解<sup>[48]</sup>。尽管水解作用比较微弱,但是通过改变环境介质的性质,可以促进MTBE的水解。

土壤对有机物的吸附是污染土壤及地下水原位修复技术中的需要考虑的重要因素。吸附影响着污染质在地下水中的运移及污染质在水中的浓度,从而影响着污染物的挥发和生物降解等过程。土壤有机质和粘粒组分的含量是土壤吸附MTBE的重要影响因素<sup>[51]</sup>。因为粘粒可以通过离子交换或转移的方式对有机物进行修复<sup>[52-53]</sup>,刘涉江等<sup>[22]</sup>研究结果表明土壤对MTBE吸附与土壤粘粒含量呈线性关系,所以随着土壤中粘粒组分含量的升高,土壤对MTBE的吸附能力就越强<sup>[51]</sup>。在介质中有机质含量较低时,它对MTBE的吸附一般较弱。在含水介质的有机碳含量较高时(比如说1%),固体介质对MTBE的吸附作用也会对其迁移、微生物降解等方面产生很大的影响。在Montana地区潜流带七种具有不同有机碳质量分数(1.2%~6.8%)的土壤对MTBE的吸附研究中,Greenwood等<sup>[54]</sup>发现MTBE的土-水分配系数( $K_d$ )与土壤中的有机碳含量紧密相关,MTBE的土壤有机碳吸附系数( $\log K_{oc}$ )为 $2.13 \pm 0.060$ 。

由于MTBE的亨利常数较低,在其溶于水时,其挥发散失量很小,如果MTBE的污染羽在地下水水面1米以下,其挥发散失量会更小<sup>[55]</sup>。但在MTBE经包气带向地下水运移过程中,其挥发散失量是不能不考虑的,特别是对于包气带厚度较大的地区(如中国北方的大部分地区)。另外,在进行MTBE自然衰减研究时,要注意挥发作用引起污染地点介质中TBA/MTBE比率的变化<sup>[15]</sup>,这种变化一般被认为是微生物降解作用的结果。TBA的存在不会影响MTBE的降解,但是MTBE的存在对TBA的降解有抑制作用<sup>[29]</sup>。

## 3 结论与研究展望

地下水土环境中的MTBE自然衰减是一个复杂的问题。研究中应结合研究区的具体水文地质条件,系统地考虑挥发、微生物降解、吸附和稀释等各种作用对MTBE自然衰减的影响并研究主要环境因子对主要自然衰减过程的影响,从而判定MTBE自然衰减的速率和程度。进行地下水有机污染调查时,应有针对性地对MTBE进行监测。

在进行地下水中MTBE自然衰减研究中,应加强对于能反映MTBE自然衰减的“印迹”(包括特定的微生物种群数量与活性、有关水文地球化学参数的定量变化、MTBE中碳稳定同位素的变化、MTBE

与其降解产物的比率等)的研究。对这些“印迹”的确定将为野外监测 MTBE 的自然衰减提供理论上的依据。在微生物降解 MTBE 的研究中, 要加强厌氧条件下的实验研究。研究典型岩土对 MTBE 的吸附容量、吸附和解吸动力学过程与机理将有助于我们深入了解 MTBE 在地下水土环境中的运移并预测它的环境归宿。

### 参考文献:

- [1] GABELE, P A. PYLE, S M. Emissions from two outboard engines operating on reformulated gasoline containing MTBE [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(3): 368-372.
- [2] 刘杰民, 温美娟, 程慧琼等, 甲基叔丁基醚(MTBE)对环境的污染及其对我国汽油生产的影响[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3(3): 7-11.  
LIU Jieming, WEN Meijuan, CHENG Huiqiong et al., The environmental pollution of MTBE and its influence for gasoline production in China [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2002, 3(3): 7-11.
- [3] DAVIS, S W, POWERS, S E. Alternative sorbents for removing mtbe from gasoline-contaminated ground water[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2000, 126(4): 354-360.
- [4] AYOTTE, J D, ARGUE, D M, MCGARRY F J, et al. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in public and private wells in new hampshire: Occurrence, factors, and possible implications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(3): 677-684.
- [5] CHISALA, B N, TAIT N G, LERNER D N. Evaluating the risks of methyl tertiary butyl ether (MTBE) pollution of urban groundwater[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2007, 91(1/2): 128-145.
- [6] PECKENHAM, J M., The Occurrence and Persistence of MTBE in Groundwater in Windham, Maine, USA[J]. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 2010, 30(2): 53-62.
- [7] SQUILLACE P J, MORAN M JM LAPHAM W W, et al. Volatile organic compounds in untreated ambient groundwater of the United States, 1985-1995[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(23): 4176-4187.
- [8] 路争, 钟卫鸿, 陈建孟, 等, 甲基叔丁基醚微生物降解研究进展[J]. *微生物学通报*, 2006, 33(1): 122-127.  
LU Zheng, ZHONG Weihong, CHEN Jianmeng, et al. Advance of study on the MTBE degradation by microbes[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2006, 33(1): 122-127.
- [9] USEPA. Drinking water advisory: Consumer acceptability advice and health effects analysis on MTBE[R]. Directive 822-F-97-009, US EPA Office of Water, Washington, D.C, 1997.
- [10] YOUNG W F, HORTH H, CRANE R, et al., Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants[J]. *Water Research*, 1996, 30(2): 331-340.
- [11] SQUILLACE P J, ZOGORSKI J S, WILBER W G, et al., Preliminary assessment of the occurrence and possible sources of MTBE in groundwater in the United States, 1993-1994[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(5): 1721-1730.
- [12] HARTLEY W R, ENGLANDE A J, HARRINGTON D J. Health risk assessment of groundwater contaminated with methyl tertiary butyl ether (MTBE)[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 39(10/11): 305-310.
- [13] KOLHATKAR R, KUDER T, PHILP P, et al. Use of compound-specific stable isotope analyses to demonstrate anaerobic biodegradation of MTBE in groundwater at a gasoline release site[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(23): 5139-5146.
- [14] MARTIENSSEN M, FABRITIUS H, KUKLA S, et al. Determination of naturally occurring MTBE biodegradation by analysing metabolites and biodegradation by-products[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2006, 87(3/4): 37-53.
- [15] EWEIS J B, LABOLLE E M, BENSON D A, et al. Role of Volatilization in changing TBA and MTBE concentrations at MTBE-Contaminated sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(19): 6822-6827.
- [16] SCHIRMER M, BUTLER B. Transport behaviour and natural attenuation of organic contaminants at spill sites[J]. *Toxicology*, 2004, 205(3): 173-179.
- [17] WIEDEMEIER T H, RIFAI H S, NEWELL C J, et al. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface[M]. *Lundun: John Wiley & Sons*, 1999: 632.
- [18] GELMAN F, BINSTOCK R. Natural attenuation of MTBE and BTEX compounds in a petroleum contaminated shallow coastal aquifer[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2008, 6(4): 259-262.
- [19] SEAGREN E A, BECKER J G. Review of Natural Attenuation of BTEX and MTBE in Groundwater[J]. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 2002, 6(3): 156-172.
- [20] LIU S J, JIANG B, HUANG G Q, et al. Laboratory column study for remediation of MTBE-contaminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier[J]. *Water Research*, 2006, 40(18): 3401-3408.
- [21] 李华伟, 许昭怡, 郑寿荣, 等. 吸附法处理甲基叔丁基醚污染物的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(3): 101-104.  
LI Huawei, XU Zhaoyi, ZHENG Shourong et al. Recent advances in removing MTBE from contaminated water by adsorption technology [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 29(3): 101-104.
- [22] 刘涉江, 朱琳, 姜斌, 等. 甲基叔丁基醚(MTBE)的生物降解特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2): 563-567.  
LIU Shejiang, ZHU Lin, JIANG Bin, et al. Biodegradation characteristics of Methyl tert-butyl ether (MTBE) [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 563-567.
- [23] 张瑞玲, 李鑫钢, 欧志龙, 等. 甲基叔丁基醚降解菌的驯化与筛选[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(1): 107-109.  
ZHANG Ruiling, LI Xingang, OU Zhilong, et al. Acclimation and isolation of microorganism for degrading methyl tert-butyl ether (MTBE) [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(1): 107-109.
- [24] 吕路明, 朱妙军, 胡勤海. 地下水 MTBE 的污染及生物降解技术研究进展[J]. *科技通报*, 2008, 24(5): 731-737.  
LU Luming, ZHU Miaojun, HU Qin Hai. Research progress on pollution and biodegradation technology of MTBE in groundwater [J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2008, 24(5): 731-737.
- [25] DEEB R A, SCOW K M, ALVAREZ-COHEN L. Aerobic MTBE biodegradation: an examination of past studies, current challenges and future research directions[J]. *Biodegradation*, 2000, 11(2/3): 171-186.
- [26] BRADLEY P M, LANDMEYER J E, CHAPELLE F H. Aerobic mineralization of MTBE and tert-butyl alcohol by stream-bed sediment microorganisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(11): 1877-1879.
- [27] KAO C M, CHEN C S, TSAI F Y, et al. Application of real-time PCR, DGGE fingerprinting, and culture-based method to evaluate the effectiveness of intrinsic bioremediation on the control of petroleum-hydrocarbon plume[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/3): 409-416.
- [28] CHEN S C, CHEN C S, ZHAN K V, et al. Biodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by *Enterobacter* sp. NKNU02[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1744-1750.
- [29] 陈东之, 陈建孟, 章晶晓, 等. 环境因素对甲基叔丁基醚生物降解的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(09): 1463-1468.  
CHEN Dongzhi, CHEN Jianmeng, ZHANG Jingxiao et al., Effects of environmental factors on MTBE biodegradation by  $\beta$ -proteobacteria PM1 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(09): 1463-1468.
- [30] HAKAN B, ESTHER E C, DEEPA G, et al. Rate parameters for methyl tert-butylether biodegradation via a radial diffusion model [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, 129(6): 565-570.
- [31] CHEN K F, KAO C M, WANG J Y, et al. Natural attenuation of MTBE at two petroleum-hydrocarbon spill sites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 125(1/3): 10-16.
- [32] GRAY J R, LACRAMPE-COULOUME G, GANDHI D, et al. Carbon and hydrogen isotopic fractionation during biodegradation of methyl

- tert-butyl ether[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(9): 1931-1938.
- [33] KUDER T, WILSON J T, KAISER P, et al. Enrichment of stable carbon and hydrogen isotopes during anaerobic biodegradation of mtbe: microcosm and field evidence[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(1): 213-220.
- [34] 陈建孟, 蒲凤莲, 陈效, 等. MTBE的生物降解技术[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2004, 5(01): 61-64.  
CHEN Jianmeng, PU Fenglian, CHEN Xiao, et al. Biodegradation technology of MTBE[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2004, 5(01): 61-64.
- [35] DEEB R A, HU H Y, HANSON J R, et al. Substrate interactions in BTEX and MTBE mixtures by an MTBE-degrading isolate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(2): 312-317.
- [36] BASTIDA F., ROSELL M, FRANCHINI A G, et al. Elucidating MTBE degradation in a mixed consortium using a multidisciplinary approach[J]. *Fems Microbiology Ecology*, 2010, 73(2): 370-384.
- [37] FAYOLLE F, VANDECASTEELE, J P, MONOT F. Microbial degradation and fate in the environment of methyl tert-butyl ether and related fuel oxygenates [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 56(3/4): 339-349.
- [38] SPENCE M J, BOTTRELL S H, THORNTON S F, et al. Hydrochemical and isotopic effects associated with petroleum fuel biodegradation pathways in a chalk aquifer[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2005, 79: 67-88.
- [39] SCHMIDT T C, MECKENSTOCK R U, HADERLEIN S B, et al. Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: A critical review of the state of the art, prospects, and future challenges[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 378(2): 283-300.
- [40] WILSON G J, PRUDEN A, SUIDAN M T, et al. Biodegradation kinetics of MTBE in laboratory batch and continuous flow reactors[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, 128(9): 824-829.
- [41] BRADLEY P M, CHAPELLE F H, LANDMEYER J E. Effect of redox conditions on MTBE biodegradation in surface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(23): 4643-4647.
- [42] 纪志永, 李鑫钢, 苏晓叶, 等. 固定化菌株 NERC0401 对甲基叔丁基醚降解的影响[J]. *石油化工*, 2007, 36(09): 952-955.  
JI Zhiyong, LI Xingang, SU Xiaoye, et al. Effect of immobilized strain NERC0401 on degradation of Methyl tert-butyl ether [J]. *Petrochemical Technology*, 2007, 36(09): 952-955.
- [43] 纪志永, 李鑫钢, 苏晓叶, 等. 甲基叔丁基醚降解菌株的分离鉴定及其降解特性[J]. *石油化工高等学校学报*, 2006, 19(04): 40-43.  
JI Zhiyong, LI Xingang, SU Xiaoye, et al. Isolation, identification and degradation characteristics of Methyl tert-butyl ether (MTBE)-degradation strain [J]. *Journal of Petrochemical University*, 2006, 19(04): 40-43.
- [44] 张杏青, 朱妙军, 胡勤海, 等. 甲基叔丁基醚(MTBE)降解菌株的分离鉴定及降解动力学研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(06): 1785-1790.  
ZHANG Xingqing, ZHU Miaojun, HU Qinha, et al. Isolation, identification of Methyl tert-butyl ether degradation strain and its degradation kinetics[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(06): 1785-1790.
- [45] 郑艳梅, 李鑫钢, 黄国强. MTBE高效降解菌的分离鉴定及降解特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(6): 2080-2084.  
ZHENG Yanmei, LI Xingang, HUANG Guoqiang. Isolation, identification and characteristics of a degradation strain for MTBE [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(6): 2080-2084.
- [46] CHO J S, WILSON J T, DIGIULIO D C, et al. Implementation of natural attenuation at a JP-4 jet fuel release after active remediation [J]. *Biodegradation*, 1997, 8(4): 265-273.
- [47] BORDEN R C, DANIEL R A, LEBRUN L E, et al. Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer [J]. *Water Resources Research*, 1997, 33(5): 1105-1115.
- [48] 陈井影, 宋宪臣, 赵晓松. 甲基叔丁基醚在地表水中的水解行为及消失动态的研究[J]. *吉林农业大学学报*, 2009, 31(01): 65-68.  
CHEN Jingying, SONG Xianchen, ZHAO Xiaosong. Study on hydrolyzation behavior and disappearing process of MTBE in surface water [J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2009, 31(01): 65-68.
- [49] LANDMEYER J E, CHAPELLE F H, BRADLEY P M, et al. Fate of MTBE relative to benzene in a gasoline-contaminated aquifer (1993-98) [J]. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 1998, 18(4): 93-102.
- [50] VAN BREUKELEN B M., Quantifying the degradation and dilution contribution to natural attenuation of contaminants by means of an open system Rayleigh equation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(14): 4980-4985.
- [51] 刘涉江, 李木金, 姜斌, 等. 甲基叔丁基醚(MTBE)在不同粘性土壤中的吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(01): 110-112.  
LIU Shejiang, LI Mujin, JIANG Bin et al., Absorption characteristics of methyl tert-butyl ether (MTBE) in different clayey soils [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(01): 110-112.
- [52] 潘绍先, 王庆生, 李凤玲. 土壤相对表观极性及其对有机污染物吸附的影响[J]. *中国环境科学*, 1994, 14(2): 81-85.  
PAN Shaoxian, WANG Qingsheng, LI Fengling. Relative apparent polarity of soils and its influence on adsorption of organic compound [J]. *China Environmental Science*, 1994, 14(2): 81-85.
- [53] 李崇明, 赵文谦. 河流泥沙对石油的吸附、解吸规律及影响因素的研究[J]. *中国环境科学*, 1997, 17(1): 23-28.  
LI Chongmin, ZHAO Wenqian. Study on characteristics and effect factors of the absorption, desorption of oil by sediment in rivers[J]. *China Environmental Science*, 1997, 17(1): 23-28.
- [54] GREENWOOD M H, SIMS R C, MCLEAN J E, et al. Sorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) to hyporheic zone soils[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 2007, 16(4): 423-431.
- [55] SCHIRMER M, BARKER J F. A study of long-term MTBE attenuation in the Borden aquifer, Ontario, Canada[J]. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 1998, 18(2): 113-122.

## Natural attenuation of methyl tert-butyl ether in groundwater system

BI Erping, ZHANG Yaping

School of Water Resources & Environment China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

**Abstract:** The attenuation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) in groundwater system results from biotic and abiotic processes. Under anaerobic condition, the results of stable isotope fractionation indicate that the abiotic processes are the main reasons for MTBE natural attenuation. In the field, the rate and intensity of MTBE natural attenuation should be evaluated based on the predominant environmental factors and actual hydrogeological conditions. In the study of MTBE natural attenuation, more attention should be paid on the fingerprinting techniques indicating MTBE natural attenuation. The determination of fingerprintings can give evidence for monitoring of MTBE natural attenuation in the field.

**Key words:** methyl tert-butyl ether (MTBE), groundwater contamination, natural attenuation