

PŘEHLED REMEDIAČNÍCH TECHNOLOGIÍ METHYLTERC.BUTYLETERU (MTBE)

MILUŠE VOŠAHLÍKOVÁ, JARMILA PAZLAROVÁ A KATEŘINA DEMNEROVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav biochemie a mikrobiologie, Technická 5, 166 28, Praha 6

Došlo 21.7.03, přijato 24.11.03.

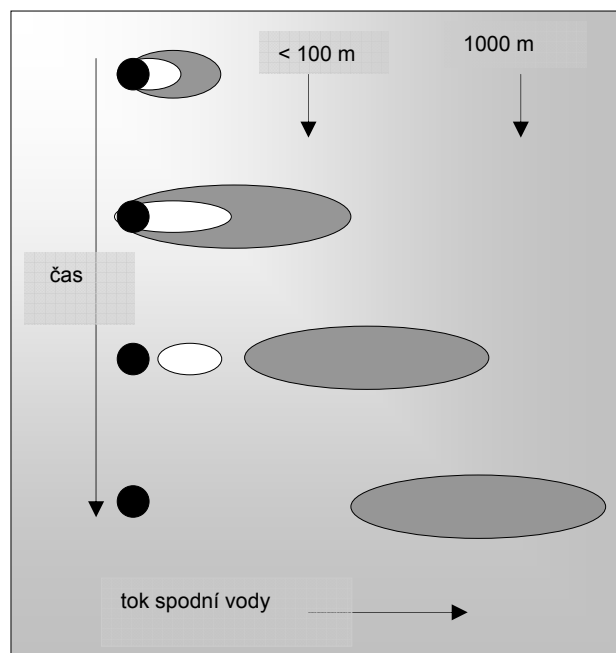
Klíčová slova: methylterc.butylether, biodegradace, remediační technologie

Obsah

1. Úvod
2. Toxicita a efekt na zdraví
3. Souhrn remediačních technologií
 - 3.1. Obvyklé půdní remediace
 - 3.2. Technologie využívající oxidační procesy
 - 3.3. Záchyt na kolony pomocí vzduchu (stripování)
 - 3.4. Adsorpce na vhodný ligand
 - 3.5. Biodegradace
 - 3.5.1. Aerobní degradace
 - 3.5.2. Anaerobní biodegradace
 - 3.5.3. Degradace MTBE v přítomnosti jiné sloučeniny sloužící jako zdroj uhlíku a energie (kometabolismus)
 - 3.6. Zvýšení účinnosti biodegradace *in situ*
4. Závěr: Další perspektivy studia degradace MTBE

1. Úvod

Na počátku 80. let se ve světě začal přidávat do benzínu místo tetraethylolova methylterc.butylether (MTBE). Do poloviny 90. let 20. stol. bylo tetraethylolovo definitivně vyřazeno z oběhu v USA a vyspělých státech Evropy. V České republice je MTBE přidáváno do bezolovnatých benzinů od roku 2000. Využití MTBE jako oxidantu pohonných hmot vedle dalších sloučenin (ethylterc.butylether (ETBE), terc.amylmethylether (TAME) a diisopropylether (DIPE)) se stalo velmi oblíbené pro svou nízkou cenu a výbornou rozpustnost v benzínu. Běžně používaná koncentrace MTBE v bezolovnatých benzínech se pohybuje kolem 10–15 % obj. Vedle zvýšení oktanového čísla benzínu zároveň snižuje emise CO a O₃ (cit.^{1,2}). Ovšem první negativa související s únikem do pracovního či životního prostředí na sebe nedaly dlouho čekat. Už v listopadu 1992 byly nahlášeny na Aljašce první zdravotní problémy související s inhalací MTBE. Tyto potíže se projevovaly bolením hlavy, závratí, podrážděním

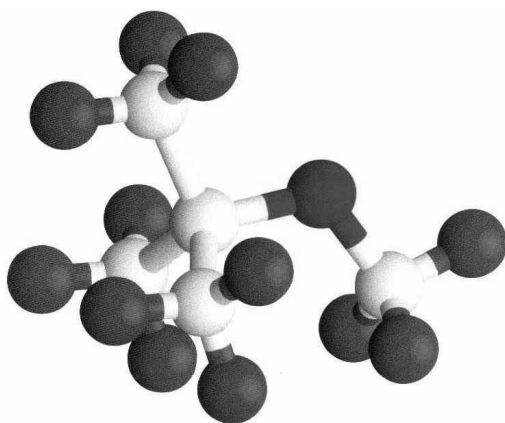


Obr. 1. Rozvrstvení MTBE a BTEX po kontaminaci spodní vody. MTBE je unášen tokem spodní vody, BTEX putují pomaleji a zároveň jsou degradovány přítomnou mikroflórou
● místo kontaminace, ● MTBE, ○ BTEX

sliznic nosu a hrtanu, kašláním, nauseou, atd. (cit.³). Podobné problémy se postupně objevily i v ostatních státech USA. Od té doby se začalo věnovat MTBE více pozornosti.

Velké nebezpečí hrozí po úniku do životního prostředí, ať už se jedná o havárie při transportu nebo vsakování benzínu do půdy v oblasti čerpacích stanic^{4,5}. Obr. 1 porovnává migraci MTBE ve spodní vodě s ostatními složkami benzínu (jako je benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny (BTEX)). Ze schématu je zřejmé, že BTEX migrují od místa kontaminace zřídka dále než 100 m, jelikož jsou rychle degradovány přítomnými mikroorganismy a v delším časovém horizontu zcela mizí. Oproti tomu je MTBE unášeno proudem spodní vody dál, jelikož, jak je popsáno níže, je MTBE díky své etherové vazbě velmi stabilní sloučenina hůře přístupná štěpení⁶.

Z fyzikálně-chemického hlediska se jedná o bezbarvou těkavou hořlavou kapalinu terpenického zápachu, která je dobře rozpustná ve vodě, alkoholu a etheru a dobře mísitelná s benzínem. Sumární vzorec MTBE zní C₅H₁₂O a strukturální vzorec CH₃OC(CH₃)₃ (obr. 2). Relativní molekulová hmotnost (Mr) je 88,15 g.mol⁻¹, hustota (ρ) činí 0,741 g.ml⁻¹, hodnota bodu varu je 55 °C a bodu tuhnutí –28 °C. Rozpustnost ve vodě je vysoká, pohybuje se kolem 50 g.l⁻¹, což je mnohem víc než u ostatních složek



Obr. 2. Molekula MTBE

benzinu, MTBE je 30× víc rozpustný ve vodě než ostatní uhlovodíky. Ve vodě se díky relativně nízké Henryho konstantě (0,022 při 25 °C) stává stabilní oproti těkavějším sloučeninám jako je např. benzen, jehož Henryho konstanta se pohybuje okolo 0,22 při 25 °C (cit.^{7–10}). Avšak čistý MTBE je 2,6× těkavější než čistý benzen.

V současné době se uvažuje o náhradě tohoto oxidantu bioethanolem, který patří do skupiny obnovitelných surovin a je šetrný k životnímu prostředí. Bioethanol se již používá jako alternativní oxidant v Brazílii a dalších jihoa-merických státech. Na tomto místě je také zajímavé připomenout, že v Československu 20. a 30. let minulého století byl ethanol povinnou součástí všech pohonných hmot.

2. Toxicita a efekt na lidské zdraví

MTBE může být absorbován organismem několika způsoby. Jedná se o požití kontaminované pitné vody, inhalace (primární kontaminace) a kontakt s pokožkou. Absorpce pokožkou spadá do sekundárního způsobu kontaminace. Tento případ hrozí, pokud se koupeme v zasaženém zdroji vody, nebo automechanikům a obsluze u benzinových pump při potřísnění pokožky. Poté se sleduje doba expozice, po kterou byl organismus vystaven působení MTBE. Ta se rozděluje na akutní (14 dní a méně), střední (15 až 364 dnů) a chronickou (365 dnů a více). Dosud nebyla prokázána akumulace a distribuce MTBE v tkáních testovaných organismů. V současné době je MTBE zařazen mezi potenciální lidské karcinogeny¹.

Koncentrace MTBE působící toxicky na mikroflóru je značně vysoká. Pohybuje se od 7,4 mg.l⁻¹ pro *Salmonella typhimurium* do 4800 mg.l⁻¹ pro *Selenastrum capricornutum* (microalgae)¹¹, pro znehodnocení pitné vody však stačí koncentrace mnohem nižší. Práh vnímatelnosti chuti MTBE pro člověka se pohybuje již od 10 do 100 µg.l⁻¹ a zápachu kolem 50 µg.l⁻¹ (cit.⁶). Předpokládá se však, že tato koncentrace je mnohem nižší, než je množství způsobující chronické či akutní poškození zdraví.

3. Souhrn remediačních technologií MTBE

Jak už bylo řečeno, MTBE může konvertovat z kapalné fáze do vzduchu, vody či půdy. Remediaci MTBE z vody a půdy je náročnější než u ostatních složek benzinu. Záleží na specifických půdních vlastnostech jako je heterogenita půdy či půdního sedimentu, permeabilita, porozita a další. Metodiky odstranění MTBE využívají fyzikálně-chemické vlastnosti této sloučeniny.

Při remediaci MTBE ze zasažené půdy se musí brát v úvahu adsorpční koeficient. Adsorpční nebo také sorpční koeficient je znám též jako distribuční koeficient (*K_d*). *K_d* vyjadřuje schopnost sloučeniny chemicky se vázat na částčky půdy. *K_d* je definována jako poměr:

$$K_d = C_s / C_e$$

C_s = koncentrace naadsorbovaného MTBE na povrchu částček půdy v mg.kg⁻¹

C_e = koncentrace MTBE rozpuštěného ve vodě v mg.l⁻¹

Čím je konstanta *K_d* vyšší, tím větší množství MTBE je naadsorbováno na částčky půdy¹².

3.1. Obvyklé půdní remediaci

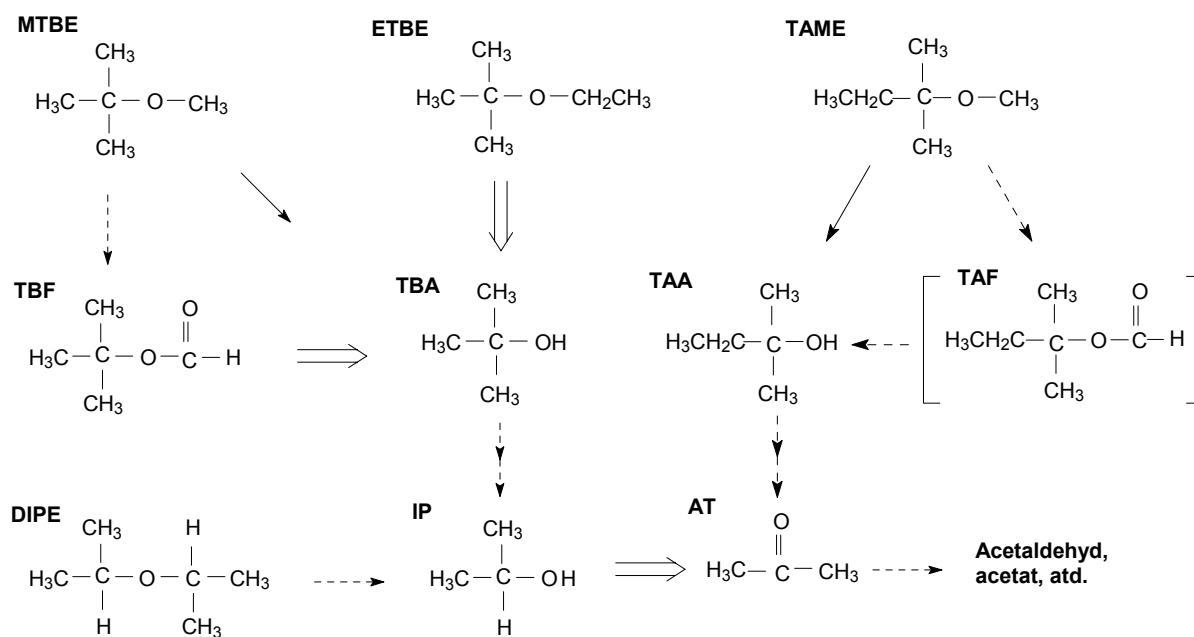
Nejjednodušší metoda odstranění MTBE z půdy je vybagrování předpokládaného kontaminovaného území, následující transport a zpracování např. nízkoteplotní desorpce. Tato technologie je sice finančně náročná, ale umožňuje téměř dokonalou kontrolu nad remediačním procesem¹².

3.2. Technologie využívající oxidační procesy

Oxidační procesy (AOP – advanced oxidation processes) využívají k odstranění MTBE z vody ozon, peroxid vodíku, UV, ultrazvuk, chemické reakce a/ nebo vysokoenergetický elektronový zářič. Tyto technologie jsou úspěšně využívány k čištění pitné vody, dále pak k plošné dezinfekci a v některých případech i k odstranění těkavých organických sloučenin (VOC). Systém pracující s H₂O₂ využívá hydroxylový radikál, který oxiduje MTBE na konečné produkty CO₂ a H₂O. Systémy mohou být také katalyzovány. Tento proces je ekonomicky výhodný pro čištění spodních vod s vysokou koncentrací MTBE^{12,13}.

3.3. Záchyt na kolony pomocí vzduchu (stripování)

Mezi další metody odstranění MTBE z pitné či užitkové vody patří vzdušné stripování. Stripování je metoda již běžně používaná v USA, která využívá obráceného proudu vzduchu vedeného reaktorem s kontaminovanou vodou do vhodného sorbentu, kde je MTBE zachycováno (přenos polutantu z vody na sorbent)^{12,13}.



Obr. 3. Předpokládaná degradační dráha MTBE a tří dalších oxidantů benzínu (ETBE, TAME a DIPE) pomocí mikroorganismu PM1 přes TBA, TAA, isopropanol (IP) na aceton (AC) navržená Churchem a Tratnykem (2000)

3.4. Adsorpce

Adsorpce na granulovaný aktivovaný uhlík (GAC), syntetické pryskyřice či granulovaný organický polymer je široce používaná metoda pro odstranění syntetických organických sloučenin z vody. Použití jednotlivých adsorbérů závisí na jejich kvalitě a cenové dostupnosti. Pro koncentrace MTBE vyšší než 100 ppm je výhodnější použít aktivovaný uhlík, pro nižší koncentrace je ekonomicky výhodné použít syntetické pryskyřice. Granulované organické polymery s vyšší adsorpcí MTBE z vody nejsou schopné regenerace a mají relativně nízkou výkonnost^{12,13}.

Nově vznikající technologie ukazují příslib v odstraňování MTBE z pitné vody pomocí membrán, extrakčních technologií a biologických degradací. Vždy závisí na specifických podmínkách, jaký systém bude finančně výhodný a dostatečný k odstranění MTBE z pitné vody¹³.

3.5. Biodegradace

O biodegradaci většiny sloučenin obsažených v benzínu za aerobních i anaerobních podmínek bylo publikováno mnoho studií, ovšem o možnostech odstranění MTBE ze životního prostředí pomocí biodegradace se zatím mnoho neví. MTBE je jako většina alkyletherů velmi stabilní a nereaktivní sloučenina. Dlouho se dokonce předpokládalo, že je rekalcitrantní za aerobních i anaerobních podmínek. Poslední výzkumy však naznačují, že některé mikroorganismy jej mohou degradovat. Existují konsorcia nebo i čisté kultury mikroorganismů, které dokáží

metabolizovat MTBE za anaerobních či aerobních podmínek a využívat jej buď jako přímý zdroj uhlíku nebo jako kosubstrát¹.

3.5.1. Aerobní degradace

Jak ukazuje současný výzkum, biodegradace MTBE za aerobních podmínek zahrnuje v prvním kroku monooxygenasu, která štěpí MTBE na *tert*-butylalkohol (TBA). Pravděpodobně se jedná o enzym cytochrom P450 (cit.¹⁴).

Několik prací již popisuje úspěšnou mineralizaci MTBE v laboratorních podmínkách. Byly izolovány mikroorganismy schopné využívat MTBE z různých zdrojů kontaminované půdy, převážně z odpadních vod rafinérských a chemických podniků⁴. Např. Mo a spol. (1997) izolovali kmeny degradující MTBE z kalu a plodů stromu gingo. Tyto kmeny identifikovali jako *Methylobacterium*, *Rhodococcus* a *Arthrobacter*¹⁵. Hatzinger a spol. (2001) izolovali hydrogen-oxidující bakterii *Hydrogenophaga flava* ENV735, která je schopná pozvolného růstu na MTBE a TBA jako primárním zdroji uhlíku a energie. Nárůst biomasy je možné zvýšit přidávkou kvasničného extraktu¹⁶. Hanson a spol. (1999) taktéž získali čistou kulturu schopnou využívat MTBE jako zdroj uhlíku a energie¹⁷. U tohoto bakteriálního kmene nazvaného PM1 byla potvrzena degradace MTBE a byla navržena degradační cesta společně s dalšími oxidanty benzínu ETBE, TAME a DIPE (Church a Tratnyk, 2000, obr. 3). Mezi další izolované aerobní kmeny, pro které slouží MTBE jako zdroj uhlíku, patří skupina *Leptothrix*. V dalších pracích

pak byla uvedena konsorcia mikroorganismů schopných metabolizovat MTBE za aerobních podmínek^{18–21}.

3.5.2. Anaerobní biodegradace

Většina výzkumných projektů je zaměřena na aerobní degradaci MTBE, jelikož zatím nebyl předložen pozitivní výsledek biodegradace MTBE za anaerobních podmínek. Nicméně některé práce se touto cestou ubírají. Například Finneran a Lovly (2000) zkoumali několik sedimentů potenciálně schopných degradovat MTBE a TBA. Úspěch se dostavil poté, co do testovacích nádob bylo k sedimentu přidáno Fe (III) a huminové kyseliny jako přenašeče elektronů. V tomto prostředí byl radioaktivně značený MTBE [¹⁴C] mineralizován, i když v malém množství, na CO₂ a methan. TBA byl v tomto prostředí degradován rychleji než MTBE (cit.¹).

Kropp a spol. (2000) provedli podobnou studii, ve které použili kalové sedimenty zkontaminované MTBE a dalšími alternativními benzinovými oxidanty jako je methanol, ethanol, isopropanol, ethery TAME, ETBE a DIPE. Kropp našel, že jednoduché alkoholy jsou dobře přístupné pro anaerobní degradaci, zatímco s rostoucím větvením těchto sloučenin vzrůstá i jejich odolnost vůči štěpení. To samé platí i pro MTBE a jeho isomer butylmethylether. Tím vymezil přesné hranice pro anaerobní degradaci MTBE a dalších etherových oxidantů za methanogenních podmínek. Informace o metabolické cestě degradace MTBE za anaerobních podmínek ještě nebyly publikovány¹. Podobný výzkum provedli Bradley a spol. (2001) s mikrokosmem získaným z povrchového sedimentu²².

3.5.3. Degradace MTBE v přítomnosti jiné sloučeniny sloužící jako zdroj uhlíku a energie (kometabolismus)

Některé mikroorganismy (bakterie a plísně) jsou schopné pomocí kometabolismu degradovat MTBE. Jako primární zdroj uhlíku slouží alkyly, aromatické a cyklické sloučeniny. Jako nejúčinnější substrát se ukázal krátký alkanový řetězec (<C₈)^{4,5}.

Do jisté míry je i zajímavá schopnost růstu některých mikroorganismů (*Mycobacterium vaccae* JOB5) na isoalkanech, jelikož:

- a) podle Hymanovy hypotézy zvyšují pravděpodobnost utilizace strukturních analogů²³.
- b) jednoduše větvené alkyly jsou důležitou složkou benzinových paliv a jsou v něm zastoupeny ve vysokém procentu. Např. isopentan je v něm zastoupen z 10 % obj. Z toho vyplývá, že v samotném benzínu jsou zastoupeny sloučeniny sloužící jako zdroj uhlíku a energie pro mikroorganismy.

Na základě analogických studií je zřejmé, že počáteční krok aerobního kometabolismu MTBE je opět katalyzován oxygenasami, přesněji cytochrom P-450 monooxygenasou. Jednotlivé kroky v tomto procesu však ještě nejsou přesně dokumentovány.

Hernandez-Perez a spol. (2001) izolovali kmen *Gordonia terrae* IFP2001, který je schopen růst na ETBE jako primárním zdroji uhlíku a energie. Oxidanty MTBE

a TAME kometabolizuje v přítomnosti TBA a *terc.* amylalkoholu (TAA, cit.²⁴). Steffan a spol. (1997) pozorovali úspěšnou degradaci MTBE, ETBE a TAME pomocí propan-oxidující bakterie ENV425 v přítomnosti propanu jako zdroje uhlíku a energie²⁵. Garnier a spol. (1999) a Dupasquier a spol. (2002) izolovali z konsorcia mikroorganismů schopných využívat pentan kmen *Pseudomonas aeruginosa*, který v přítomnosti tohoto substrátu také kometabolizoval MTBE (cit.^{26,27}).

3.6. Zvýšení účinnosti bioremediace *in situ*

Jednotlivé pokusy ukazují, že pokud inokulujeme půdní sediment či spodní vodu kontaminovanou MTBE směsí či čistou kulturou mikroorganismů, u kterých za laboratorních podmínek byla ověřena schopnost degradace MTBE, pak je to velmi účinná metoda zvýšení bioremediace z kontaminovaného prostředí. Z hlediska biologického je též přínosné použití směsi mikroorganismů, jelikož jsou v prostředí podstatně stabilnější a odolnější vůči tlaku vnějšího prostředí. Jejich vhodnou kombinací je také možné dosáhnout i vyšší rychlosti degradačního procesu, protože mikroorganismy se ve své metabolické aktivitě mohou doplňovat¹.

4. Závěr: Další perspektivy studia degradace MTBE

Dosavadní výzkumy přinášející data ohledně biodegradace MTBE zatím ukazují pouze směr, kudy by se mohla remediační technologie ubírat. Jelikož se jedná o problematiku mladou, je potřeba se zaměřit na další parametry, které by se daly využít v průmyslových technologiích při odstranění MTBE z kontaminovaného prostředí. Těchto faktorů je mnoho, za všechny jmenujme vliv různorodého prostředí na degradaci MTBE (např. geochemické faktory a teplota), efekt BTEX sloučenin na degradaci MTBE, studium produktů degradace MTBE a jejich následného vlivu na životní prostředí. Důležité je také pochopení důvodů, proč dochází v některých případech k slabému nárůstu mikroorganismů degradujících MTBE, vytvoření evidence mikroorganismů degradujících za aerobních, anaerobních a kometabolických podmínek, dále zmapovat a zajistit komunikaci mezi laboratořemi pracujícími na tomto výzkumu. Výsledkem by pak byla sumarizace podmínek, za kterých je MTBE degradován a objasnění mechanismu biodegradace MTBE za aerobních, anaerobních a kometabolických podmínek.

LITERATURA

1. *A workshop on biodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE)-contaminated soils and groundwater, Cincinnati 1–3.2. 2000.* Cincinnati 2000.
2. Vainiotalo S., Pekari K., Aitio A.: Int. Arch. Occup.

- Environ. Health. 71, 391 (1998).
3. Squillace P. J., Pankow J., Korte N. E., Zogorski J. S.: *Environmental Behavior and Fate of Methyl tert-butyl ether (MTBE)*, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Fact Sheet FS-203-96 (Revised 2-98).
 4. Deeb R. A., Scow M. K., Alvarez-Cohen L.: *Biodegradation 11*, 171 (2000).
 5. Fayolle F., Vandecasteele J. P., Monot F.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56, 339 (2001).
 6. Lethbridge G.: *Petroleum Review* 54, (2000).
 7. Squillace P. J., Zogorski J. S., Wilber W. G., Price C. V.: *A Preliminary Assessment of the Occurrence and Possible Sources of MTBE in Ground Water of the United States, 1993–94*. U.S. Geological Survey Open File Report 95-456, <http://www.sr.usgs.gov/nawqa/pubs/ofr/ofr95-456/ofr.html>
 8. Kinner N. E.: *Fate, Transport and Remediation of MTBE*, University of New Hampshire Durham, NH 2001.
 9. Shaffer K. L., Uchir C. G.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59, 744 (1997).
 10. Day M. J.: *International Issue 17, Contaminated soil sediment and Water*, www.aehsmag.com, 2001.
 11. Werner I., Koger C. S., Deanovic L. A., Hinton D. E.: *Env. Pollut.* 111, 83 (2001).
 12. Jacobs J., Guertin J., Herron Ch., v knize : *MTBE: Effects on Soil and Groundwater Resources*. Lewis publishers 2001.
 13. www.cleanfuels.net/mtbe499b.htm: MTBE: Treatability and remediation, 1999.
 14. Stocking A. J., Deeb R. A., Flores A. E., Stringfellow W., Talley J., Brownell R., Kavanaugh C.: *Biodegradation 11*, 187 (2000).
 15. Mo K., Lora C. O., Wanken A. E., Javanmardian M., Yang X., Kulpa C. F.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47, 69 (1997).
 16. Hatzinger P. B., McClay K., Vainberg S., Tugusheva M., Condee Ch. W., Steffan R. J.: *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 12, 5601 (2001).
 17. Hanson J. R., Ackerman C. E., Scow K. M.: *Appl. Environ. Microbiol.* 11, 4788 (1999).
 18. Salanitro J. P., Diaz L. A., Williams M. P., Wisniewski H. L.: *Appl. Environ. Microbiol.* 50, 7, 2593 (1994).
 19. Bradley P. M., Landmeyer J. E., Chapelle F. H.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 1877 (1999).
 20. Landmeyer J. E., Chapelle F. H., Herlong H. H., Bradley P. M.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 1118 (2001).
 21. Kane S. R., Beller H. R., Legler T. C., Koester C. J., Pinkart H. C., Halden R. U., Happel A. M.: *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 12, 5824 (2001).
 22. Bradley P. M., Chapelle F. H., Landmeyer J. E.: *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 4, 1975 (2001).
 23. Hyman M., Kwon P., Williamson K., O'Reilly K., v : *Proceedings of the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 18–21 May 1998, Monterey, CA*. (Wickramanayake G. B., Hinchey R. E., eds). Battelle Press, Columbus, OH, 3, 321 (1998).
 24. Hernandez-Perez G., Fayolle F., Vandecasteele J. P.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 55, 117 (2001).
 25. Steffan R. J., McClay K., Vainberg S., Condee Ch. W., Zhang D.: *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 11, 4216 (1997).
 26. Garnier P. M., Auria R., Augur C., Revah S.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51, 498 (1999).
 27. Dupasquier D., Revah S., Auria R.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 247 (2002).

M. Vošahlíková, J. Pazlarová, and K. Demnerová
(Department of Biochemistry and Microbiology, Institute of Chemical Technology, Prague): **A Survey of Remediation Technologies for Methyl tert-Butyl Ether**

Methyl tert-butyl ether (MTBE) is a synthetic additive to gasoline, which was developed as a substitute for organolead compounds, which cause air pollution by vehicle emissions. The presence of MTBE at a gasoline-contaminated site, however, complicates natural attenuation because MTBE plumes resist to biological degradation and can inhibit biodegradation of other fuel components. Chemical and physical properties of MTBE, its health effects and MTBE remediation technologies are summarized. A substantial part of the review is devoted to biodegradation of MTBE under various environmental conditions.