

## MTBE에 의한 지하수 오염

조종수  
(주) EN3  
jscho@en3kr.com

### 요약문

MTBE is a gasoline additive which is widely used in the world. Its use on the air pollution reduction has been proved very effective, but has generated serious problems of groundwater contamination. Its use will be banned gradually by US EPA and other states governments in US. In Korea, it has been used since 1987 and its consumption reaches about 700,000 tons/year. Any problems related to the groundwater contamination has not been reported in Korea, yet due to the lack of investigation. In this presentation, I raise the MTBE problems with examples of MTBE contaminations in the US.

### 1. 서론

MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)는 휘발유의 옥탄가 향상 및 산소함량 첨가제로써 가장 많이 사용되고 있는데 과거의 DDT나 PCB만큼 독성이 강하지는 않으나 발암성에 대한 논란의 대상으로 많은 연구가 진행 중이다. MTBE는 이종화합물로 생산이 쉽고 저렴하며 (국내 판매가 400-450원/liter) 휘발유 (350원/liter, 국내 생산가) 등과 쉽게 혼합한다. MTBE는 단일 화합물로는 미국 내에서 2번째로 많이 생산, 소비되는 물질 (1995년 사용량 2100만톤)로 이 과정에서 누출에 의한 오염이 점차 가중되고 있다.

특히 미국에서는 식수원의 50%를 차지하는 지하수의 오염이 문제가 되어, 많은 주에서 35-200 ppb의 지하수 수질기준으로 규제되고 있다. 그런 관계로 미연방 환경청(US EPA)은 2004년까지 점진적으로 MTBE의 사용을 금지하는 법을 제정 통과시켰으며 MTBE에 의한 대기 오염 저감 효과를 가장 많이 받고 있는 California주에서는 2002년 말까지 점진적으로 사용을 금지하는 주법을 통과시키고 대체제의 개발과 대기오염 저감 대책마련에 온갖 노력을 다 기울이고 있다.

국내에서도 1989년부터 사용, 생산되기 시작했으며 휘발유에 6-8%의 MTBE를 함유하고 있다. 국내 생산능력(6개 업체)은 총 81만톤으로 그 중 약 70만톤 정도가 소비되고 남는 양은 수출하는 것으로 알려지고 있다. 약 20%정도의 지하유류 저장시설이 누출된다고 보고되기 때문에 (박용하 등, 1995) 상당한 오염이 진행되었다고 추정할 수 있다. 휘발유 소비의 증가와 더불어 MTBE의 생산과 소비가 증가할 것이며 그 오염의 정도와 범위도 증가할 것이다. 따라서 국내에서도 MTBE에 대한 지속적인 관심과 연구가 필요하다.

## 2. MTBE의 특성

MTBE는 상온에서 무색의 액체로 terpentine과 같은 특이한 냄새와 맛을 가지고 있다. 냄새와 맛의 인식 한계가 55 ppb 및 39 ppb (수용액)로 매우 낮다. MTBE는 증기압과 헨리 상수값이 245 mmHg at 25°C와  $5.87 \times 10^{-4}$  atm m<sup>3</sup>/mole 이며 용해도는 매우 높아 물 1 liter당 48g이상으로 보고되고 있다. MTBE가 토양 중의 유기물질이나 토양입자에 잘 흡착되지 않으며 (Koc = 11.0~12.3) 생물학적으로 지하 미생물에 의해 잘 분해되지 않는다. 이런 MTBE의 물리 화학적 생물학적인 특성 때문에 지하수의 오염시 BTEX에 의한 plume 보다 수평적으로 수직적으로 길고 확산된 plume을 형성함을 볼 수 있다.

## 3. MTBE의 지하수내에서의 이동과 분해

초기의 MTBE에 관한 연구는 자연 상태에서 미생물에 대해 내분해성인 것으로 보고되었다. 그 후 연구 결과는 MTBE가 특정의 조건 하에 또는 특수 미생물의 존재 시 생물학적 분해가 가능하다고 보고하고 있다. 실험실에서 호기성 조건 하에 선택된 미생물에 의한 생분해 반감기가 2일정도 되는 경우가 보고되었다. 지하수 오염 현장에서의 연구에 의하면 혐기성 조건하에서도 느리지만 측정 가능한 속도로 분해가 일어나는 경우가 보고되고 있다. 현재 과학자 사이에서는 MTBE의 생분해가 느린 속도로 가능하며 그 속도는 BTEX에 비해 상대적으로 느리다는데 동의하고 있다.

이 논문에서는 지하수내의 MTBE의 이동과 분해에 대한 현장연구에 대해 3편의 경우를 소개하고자 한다. 첫 번째 경우는 뉴욕주 롱아일랜드소재의 주유소에서 휘발유의 누출에 의한 지하수의 오염으로 MTBE의 plume이 특이하게 형성되었다. 두 번째 경우는 미해안 경비대 공급 센터의 경우로 탱크팜에 유출된 혼합 유류에 의해 오염된 지하수의 경우로 극단적인 혐기성 조건, 즉 메탄 형성 조건에서의 MTBE의 저감을 나타낸 경우이다. 세 번째 경우는 California소재의 해군 기지로 주유소에서 누출된 휘발유에 의한 경우로 현재 여러 가지 현장내 정화 시스템에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

### 3.1 뉴욕 롱아일랜드 주유소의 경우

한 관점에서 채취한 지하수가 MTBE 악취에 의해 더 이상 음용할 수 없게 되었다. 원인을 조사한 결과 1200m 상류에 위치한 폐쇄된 주유소에서 누출된 유류에 의한 지하수 오염으로 밝혀졌다. 미 연방 환경청과 뉴욕 주 환경청에 의해 조사가 되고 있으며 다량의 결과가 발표되고 있다. 이 지역의 토양은 사질로 투수 계수가 높고 지하수의 흐름이 빠른 관계로 매우 기다란 plume을 형성하였다. 특이한 것은 BTEX는 오염원으로부터 계속 형성되고 있으나 MTBE는 오염원으로부터 600m 이내에는 나타나지 않는다는 것이다. 이것은 MTBE가 이미 오염원에서는 전부 소진된 것을 의미하며 BTEX plume에 비해 수평으로나 수직 방향으로 더 확산된 plume을 만든다는 것을 나타낸다. 재미있는 또 한가지 결과는 전자 수용체로서 용존 산소의 분포를 비교한 결과 MTBE의 분포가 용존 산소의 분포와 상반된다는 사실이다. 이것은 용존 산소가 MTBE의 생분해에 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 1994년부터 1997년까지 조사한 결과에 의하면 전체 MTBE의 총량이 감소함을 나타내고 있다. 이 사실은 간접적으로 MTBE의 자연 저감(Natural Attenuation)이 발생하고 있음을 나타내고 있다.

### 3.2 미 해안 경비대 기지내 탱크팜 현장

이 해안 경비대 기지는 미국 노스 캐롤라이나 주에 위치하고 있으며 강가에 접해있고 1940년부터 미해군에 의해 기지로 사용되어 왔다. 현재 한 탱크 팜 (tank farm)으로부터 유출된 유류 (가솔린, 디젤, 항공휘발유, 제트류)에 의해 오염된 지하수에 BTEX와 MTBE plume이 형성 되어있다. 1996년에 Geoprobe에 의한 토양 시료 채취 결과 전체 hydrocarbon의 총량은 약 500,000 kg으로 산출되었고 MTBE의 총량은 약 46에서 140kg 정도로 추산되었다. MTBE plume가운데 높은 농도의 methane이 발견되었으며 (3.0 ~ 10 mg/L) 2가의 Iron도 다량 축적돼 있음을 알 수 있었다. 여기서 이 지하수 층 내에서 용존 산소가 plume내에서 완전 결핍돼 (0.1 mg/Liter 이하) 있음을 알 수 있다 (배경농도 3.6 mg/Liter). 지하수층 내의 plume 단면을 따라 조사한 결과는 오염원으로부터 연간 약 2.76 kg의 MTBE가 용출됨을 알 수 있었다. 결과적으로 MTBE의 산출 용량이 최소 46 kg이었으므로 전체가 다 용출되는데 약 15년 이상 경과해야 함을 알 수 있다. MTBE의 methanogenic 조건하의 현장 내 1차 자연 저감 속도는 1.54 per year 인 것으로 계산되었다.

### 3.3 California 소재 해군 기지 주유소 유류 누출

California주에 위치한 이 해군 기지에서 1984년 9월부터 1985년 3월까지 약 42,000 liter의 유연 무연 휘발유의 누출이 보고되었다. 지하수의 오염 가운데 benzene plume은 오염원으로 부터 약 330m 이내에 그쳤으나 MTBE는 460m 지점서 최고의 농도를 나타냈고 MTBE plume 길이는 1200m에 이른다. MTBE와 BTEX plume내 용존 산소는 0.1 mg/Liter 이하이다 (배경 농도 3.6 mg/Liter). 배경 sulfate의 농도가 8000 mg/Liter에서 plume내에서 0.5 mg/Liter 이하로 발견되었다. 다량의 2가 Iron의 축적을 보여주고 있다. 1998년 6월과 1999년 6월에 조사한 MTBE의 농도 분포를 바탕으로 조사한 MTBE의 현장 내 자연 저감 속도 (1st order rate)는 각각 0.76과 0.38 per year로 산출되었다.

### 4. 결론

MTBE의 물리 화학적, 미생물학적 특성과 그에 따른 지하수내에서의 이동과 분해, 분포 등에 관해 관찰하였다. 예를 든 세가지 경우처럼 MTBE는 지하수에 침투하여 지하수의 흐름에 따라 장거리의 plume을 형성하며 비록 느린 속도이지만 자연 저감이 일어날 수도 있었다. MTBE의 생분해는 비록 특수 상황 (DO 농도 10 mg/Liter 이상 또는 methanogenic)에서만 보고되고 있지만 가능하며 그에 따른 정화 방법의 개발 역시 가능하리라 생각된다. 이에 MTBE의 지하수 오염에 관련해 장래의 연구 필요성을 요약하면 다음과 같다.

MTBE의 물리 화학적, 생물학적 전환 물질의 환경 내에서의 거동

지구 물리화학적 조건 하에서의 생물학적 분해율 및 분해 경로

새로운 개념에 의한 처리법 연구, 유망 연구 개발, 처리비용의 공법간 비교 및 공법의 최적화

MTBE의 장기 독성 및 음용수 내의 경구섭취 독성의 증장기 연구

발암성에 대한 기작 연구 및 자료의 확보