

가솔린첨가제 MTBE의 인체 및 생태영향

안윤주*, 이우미

건국대학교 환경과학과

Effects of Gasoline Additive, Methyl *tert*-Butyl Ether (MTBE) to Human Health and Ecosystem

Youn-Joo An* and Woo-Mi Lee

Department of Environmental Science, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

ABSTRACT

Methyl *tert*-butyl ether (MTBE), an octane booster that is added to the reformulated gasoline, has been a widespread contaminant in aquatic ecosystem. MTBE is a recalcitrant pollutant having low biodegradability. Due to its higher water solubility and low octanol-water partition coefficient, it can be rapidly transported to the surrounding water environment. Also, MTBE is a known animal carcinogen, and is classified as a possible human carcinogen by U. S. Environmental Protection Agency. The adverse effect of MTBE to aquatic biota was widely reported. In Korea, the recent detection of MTBE in groundwater near gasoline filling stations has drawn concern to public health and ecosystem. To address this concern, the effect of MTBE to human health and ecosystem was discussed in this review. Also, ecotoxicity data of MTBE for fish, invertebrates, and algae were extensively compared to estimate the hazard concentration 5 (HC₅) of MTBE as a screening level.

Key words : methyl *tert*-butyl ether (MTBE), gasoline additive, human health, ecosystem, ecotoxicity, HC₅

MTBE의 특성 및 환경매체 내 분포

1. MTBE 사용역사와 오염실태

Methyl *tert*-Butyl Ether (MTBE)는 Methanol과 Isobutylene으로 합성된 화합물질로 연료의 완전연소를 위한 가솔린 첨가제로 사용되고 있다. MTBE는 가솔린 구성성분 중 단독성분으로는 최다량(10~15% v/v) 함유되어 있으며, 자동차로 인한 대기 중의 일산화탄소와 오존 농도를 감소시키는 등

대기보전에 일조를 해왔다. MTBE는 1970년대 말 미국에서 사용되기 시작하였고, 1990년 대기정화법 (Clean Air Act)이 개정되면서 그 사용량이 증가하였으며, 1998년경에는 미국 내 Bulk Chemical 생산량으로 4위를 기록하였다 (Johnson *et al.*, 2000). 1990년대 초반 이후 미국뿐 아니라 유럽 등지에서 광범위하게 사용된 MTBE는 대기오염 저감물질이지만, 이와 동시에 지하수 및 지표수 오염에 대한 문제점이 제기되기 시작하였다. 지하수가 주요 식수원인 미국에서는 1993년 이후로 지하수와 지표수에서 MTBE가 검출되었고 (Newman, 1995), 1995년 캘리포니아주 Santa Monica 지하수에서 이취미 물질인 MTBE오염이 발견됨으로써 위해성에 관한

*To whom correspondence should be addressed.
Tel: +82-2-2049-6090, E-mail: anyjoo@konkuk.ac.kr

논란이 일어나기 시작하였다. MTBE는 지하저장탱크(Underground Storage Tank, UST)의 누유로 인해 환경매체로 누출되며, 지표수의 경우 Boating과 같은 여가활동이 주요 오염원이 될 수 있다(An *et al.*, 2002). 미국환경청(U. S. Environmental Protection Agency)은 MTBE를 잠재적 인체발암물질(Possible Human Carcinogen)로 규정하는 등 인체발암성이 제기되면서 MTBE에 대한 우려와 사용규제에 대한 필요성이 부각되고 있다. 미국은 연방차원에서의 규제기준은 없지만 일부 주(예: 캘리포니아)는 주정부 차원의 규제기준을 설정하고 있다.

유럽에서도 1995년부터 1999년까지 가솔린에서의 MTBE사용량은 23% 증가했다. 독일의 최근 연구에 의하면 독일 내 50개 도시로부터 정수처리를 마친 음용수 시료에서 MTBE를 분석한 결과(DL 10 ng/L), 46%의 시료에서 MTBE가 검출되었고, 농도범위는 17~712 ng/L로 조사되었다(Kolb and Püttmann, 2006)

우리나라는 1993년 무연휘발유 공급이 의무화되면서 연료에 MTBE를 사용하기 시작하여 약 11% (v/v)까지 첨가되어 왔다. 2003년 국정감사에서 MTBE 오염과 관련한 실태조사 필요성이 제기되었고, 국내 지하수 및 토양에도 분포되었을 것으로 추정되면서, 환경부는 최근 2년간에 걸친 MTBE 국내 오염실태 조사사업을 수행하였다. 그 결과, 주유소 인근 지하수에서 MTBE오염이 확인되었으며, 지속적인 추가 모니터링을 통해 체계적인 관리방안을 마련하겠다고 발표한 바 있다.

2. MTBE의 물리화학적 특성

MTBE는 분자구조에 Ether기를 가지고 있는 난분해성 물질로(Fig. 1), 생분해성이 낮고 환경매체 내의 잔류기간이 길다(Johnson *et al.*, 2000). MTBE는 가솔린의 기타 구성성분(Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes 등)에 비해 높은 수용해도(약 40,000 mg/L), 낮은 Kow값(log Kow 약 1.24)을 가지고 있다(Andrews, 1998; An *et al.*, 2002). 이러한 성질로 인해 MTBE는 토양입자에 잘 흡착되지 않고, 지하수로 유입될 경우 지하수 흐름을 타고 단시간 내에 광범위한 지역으로 확산될 가능성이 높다. 또한 MTBE는 이취미물질로 사람에게 따라 단맛, 쓴맛이 있다고 알려져 있으며, 맛과 냄새는 각

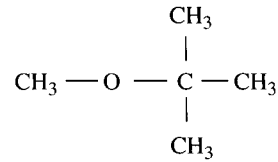


Fig. 1. Molecular structure of methyl *tert*-buthyl ether.

Table 1. Physical and chemical properties of MTBE at 25°C¹⁾

Property	MTBE CH ₃ OC(CH ₃) ₃
Molecular weight	88.15
Specific gravity (g/cm ³) ²⁾	0.7404
Water solubility (mg/L)	42000
Vapor pressure (Pa)	33500
Henry's law constant (Pa m ³ /mol)	70.31
Log K _{ow}	0.94
Log K _{oc} ³⁾	1.05
% Volume in gasoline ^{3),4)}	10~15
Water solubility in gasoline mixture (mg/L)	4300 ⁴⁾ , 4700 ⁵⁾
Biodegradation rate (% per day) ³⁾	0.01~0.1
Odor Threshold (ppbv) ³⁾	95
Taste Threshold (μg/L) ³⁾	10~130

¹⁾Data from Mackay *et al.* (Mackay *et al.*, 1999) unless otherwise noted, ²⁾measured at 20°C, ³⁾Day (Day, 2000), ⁴⁾Based on gasoline containing 10% MTBE, 1% benzene, 5% toluene, 1% ethylbenzene, and 8% total xylenes (Day, 2000), ⁵⁾MTBE solubility is from reformulated gasoline containing 11% MTBE and BTEX solubility from conventional gasoline containing 1% benzene, 5% toluene, 1.5% ethylbenzene, and 10% total xylenes at 20°C (Johnson *et al.*, 2000)

각 2.5~680 μg/L, 2.5~190 μg/L으로 사람에게 따라 MTBE를 감지할 수 있는 범위가 광범위하다(Keller *et al.*, 1998).

MTBE의 인체독성

1. MTBE의 발암효과

MTBE의 동물발암성은 실험연구를 통해 이미 규명이 되었으며, 미국환경청(US EPA)은 MTBE를 잠재적 인체발암물질로 규정하는 등 인체발암성이 의심되고 있다. 국제암연구센터(International Agency for Research on Cancer, IARC)에 의하면 MTBE는

Group 3 carcinogen (not classifiable as to its carcinogenicity to humans)로 분류되어 있다.

Table 2는 MTBE에 대한 설치류의 급성독성자료로, Rat을 대상으로 섭취, 흡입, 그리고 피부접촉의 경로로 4시간 동안 MTBE를 노출시켰을 때 LD50와 LC50를 나타낸 것이다 (ECB, 2000 위해성평가 보고서에서 인용). 동물실험을 통해 MTBE가 체내

로 흡수될 경우 영향을 받는 기관은 간과 신장인 것으로 나타났다 (Burleigh-Flayer *et al.*, 1992). 설치류를 이용한 독성실험에서 흡입의 경우 3,000 ppm 이상일 때, 섭취의 경우 250 mg/kg 이상 섭취시켰을 때 종양이 발생하였다. 72주 동안 CD-1 mouse에 MTBE 흡입실험결과 8,000 ppm을 흡입시킨 수컷의 16%에서 간암이 발생했고, 33%는 간세포에서 양성종양과 악성종양이 함께 발견되었다. 대조군에서 간암발생률이 4%인 것에 비하면 약 4배 정도 암 발생률이 높은 것으로 나타났다. 또한 암컷의 경우 같은 농도에서 간암발생이 2%로 수컷이 암컷보다 MTBE에 더 영향을 받는 것을 연구되었다. 동물 실험에서 MTBE의 흡입에 대한 NOAEC은 400 ppm, 섭취에 대한 LOAEC은 250 mg/kg으로 산출되었다.

설치류에 대한 장기간의 실험에서 MTBE는 잠재적인 발암을 나타냈는데, 암컷에 고용량 (29,000 mg/m³)의 MTBE를 흡입시켰을 때 간세포에 Adenoma 발생률이 증가한 것으로 나타났다 (WHO, 2005). Table 3은 설치류를 MTBE에 장기간 노출

Table 2. Acute toxicity of MTBE to animals (Rodents). (Adapted from ECB, 2002)

Exposure route	Exposure duration	LD50/LC50
Oral	4 hours	3,800 mg/kg
Oral	4 hours	3,866 mg/kg
Oral	4 hours	4,000 mg/kg
Oral	4 hours	> 2,000 mg/kg
Inhalation	4 hours	85 mg/L
Inhalation	4 hours	120 ~ 140 mg/L
Dermal	4 hours	> 10,200 mg/kg
Dermal	4 hours	> 10,000 mg/kg
Dermal	4 hours	> 2,000 mg/kg

*Tests were conducted based on OECD guideline 401 or 402 study

Table 3. Chronic toxicity of MTBE to animals (rodents) (Adapted from ECB, 2002)

Test species	Duration/route	Doses	NOAEL/LOAEL	Effects at LOAEL
Sprague-Dawley Rat	14d-oral	357 ~ 1,428 mg/kg ¹⁾	< 357/357 mg/kg ¹⁾	Depressed Lung weight
Sprague-Dawley Rat	28d-oral	90 ~ 1,750 mg/kg ¹⁾	90/440 mg/kg ¹⁾	Increased kidney weight, hyaline droplet formation in kidney pct
Sprague-Dawley Rat	28d-oral	250 ~ 1,500 mg/kg	< 250/250 mg/kg ¹⁾	Kidney protein droplet nephropathy
Sprague-Dawley Rat	90d-oral	100 ~ 1,200 mg/kg ¹⁾	300/900 mg/kg ¹⁾	Increased liver weight, AST ²⁾ , increased cholesterol
Sprague-Dawley Rat	90d-oral	200 ~ 1,200 mg/kg ¹⁾	< 200/200 mg/kg ¹⁾	³⁾ Increased liver weight, Signs of morphological changes to hepatocyte cell structures in electron microscopy
Fisher-344 Rat	28d-inhalation	400 ~ 8,000 mg/kg	400/3,000 ppm	Proliferation of the kidney proximal tubuli epithelial cells
CD-1 Mouse	28d-inhalation	400 ~ 8,000 mg/kg	400/3,000 ppm	Liver cell proliferation
CD-rat	31w-inhalation	250 ~ 1,000 ppm	500/1,000 ppm	Depressed lung weight (females), increased hemoglobin, blood urea nitrogen and LDH ⁴⁾ (males)
Fisher-344 Rat	13w-inhalation	800 ~ 8,000 ppm	800/4,000 ppm	Abnormalities in kidney pct morphology, changes in hormone levels, Alterations in red blood cell parameters

¹⁾Gavage administration applied, ²⁾aspartate amino transferase, ³⁾LOEL, ⁴⁾lactate dehydrogenase

시켰을 때 NOAEC/LOAEC값을 제시하고 있는데 (ECB, 2000 위해성평가보고서에서 인용), Fisher-344 와 Sprague-Dawley Rat의 정소세포에서 Adenoma가 발생하였다. 대부분 악성종양은 고농도에서 발생하였고 MTBE에 대한 유전독성은 관찰되지 않았다(ECB, 2002).

2. MTBE의 비발암효과

MTBE는 미국환경청의 통합위해도정보시스템(Integrated Risk Information System, IRIS) 하에서 평가된 바 있으며, 호흡경로에 의한 비발암암초치는 3 mg/m^3 로 알려져 있다. 미국 환경청의 National Health and Environmental Effects Research Laboratory (NHEERL)에서 수행된 인체 노출평가 실험에 의하면 지원자(남자 19명, 여자 18명)를 대상으로 1.39 ppm 의 MTBE를 한 시간 동안 흡입시킨 결과 별다른 영향을 받지 않는 것으로 나타났고, 2명의 지원자를 대상으로 혈액을 채취하여 분석한 결과 TBA로 신속하게 대사되는 것으로 조사되었다.

미국 알래스카주의 Fairbanks에서 연료에 MTBE를 사용하기 시작한 이후로 거주민들이 두통, 현기증, 그리고 구역질 등의 증상을 호소했다. 또한 MTBE노출이 있는 작업장에서 근무하는 노동자를 대상으로 조사한 결과 목이 타는 듯한, 기침, 메스꺼움 또는 구토, 현기증, 방향감각 상실이나 혼미한 증상이 나타났고 또한 설사, 열, 식은땀, 피부염증, 근육통, 피로, 실신, 호흡곤란 증상이 관찰되었다(ECB, 2002). 근무자들의 혈액검사결과 작업 전에는 $0.013 \mu\text{mol/L}$ 로, 작업 후에는 $0.02 \mu\text{mol/L}$ 로 증가하였으며, 채취한 혈액 중 MTBE는 최대 $0.42 \mu\text{mol/L}$ 까지 측정되었다. 또한 몇몇 근무자에서는 MTBE의 대사산물인 TBA가 고농도로 검출되었다. 그리고 자동차를 이용하여 통근하는 사람을 대상으로 혈액 내 MTBE를 측정하였을 때 통근 전에는 $0.002 \mu\text{mol/L}$ 였으나 작업장에 도착하였을 때에는 혈액 내 농도가 $0.011 \mu\text{mol/L}$ 로 약 6배가 증가하였다(ECB, 2002). 한편 $1 \sim 76 \mu\text{g/L}$ 의 MTBE와 $0.2 \sim 14 \mu\text{g/L}$ benzene이 함유된 수돗물을 5~8년 동안 섭취한 60명의 환자에서 명백히 설명할 수 없는 다양한 증상이 나타났는데 이는 혈액 림프구주변에서 세포괴사로 인한 것으로 밝혀졌다

(Vojdani *et al.*, 1997).

MTBE의 생태영향

MTBE에 대한 생태영향은 현재까지 대부분 수생태계를 대상으로 연구되어 있다. MTBE는 휘발성을 가지는 유기오염물질이므로 수생태계에서의 독성자료는 거의 급성독성자료이며, 생활사가 다른 생물종에 비해 짧은 조류(Algae)에 대해서만 만성 노출에 의한 영향이 보고되어 있을 뿐이다. 본 연구에서는 수생태계에 대한 MTBE의 영향을 파악하기 위해 영양단계별(어류, 무척추동물, 조류 등)로 구분하여 각 생물종에 대해 독성자료를 토대로 심도있게 고찰하였다.

1. 어류독성

Table 4는 MTBE에 대한 어류의 독성자료이다. 독성시험 중 가장 많이 이용된 종은 *Pimephales promelas*이다. 어류에 대한 독성종말점은 대부분이 LC50이었고 동일 노출기간이라 하더라도 어종에 따라 그 값의 차이가 현저하였다. 또한 동일 어종, 동일 노출시간이라 하더라도 실험자에 따른 독성 값의 차이가 있는 것으로 나타났다. MTBE에 대한 어류독성의 최저값과 최고값은 상당한 차이가 나타났다는데 최저독성값은 *Pimephales promelas*를 7일간 노출시켰을 때 성장에 대한 NOEC값으로 제시된 234 mg/L 이다(Hockett, 1997). 최고값은 Longo (1995)가 수행한 *Oryzias latipes*을 8일간 노출시켜 얻은 LOEC값(2600 mg/L)으로 발달장애를 측정한 값이다. Wong *et al.* (2001)은 *Lepomis macrochirus*를 이용한 실험에서 96시간의 LC50와 평형상태에 대한 EC50 측정결과 두 가지 독성종말점 모두 $1,054 \text{ mg/L}$ 로 관찰되었다. 또한 NOEC은 767 mg/L 로 100%의 치사율을 나타낸 농도는 $1,450 \text{ mg/L}$ 로 측정되었다. *P. promelas*에 대한 31일간의 만성 독성 실험결과 독성종말점에 따라 독성값의 차이가 크게는 약 3배 정도 나타났다(Wong *et al.*, 2001). 어류의 MTBE에 대한 민감도를 살펴보면 *P. promelas* > *O. mykiss* > *L. macrochirus* > *O. latipes*의 순으로 앞에서 언급한 최저독성값을 나타낸 *P. promelas*가 가장 민감하였고, 최고독성값을

Table 4. Toxicity of MTBE to fish

Species	Duration	Endpoint	Type	Conc. (mg L ⁻¹)	Reference
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	24h	LC50	flow through	1045	Hockett, 1997c
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	72h	LC50	flow through	1026	Hockett, 1997c
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	96h	LC50	flow through	980	Hockett, 1997c
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	96h	LC50	flow through	672	Geiger <i>et al.</i> , 1981
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	96h	LC50		706	Veith <i>et al.</i> , 1983
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	96h	LC50	static, renewal	929	BenKinney <i>et al.</i> , 1994
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	7d	NOEC (growth)	static renewal	234	Hockett, 1997c
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	7d	LOEC (growth)	static renewal	388	Hockett, 1997c
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	31d	IC20 (fry growth-dry wt)	flow through	279	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	31d	NOEC (fry growth-length)	flow through	299	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	31d	LOEC (fry growth-length)	flow through	450	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	31d	NOEC (embryo/egg mortality)	flow through	720	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	31d	NOEC (time to hatch)	flow through	299	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	31d	LOEC (time to hatch)	flow through	450	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	31d	NOEC (hatch mortality)	flow through	720	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	31d	NOEC (posthatch fry mortality)	flow through	450	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	31d	LOEC (posthatch fry mortality)	flow through	720	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Lepomis macrochirus</i> (Bluegill sunfish)	96h	LC50 (mortality)	flow through	1054	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Lepomis macrochirus</i> (Bluegill sunfish)	96h	EC50 (equilibrium)	flow through	1054	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Alburnus alburnus</i> (Bleak)	96h	LC50		> 1000	Bengtsson and Tarkpea, 1983
<i>Onchorhynchus mykiss</i> (Rainbow trout)	96h	LC50	flow through	887	Hockett, 1997a
<i>Onchorhynchus mykiss</i> (Rainbow trout)	96h	LC50		1237	BenKinney <i>et al.</i> , 1994
<i>Oryzias latipes</i> (Medaka)	8d	LOEC (development)		2600	Longo, 1995

Table 5. Toxicity of MTBE to invertebrates

Species	Duration	Endpoint	Type	Conc. (mg L ⁻¹)	Reference
<i>Daphnia magna</i> (Cladoceran)	48h	EC50		651.4	Huels AG, 1991a
<i>Daphnia magna</i> (Cladoceran)	48h	EC50	flow through	472	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Daphnia magna</i> (Cladoceran)	48h	LC50	static, renewal	542	Hockett, 1997b
<i>Daphnia magna</i> (Cladoceran)	96h	LC50		681	BenKinney <i>et al.</i> , 1994
<i>Daphnia magna</i> (Cladoceran)	96h	LC50	static, renewal	542	Hockett, 1997b
<i>Daphnia magna</i> (Cladoceran)	96h	EC50		720	Hernando <i>et al.</i> , 2003-
<i>Daphnia magna</i> (Cladoceran)	96h	EC25		57	Hockett, 1997b
<i>Daphnia magna</i> (Cladoceran)	21d	MATC (mortality)	flow through	117	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Daphnia magna</i> (Cladoceran)	21d	NOEC (growth)	flow through	50	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Daphnia magna</i> (Cladoceran)	21d	LOEC (growth)	flow through	100	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Ceriodaphnia dubia</i> (Cladoceran)	48h	LC50	static, renewal	340	Hockett, 1997b
<i>Ceriodaphnia dubia</i> (Cladoceran)	5d	LOEC (survival)	static, renewal	580	Hockett, 1997b
<i>Ceriodaphnia dubia</i> (Cladoceran)	5d	NOEC (survival)	static, renewal	342	Hockett, 1997b
<i>Ceriodaphnia dubia</i> (Cladoceran)	5d	LOEC (Reproduct)	static, renewal	342	Hockett, 1997b
<i>Ceriodaphnia dubia</i> (Cladoceran)	5d	NOEC (Reproduct)	static, renewal	202	Hockett, 1997b
<i>Brachionus calyciflorus</i> (rotifer)	24h	LC50		960	Werner and Hinton, 1998
<i>Nitocra spinipes</i> (copepod)	96h	LC50		> 1000	Bengtsson and Tarkpea, 1983
<i>Physa gyrina</i> (snail)	96h	EC50	flow through	559	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Physa gyrina</i> (snail)	96h	LC50	flow through	1036	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Hyalalela azteca</i> (amphipod)	96h	EC50	flow through	473	Wong <i>et al.</i> , 2001

나타낸 *O. latipes*가 가장 둔감한 종으로 나타났다. *P. promelas*에 대한 96h-LC50인 980 mg/L와 31d-IC20 (growth)인 289.4 mg/L를 이용하여 ACR (Acute-Chronic Ratio)을 산정한 결과 3.4로 계산되었다(Wong *et al.*, 2001).

2. 무척추동물 독성

Table 5은 MTBE에 대한 무척추동물의 독성자료이다. Hockett (1997)은 *C. dubia*를 5일간 노출 실험하여 생존율과 번식에 대한 NOEC과 LOEC값을

Table 6. Toxicity of MTBE to Microalgae

Species	Duration	Endpoint	Type	Conc. (mg L ⁻¹)	Reference
<i>Selenastrum carpicornutum</i> (green algae)	96h	IC20		103	API, 1999
<i>Selenastrum carpicornutum</i> (green algae)	96h	IC25		134	API, 1999
<i>Selenastrum carpicornutum</i> (green algae)	96h	IC50	static	491	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Selenastrum carpicornutum</i> (green algae)	96h	EC50		184	BenKinney <i>et al.</i> , 1994
<i>Selenastrum carpicornutum</i> (green algae)	5d	NOEC (growth)		2400	Rousch and Sommerfeld, 1998
<i>Navivula pelliculosa</i> (diatom)	5d	NOEC (growth)		1920	Rousch and Sommerfeld, 1998
<i>Synechococcus leopoliensis</i> (Blue-green algae)	3d	NOEC (growth)		1920	Rousch and Sommerfeld, 1998
<i>Scenedesmus subspicatus</i> (green algae)	72h	NOEC		470	Huels AG, 1991b

측정하였다. 생존에 대한 NOEC과 LOEC은 342 mg/L, 그리고 580 mg/L으로 측정되었고 번식에 대한 NOEC, LOEC은 342 mg/L, 202 mg/L로 측정되었다. Hernando *et al.* (2003)은 OECD Guideline 202와 ISO 6341 method를 이용하여 *D. magna*의 유영장애 EC50를 관찰한 결과 720 mg/L로 나타났다. 이 값은 *D. magna*에 대해 다른 시험자들에 의해 수행된 독성값 중 가장 높은 값으로 BenKinney *et al.* (1994)나 Hockett (1997)이 반수치사량을 측정하는 것 보다 높은 농도였다. Hockett (1997)이 수행한 *C. dubia*의 48h-LC50와 *D. magna*의 48h-LC50를 비교하면 *C. dubia*의 독성값이 (340 mg/L)이 *D. magna*의 독성값(542 mg/L)보다 더 낮아 *C. dubia*가 *D. magna*에 비해 MTBE에 더 민감하게 반응하였다. Wong *et al.* (2001)이 수행한 *Daphnia magna*, *Physa gyrina* 그리고 *Hyalloella azteca*에 대한 MTBE 독성시험에서 가장 민감한 반응을 나타낸 것은 *Daphnia magna*였다. MTBE에 대한 갑각류의 민감도는 *C. dubia* > *D. magna* > *H. azteca* > *P. gyrina* 순으로 가장 민감한 종은 *C. dubia*로 나타났다.

3. 조류독성 (Algal Toxicity)

앞에서 언급한 바와 같이 조류에 대한 만성독성

은 어류나 무척추동물에 비해 노출기간이 짧은 것이 특징이다. 조류의 경우 96시간 동안에 여러 세대에 걸친 분열이 일어나기 때문에 96시간 노출에 의한 시험은 만성독성으로 평가하였다.

MTBE의 조류독성자료는 Table 6에 정리되어 있다. Wong *et al.* (2001)은 *S. carpicornutum*에 대해 Cell density의 50%감소를 측정하는 결과 491 mg/L로 나타났다. *S. carpicornutum*를 이용한 다른 시험에서 5일간의 성장감소를 측정하는 결과 4,800 mg/L로 상당히 높은 농도로 측정되었다 (Rousch and Sommerfeld, 1998).

생물종에 따른 MTBE독성의 차이는 MTBE의 소수성 (lipophilic)성질과도 연관이 있는데, 이는 생물체의 지방함유량에 따라 흡수될 수 있는 MTBE의 양이 영향을 받기 때문이다. 예를 들면 *N. pelliculosa*이 *S. carpicornutum*보다 MTBE독성에 더 민감한데, *N. pelliculosa* 저장산물로 기름성분을 가지고 있다 (Rousch and Sommerfeld, 1998). 그러나 지방함유량뿐 아니라 형태적인 특성도 독성과 관계가 있다. *S. leopoliensis*는 *S. carpicornutum*보다 MTBE 독성에 더 민감한데, 그 원인은 Membrane-bound organelle이 없는 *S. leopoliensis*가 MTBE에 더 쉽게 노출될 수 있기 때문이다 (Rousch and Sommerfeld, 1998).

Table 7. Toxicity of MTBE to other aquatic organisms

Species	Duration	Endpoint	Type	Conc. (mg L ⁻¹)	Reference
<i>Hexagenia limbata</i> (mayfly)	96 h	EC50	flow through	581	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Chronomos tentans</i> (midge)	48 h	EC50	flow through	1742	Wong <i>et al.</i> , 2001
<i>Rana temporaria</i> (amphibian)	96 h	LC50		2500	Paulov, 1987

4. 기타 수서생물

Table 7은 어류, 물벼룩류, 그리고 조류를 제외한 기타 수서생물에 대한 MTBE의 독성자료이다. *Rana temporaria*는 앞에서 제시한 다른 수서생물에 비해 가장 독성에 둔감한 것으로 나타났고 그 다음으로 둔감한 종은 *Chronomos tentans* 이었다. 본 연구에서 수집된 MTBE의 수서독성자료 중 MTBE에 대한 결정론적 생태위해성평가를 수행할 경우 가장 민감한 값으로 제시할 수 있는 것은 최저값인 *S. carpicornutum*의 96h-IC20인 103 mg/L이다.

5. Acute-Chronic Ratio

ACR (Acute-Chronic Ratio)은 같은 물질과 비슷한 조건의 급성독성값과 만성독성값의 비를 이용하여 산정된다. Wong *et al.* (2001)은 *P. promelas*와 *D. magna*에 대한 ACR을 산출하였다. *P. promelas*에 대한 96h-LC50인 980 mg/L과 31d-IC20 (growth)인 289.4 mg/L를 이용하여 ACR을 산정결과 3.4로 계산되었다. 또한 *D. magna*의 경우 급성독성값인 472 mg/L (48h-EC50)와 만성값인 41.6 (IC20)를 이용하여 11.3로 제시하고 있다. 본 연구에서는 위에서 수집된 자료를 이용하여 각 생물종별 ACR을 산출하였다. ACR의 산출기준은 SMAV (Species Mean Acute Value)와 SMCV (Species Mean Chronic Value)을 산출하고 SMAV와 SMCV의 비를 이용하여 결정하였다. *P. promelas*의 SMCV와 SMCV는 879.6, 455.8로 산정되어 어류의 ACR은 1.9로 산출되었다. *D. magna*의 경우 SMCV와 SMCV순으로 594.8, 70.7로 ACR은 8.4로 계산되었다. 위의 값을 이용하여 MTBE에 대한 수서생물의 ACR값을 산정한 결과 4로 결정되었다. 그러나 HC₅산정 시 수서생물의 보호를 위하여 ACR이 10 이하일 경우 기본값으로 10을 적용한다 (ANZECC, 2000).

Table 8. Taxonomically different types of organisms (Aldenberg and Slob, 1993)

Major subdivisions of organisms	Types of organisms that are considered as being taxonomically different for AF Method
Fish	Fish
Invertebrates	Crustaceans, insect, mollusks, annelids, echinoderms, rotifers, hydra
Plants	Green Algae, blue algae, red algae, macrophytes
Others	Blue-green algae (cyanobacteria), amphibians, bacteria, protozoans, coral, fungi and others

6. MTBE에 대한 수서생물의 HC₅

수서생물에 대한 HC₅를 종민감도분포 (Species Sensitivity Distribution, SSD)를 적용하여 산출하였다. 5종 이상의 다양한 데이터를 이용한 수학적인 계산결과 산출된 농도가 큰 차이를 나타내지 않았기 때문에 5종에 대한 NOEC 자료는 독성데이터 세트로 충분하다고 할 수 있다 (Pedersen *et al.*, 1994). 이러한 근거를 바탕으로 위에서 제시한 독성값을 생물종별로 분류한 후 전체적인 수생태계의 영향을 예측하기 위하여 분류학적으로 다른 4개의 그룹에서 5개 종 이상의 독성데이터를 이용하였다 (Table 8 참조). 독성자료를 급성값과 만성값으로 분류한 후, 비교적 자료가 풍부한 급성독성값을 토대로 생물종별 기하평균값을 이용하여 종민감도 분포를 구축하고 MTBE에 대한 수생태계의 HC₅를 산정하였다. 그 결과 MTBE에 대한 수생태계의 HC₅는 311.88 mg/L로 (50% confidence) 계산되었고, 만성효과로 외삽하기 위하여 ACR 10을 적용했을 때 최종적으로 31.18 mg/L로 예측되었다.

결론

MTBE는 환경다매체에 널리 분포되어 있는 환

경오염물질로 다양한 경로를 통해 인체나 생태계에 노출되고 있다. 특히 높은 수용해도, 낮은 생분해성과 같은 물리화학적 특성은 MTBE의 빠른 확산과 잔존성과 크게 연관이 있으며, 동물발암물질로 확인된 물질인 만큼, 현시점에서 인체발암성 여부는 규명되고 있지 않으나, 추후 지속적인 연구와 모니터링이 필요한 오염물질이다. 특히 미국이나 유럽국가에서 음용수 오염이 보고되고 있고, 최근 국내에서도 환경 중 MTBE오염이 확인된 만큼 이 물질의 노출로 인한 인체 및 생태영향에 대한 파악이 필요하다고 사료된다. 특히 매우 저농도이기도 하지만 음용수에서의 검출은 만성노출의 가능성을 시사하므로 따라서 MTBE 만성노출에 대한 연구가 필요하다. 수생태계에서도 대부분의 연구는 급성연구에 집중되어 있으나, 난분해성인 MTBE에 수생생물이 지속적으로 노출될 때 발생하는 생태독성, 그리고 위해성에 대한 연구가 추후 수행되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Aldenberg T and Slob W. Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 1993; 25: 48-63.
- An Y-J, Kampbell DH and Cook ML. Co-occurrence of methyl *tert*-butyl ether and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene compounds at marinas in large reservoir. *J Environ Engr -ASCE* 2002; 128: 902-906.
- An Y-J, Kampbell DH and Sewell GW. Water quality at five marinas in Lake Texoma as related to methyl *tert*-butyl ether (MTBE). *Environ Pollut* 2002; 118: 331-336.
- Andrews C. MTBE-A long-term threat to ground water quality. *Groundwater* 1998; 36: 705-706.
- ANZECC. National Water Quality Management Strategy Water Quality and Monitoring Guidelines. 2002.
- API. Toxicity of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) to *Selenastrum capricornutum* under static test conditions: ENSR Environment Toxicology Laboratory for American Petroleum Institute. 1999.
- Bengtsson BE and Tarkpea M. The acute aquatic toxicity of some substances carried by ship. *Marine Pollut. Bulletin* 1983; 14(6): 213-214.
- BenKinney MT, J.F. B, J.S. G and P.A. N (1994). Acute toxicity of methyl-tertiary-butyl ether to aquatic organisms. Abstract 15th Annual SETAC Meeting 30 October-3 November 1994 Denver, Co. USA.
- Burleigh-Flayer HD, Chun JS and Kintigh WJ. (1992). Methyl Tertiary Butyl Ether: Vapor Inhalation Oncogenicity study in CD-1 Mice: Bushy Run Research Center.
- Day MJ. Fate and Transport of fuel components below slightly leaking underground tanks. *Soil Sediment & Groundwater* 2000; MTBE special issue: 21-24.
- ECB. Tert-Butyl Methyl Ether. European Union Risk Assessment Report. 2002
- Geoger DL, Call DJ and Brooke LT. Acute toxicities of Organic chemicals to Fathead Minnows (*Pimephales promelas*), Vol. IV. Center for lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin, Superior, WI, USA. 1981.
- Hernando MD, M. E, A.R. F-A and Y. C. Combined toxicity effects of MTBE and pesticides measured with *Vibrio fischeri* and *Daphnia magna* bioassays. *Water Res* 2003; 37: 4091-4098.
- Hockett JR. Acute Toxicity of MTBE to the *Daphnia magna* Under Static-renewal Test Conditions (Study Number 0480-378-003-001). ENSR. Fort Collins, Co. USA. (1997a).
- Hockett JR. Acute Toxicity of MTBE to the *Daphnia magna* Under Static-renewal Test Conditions (Study Number 0480-378-003-001). ENSR. Fort Collins, Co. USA. (1997b).
- Hockett JR. Short-term Sub-chronic toxicity of MTBE to the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) under static-renewal test conditions (Study Number 0480-378-005-001). ENSR. Fort Collins, Co. USA. (1997c).
- Huels AG. Bestimmung der Auswirkungen von MTB-Ether auf das Schwimmverhalten von *Daphnia magna* (nach EG 84/449, Nov, 1989). *Marl.* 1991a.
- Huels AG. Bestimmung der Auswirkungen von MTB-Ether (Driveron) auf das Wachstum von *Scenedesmus subspicatus* 86.81.SAG. 1991b.
- Johnson R, Pankow J, Bender D, Price C and Zogorski J. MTBE-To what extent will past releases contaminate community water supply wells? *Environ Sci Technol* 2000; 34: 210A-217A.
- Keller A, Froines J, Koshland C, Reuter J, Suffet I and Last J. Health & Environmental Assessment of MTBE. Report to the governor and legislature of the State of California: University of California. 1998.
- Kolb A and Püttmann W. Methyl *tert*-butyl ether (MTBE) in finished drinking water in Germany. *Environmental Pollution* 2006; 40: 294-303.

- Longo SE. Effects of Methyl-*tert*-butyl Ether and Naphthalene on the Embryo of the Japanese Medaka (*Oryzias latipes*). MS thesis, Graduate school-New Brunswick Rutgers, NJ, USA, The state University of New Jersey and The Graduate school of Biomedical Sciences Robert Wood Johnson Medical School 1995.
- Mackay D, Shiu W-Y and Ma K-C. Physical-chemical properties and environmental fate handbook. Chapman & Hall, CRC netBase. 1999
- Newman A. MTBE detected in survey of urban groundwater. *Environ Sci Technol* 1995; 29: 305A.
- Pedersen F, P, Kristense AD and Christensen HW. Ecotoxicological evaluation of industrial wastewater. Danish Environmental Protection Agency Ministry of Environment Copenhagen 1994; Miljøprojekt nr. 254.
- Rousch JM and Sommerfeld MR. Liquid-gas partitioning of the gasoline oxygenate methyl *tert*-butyl ether (MTBE) under laboratory conditions and its effect on growth of selected algae. *Arch Environ Contam Toxicol* 1998; 34: 6-11.
- Veith GD, Call DJ and Brook LT. Estimating the acute toxicity of Narcotic Industrial Chemicals to Fathead Minnows. *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Sixth symposium (ASTM-STP-802)*. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, USA. 1983; 90-97.
- Vojdani A, Mordechai E and Brautbar N. Abnormal apoptosis and cell cycle progression in humans exposed to methyl-tertiary-butyl ether and benzene contaminating water. *Human and Experimental Toxicology* 1997; 16: 485-494.
- Werner I and Hinton DE. Toxicity of MTBE to freshwater organisms. In: University of California and UC Toxicity Substances Research and Teaching Program. Health and Environmental Assessment of MTBE. Report to the Governor and Legislature of the State of California. Vol. III. Sacramento. CA. USA. 1998; 174-193.
- WHO. Methyl tertiary-butyl ether (MTBE) in drinking-water. 2005.
- Wong DCL, Arnold WR, Rausina GA, Mancini ER and Steen AE. Development of a freshwater aquatic toxicity database for ambient water quality criteria for methyl tertiary-butyl ether. *Environ Toxicol Chem* 2001; 20: 1125-1132.