

# DBM(DiButyl Maleate)을 포함한 잠재적 디젤첨가제 생분해특성

## Biodegradation of Potential Diesel-Oxygenate Additive Including DBM(DiButyl Maleate)

장 순 응<sup>†</sup>

Chang, Soonwoong

**ABSTRACT :** In this study, we have evaluated biodegradability of diesel-oxygenates including DBM and gasoline-oxygenates having similar physio-chemical properties using indigenous aerobic microorganisms from a diesel-contaminated soil. Toluene and Ethanol have shown higher biological activity and the first-order degradation rate constants ranged around  $0.11 \sim 0.3 \text{ day}^{-1}$ . However, MTBE, gasoline-oxygenate has shown as a limited substrate. Moreover, As increased initial concentrations of DBM and TGME, degradation rates of those were decreased relatively. As a strategy to evaluate biodegradability of DBM and TGME, reduction of diesel-oxygenates,  $\text{CO}_2$  production and toxicity by algae were monitored. This results indicated possible mineralization of diesel-oxygenates, But we could predict that residual byproduct produced even though complete consumption of diesel-oxygenates were observed if algal toxicity variation considered. In conclusion, it is the first report that diesel-oxygenates including DBM could be biodegraded effectively by indigenous soil microorganisms and this result increased the possibility of bioremediation technology to apply into oil-contaminated sites.

**Keywords :** Biodegradation, DBM, Diesel-Oxygenate, Algal Toxicity

**요 지 :** 본 연구에서는 디젤오염토양에서 활성화된 토착미생물을 이용한 DBM을 포함한 디젤첨가제와 유사한 물리화학적 특성을 갖는 가솔린첨가제를 대상으로 호기성 조건에서의 생분해성 평가를 수행하였다. Toluene, Ethanol 등이 가장 높은 활성도를 보였고, 일차분해상수는  $0.11 \sim 0.3 \text{ day}^{-1}$ 의 범위를 보여주었다. 반면에, 가솔린첨가제인 MTBE는 낮은 분해 특성을 보여주어 토양미생물에 제한적인 분해기질로 나타났다. 이와 더불어, DBM과 TGME를 대상으로 초기농도의 증가에 따른 분해 특성을 조사한 결과 초기농도 증가에 따라 분해속도는 감소하는 것으로 관찰되었다. 또한 DBM과 TGME의 생분해도를 평가하기 위한 방안으로 디젤첨가제의 저감과 동시에  $\text{CO}_2$  생성 모니터링과 조류에 의한 독성 변화를 조사한 결과, 디젤첨가제의 농도 감소와 더불어  $\text{CO}_2$  생성량의 증가는 DBM과 TGME의 무기화를 간접적으로 보여주고 있으나, DBM과 TGME이 완전히 분해되었음에도 불구하고 조류에 의한 잔류 독성이 남아있는 결과는 완전 무기화가 일어나지 않고 중간 부산물이 생성된 것으로 추정된다. 그럼에도 불구하고, DBM과 TGME를 포함한 디젤첨가제에 대한 생물학적 분해 연구는 국내에서 처음 보여주는 결과로 국내 유류오염지역의 생물학적 자연저감의 원리를 적용한 현장적용 타당성을 좀 더 높여주는 결과라고 판단된다.

**주요어 :** 생분해, DBM, 디젤첨가제, 조류 독성

## 1. 서 론

연료첨가제(Oxygenates)란 연료유 제품에 미량을 첨가하여 연료유 자체의 품질을 보완하거나 개선시켜 새로운 성능을 부여할 목적으로 첨가하는 물질로써, 그 종류와 내연기관 첨가에 따른 효과도 다양하여 이에 대한 평가도 어려운 형편이다. 이러한 연료첨가제들 평가 효과도 및 경유의 성능에 따라 적절히 첨가함으로써 효과도기관 및 디젤기관 연료의 에너지 절약과 더불어 연소배가스의 배출감소에도 기여하는 것으로 알려져 있다(심규성, 2001). 디젤의 연료첨가제는 일산화탄소와 탄화수소와 같은 불완전 연소가스와 미세

부유물질의 생성을 저감시키며(Choi 등, 2003; Alfredo 등, 2003), 가솔린첨가제인 MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)는 일산화탄소 및 오존 농도를 감소시킴으로써 대기보전에 일조해왔다.

하지만 1990년대 초반 이후 미국뿐만 아니라 유럽 등지에서 광범위하게 사용된 가솔린첨가제인 MTBE는 대기오염 저감물질이지만, 이와 동시에 지하수 및 지표수 오염에 대한 문제점이 제기되었다(안상우 등, 2010). 지하수가 주요 식수원인 미국에서는 1993년 이후로 지하수와 지표수에서 MTBE가 검출되었고(Newman, 1995), 1995년 캘리포니아주 Santa Monica 지하수에서 MTBE 오염이 발견됨으로써 연료첨가제의 위해성 논란이 일어나기 시작하였다. 일례로

<sup>†</sup> 정희원, 경기대학교 환경에너지시스템공학과 교수(E-mail : swchang@kyunggi.ac.kr)

MTBE와 관련된 일을 수행하는 작업자들에게 두통, 눈 자극, 메스꺼움 등의 건강장해가 있는 것으로 조사되어 현재 미국에서는 MTBE에 관한 유해성 평가가 진행 중에 있다. 연료첨가제는 대기오염을 감소시켜 주는 효과가 있고, 다른 옥탄가 향상제인 벤젠보다 독성이 낮으므로 MTBE의 사용을 권장해야 한다는 주장과 이에 반하여 MTBE 사용으로 인한 건강장해가 확실시되었고 발암물질임이 규명되었으므로 이의 사용을 금지해야 한다는 주장이 대립되고 있는 실정이다(An 등, 2002).

현재 디젤첨가제는 우리나라에서는 사용되지 않으나 미국을 중심으로 한 선진국에서는 디젤기관의 성능향상 및 대기오염저감을 위한 방편으로 디젤첨가제를 연구하고 있다. 이러한 관점에서 U.S. Department of Energy & private industry에서는 잠재적인 디젤첨가제로 71가지의 oxygenate 화합물을 다양한 방면을 고려하여 평가하였다. Southwest Research Inc.에서 실시한 디젤첨가제의 평가에서 발화점, 잠재적인 부식, 그리고 용해도를 고려하여 일차적으로 용해도가 낮고, 발화점이 낮은 51가지의 화합물을 제외시켰다. 엔진테스트와 그 밖에 다른 사항을 고려하여 DiButyl Maleate (DBM, CAS No. 105-76-0)과 Tripropylene Glycol Monomethyl Ether(TGME, CAS No. 25498-49-1)으로 잠정적으로 선정되었다(Alfredo 등, 2003).

하지만 이러한 디젤첨가제들은 입자상물질의 배출을 줄일 수 있는 긍정적인 효과를 기대할 수 있으나 MTBE의 유해성 논란에서도 알 수 있듯이 디젤첨가제의 누출로 인한 잠재적인 환경영향과 생분해성 등에 관한 연구가 필요할 실정이다. 또한, 우리나라에서는 MTBE의 위해성이 검증되었음에도 불구하고 아직까지 현재 법적 규제치가 존재하지

않아 BTEX를 포함한 유류오염물질들에 비하여 생물학적 분해에 관한 기초연구가 부족하며, 더불어 잠재적 디젤첨가제에 관한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국내 디젤오염토양에 포함되어 있는 토착미생물의 활성화를 통해 디젤첨가제의 생분해 가능성 및 오염원 저감에 따른 독성의 변화를 평가함으로써 차후 디젤오염토양 및 지하수 복원사업 수행 시, 디젤첨가제에 대한 유용한 자료를 제시하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 디젤첨가제의 특성

디젤첨가제 중 가장 대표적인 물질인 DBM은 생분해가 용이한 ester로써 가수분해와 효소를 통한 가수분해가 용이하지만, TGME의 경우 aliphatic alcohol group(-OH)와 aliphatic ether group(C-O-C)이 결합되어 생분해가 가능한 한 개의 부분과 상대적으로 난분해성인 세 개의 부분으로 구성되어 있다(그림 1).

또한 DBM과 TGME는 다른 연료첨가제에 비하여 증기압이 매우 낮고 상대적으로 비휘발성 물질이다. DBM은 용해도가 매우 낮고 유기물에 대한 친화력이 매우 높은 반면에 TGME는 용해도가 높고 유기물에 흡착되지 않는 성질을 갖고 있다(표 1). 그러므로 두 물질 모두 공기에 농축되지 않을 것이며, DBM은 토양과 물의 유기물 단편에 축적되는 경향이 있는 반면에 TGME는 높은 용해도로 인해 물에 우선적으로 농축될 것으로 전망된다(Alfredo 등, 2003).

표 1. 연료첨가제의 물리·화학적 특성

Property	Units	DBM	TGME	MTBE	Benzene	Toluene
MW	g/mol	228	206	88.2	78.1	92.15
Density <sup>a</sup> (Purity)	g/cm <sup>3</sup>	0.988 (96%)	0.963 (97.5%)	0.741 (99.8%)	0.879 (99.0%)	0.866 (99.8%)
BP <sup>b</sup>	°C	281	261	55.2	80	110
Log K <sub>ow</sub> <sup>c</sup>	-	4.16	-0.2	0.94	2.13	2.73
K <sub>oc</sub> <sup>d</sup>	mL/g	126	10	5.26	165	3.00×10 <sup>2</sup>
VP <sup>e</sup>	kPa	8.3×10 <sup>-5</sup>	2.0×10 <sup>-4</sup>	33.3	12.6	2.9
S <sup>f</sup>	mg/L	500	1.9×10 <sup>5</sup>	5.1×10 <sup>4</sup>	1.8×10 <sup>3</sup>	5.15×10 <sup>2</sup>
H <sup>g</sup>	Pa m <sup>3</sup> /mol	0.0379	4.6×10 <sup>-8</sup>	59.5	562	670

<sup>a</sup> Density and purity specified are for the commercial products used in this study. Experimental or estimated values are suite<sup>tm</sup> v3.10 (US EPA, 2001a).

<sup>b</sup> Boiling point.

<sup>c</sup> Octanol-water partition coefficient.

<sup>d</sup> Organic carbon absorption coefficient.

<sup>e</sup> Vapor pressure.

<sup>f</sup> Solubility in water.

<sup>g</sup> Henry's law constant.

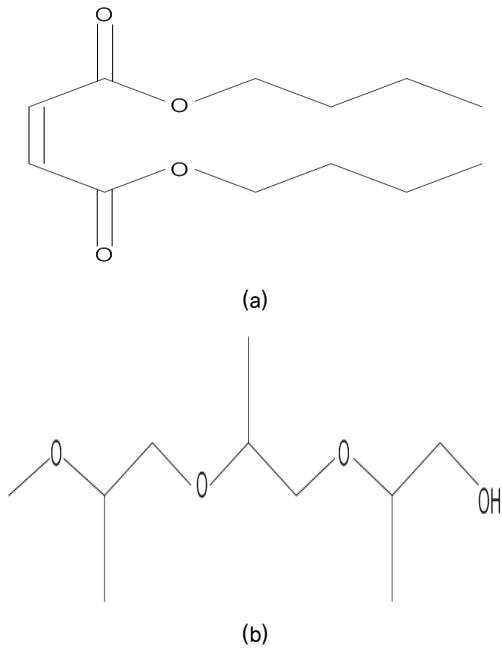


그림 1. 디젤첨가제 DBM(a)과 TGME(b)의 화학적 구조

## 2.2 토양 microcosm 실험

본 연구에서는 serum bottle(120mL)에 50mL 배양액 및 오염도양 10g를 넣고, teflon-silicon septa와 aluminum crimp cap으로 밀봉하여 본 실험을 위한 microcosm을 준비하였다. DBM을 포함한 디젤첨가제 및 기타 대상물질의 호기성 조건에서 생분해도를 평가하기 위하여 실험 대상물질을 농도 별로 주입한 후 shaking incubator에서 배양온도 25°C와 140 rpm의 조건에서 실험을 진행하였다. 이때 사용된 배양액은 박재상 등(2005)에서 제시된 바와 같은 BSM(Basal Salts Medium) 무기배지를 사용하였다.

또한 대상 물질별 활성도(Activity) 실험에는 위에서 준비된 serum bottle에서 토착미생물이 포함된 상등액을 취해 일정한 농도로 serum bottle를 재구성하여 Microcosm 실험을 수행하였다. 모든 실험은 3배수 실험을 수행하였으며 실험 결과는 평균값으로 제시하였다. 또한 대조군의 실험은 sodium azide( $\text{NaN}_3$ ) 0.05%를 주입하여 미생물의 활성을 억제하여 실험을 수행하였다.

## 2.3 분석방법

실험에 사용된 시약은 가능한 분석용 고순도의 시약을 구입하여 사용하였으며, DBM과 TGME는 Sigma Chemical Co.(St. Louis, MO, U.S.A.)에서 구입하였다. 나머지 기타 시약은 Aldrich Chemical Co.(U.S.A.)로부터 구입하였다.

본 연구를 위해서 사용된 GC(Gas Chromatograph)는 Agilent사의 Agilent 6890N Plus GC system를 사용하였다. 대상물

질의 생분해에 따른 물질저감은 GC/FID를 이용하였으며, 생분해에 따른  $\text{CO}_2$ 발생은 GC-TCD를 사용하여 분석하였다. GC 분석조건 및 실험방법은 이규현 등(2004)에서 제시된 운전조건을 바탕으로 수행하였다.

또한, serum bottle 내에서 시료를 효과적으로 채취하기 위해 Headspace-SPME 방법을 사용하였으며(이규현 등 2004; 박재상 등, 2007), SPME 장치는 Supelco사의 SPME manual holder와 CAR/PDMS 75 $\mu\text{m}$  fiber를 사용하였다.

## 2.4 조류독성실험

조류는 50%의 습도와 25 $\pm$ 1°C가 유지되는 clean room의 chamber에서 증류수와 다양한 macro-nutrients와 micro-nutrients를 포함하는 다섯 가지의 stock solution 2mL씩을 첨가한 배지 2L를 제조한 후, 0.2 $\mu\text{m}$ 의 filter에 여과하여 조류 배양액으로 사용하였다.

조류의 독성 평가를 위하여 사용한 조류는 육상조류인 *Selenastrum capricornutum*를 이용하였으며, 세포 수 측정은 조류 개수 및 흡광도의 상관 곡선을 작성하여 흡광도 측정으로 세포수를 계산하며, 조류의 검량선은 4일간 배양된 조류를 100%로 하여 2배씩 희석하여 6단계의 농도를 제조한 뒤 각각 683nm에서 흡광도를 측정하였다. 조류의 개수는 hemocytometer와 현미경을 이용해 계수하였으며 hemocytometer의 0.1 $\mu\text{L}$ 의 부피에 비례하여 mL당 개체수를 계산하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 유류첨가제의 분해특성

가솔린첨가제인 MTBE에 대한 생분해성 연구는 최근까지 다양하게 진행되어져 왔으나 디젤첨가제의 자연저감에 대한 연구가 거의 없는 상황이다. 본 실험에서는 디젤첨가제와 더불어 가솔린첨가제인 MTBE, Benzene과 Toluene의 자연저감을 평가하였다.

자연저감을 평가하기 위하여 120mL serum bottle에 배지 50mL, 디젤오염도양 10g을 넣은 후 잔류하는 디젤성분을 일차 분해한 후에 각각의 serum bottle에 DBM을 포함하여 분해대상물질을 액상 기준 20mg/L를 주입하여 생분해능을 조사하였다.

연료첨가제 대상물질(DBM, TGME, MTBE, Benzene과 Toluene)은 전반적으로 짧은 지체기(lag time)를 거치고 호기성 조건에서 미생물에 의한 자연저감이 이뤄지는 것을 관찰할 수 있었다(그림 2). 이 결과는 디젤오염도양을 대상으

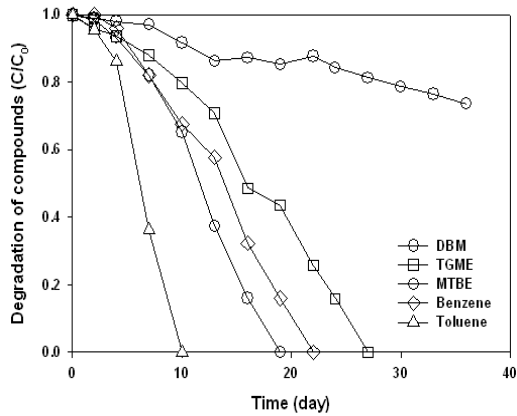


그림 2. 연료첨가제의 호기성 조건에서의 생분해도

로 잔류물질이 저감되는 과정 중에 디젤분해 토착미생물의 활성도가 적절이 유도된 것으로 사료된다.

또한, 연료첨가제 5가지 대상물질 중 Toluene이 가장 빠르게 분해가 일어났으며, DBM, Benzene, TGME, MTBE 순으로 분해가 일어나는 것으로 조사되었다. 연료첨가제의 분해 속도를 확인한 결과, 각각의 일차 분해상수는  $0.11 \sim 0.30 \text{ day}^{-1}$ 로 다소 차이가 있는 것으로 관찰되었다. 연료첨가제의 일차 분해상수는 Borden 등(1997)에서 제시한 대수층에서의 일차 분해상수인  $0.06 \times 10^{-2} \sim 0.14 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$  보다는 높았으나 일반적인 호기성 조건에서 유류계 탄화수소의 일차 생분해 속도인  $0.45 \text{ day}^{-1}$ (Borden 등, 1997) 보다는 낮은 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 본 연구에서의 토착미생물은 디젤오염토양에서 활성화된 미생물이므로 가솔린토양에서 활성화된 균주에 비해 Benzene과 Toluene에 대한 분해 속도가 다소 늦을 수 있다고도 사료된다. 또한 MTBE는 약 40여일의 기간에도 약 27%가 분해된 것으로 조사되어 상대적으로 낮은 생분해를 보여주었다. 이는 MTBE에는 ether(C-O-C) 형태를 가지고 있어 미생물에 의한 생분해능이 낮은 것(Liu 등, 2001)과 더불어 디젤첨가제에 비하여 미생물 독성이 높은 것으로 사료된다. 하지만 본 연구에서는 디젤오염토양에서 생존하는 토착미생물을 대상으로 일부 이긴 하나 MTBE 생분해가 관찰된 것은 의미 있는 결과라고 사료된다.

### 3.2 유류첨가제의 미생물 활성도 평가

현재까지 디젤첨가제와 관련된 유일한 연구인 Alfredo 등(2003)에서는 하수처리장의 슬러지를 이용하여 Benzene, MTBE, DBM, TGME의 생분해 가능성을 관찰하였다. Alfredo 등(2003)의 결과에서는 대상물질 별 초기 농도 조건이 일정하지 않아 상대적인 분해결과를 비교하기가 어려우나 물질 특성에 따른 생분해 가능성을 평가하였다. 실험 결과, 디젤

표 2. 디젤오염토양에서 배양된 토착미생물에 의한 성장기질로서의 연료첨가제가 미치는 영향

Substrate	Mixed culture	
	Final OD <sub>550</sub> <sup>a</sup>	Relative activity(%) <sup>b</sup>
Toluene	0.35	145
Benzene	0.24	86
MTBE	0.09	12
TBA	0.06	45
ETBE	0.16	15
TAME	0.13	34
DBM	0.32	-
TGME	0.28	65
Ethanol	0.67	114

<sup>a</sup>The initial OD<sub>550</sub> of each culture was 0.05. Cultures were incubated at 25°C with constant shaking at 150rpm.

<sup>b</sup>The degradation activities of each oxygenates were compared to DBM degradation by enriched culture using diesel-contaminated soil.

첨가제가 ether(C-O-C) 형태를 보유하고 있지만, 가솔린 첨가제인 MTBE 보다는 호기성 조건에서 생분해도가 높은 기질임을 확인하였다.

본 연구에서는 연료첨가제별 토착균주의 기질로서의 활용 가능성과 더불어 연료첨가제의 미생물 활성도를 조사하였다. 디젤오염토양 serum bottle에서 미생물을 분취한 후에 DBM(100mg/L)을 단일 탄소원으로 약 1달간 배양하였다.

연료첨가제의 미생물 활성도를 평가하기 위하여 배양된 토착균주는 초기 미생물 농도를 흡광도(OD<sub>550</sub>)는 0.05로 고정하였으며, 9종류의 연료첨가제 20mg/L을 주입하였다. 배양조건 25°C와 140rpm으로 5일간 배양한 후에 각 물질별 흡광도와 생분해도를 상대적 생분해도(DBM 기준)를 산출하여 비교하였다.

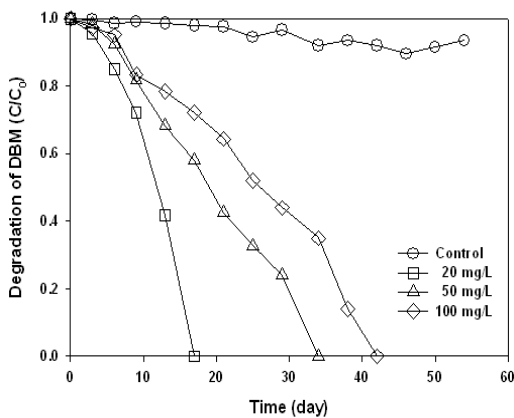
실험 결과 가솔린 첨가제로 사용되기도 하는 Ethanol과 Toluene이 가장 좋은 활성도를 보여주었고, 대표적인 가솔린 첨가제인 MTBE, ETBE 및 TAME는 상대적 분해율이 12~34%로 매우 낮게 관찰되었다(표 2). 이 결과 역시 가솔린 및 디젤첨가제 중에서 Alcohol 형태의 구조를 갖는 첨가제는 환경에 노출되어도 쉽게 생분해가 가능하지만 ether 형태를 갖는 첨가제는 생분해에 의한 자연 저감이 어려울 것을 예상 할 수 있다(Deeb 등, 2001; Hyman 등, 2001). 특히, Ethanol은 유류오염지역 토착미생물의 효율적인 기질로 이용되고 있어 낮은 위해성과 더불어 높은 생분해능을 나타내어 향후 연료첨가제로써 활용성이 높을 것으로 사료된다. 더불어 MTBE는 높은 독성과 ether구조로 인하여 생분해능은 낮은 것으로 조사되었으나, 디젤오염토양 내 토착균주 중에서도 MTBE의 생분해가 가능하여 향후 MTBE 분해와 관련된 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

### 3.3 디젤첨가제의 초기농도에 따른 분해특성

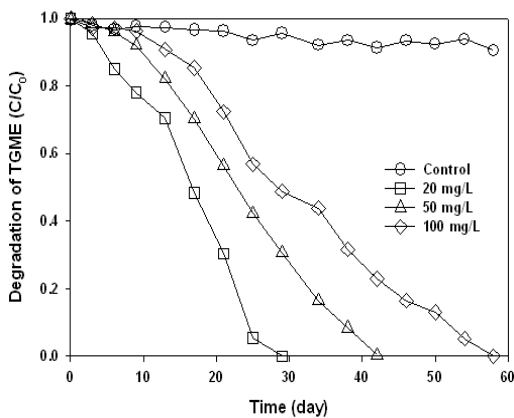
디젤첨가제의 초기농도에 따른 분해특성을 조사하기 위하여 DBM과 TGME를 대상으로 초기농도 20, 50, 100mg/L로 실험을 실시하였다.

DBM과 TGME 모두 초기 농도에 따라 5~10일의 지체기를 거쳐 생분해되기 시작하였으며(그림 3), DBM과 TGME의 경우 농도가 증가함에 따라 일차 분해상수는  $0.23\text{day}^{-1}$ 에서  $0.16\text{day}^{-1}$ 까지 떨어졌고, TGME는  $0.20\text{day}^{-1}$ 에서  $0.12\text{day}^{-1}$ 로 저감되었다. 그림 4에서는 디젤첨가제의 일차 분해가 일어난 후 재주입(Resprike) 해줌으로써 생분해 특성의 변화를 관찰하였다. DBM과 TGME 모두 재주입시에는 지체기 없이 빠르게 분해가 일어났다. 실험 초기에 비해 토착미생물의 개체수 및 활성도의 증가에 기인한 것으로 판단된다. DBM과 TGME의 일차 반응속도는  $0.20\sim 0.23\text{day}^{-1}$ 에서 지체기가 거의 없이  $0.81\sim 1.18\text{day}^{-1}$  정도로 빨라진 것을 알 수 있다.

이와 더불어 serum bottle headspace에서  $\text{CO}_2$  생성을 모니터링하여 디젤첨가제의 생분해에 따른 무기화 정도를 확인하였다. Alfreed 등(2003)에서도 초기 농도가 다르기는 하나  $\text{CO}_2$  생성을 모니터링을 함으로써 간접적인 무기화 여부



(a)



(b)

그림 3. 초기농도 변화에 따른 DBM(a)과 TGME(b) 생분해 특성

를 관찰하였다. DBM과 TGME 모두 액상기준 20mg/L의 농도로 2회 주입과 더불어  $\text{CO}_2$  생성량은 각각 0.79%과 0.52%로 DBM의 무기화가 TGME에 비해 더 효율적으로 진행된 것으로 확인되었다.

### 3.4 조류를 이용한 독성 저감 평가

다양한 공정에 의해 유기오염물질이 분해 및 무기화에 따라 다양한 산화된 형태의 부산물이 생성될 수 있으며, 이러한 부산물들은 오염 대상물질보다 더 높은 독성을 가질 수 있다. 그러나 이화학적 성상 분석만으로 본 연구에서 수행된 디젤첨가제가 생분해과정에서 생태계에 미치는 독성의 영향을 평가하기에 제한점이 있다.

이러한 독성을 보다 면밀히 조사하기 위해서는 생물학적 반응시간에 따라 처리수에 존재하는 부산물의 분석과 측정을 통한 메카니즘 연구와 급성 및 만성 독성의 저감 양상을 조사하여 생태 독성의 영향을 예측하고 생물학적 처리효율을 평가하는 것이 적절하다고 사료된다.

이러한 관점에서 10,000cell/mL의 농도의 조류를 식중하였으며, 식중이 완료된 플라스크는 외부에서 박테리아 등의 유입을 막기 위하여 autoclave로 멸균된 스펀지를 이용하여 입구를 봉하여 실험하였다. 그림 5에서의 결과는 디젤첨가제인 DBM 및 TGME의 생분해에 다른 독성 저감의 정도를 육상조류인 *Selenastrum capricornutum*에 의한 inhibition %로 나타내었다. 초기 농도 20mg/L에서는 DBM 및 TGME에 의한 조류의 inhibition은 96시간 후에 약 62.3%와 73.5%로 나타났으며, 시간 경과에 따른 디젤첨가제의 생분해에 의해 조류의 inhibition이 감소하는 것을 확인하였다(표 3).

하지만 DBM 및 TGME가 완전히 생분해되었음에도 여전히 조류에 대한 inhibition을 관찰할 수 있었는데 이는 비록 디젤첨가제가 생분해에도 완전 무기화( $\text{CO}_2$ 로 전환)는 일

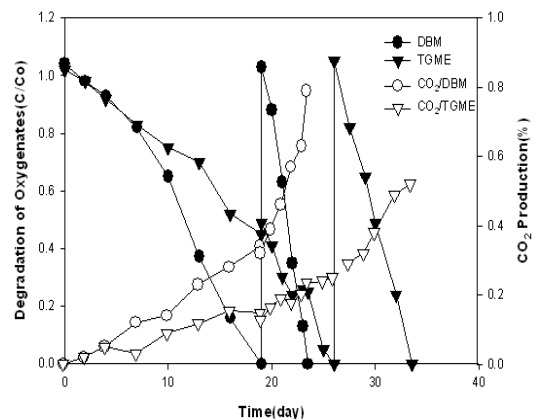


그림 4. 재주입(Resprike)을 고려한 DBM과 TGME 저감 및  $\text{CO}_2$  생성 모니터링

표 3. 조류 개수와 흡광도의 상관관계를 위한 각 농도별 흡광도 및 세포수

Standard number	Concentration (%)	Absorbance (683nm)	Cell number (0.1μL)	Cell number (1mL)
1	100	1.793	127.5	2.0×10 <sup>7</sup>
2	50	1.031	76	1.2×10 <sup>7</sup>
3	25	0.497	41.33	6.6×10 <sup>6</sup>
4	12.5	0.251	21.5	3.4×10 <sup>6</sup>
5	6.25	0.117	13.2	2.1×10 <sup>6</sup>
6	3.125	0.024	6.375	1.0×10 <sup>6</sup>

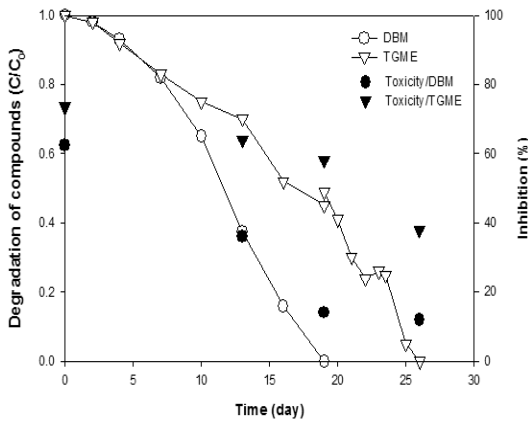


그림 5. DBM 및 TGME의 생분해 및 조류에 의한 독성저감

어나지 않은 것으로 사료된다. 또한, DBM과 TGME의 100% 제거가 관찰된 시점의 조류 inhibition은 14.6%, 38%로 TGME에 의한 잔류 독성이 더 강한 것을 확인할 수 있었다. 이와 유사한 연구로 전자빔을 이용한 농약성분인 Benomyl 분해 실험에서 Benomyl의 100% 저감에도 불구하고 부산물에 의한 *V. Fischeri*에 의한 생물 독성의 존재와(유승호 등, 2008), UV 산화공정에 의한 NDMA 분해에서도 NDMA부산물의 존재로 조류에 대한 잔류독성이 관찰된 결과와 유사하였다(송원용 등, 2009).

따라서 기존 오염물질의 제거와 더불어 중간 부산물 생성 여부, 그리고 생물독성 저감의 결과를 종합하여 결과를 도출하면, 오염지역에서 농도뿐만 아니라 오염원의 위해성을 기반으로 한 오염 평가를 수행하는데 유용하게 이용 가능 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 디젤에 옥탄가 향상 등의 목적으로 첨가되는 다양한 디젤첨가제 중 가장 대표적인 물질인 DBM과 TGME의 호기성 조건에서의 토착미생물에 의한 생분해 가능성을 조사하고, 다른 첨가제와의 분해 특성을 비교하였다. 또한, 디젤첨가제의 생분해에 따른 독성 저감을 보여주

기 위해 조류에 의한 독성평가를 통한 디젤첨가제의 생분해와 독성 저감의 연관성을 보여주었다.

본 연구에서는 디젤오염토양에서 잔류물질의 저감 후에 디젤첨가제외의 다른 가솔린첨가제 및 유류물질의 생분해도를 비교한 결과, 일반적인 토양미생물에 쉽게 기질로 이용되는 Toluene, Ethanol 등은 높은 활성도를 보인 반면, 물질 구조 특성상 MTBE는 매우 낮은 생분해도 결과를 보여주었다. 하지만 MTBE와 유사한 ether 구조를 가지고 있는 잠재적 디젤첨가제인 DBM과 TGME는 분해속도의 차이는 있으나, 본 실험에서 적용된 액상기준 농도인 20mg/L는 완전히 분해되었다.

하지만 디젤첨가제의 무기화를 간접적으로 비교하기 위한 CO<sub>2</sub> 모니터링 결과나 조류에 의한 잔류 독성은 완전무기화가 일어나지 않고 중간 생성물이 있음을 간접적으로 암시하는 결과라고 판단된다. 그럼에도 불구하고, 국내의 유류오염현장은 대부분의 디젤에 의한 오염지역이 많고, 경제적으로 현장 적용한 공법은 생물학적 공법임을 고려할 때에 기존의 디젤 구성물질 이외에 첨가되는 DBM을 비롯한 디젤첨가제의 높은 생분해성 결과는 생물학적 공정의 효율적인 적용 방안을 제시하는 결과라고 판단된다.

## 사 사

이 논문은 2007년도 경기대학교 교내학술연구비(일반연구과제)에 의해 지원되었음.

## 참 고 문 헌

1. 박재상, 장순웅(2007), 고체상미량분석법(SPME-GC/FID)에서 실험계획법을 이용한 디젤첨가제 미량분석의 최적화 연구, *지하수토양환경*, Vol. 12, No. 5, pp. 73~85.
2. 박재상, 이규현, 전성준, 이시진, 장순웅(2005), 유류분해 토착미생물에 의한 잠재적 디젤첨가제의 호기성 생분해, *2005 추계학술발표회 논문집*, 대한상하수도학회와 한국물환경학회, pp. 914~917.
3. 송원용, 장순웅(2009), 고도산화공정(UV공정)을 이용한 NDMA의 효율적인 처리와 독성 평가, *한국물환경학회지*, Vol. 25, No. 1, pp. 90~95.
4. 심규성(2001), 자동차 연료유 첨가제의 동향, *자동차공학회지*, Vol. 23, No. 2, pp. 30~34.
5. 안상우, 이시진, 박재우, 장순웅(2010), 유류오염토양에서 분리된 MTBE(Methyl Tertialy Butyl Ether)이용 균주의 MTBE 분해특성, *한국지반환경공학회 논문집*, Vol. 11, No. 4, pp. 43~50.
6. 이규현, 이시진, 장순웅(2004), Direct-sampling SPME 분석기법을 이용한 잠재적 디젤첨가제 분석, *한국환경분석학회지*, Vol. 7, No. 3, pp. 143~148.

7. 유승호, 조일형, 장순웅, 이시진, 천석영, 김한래(2008), 전자빔 공정에서 실험계획법을 이용한 Benomyl 제거특성 및 독성평가, *대한환경공학회지*, Vol. 30, No. 9, pp. 955~960.
8. Alfredo, A. M., Mark, G. K., Marina, L. C., Ronald, J. P. and David, W. L.(2003), Biodegradation of Potential Diesel Oxygenates Additives: DiButyl Maleate(DBM) and Tripropylene Glycol Methyl Ether(TGME). *Chemosphere*, Vol. 52, No. 5, pp. 861~868.
9. An, Y. J., Kampbell, D. H. and Sewell, G. W.(2002), Water Quality at Five Marinas in Lake Texoma as Related to Methyl Tert-Butyl Ether(MTBE), *Environmental Pollution*, Vol. 118, No. 3, pp. 331~336.
10. Borden, R. C., Daniel, R. A., Lebrun, I. V. and Davis, C. W. (1997), Intrinsic Biodegradation of MTBE and BTEX in a Gasoline-Contaminated Aquifer, *Water Resource Research*, Vol. 33, No. 5, pp. 1105~1115.
11. Choi, C. Y. and Reitz, R. D.(1999), An Experiment Study on the Effects of Oxygenated Fuel Blends and Multiple Injection Strategies on Diesel Engine Emissions, *Fuel*, Vol. 78, No. 11, pp. 1303~1317.
12. Deeb, R. A., Hu, H. Y., Hanson, J. R., Scow, K. M. and Alvarez-Cohen, L.(2001), Substrate Interactions in BTEX and MTBE Mixtures by an MTBE Degrading Isolate, *Environmental Science and Technology*, Vol. 35, No. 2, pp. 312~317.
13. Hyman, M. R., Smith, K. and O'Reilly, K.(2001), *Cometabolism of MTBE by an Aromatic Hydrocarbon-Oxidizing Bacterium*, Battelle Press, Columbus, OH, pp. 145~152.
14. Liu, C. Y., Speitel, G. E. and Georgiou, G.(2001), Kinetics of Methyl Tert-Butyl Ether Cometabolism at Low Concentrations by Pure Cultures of Butane-Degrading Bacteria, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 67, No. 5, pp. 2197~2201.
15. Newman, A.(1995), MTBE Detected in Survey of Urban Groundwater, *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, No. 7, pp. 305A~311A.

(접수일: 2010. 5. 11 심사일: 2010. 5. 18 심사완료일: 2010. 6. 9)