

흐름식 아임계수에 의한 경유오염토양의 정화

이광춘^{1,4} · 정선국² · 정선용¹ · 조영태¹ · 박정훈^{1,3*}

¹전남대학교 환경공학과

²(주)이엔플러스

³전남대학교 토양기술연구소

⁴연변대학 농학원 환경과학, 중국

Remediation of Diesel Contaminated Soil Using Flowing Subcritical Water

Guang-Chun Li^{1,4} · Sun-Kook Jung² · Seon-Yong Chung¹ · Young-Tae Jo¹ · Jeong-Hun Park^{1,3*}

¹Dept. of Environmental Engineering, Chonnam National University

²ENPLUS Co., Ltd

³Soil Technology Research Institute, Chonnam National University

⁴Environmental Science, Agricultural College of Yanbian University, P.R. China

ABSTRACT

The experimental studies for remediation of diesel contaminated soils were performed using subcritical water in laboratory scale. Contaminated soils from industrial area and artificially contaminated soils were utilized for soil remediation. Experimental system was composed for subcritical water to flow upward through the soil packed column for extracting contaminants. 10 g of contaminated soil was packed into the column and water flow rate was 2 mL/min. To evaluate the effects of temperature, pressure and treatment time on the removal efficiency, temperature was changed from 100°C to 350°C, pressure from 50 bar to 220 bar and treatment time at the predetermined temperature from 0 min to 120 min. The purification efficiency increased as temperature increased. However, the effect of pressure and treatment time was low. Temperature 250°C, pressure 50 bar and treatment time 30 min were selected for optimal operating condition for this study.

Key word : Remediation, Diesel contaminated soils, Extraction, Optimal operating conditions

1. 서 론

아임계수(subcritical water)는 100°C 이상에서 충분한 압력조건이 유지될 때의 액체상태 물이다(Lagadec et al., 2000; Khajavi et al., 2006). 아임계수는 넓은 범위의 온도와 압력을 가지고 있으며, 이들 조건에서 물의 특성은 다양하게 변화한다. 즉, 물의 유전상수, 극성, 점성, 표면장력 등의 특성을 변화시킬 수 있다(Yang et al., 1997; Yang et al., 1998; Yang et al., 2006). 아임계수의 다양한 특성을 이용하여 기존의 화학용매를 사용하지 않고 토양으로부터 오염물질의 추출 제거효과를 가져 올 수 있는 큰 장점이 있으므로, 아임계수는 친환경녹색 용매로 각광

받고 있고 매우 넓은 범위의 추출용매로서의 물리적·화학적 특징을 가지고 있다(Rogalinski et al., 2008). 아임계수는 온도에 따른 유전상수(ϵ)가 15 ~ 50 범위 이내로, 특히 250°C ($\epsilon = 27$)에서 메탄올($\epsilon = 32$) 및 에탄올($\epsilon = 24$) 등 유기용매와 비슷한 오염물질에 대한 용해특성을 갖는다(Hawthorne, 2002). 상온, 상압 상태 물의 유전상수는 $\epsilon = 79$ 로 상온, 상압의 물에 용해되지 않는 물질도 아임계수 상태에서 용해, 추출될 수 있다. 일반적으로 실험에 사용되는 아임계수는 온도 100 ~ 374°C, 압력 4 ~ 400 바(bar) 범위의 물이다(Priego-Lopez et al., 2002). 온도를 374°C 이상으로 올리면 초임계수 상태로 되는데 용해성, 반응성이 뛰어나지만 고압상태에서 용기에 대한 부식성이

*Corresponding author : parkjeol@jnu.ac.kr

원고접수일 : 2011. 1. 19 심사일 : 2011. 5. 23 게재승인일 : 2011. 5. 23
질의 및 토의 : 2011. 8. 31 까지

강하고, 고가의 시설비가 요구되며, 유지관리비가 많이 소비되는 단점이 있다.

유류 및 PAHs로 오염된 토양을 복원하기 위해서 생물학적인 방법과 물리화학적인 방법이 많이 활용되고 있다. 오염된 토양으로부터 유기 오염물질을 처리하는 기술에는 토양세척, 증기추출 등의 방법이 있는데 이들은 오염된 토양을 적절한 세척제를 사용하여 토양입자에 결합되어 있는 유해 유기오염물질을 분리시켜 처리하는 기법을 사용하거나 불포화 대수층 토양에 펌프를 이용하여 음압 상태로 만들어 토양으로부터 휘발성, 준휘발성 오염물질을 제거하는 복원기술이다. 일반적으로 토양의 물리화학적 특성이 오염물질의 탈착속도, 생물학적 이용성 등에 영향을 미치며, 이들은 오염토양의 정화 및 복원의 주요인자들이다(Hashimoto et al., 2004). 토양 세척기술은 적절한 세척제 선택이 필요하고 처리 후 용해된 오염물질의 2차처리 비용이 발생한다. 증기추출 기술은 주로 휘발성 유기 오염물을 제거하는데 유용하며, 준 휘발성물질인 경우 처리시간이 길어지고 비효율적인 단점이 있다. 이들 기술들은 고농도로 혹은 노화(aging)된 오염토양을 처리하는데 한계가 있다. 고농도의 비휘발성 유기오염 토양은 일반적으로 소각처리를 한다. 소각처리의 경우 고비용으로 처리가 되며, 처리된 소각재는 토양으로서의 기능을 상실하며, 소각 후 대기 오염 방지를 위한 복잡한 처리시설이 요구된다. 이에 비해 아임계수를 이용한 오염토양 처리방법은 다른 열적처리 방법 보다 상대적으로 낮은 온도(370°C 이하)를 이용하여 짧은 시간에 토양을 복원할 수 있으며, 처리 후 대기오염 방지 및 폐수 처리를 위한 복잡한 시설이 요구되지 않는 장점이 있다.

본 연구에서는 이상적인 녹색용매(ideal low-cost "green" solvent)로 불리고 있는 아임계수를 사용해 오염물질 추출을 통한 토양을 정화하는 연구를 실험실 규모로 실시하였다. 실험장치는 오염된 토양 충전 층을 순수한 물이 상향으로 흐르도록 설계하였으며, 산업지역의 오염된 토양과 인위적으로 오염시킨 토양을 정화 대상 토양으로 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 실험장치

본 실험에 사용한 토양정화장치는 Fig. 1에 나타내었다. 오염토양정화 장치는 기본적으로 오염토양을 처리하기 위한 아임계수를 포함하는 반응기, 반응기에 고온의 물을 공급하는 예열기, 고압펌프, 열 교환기, 오염물질을 비중별로 분리하기 위한 분리기와 반응기의 아임계수의 압력을

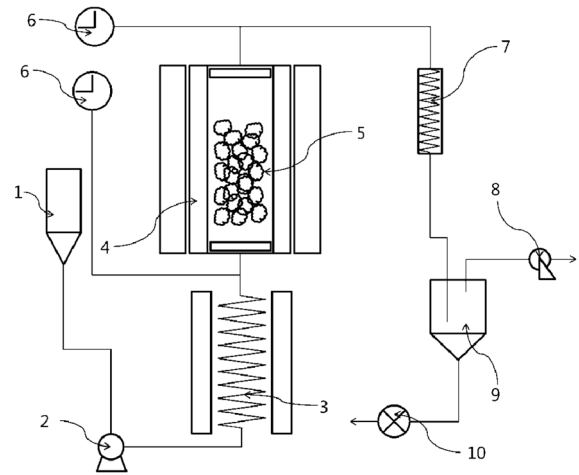


Fig. 1. Schematic of subcritical water system. (1. Water Tank; 2. High pressure pump; 3. Preheater; 4. Reactor; 5. Soil; 6. Safety valve and gauge; 7. Chiller; 8. Back pressure regulator; 9. Separator; 10. Valve)

조절하기 위한 후방 압력조절기(back pressure regulator)로 구성되었다. 또한, 아임계수로 오염토양을 처리하는 과정에서 토양입자로 인하여 시스템이 막히지 않도록 반응기 내부 양쪽으로 7 μm 필터와 0.5 μm 필터를 이중으로 각각 장착하였다. 안전성을 더 추가하기 위하여 반응기 아래위로 고압측정기와 안전밸브를 설치하여 고온, 고압의 상태로 인해 발생할 수 있는 폭발위험성을 방지하였다.

2.2. 시약 및 토양

산업단지에서 오염된 토양을 채취하여 토양경작 처리장에서 생물학적 처리를 거쳤으나, 오염물질이 완전 제거되지 않고 잔류하여 남아있는 유류오염토양(토양A)과 실험실에서 인위적으로 경유로 오염시킨 토양(토양B)을 실험에 이용하였다(Table 1). 토양은 그늘에서 건조한 후 2mm의 체로 걸러낸 후 사용하였다. 인위적인 오염토양은 다음과 같이 제조하였다. 경유를 유리로 된 분무기에 넣어서 토양에 고르게 분무하여 오염시키고 테프론 캡으로 된 1L의 갈색병(Wheaton)에 넣어서 48 h 이상 roller(Wheaton)에서 6 rpm의 속도로 혼합하여 인위적인 오염토양으로 하였다. Table 1에서는 실험에 사용한 두 종류의 토양에 대한 특성을 나타내었다. T-N, T-C는 원소분석기(FLASHEA-1112, Thermo, USA)를 통하여 분석하였고, soil-texture는 USDA 분류법의 pipette법을 이용하여 분석하였다(Gee et al., 1986). CEC(cation exchange capacity; 양이온교환능력)는 NH₄OAc(ammonium acetate)를 이용하여 분석하였다(Sumner et al., 2006). 분석실험에 사용한 dichloromethane

Table 1. Soil properties

	T-N (% N)	T-C (% C)	Particle size distribution (%)			Texture	CEC (cmol Kg ⁻¹)
			Clay	Silt	Sand		
Soil A ¹⁾	0.013	0.25	0.2	12.3	87.5	Sand	7.2
Soil B ²⁾	0.074	0.81	0.4	34.9	64.7	Sandy loam	18.3

¹⁾Natural contaminated soil sampled from industrial area

²⁾Artificial contaminated soil by diesel

(DCM)은 GC grade(Merck사)로 구입하고 TPH 표준액은 DRH-FTRPH(AccuStandard, USA)를 구입하여 분석에 이용하였다.

2.3. 실험방법

유류로 오염된 토양을 추출 정화하기 위한 공정수는 3 차증류수를 헬륨가스로 30분이상 피징하여 이용하였다. 물에 용존산소가 있을 경우 고온고압에서 산화반응이 빠르게 일어나며, 장치부식을 일으킬 수 있다(곽동환 외, 2000). 피징된 증류수는 HPLC용 고압펌프를 이용하여 2 mL/min의 속도로 예열기에 주입하였다. 증류수는 예열기와 반응기, 냉각기, 분리기, 후방압력조절기 순서대로 흐르게 하였다. 시스템 마지막 부분의 배출튜브로 물이 나오기 시작하면 후방압력조절기로 실험에 필요한 압력(50 ~ 220 bar)으로 조절하였다. 반응기의 압력이 평형을 이루면 예열기와 반응기의 온도를 100°C, 150°C, 200°C, 250°C 혹은 300°C로 승온 시킨다. 추출반응시간은 반응기내 온도가 설정온도까지 도달된 다음부터 유지되는 시간으로 하였다. 예열기와 반응기의 온도는 열전대와 온도조절기(WEST사, P6100)로 각각 측정 및 제어를 하였다. 반응 종료 후, 반응기내의 토양을 회수하여 잔류 오염물질의 농도를 분석하였다.

2.4. 분석방법

아임계수로 처리된 토양의 잔류 석유계총탄화수소(TPH) 농도는 다음과 같이 측정하였다. 반응기에서 처리된 토양 시료(약 10 g)를 250 mL 비이커에 옮긴 후 수분제거를 위해 무수황산나트륨 충분량을 넣어 잘 섞은 다음, GC 분석용 Dichloromethane(DCM) 100 mL를 넣는다. 초음파추출기(Branson sonifier 250)를 이용하여 3 min간 추출을 하고 추출액을 5B 여지를 간 깔때기로 걸러낸다. 이런 조작을 2회 반복하여 얻은 추출액 200 mL를 회전증발농축기(EYELA사)로 2 mL가 될 때까지 농축한다. 농축된 추출액에 방해물질 제거를 위하여 실리카겔(Merk사) 0.3 g을 넣고 5 min간 진탕하고 정치시킨 후 상등액을 2 mL 바이알에 옮겨 GC/FID로 분석을 하였다. GC 분석에서

DB-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)를 분리 컬럼으로 사용하였으며, 오븐온도는 45°C에서 2분간 유지 후 10°C/min로 310°C까지 승온 후 유지했다. 시료주입구 온도는 280°C, 검출기 온도는 300°C로 유지하였다. 운반가스로 헬륨을 2 mL/min로 이용하였으며 분할비는 1/10로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도의 영향

온도에 따른 추출 특성을 관찰하기 위하여 220 bar 압력조건에서 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C와 350°C로 반응 온도를 조절하여 실험을 수행하였으며, 각 온도 별로 30분을 유지하였다. 먼저 노화가 오래된 실제오염토양 잔여 오염물질을 처리한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 생물학적 처리 후 유기오염물이 잔류한 토양이며, 토양 TPH 농도는 413~543 mg/kg이었다. 추출반응 온도 100°C에서 처리효율은 5.2%밖에 되지 않았으나 온도가 올라감에 따라 점차 처리효율이 좋아지는 것을 알 수 있다. 아임계수 350°C에서 처리한 토양 잔류물에서는 TPH 농도가 감지되지 않았으며, 제거율이 100% 이었다. 다른 연구들에서도 아임계수에 의한 TNT와 trace metal, PAHs, 등의 제거에서 처리 온도가 상승함에 따라 토양에서 제거

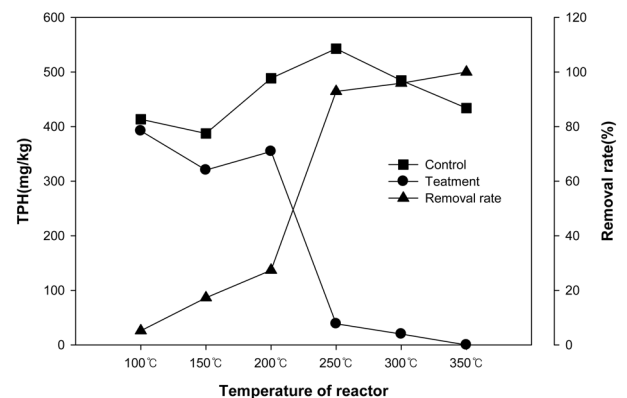


Fig. 2. Effect of temperature on TPH extraction from soil A at 220 bar, 30 min.

율이 증가하는 것으로 보고하였다(Richter et al., 1996; Kronholm et al., 2003; Kalderis et al., 2008; Akinlua et al., 2010). Fig. 2에서 보는 바와 같이 특히 200°C와 250°C 사이에 제거율 차이(27% 와 93%)가 매우 크게 나타나고 있다. 250°C에서 350°C까지 온도가 올라감에 따라 제거율은 93%에서 100%로 완만하게 증가하는 것으로 나타났다. Akinlua and Smith(2010)의 최근 연구에서는 원유석(petroleum source rock)에서 중금속의 농도를 측정하기 위해 이입계수를 이용하여 중금속을 추출하였으며, 200°C와 250°C 사이에서 중금속의 추출율이 크게 증가하였으며, 250°C 이상에서는 온도가 증가함에 따라 추출을 증가하는 거의 나타나지 않은 것으로 보고하였다. 특히 원유석 내의 크롬과 망간, 니켈, 카드뮴의 추출율이 우수한 것으로 보고하였다. 본 연구에서 중금속에 대한 연구는 제외되어 있으나, 유류와 중금속이 동시에 오염된 토양의 경우도 이입계수를 이용할 경우 토양정화가 가능함을 시사하며, 이에 대한 추가적인 연구가 요구된다. 인위적으로 경유로 오염시킨 두 종류(중간농도(약 4000 mg/kg)와 고농도(약 11000 mg/kg)토양에서 TPH 제거효율을 관찰하기 위하여 250°C ~ 350°C 조건에서 실험을 진행하였다. Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 두 토양은 초기농도차이에도 불구하고 처리효율은 각 온도별로 유사하게 나타났다. 온도가 250°C 일 때에는 약70%의 처리 수준을 보였으며, 300°C와 350°C에서는 모두 95%이상의 처리효율을 나타내었다. 이는 220 bar의 이입계수의 처리에서 TPH 오염농도에 의한 영향보다는 처리온도가 처리효율에 직접적인 영향인자임을 나타낸다. 이입계 상태의 고온, 고압의 물은 상온, 상압의 물과 달리 낮은 유전율을 가지고 있어서 소수성 유기오염물질 용해도를 증가시켜서 효과적으로 오염토양으로부터 추출할 수 있고(Latawiec et

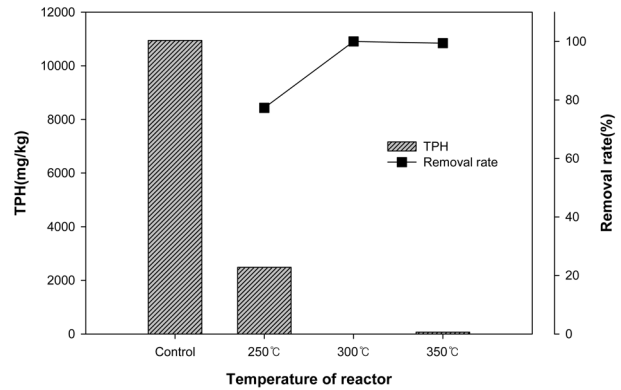


Fig. 4. Effect of temperature on TPH extraction from high concentration soil B at 220 bar, 30 min.

al., 2010) 온도가 상승함에 따라 수소결합 크기가 감소하고 고에너지 토양표면에서 dipolar 상호작용이 발생하여 확산작용을 향상시킬 수 있기 때문이다(김영복 외, 1998; Latawiec et al., 2008).

3.2. 시간의 영향

온도와 압력이 일정할 때 처리시간에 따른 처리효율을 Fig. 5, 6, 7에 나타내었다. Fig. 5는 220bar, 250°C로 유지하면서 토양A 처리시간(주어진 온도에서의 추출반응시간)을 0 min와 10 min, 20 min, 30 min로 달리하면서 얻은 제거율이다. 실험결과 제거율이 실험한 모든 시간조건에서 약 70%에서 100%사이로 나타났으며, 본 실험에서 반응시간에 따른 경향성은 뚜렷하지 않았다. Fig. 6은 220bar, 250°C로 유지하면서 토양B(중간농도) 처리시간을 0 min와 30 min, 60 min로 달리하면서 얻은 제거율이다. 처리 시간별 제거율차이가 거의 없는 것으로 나타났다. Fig. 7은 50bar에서 각 온도별로 유지하면서 토양B(고농

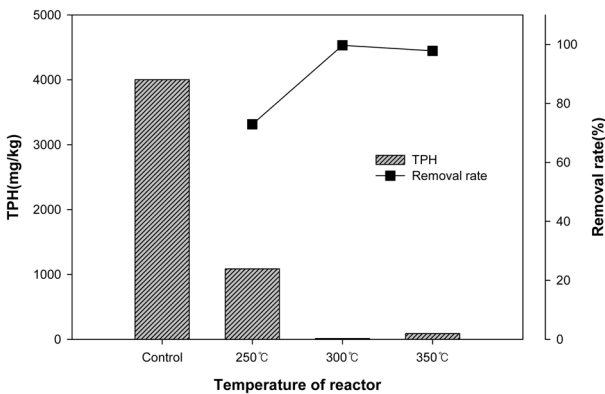


Fig. 3. Effect of temperature on TPH extraction from medium concentration soil B at 220 bar, 30 min.

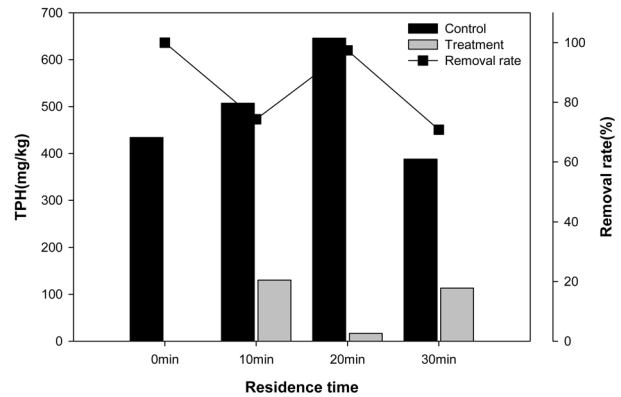


Fig. 5. Effect of residence time on TPH extraction from soil A at 220 bar, 250°C.

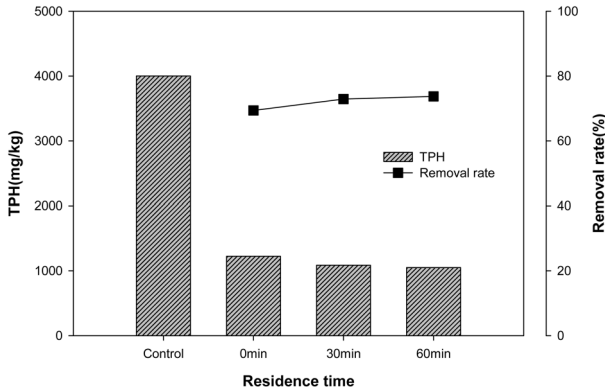


Fig. 6. Effect of residence time on TPH extraction from medium concentration soil B at 220 bar, 250°C.

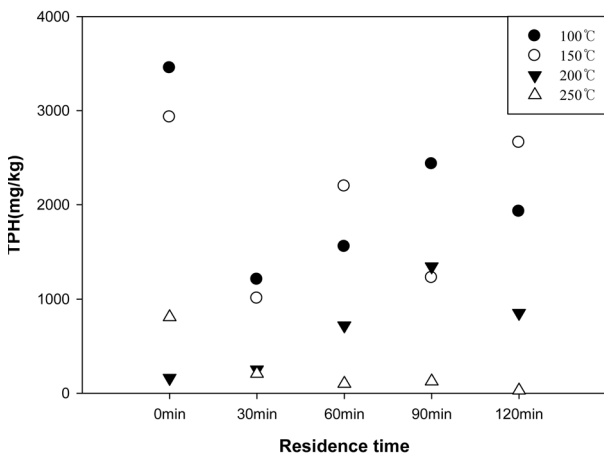


Fig. 7. Effect of temperature and time on TPH extraction from high concentration soil B at 50 bar.

도) 처리시간을 0 min와 30 min, 60 min, 90 min, 120 min로 달리하면서 유류를 제거한 후 남아있는 유류농도를 나타낸 것이다. 처리온도가 올라감에 따라 잔류농도는 감소하는 경향을 나타냈으며, 100°C와 200°C에서 처리시간과 잔류 농도간 상관관계가 뚜렷하게 나타나지 않았고, 대부분 3000 mg/kg 이하 농도를 보였다. 250°C에서는 모든 처리시간에서 잔류농도가 3000 mg/kg 이하 농도를 보였으며, 특히 30 min 이상에서는 대부분 제거가 되는 것으로 나타났다. 이상 결과에서 아임계수로 유류를 탈착 추출하는 경우 추출온도가 매우 중요 하며 추출시간에 의한 영향은 미비한 것으로 나타났다. 즉 각 온도에서 유류의 탈착 및 추출속도는 매우 빨리 일어나고 탈착 및 추출평형에 빨리 도달하는 것으로 판단된다. 아임계수에 의한 TNT 오염토양 추출에서는 TNT는 추출시간에 따라 추출 효율 차이를 나타내는 것으로 보고하였으며(Kalderis et

al., 2008), 원유석에서 중금속 추출 시에도 추출시간이 효율에 영향을 주나, 30min 이상에서는 추출효율이 동일한 것으로 보고하였다(Akinlua and Smith, 2010). 한편 정승희(2002) 외는 아임계 상태에서 유기화합물 반응은 수초간의 빠른 시간 내에 진행되는 것으로 보고하였다. 따라서 물질별로 아임계수 상태에서 확산이나 탈착속도에 차이가 있는 것으로 판단되며, 유류의 경우 250°C 이상에서 토양으로 부터 탈착이나 확산속도가 매우 빠른 것으로 판단된다.

3.3. 압력의 영향

동일 온도와 처리시간에서 압력변화의 영향을 보기 위해 토양B(고농도)를 이용하여 실험하였다. Fig. 8은 300°C에서 30 min 처리 조건에서 50 bar, 100 bar, 150 bar와 200 bar로 압력을 변화시킨 경우의 처리효율을 나타내었다. 실험한 50 bar와 100 bar, 150 bar 압력조건에서 100% 제거율을 나타내어, 압력조건에 따른 제거율에서 큰 차이를 볼 수 가 없었다. 단, 200 bar에서 잔류농도가 검출되었으나 99%이상 제거율을 보였다. Fig. 4와 7에서 250°C에서 30 min 처리시간 조건에 대해 서로 비교해 보면, 220 bar에서는 잔류농도가 약 2000 mg/kg이며 50bar에서 약 200 mg/kg인 것으로 나타나 상대적으로 낮은 압력에서 추출효율이 높은 것으로 나타났다. 수용액의 점성은 압력이 올라감에 따라 증가하며, 수용액의 점성이 증가하면 상대적으로 오염물질의 확산계수는 감소하게 된다 (LaGrega et al., 1994). 본 연구에서 아임계수의 높은 압력에서 추출효율이 낮게 나타난 것은 점성이 증가하여 유류의 탈착 및 확산이 감소하였기 때문인 것으로 사료된다. 지영민(2004)외는 초임계 이산화탄소를 이용한 TPH 오염 토양 처리에서 압력의 상승에 따라 추출효율이 상승되는

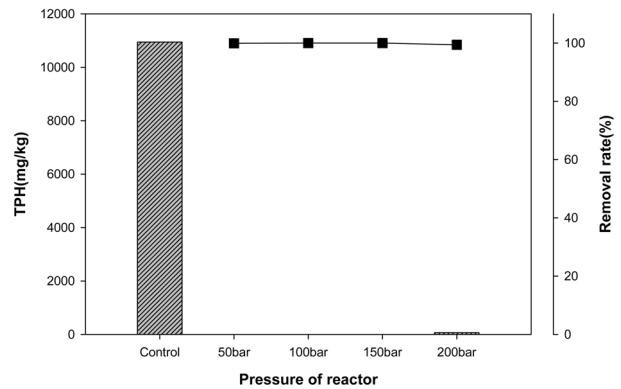


Fig. 8. Effect of pressure on TPHs extraction from high concentration soil B at 300°C, 30 min.

것으로 보고하였다. 즉 유류오염 토양처리에서 초임계 이산화탄소를 이용하는 경우 아임계수를 이용하는 경우와 달리 압력의 영향이 상반되게 나타난 것이다. 초임계 이산화탄소는 압축성 유체로서 압력이 높을 경우 밀도가 증가하며, 밀도증가로 인해 오염물질과의 접촉밀도도 같이 증가하여 추출효율이 증가되는 것으로 사료된다. 이에 반해 아임계수는 상대적으로 비압축성 유체이며 압력증가에 따른 밀도 변화가 크지 않으므로 밀도변화에 따른 영향보다는 점성변화에 따른 영향이 크게 작용하여 추출효율이 감소한 것으로 사료된다.

4. 결 론

아임계수를 이용한 토양정화기술을 개발하고자 실험실적 연구를 수행하였다. 산업단지 오염 토양과 경유로 인위오염시킨 토양을 정화대상 토양으로 사용하였다. 실험은 오염토양이 충전된 층을 아임계수가 흐름으로 인해 오염물이 탈착 추출되도록 하였다. 온도와 압력, 처리시간이 추출에 미치는 영향을 평가하였으며 온도는 100°C ~ 350°C 사이에서 50°C 간격으로, 압력은 50bar ~ 220bar 조건으로, 시간은 0 ~ 120 min 조건으로 실험을 하였다. 처리온도가 증가함에 따라 유류의 추출율은 증가하였으며 특히 250°C까지는 크게 증가하였으며 그 후에는 증가율이 둔화되었고, 처리시간에 따른 영향은 추출율에 많은 영향을 주지 않은 것으로 나타났다. 유류의 탈착과 추출은 주어진 온도에서 매우 빠르게 일어나며 탈착이나 추출 평형이 빨리 이루어지는 것으로 판단된다. 압력의 영향은 크지 않은 것으로 나타났으나, 압력증가에 따라 아임계수의 점성이 증가하고 오염물의 확산속도가 감소함으로 인해 상대적으로 추출율이 감소할 수 있는 것으로 나타났다. 이상 결과에서 유류오염 토양의 경우 아임계수 처리시 250°C, 50 bar 조건에서 30 min이 최적운영 조건인 것으로 판단된다. 아임계수를 이용한 오염토양 처리방법은 소각을 비롯한 다른 열적처리 방법에 비해 상대적으로 낮은 온도(250°C) 와 낮은 압력 조건(50bar), 짧은 처리시간을 요하므로, 고농도 유류오염토양을 친환경적이고 경제적인 방법으로 정화할 수 있는 새로운 열적처리 방향을 제시한다.

사 사

이 논문은 환경부와 한국환경산업기술원 토양지하수 오염방지기술개발사업(GAIA Project)으로 수행된 결과임.

참 고 문 헌

곽동환, 문지용, 이성인, 정기호, 2000, Subcritical Water Extraction에 의한 PCBs 추출, 분석과학, **13**(4), 511-519.

김영복, 이성인, 조선영, 정중학, 정기호, 1998, Subcritical Water 추출법을 이용한 토양 중의 Polychlorinated Biphenyls 의 분석, 한국환경분석학회지, **1**(3), 197-202.

정승희, 이정훈, 심재진, 김재성, 김선욱, 2002, 고압아임계수내에서 PET의 분해, 화학공학, **40**(6), 709-714.

지영민, 김정협, 이상협, 2004, 초임계 이산화 탄소를 이용한 경유오염토양 정화처리 및 환경친화적인 복원기술 개발, 2004년도 춘계학술연구발표회, 대한환경공학회, 경성대학교, 1340-1343.

Akinlua, A. and Smith, R.M., 2010, Subcritical water extraction of trace metals from petroleum source rock, *Talanta*, **81**(4-5), 1346-9.

Gee, G.W. and Bauder, J.W., 1986, Particle-size analysis Methods of Soil Analysis, N. D. Campbell GS, Jackson RD, Klute A, and Mortland MM (eds), Madison, Wisconsin, ASA and SSSA, 383-412.

Hashimoto, S., Watanabe, K., Nose, K., and Morita, M., 2004, Remediation of soil contaminated with dioxins by subcritical water extraction, *Chemosphere*, **54**(1), 89-96.

Hawthorne, S.B.G.F., ND), Miller, David J. (Grand Forks, ND), Lagadec, Arnaud Jean-marie (Grand Forks, ND), Hammond, Peter James (York, GB), Clifford, Anthony Alan (Leeds, GB), 2002, Method of manipulating the chemical properties of water to improve the effectiveness of a desired process, United States, Energy & Environmental Research Center Foundation (Grand Forks, ND).

Kalderis, D., Hawthorne, S.B., Clifford, A.A., and Gidaracos, E., 2008, Interaction of soil, water and TNT during degradation of TNT on contaminated soil using subcritical water, *J Hazard Mater*, **159**(2-3), 329-34.

Khajavi, S.H., Ota, S., Kimura, Y., and Adachi, S., 2006, Kinetics of maltooligosaccharide hydrolysis in subcritical water, *J Agric Food Chem*, **54**(10), 3663-7.

Kronholm, J., Kuosmanen, T., Hartonen, K., and Riekkola, M.L., 2003, Destruction of PAHs from soil by using pressurized hot water extraction coupled with supercritical water oxidation, *Waste Management*, **23**(3), 253-260.

Lagadec, A.J.M., Miller, D.J., Lilke, A.V., and Hawthorne, S.B., 2000, Pilot-scale subcritical water remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon- and pesticide-contaminated soil, *Environmental Science & Technology*, **34**(8), 1542-1548.

LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., and Evans, J.C., 1994, Hazardous waste management 2nd edition, New York, HcGraw-

Hill.

Latawiec, A.E. and Reid, B.J., 2010, Sequential extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons using subcritical water, *Chemosphere*, **78**(8), 1042-8.

Latawiec, A.E., Swindell, A.L., and Reid, B.J., 2008, Environmentally friendly assessment of organic compound bioaccessibility using sub-critical water, *Environmental Pollution*, **156**(2), 467-473.

Priego-Lopez, E. and Luque de Castro, M.D., 2002, Demetalisation of soils by continuous acidified subcritical water extraction, *Talanta*, **58**(2), 377-85.

Richter, B.E., Jones, B.A., Ezzell, J.L., Porter, N.L., Avdalovic, N., and Pohl, C., 1996, Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation, *Analytical Chemistry*, **68**(6), 1033-1039.

Rogalinski, T., Liu, K., Albrecht, T., and Brunner, G., 2008, Hydrolysis kinetics of biopolymers in subcritical water, *The*

Journal of Supercritical Fluids, **46**(3), 335-341.

Sumner, M. and Miller, W., 2006, Cation exchange capacity and exchange coefficient Methods of Soil Analysis P. A. Sparks DL, Helmke PA, Loeppert RH, Soltanpour PN, Tabatabai MA, Johnston CT and Sumner Me (eds), Madison, Wisconsin, ASA and SSSA, 1201-1229.

Yang, Y., Belghazi, M., Lagadec, A., Miller, D.J., and Hawthorne, S.B., 1998, Elution of organic solutes from different polarity sorbents using subcritical water, *Journal of Chromatography A*, **810**(1-2), 149-159.

Yang, Y., Hawthorne, S.B., and Miller, D.J., 1997, Class-Selective Extraction of Polar, Moderately Polar, and Nonpolar Organics from Hydrocarbon Wastes Using Subcritical Water, *Environmental Science & Technology*, **31**(2), 430-437.

Yang, Y. and Hildebrand, F., 2006, Phenanthrene degradation in subcritical water, *Analytica Chimica Acta*, **555**(2), 364-369.