

《原著》

흐름식 아임계수를 이용한 PAHs 오염토양 정화 영향인자

조영태 · Mohammad Nazrul Islam · 박정훈*

전남대학교 환경공학과

Influence Factor on Remediation of PAHs-Contaminated Soil by Using Flowing Subcritical Water

Young-Tae Jo · Mohammad Nazrul Islam · Jeong-Hun Park*

Department of Environmental Engineering, Chonnam National University

ABSTRACT

Subcritical water which acts as organic solvent with increasing temperature and pressure because dielectric constant and viscosity decrease can be used to remediate PAHs-contaminated soil. Factors influencing on extraction were studied with varying the water temperature 200~275°C, extraction time 0~90 min, flow rate 10~100 mL/min and pressure 3.9~10 MPa. 300 g of soil sample which was contaminated with PAHs(naphthalene, phenanthrene, fluoranthene and pyrene; 423, 420, 539 and 428 mg/kg of initial concentration) was packed into the cell and placed to reactor and then the subcritical water was pumped through the cell for PAHs extraction. Naphthalene was removed almost 100% at relatively low temperature (200°C). The removal rate of phenanthrene, fluoranthene, and pyrene increased by 8, 26, and 23% when the temperature increased from 200 to 275°C; and it was gradually increased as extraction time increased from 0 to 90 min. Decreasing removal rate when water flow rate increased from 10 to 30 mL/min, but there was no significant change after 30 mL/min. This is supposed due to channeling phenomenon. The pressure was not an effective factor for extraction of PAHs in this study. Based on the results, the importance of effective factor was in following sequence: temperature >> time > flow rate.

Key words : Subcritical water, PAHs, Channeling, Influence factor, Extraction efficiency

1. 서 론

아임계수(subcritical water)는 100°C 와 374°C 범위내의 고압 (<22.1 MPa)하에서 액체상태로 존재하는 물이다. 이 범위에서 물은 유전상수, 극성, 점성, 표면장력 같은 특성들이 온도에 따라 급격히 변한다. 특히, 물의 온도가 상승하면 물 분자간 수소 결합력이 약해지면서 유전상수(dielectric constant; ε), 극성, 표면장력이 감소된다(Manahan, 2010; Yang et al., 1998; Yang et al., 1997). 즉, 물 온도가 25°C에서 315°C로 증가되면 유전상수 값은 73에서 2로 감소된다. 아임계수가 250°C 조건에서 가지는 유전상수와 상온상태에서 에탄올이 가지는 유전상수는 유사하다. 즉, 아임계수는 에탄올과 같은 비극성 유기 용매와 유사한 성질을 가진다(Miller and Hawthorne,

1998a; Miller et al., 1998b). 아임계수 및 유기용매가 가지는 유전상수를 나타내었다(Table 1). 비극성 물질은 비극성 용매(유기용매, 아임계수 등)에 대한 용해도가 높기 때문에, 아임계수를 이용하면 PAHs, PCBs, 석유계 연료류(경유, 폐윤활유 등), 농약류 같은 토양 내 비극성 유기 오염물 제거가 가능하다.

대상 오염물질인 PAHs는 석탄, 석유, 천연가스, 폐기물이 불완전연소 되면 발생된다. 또한 염료, 플라스틱, 농약, 복용약 등에 첨가물로 쓰인다. PAHs는 자연계에서 분해가 잘 되지않으며, 따라서 장시간 환경에 잔류하거나, 주로 피부를 통하여 인체로 유입되어 지방조직에 축적되어 신장 및 간장에 악영향을 끼친다(Mumtaz and George, 1995).

현재 토양 내 PAHs 제거목적으로 상용화된 정화방법들은 토양세척, 용매추출, 생물학적 방법, 소각, 매립 등이

*Corresponding author : Parkjeol@jnu.ac.kr

원고접수일 : 2013. 1. 24 심사일 : 2013. 6. 10 게재승인일 : 2013. 6. 10
질의 및 토의 : 2013. 10. 31 까지

Table 1. Dielectric constant (ϵ) of subcritical water and organic solvents

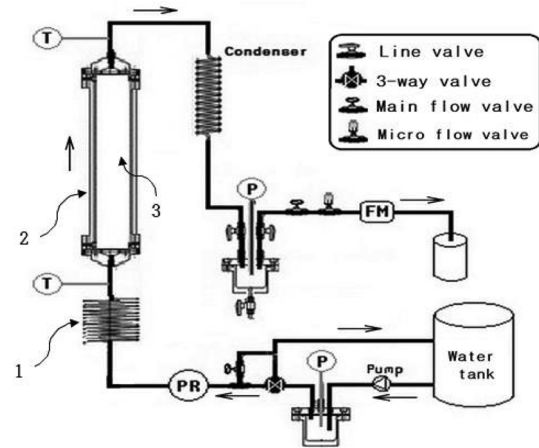
| Subcritical water (Temp.) | Organic solvent (at 25°C) |
|---------------------------|---------------------------|
| 35 (200°C) | 39 (ACN) |
| 27 (250°C) | 33 (Methanol) |
| 20 (300°C) | 24 (Ethanol) |
| 2 (350°C) | 21 (Acetone) |
| | 1.9 (n-Hexane) |

주로 쓰이고 있다. 하지만 토양세척법과 용매추출은 적절한 세척제(용매) 선택이 필요하고 2차처리 비용이 발생할 수 있다. 또한 생물학적 방법으로는 고농도 또는 노화(aging)된 오염토양을 처리하는데 한계가 있다. 또한 매립 및 소각처리는 고비용이 필요하며 처리 후 추가 오염 방지를 위한 복잡한 처리시설이 필요하다.

이들에 비하여 아임계수 정화기술은 비교적 저온(374°C 이하)에서 토양에 오염되어 있는 휘발성, 준휘발성, 비휘발성 물질들을 동시에 제거할 수 있는 친환경적기술로 알려지고 있다. 기존에 추출을 위해 사용해 왔던 유기용매나 계면활성제 같은 유기 화합물 사용이 필요 없으며, 따라서 2차적인 오염이 없고 순수한 물로서 유기오염물 추출이 가능하다. 또한 공정에서 사용한 물은 상온에서 유수분리 및 간단한 처리를 거쳐서 재사용 하여 폐공정수를 최소화하는 장점을 가진다. 안정성 면에서 순수한 물을 용출용매로 이용함으로써 장비 운전자, 작업자, 지역주민 등에 대한 유해화합물 노출을 최소화 할 수 있다. 토양자생력 면에서도 아임계수로 정화된 토양에서 무, 옥수수, 상추씨를 각각 심어서 성장에 성공한 비율이 일반 정원 토양과 같았으며 지렁이도 모두 생존한 사례가 있다 (Lagadec et al., 2000).

PAHs 오염토양 1m²당 처리비용은 아임계수 추출은 150달러, 일반 초임계수 추출은 170~200달러, 초임계수 산화 방법은 250~733달러, 메탄올 추출은 400~514달러, 유리화는 255~548달러, 생물학적 정화는 191~370달러, 유해 폐기물로 매립은 260~490달러, 소각은 1713~1826달러로 보고되었다. 따라서, 경제성 면에서도 기존 기술에 비해 경쟁력이 있는 것으로 나타나고 있다(Montero et al., 1996).

더욱이 최근 아임계수를 이용한 토양정화 연구는 다양한 오염물질에 대한 적용성을 연구하는 것에 중점이 맞춰져 있다. 특히 실험실적 규모에서 토양 내 다이옥신, 화약류, 프탈산 에스테르, 유기인계 농약류, 원유석에서 중금속 추출, PCDFs(Poly Chlorinated Dibenzo Furans)와 같은 오염물에 대한 아임계수 적용이 연구되었다(Akinlua and Smith, 2010; Chang et al., 2011; Chienthavorn

**Fig. 1.** Schematic of 300 g-scale subcritical water extraction system. (1) preheater and preheat coil; (2) reactor; (3) soil and extraction cell; (P) pressure gauge and safety valve; (PR) pressure regulator; (T) Temperature sensor; (FM) flow meter.

and Su-in, 2006; Hashimoto et al., 2004; Kalderis et al., 2008; van Bavel et al., 1999). 위 연구사례는 다양한 토양오염물질에 대하여 아임계수 추출방법이 적용가능함을 보여주었지만, 모두 실험실 규모 또는 분석기기를 이용한 추출실험이라는 한계를 가지고 있다.

본 연구에서는 준-파일럿(토양 300 g) 규모장치를 이용하여 반응기 내로 물을 지속적으로 주입 및 유출시켜서 오염토양 내 PAHs를 추출하였다. 온도, 시간, 압력, 유속 같은 운용인자를 각각 달리하여 정화 영향 인자를 도출하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 아임계수 추출장치

아임계수 추출장치는 오염토양 300 g을 정화 할 수 있게 설계하였으며, 장치 최대실험온도와 압력은 각각 275°C와 10 MPa(100 bar)로 설정하였다. 아임계수로 오염토양을 처리하는 과정에서 토양입자로 인하여 시스템이 막히지 않도록 반응기 내 추출용기 양측단에 20 μ m 필터형 마개를 구비하였다. 장치는 아임계수가 흐르는 추출용기, 추출용기를 적재하는 반응기, 반응기에 아임계수를 공급하는 예열기, 산업용펌프, 아임계수 온도를 상온으로 낮추기 위한 열 교환기, 오염물질을 비중별로 분리하기 위한 분리기와 아임계수 압력을 조절하기 위한 압력조절기로 구성되어 있다. 추출용기는 용적이 290 cm³로 토양 300 g이 적재 된다. 또한 아임계수 온도와 압력은 반응기 전후에 설치된 센서로 측정하였다(Fig. 1).

Table 2. Design of influence factors for subcritical water extraction

| Temperature (°C) | Time (min) | Flow (mL/min) | Pressure (MPa) |
|------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------|
| 200, 250, 275 | 30 | 60 | 6 |
| 275 | 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 | 60 | 6 |
| 250 | 30 | 10, 20, 30, 60, 80, 100 | 6 |
| 250 | 30 | 60 | 3.9, 5, 7.5, 10 |

Table 3. Properties of 4 representative PAHs investigated in this study (KOSHA, 1995)

| Contaminant | Molecular weight | Melting point (°C) | Boiling point (°C) | Solubility in water (25°C) | K _{ow} | Volatility |
|--------------|------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|-----------------|------------|
| Naphthalene | 128.2 | 80.26 | 218 | 30.0 mg/L | 3.37 | Semi- |
| Phenanthrene | 178.2 | 99.15 | 340 | 1.15 mg/L | 4.46 | |
| Flouranthene | 202.3 | 110.8 | 375 | 0.20 mg/L | 5.22 | Non- |
| Pyrene | 202.1 | 145~148 | 404 | 0.10 mg/L | 5.18 | |

Table 4. Properties of contaminated soil

| Location | Texture | Contaminant | Concentration (mg/kg) | SOM (%) |
|----------|------------|--------------|-----------------------|---------|
| Hwa-soon | Sandy loam | Naphthalene | 423 | 9.5 |
| | | Phenanthrene | 420 | |
| | | Flouranthene | 539 | |
| | | Pyrene | 428 | |

2.2. 아임계수 추출장치 운용

추출용기에 오염토양을 적재하고 상하부를 격자 크기가 20 µm인 필터형 마개로 막는다. 이후 추출용기를 반응기 내부로 삽입하였다. 그리고 200~275°C 범위의 아임계수를 반응기 내부의 추출용기로 지속적으로 주입하였다. 오염물은 토양입자 사이를 흐르는 아임계수에 용해되어 반응기를 빠져 나오게 된다. 추출 후에는 반응기를 상온상태로 냉각하고, 추출용기를 반출하여 정화된 토양을 수집하였다. 장치 운용시 아임계수 유입 및 유출속도는 10~100 ml/min 으로 하였다. 이때 압력은 물이 고온으로 되더라도 액체상태를 유지 할 수 있도록 높여 주었다. 추출 시간은 반응기 이후 온도센서에서 측정된 물이 목표로 하는 온도에 도달하는 순간부터 0~90분 범위에서 측정 하였다. 본 실험에서는 특정조건에서 추출온도, 시간, 유속, 압력 중 한 요인을 달리하면서 운용하였다(Table 2). 실험 인자는 선행한 PAHs 오염토양의 실험실규모 아임계수 추출결과를 바탕으로 설정하였다(Islam et al., 2012a).

2.3. 오염토양 및 PAHs 농도분석

PAHs 오염토양은 전남 화순지역 밭에서 채취한 토양을 자연건조 후 2 mm 눈금(10 mesh)을 가진 체로 거르고 사용하였다. 먼저 화학용매 용기(20 L)에 공업용 메탄올 5 L를 담고 여기에 오염물질을 각각 5 g을 넣어 녹인 후

토양 5 kg 을 넣어 교반 하였다. 오염물질은 PAHs 성분 중에서 나프탈렌, 페난트렌, 플로란텐, 파이렌으로 총 4종을 사용하였다(Table 3). 이 성분들은 산업에서 주로 사용되는 PAHs의 대표적인 성분들이다(Zhang and Tao, 2009). 그리고 용기 내 토양과 용액사이에 흡착평형이 일어나도록 교반 및 방치를 7일간 반복하였다. 흡착이 끝나면 상등액은 제거하고 나머지 토양을 반출하여 후드 내에서 약 1일 간 건조시켜 메탄올은 증발시킨 토양을 실험에 사용하였다. 오염토양은 PAHs 4종 모두 400 mg/L 이상으로 나타났(Table 4).

토양 내 PAHs 농도분석은 토양 10 g을 200 ml 유리병에 넣고 여기에 메탄올 40 mL를 넣어서 추출이 충분히 되도록 24시간 동안 교반기에서 200 rpm으로 교반하였다. 교반 후 30분간 정치시켜서 상등액을 분취하거나, 공극이 0.45 µm인 주사기용 필터(Smartpor[®] syringe filter, Woongki science)를 통과시킨 액을 분석시료로 하여 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC-UV_{254nm})로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 온도

오염토양 정화 시 온도에 따른 효과를 보기 위하여 아임계수 추출장치 유속 60 mL/min 및 추출시간 30분 조

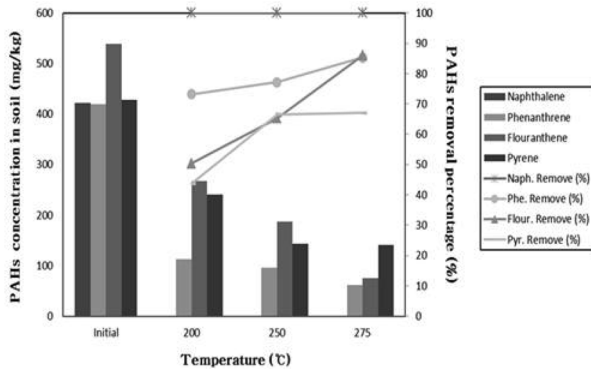


Fig. 2. The effect of temperature on subcritical water extraction of PAHs contaminated soil. Experimental conditions: water flow rate of 60 ml/min, extraction time of 30 min, pressure of 6 MPa.

건에서 실험온도를 200, 250, 275°C로 하여 토양 내 PAHs 성분들을 추출하였다(Fig. 2). 페난트렌, 플로란텐, 파이렌은 추출하는 아임계수 온도가 200°C에서 275°C로 증가함에 따라 제거율이 각각 8.0, 26.0, 23.4% 만큼 증가하였다. 세 성분들은 아임계수 온도를 275°C로 하여 추출하였을 때 각각 85.3, 86.0, 67.0%가 제거 되었다. 반면 나프탈렌 성분은 200°C 이상에서는 토양에서 거의 100% 제거되었다. 이러한 결과는 물이 고온이 될수록 극성이 감소됨에 따라 용해도가 증가하기 때문이다 (Latawiec and Reid, 2010). 또한 고온이 될 수록 액체용매는 표면장력이 감소하게 된다(Lagadec et al., 2000). 이로 인하여 토양입자와 PAHs입자 사이 결합력(cohesive energy density)이 약해지고, 토양공극에서 외부로 물질이 확산되려는 경향이 증가하게 된다. 따라서 PAHs는 고온에서 확산속도가 증가하게 되고 용매에 의한 추출이 용이하게 된다.

PAHs 성분별로 추출경향을 비교하면 분자량이 가장 적고 옥탄을 분배계수(K_{ow})가 낮으며 물에 대한 용해도가 비교적 높은 나프탈렌이 상대적으로 낮은 온도에서 제거되고, 동일 온도에서는 분자량이 적고 비극성도가 낮은 순으로 제거효율이 증가하였다.

3.2. 추출시간

아임계수를 이용하여 토양 300 g에 오염된 PAHs성분들을 추출하는 시간을 달리하여 그 영향을 연구하였다. 이 때, 반응기 내부 아임계수 온도가 실험설정 온도에 다다른 후 온도가 일정하게 유지되는 시간을 추출시간으로 하였다. 이에 따라서, 온도가 275°C이고 유속이 60 mL/min에서 추출시간을 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90분으로 설정하여 실험을 진행하였다. 점차 가열되는 아임계수 온도가

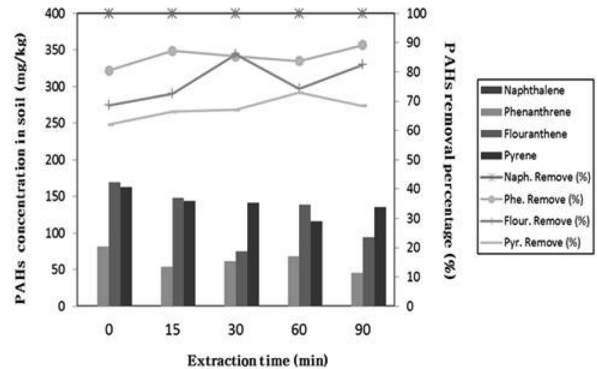


Fig. 3. The effect of extraction time on subcritical water extraction of PAHs contaminated soil. Experimental conditions : water temperature of 275°C, water flow rate of 60 ml/min, and pressure of 6 MPa.

275°C에 도달하는 순간 추출반응을 끝내버린 상태인 반응시간 0분에서 페난트렌, 플로란텐, 파이렌 제거율이 각각 89.7, 82.5, 68.4%를 보였다. 이 결과는 추출시간에 반영하지 않은 승온시간 중 아임계수 온도가 200°C에서 275°C로 되는데 소요되는 약 20분 동안에도 추출 반응이 일어난 것으로 생각된다. 추출시간 90분에서는 0분(반응기 내 온도가 실험온도 도달시점) 보다 오염토양 내 페난트렌, 플로란텐, 파이렌 제거율이 각각 8.8, 13.9, 6.4%가 증가하였다. 온도 인자에 대한 추출 실험에 비하여 비교적 플로란텐과 파이렌 제거율에 대한 효과가 적었지만, 추출시간이 증가하면 제거율도 점차 증가하는 경향을 보였다. 즉, 아임계수 처리 시 추출시간도 중요 고려 인자를 나타낸다(Fig. 3). 다른 연구 결과들에서도 추출시간이 제거율에 영향을 미쳤으며, 시간이 길어질수록 제거율이 증가하는 것으로 보고하였다(Hawthorne et al., 1994; Islam et al., 2012a; Saeed et al., 2009; Yang and Li, 1999). 또한 추출시간에 의한 영향은 온도가 낮아질수록 더 커지는 것으로 알려져 있다(Saeed et al., 2009). 이는 낮은 온도에서 오염물 탈착속도가 늦어지게 되어 상대적으로 추출시간이 길게 요구되며, 높은 온도에서는 탈착속도가 빨라 추출시간이 짧음으로 인해 나타나는 현상인 것으로 생각된다.

3.3. 유속

유체 유속은 일반적으로 토양 입자 표외부에서 대류(convection)에 의한 물질전달과 깊은 관련이 있는 것으로 알려져 있다. Anekpankul et al.(2007)은 입자내부 확산에 의한 추출이 물의 유속에 영향을 받는다고 하였으며, 따라서 유속이 빨라질수록 입자 표층에 탈착된 물질이 머

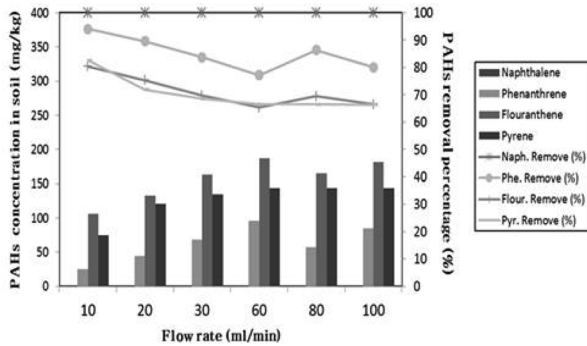


Fig 4. The effect of flow rate on subcritical water extraction of PAHs contaminated soil. Experimental conditions : water temperature of 250°C, extraction time of 30 min , and pressure of 6 MPa.

무르는 시간이 줄어들어서 추출효율이 증가한다고 주장하였다. 이에 따라서, 아임계수 유속을 증가시켜주면 추출효율이 증가 할 것이라 예상하고 유속 인자에 대한 실험을 진행하였다. 하지만 실험결과는 이와 반대로 유속을 감소할수록 더 높은 제거율을 보였다. 즉, 유속이 30 mL/min 이하로 감소되면 토양 내 페난트렌, 플로란텐, 파이렌 제거율이 점차적으로 증가하는 경향을 보였으며, 아임계수 유속이 30 mL/min부터 100 mL/min까지 증가시 PAHs 제거율 변화는 크지 않았다. 하지만, 유속 60 mL/min과 10 mL/min에서 추출한 실험결과를 비교하면 10 mL/min일 때, 토양 내 페난트렌, 플로란텐, 파이렌 제거율이 각각 16.9, 15.1, 16.1% 높았다. 유속 10 mL/min에서 PAHs 제거율은 나프탈렌, 페난트렌, 플로란텐, 파이렌이 각각 94.1, 80.3, 67.0%로 나타났다. 즉, 아임계수 유속이 낮을수록 더 높은 PAHs 제거효율을 얻었다. 따라서 본 연구에서 유속은 아임계수 추출방법에서 중요 고려 인자 인 것으로 나타났다(Fig. 4).

유속이 감소함에 따라 제거율이 증가하는 추출경향성은 선행 실험실 규모 연구에서 토양 10 g에서 유기인계 농약류를 아임계수 온도 100°C로 40분간 추출 했을 경우와 유사 하였다(Islam, 2012b). 유속이 1.5 mL/min에서 0.3 mL/min으로 감소했을 때, 디아지논, 파라치온, 펜토에이트, 이피엔 제거율이 17~33% 증가되었다. 반면 PAHs 오염토양 10 g을 250°C에서 유속 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mL/min로 각각 추출하여도 제거율이 증감이 있었으나 크게 변하지는 않은 사례도 있다. 이는 본 실험에서 유속 30 mL/min 이상에서 나타난 제거 경향과 비슷하였고, 이는 선행연구에서 더 낮은 유속으로 실험한 결과가 없기 때문에 유속 감소에 대한 영향을 보지 못한 것으로 생각된다.

표면에서 입자가 제거될 때 어떤 매질 내 공극에서 유

입유속이 유출유속보다 빠르면 유출지배흐름(jet dominated flow), 같으면 평형유속(balaced flow), 더 느리면 유입지배흐름(suction dominated flow)이 된다(Maynard and Marshall, 2011). 컬럼 내에 균일한 입자만 있다면 유속 증가 시 모든 공극사이 유속도 동일하게 증가한다. 하지만 토양같은 불균질한 매질 내에서는 입자별 유출(통과) 속도가 상이하여 유체흐름이 불균질하게 되며, 특히 유속 증가는 미세입자 주변 공극을 유입지배흐름으로 변화시키고 입자 전면에서 와류(vortex)를 형성한다. 따라서, 유속이 증가하면 물은 조대입자 사이에 더 큰 공극으로 지나려는 성질이 증대되고, 따라서 아임계수는 미세입자 보다는 비교적 조대입자주위로 흐르게 된다. 즉, 편류현상(Channeling; 유체가 선택적으로 공극을 통과)이 발생하게 된다.

편류현상이 발생되면 조대 입자에 흡착된 오염물은 상대적으로 빨리 제거 되며, 미세입자에 흡착된 오염물질은 공극 내 유속 감소 및 확산거리(흡착표면-유체) 증가로 상대적으로 제거가 어렵게 된다. PAHs가 주로 흡착되어 있는 토양입자는 단위중량당 표면적이 넓고 크기가 0.49 mm(30 mesh) 이하의 미립자이기 때문에(Chun, 2010), 유속이 증가하면 편류현상으로 인해 미세입자 오염물질 전달속도가 감소하여 추출효율이 감소하는 것으로 생각된다. 본 연구에서는 30 mL/min 이상에서 이 현상이 나타나 제거율에 큰 변화가 없는 것으로 생각된다. 따라서, 아임계수로 토양 내 오염물 제거 시 유속에 따른 편류현상을 고려하여 편류발생유속 이하로 유지하는 것이 요구된다. 이는 오염물질 제거율을 높이고 이용되는 물의 양을 줄일 수 있으며 동시에 에너지 사용량도 줄일 수 있는 것으로 판단된다.

3.4. 압력

압력이 상승되면 물은 밀도가 증가되기 때문에 미세입자내 침투력이 증가되어 더 높은 추출효율이 기대되었다. 이에 따라서 압력에 따른 영향을 알아보기 위하여 설정온도 250°C, 추출시간 30분, 유속 60 mL/min에서 각각 3.9, 5, 7.5, 10 MPa에서 추출하였다. 나프탈렌은 모든 압력조건에서 98% 이상 제거되었다. 페난트렌은 추출율이 77.1~89.1% 범위내에 있었지만 큰 변화가 없으며, 플로란텐과 파이렌도 실험 압력조건에서는 제거율에 큰 변화가 없었다. 즉, 압력 변화에 따른 토양내 PAHs 제거율 변화는 크지 않았다(Fig. 5).

이는 20~300°C 범위 내에서 압력이 75 MPa까지 증가 되더라도 유전상수(ϵ)는 크게 변하지 않기 때문이다

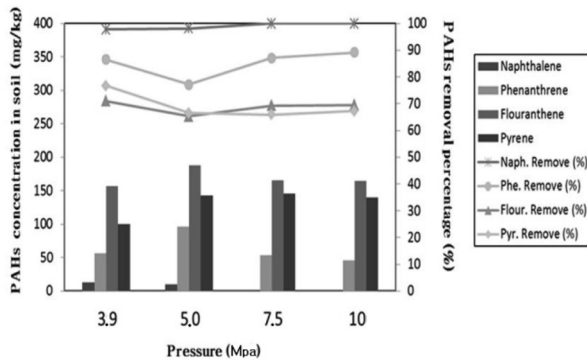


Fig 5. The effect of pressure on subcritical water extraction of PAHs contaminated soil. Experimental conditions : water temperature of 250°C, extraction time of 30 min, flow rate of 60 ml/min.

(Ghosh and Tsujii, 2008). 따라서, 압력이 증가되더라도 본 실험에서 적용한 온도 범위에서는 물의 특성변화가 크지 않아 토양내 PAHs 제거율도 큰 변화를 보이지 않은 것으로 생각된다.

4. 결 론

연속식 아임계수로 토양 내 오염된 PAHs 성분을 제거하기 위하여, 추출 효율에 대한 네 가지 영향요인(온도, 시간, 유속, 압력)을 알아보았다. 각각의 영향요인 범위는 아임계수 온도 200~275°C, 추출시간 0~90분, 유속 10~100 mL/min, 압력 3.9~10 MPa이다. 나프탈렌은 비교적 낮은 온도인 200°C에서 거의 100% 제거 되었으며, 페난트렌, 플로란텐, 파이렌 제거율은 영향요인에 따라 각기 다른 제거율을 보였다. 아임계수 온도가 200°C에서 275°C로 증가함에 따라 60 mL/min에서 페난트렌, 플로란텐, 파이렌의 제거율은 각각 8.0, 26.0, 23.4% 만큼 증가하여 85.3, 86.0, 67.0%가 되었다. 추출시간 0분(추출 온도 도달 시)에서 90분까지 페난트렌, 플로란텐, 파이렌 제거율은 275°C 및 60 mL/min에서 각각 8.8, 13.9, 6.4% 증가하였다. 추출온도 250°C에서 유속이 30 mL/min 이하로 점차 감소되면 토양 내 PAHs 제거율은 점차 증가되었지만, 30~100 mL/min 범위 내에서는 토양 내 제거율 변화가 크지 않았으며 이는 편류현상(채널링)이 발생한 것이라 생각된다. 압력은 3.9~10 MPa 범위에서 제거율 변화가 크지 않았다. 즉, 추출온도는 PAHs 제거율에 가장 큰 영향을 미쳤으며 유속과 시간은 상대적으로 적은 영향을 미쳤고, 압력에 따른 영향은 거의 나타나지 않았다.

사 사

이 논문은 한국환경산업기술원 토양지하수 오염방지기술개발사업(GAIA Project; No. 173-101-033) 및 광주녹색환경지원센터의 지원으로 수행된 결과임.

참 고 문 헌

- Akinlua, A. and Smith, R.M., 2010, Subcritical water extraction of trace metals from petroleum source rock, *Talanta*, **81**, 1346-1349.
- Anepankul, T., Goto, M., Sasaki, M., Pavasant, P., and Shotipruk, A., 2007, Extraction of anti-cancer damnacanthol from roots of *Morinda citrifolia* by subcritical water, *Sep. Purif. Technol.*, **55**, 343-349.
- Chang, M.S., Shen, J.Y., Yang, S.-H., and Wu, G.J., 2011, Subcritical water extraction for the remediation of phthalate ester-contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, **192**, 1203-1209.
- Chienthavorn, O. and Su-in, P., 2006, Modified superheated water extraction of pesticides from spiked sediment and soil, *Anal. Bioanal. Chem.*, **385**, 83-89.
- Chun, M.Y., 2010, Characteristics of PAHs Concentrations by Soil Particle Size, *Korean Society for Environmental Analysis*, **13**, 104-108.
- Ghosh, S.K. and Tsujii, K., 2008, Effect of Pressure on Colloidal Behavior in Hydrothermal Water, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 6906-6913.
- Hashimoto, S., Watanabe, K., Nose, K., and Morita, M., 2004, Remediation of soil contaminated with dioxins by subcritical water extraction, *Chemosphere*, **54**, 89-96.
- Hawthorne, S.B., Yang, Y., and Miller, D.J., 1994, Extraction of Organic Pollutants from Environmental Solids with Sub- and Supercritical Water, *Analytical Chemistry*, **66**, 2912-2920.
- Islam, M.N., Jo, Y.-T., and Park, J.-H., 2012a, Remediation of PAHs contaminated soil by extraction using subcritical water, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1689-1693.
- Islam, M.N., Jo, Y.-T., Park, H.-S., Park, J.-H., 2012b, Cleaning of Pesticides from Contaminated Soil Using Pressurized Hot Water, in: Jae-Young, L. (Ed.), Spring conference of soil & groundwater environ. society, Seoul, 30-31.
- 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**, 329-334.
- KOSHA, 1995, Material Safety Data Sheet (MSDS), Korea Occupational Safety and Health Agency (KOSHA).

- 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, *Env. Sci. Tec.*, **34**, 1542-1548.
- Latawiec, A.E. and Reid, B.J., 2010, Sequential extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons using subcritical water, *Chemosphere*, **78**, 1042-1048.
- Manahan, S.E., 2010, Environmental Chemistry 9th., CRC press 699-700.
- Maynard, A.B. and Marshall, J.S., 2011, Particle removal from a surface by a bounded vortex flow, *Int. J. Heat Fluid Fl.*, **32**, 901-914.
- Miller, D.J. and Hawthorne, S.B., 1998a, Method for Determining the Solubilities of Hydrophobic Organics in Subcritical Water, *Analytical Chemistry*, **70**, 1618-1621.
- Miller, D.J., Hawthorne, S.B., Gizir, A.M., and Clifford, A.A., 1998b, Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Subcritical Water from 298 K to 498 K, *J. Chem. En. D.*, **43**, 1043-1047.
- Montero, G.A., Giorgio, T.D., and Schnelle, K.B., 1996, Scale-up and economic analysis for the design of supercritical fluid extraction equipment for remediation of soil, *Environ. Pr.*, **15**, 112-121.
- Mumtaz, M. and George, J., 1995, Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, ATSDR (agency for toxic substance and disease registry).
- Saeed, S., Zeinab, H.S., and Venous, R., 2009, Investigation of operating conditions for soil remediation by subcritical water, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, **15**, 89-94.
- van Bavel, B., Rappe, C., Hartonen, K., and Riekkola, M.-L., 1999, Pressurised hot water/steam extraction of polychlorinated dibenzofurans and naphthalenes from industrial soil, *Analyst*, **124**, 1351-1354.
- 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, *J. Chromat. A*, **810**, 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, *Env. Sci. Tec.*, **31**, 430-437.
- Yang, Y. and Li, B., 1999, Subcritical Water Extraction Coupled to High-Performance Liquid Chromatography, *Analytical Chemistry*, **71**, 1491-1495.
- Zhang, Y. and Tao, S., 2009, Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004, *Atmos. Envir.*, **43**, 812-819.