

아임계수를 이용한 토양 내 벤조[a]피렌 정화

신문수 · Mohammad Nazrul Islam · 조영태 · 박정훈*

전남대학교 환경에너지공학과

Remediation of benzo[a]pyrene Contaminated Soil using Subcritical Water

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

Department of Environmental and Energy Engineering, Chonnam National University

ABSTRACT

Subcritical water acts like an organic solvent at elevated temperature in terms of its physicochemical properties. Taking into account this advantage, the remediation experiments of benzo[a]pyrene contaminated soil (8.45 mg/kg of initial concentration) were conducted using subcritical water extraction apparatus. The effect of operating factors on the removal efficiency was studied at the varying the conditions of the water temperature ranging 200~300°C, extraction time 30~90 min, and flow rate 0.3~2.0 mL/min. 12 g of benzo[a]pyrene contaminated soil was inserted into the extraction cell and placed into the reactor and then the subcritical water was driven through the cell. In this study, the removal efficiency of benzo[a]pyrene was increased from 55.1 to 98.1% when the temperature increased from 200 to 300°C. The removal efficiency was decreased from 97.0 to 77.0% when the flow rate increased from 0.3 to 2.0 mL/min, suggesting that the extraction is limited by intra-particle diffusion. The 30 min reaction time was determined as an effective treatment time at 250°C. Based on the results, the optimum condition for the remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil was suggested to be 250°C, 30 min, and 0.3 mL/min.

Key words : Subcritical water, Benzo[a]pyrene, Removal efficiency, Extraction, Soil remediation

1. 서 론

산업화와 도시화가 진행됨에 따라서 많은 유기오염물질들이 대기, 수질, 토양등에 유입되어 환경오염을 발생시키고 있다. 유기오염물질 중 하나인 벤조[a]피렌은 주로 300°C-600°C 사이 온도에서 화석연료나 유기물이 불완전 연소 될 때 생성된다. 주된 오염원은 콜타르, 자동차 배출 가스, 담배연기 등이며 식품의 조리, 가공시 분해되어 생성되기도 한다. 녹는점은 179°C, 끓는점은 311°C(10 mmHg)로 상온에서는 고체형태로 존재한다. 또한 용해도 1.62×10^{-3} mg/L(25°C)로 물에 잘 용해되지 않기 때문에 토양, 퇴적물, 대기 중의 입자들과 결합하여 환경에 오랜 기간 남아있게 되므로 심각한 오염문제를 일으킬 수 있는 물질이다(KFDA, 2010).

아임계수(subcritical water)는 100°C-374°C 온도범위에

서 22.1 MPa(221 bar) 압력하에 액체상태로 존재하는 물이다. 아임계 상태에서 물은 유전상수, 표면장력, 점성, 물 분자간 수소결합이 약해지는 특성을 가지고 있다(Yang and Hildebrand, 2006). 물의 유전상수는 10 MPa에서 온도가 25°C에서 350°C로 증가함에 따라 73에서 2까지 감소되며 250°C에서 27을 나타낸다. 이 수치는 상온에서 에탄올($\epsilon = 34$), 메탄올($\epsilon = 33$)등 유기용매 유전상수와 유사하며, 따라서 기존 추출용 유기용매 대신에 아임계수 활용이 가능하다(Table 1). 현재까지는 아임계수 추출을 통한 나프탈렌, 파이렌, 페난트렌, 플로란텐, 석유계총탄화수소(TPH), 다이옥신, 트라이니트로톨루엔(TNT) 같은 토양 내 유기오염물질 정화 사례가 보고되었다(Liu and Wyman, 2003; Yang and Hildebrand, 2006; Islam et al., 2013; Jo et al., 2013).

유류 및 PAHs로 오염된 토양을 복원하기 위해서 주로

*Corresponding author :

Received : 2014. 3. 11 Reviewed : 2014. 11. 3 Accepted : 2014. 11. 23

Discussion until : 2015. 2. 28

Table 1. Dielectric constant (°C) of subcritical water and common organic solvents*

| ϵ at subcritical water (°C) | ϵ of common organic solvent at 25°C |
|--------------------------------------|--|
| 44 (150) | 1.9 (n-hexane) |
| 35 (200) | 21 (acetone) |
| 27 (250) | 24 (ethanol) |
| 20 (300) | 33 (methanol) |
| 2 (350) | 39 (acetonitrile) |

*Islam et al., 2012

소각, 매립, 토양세척 등 물리화학적 방법과 생물학적 방법이 활용되고 있다. 하지만 생물학적 방법은 고농도 오염 토양이나 장기간 오염된 토양 처리에 한계가 존재하며(Li et al., 2011), 토양세척, 용매추출 등의 방법은 후처리 과정이 필요하다. 또한 소각은 처리 후 토양이 훼손된다는 단점이 존재한다. 이에 비해 아임계수 정화방법은 다른 열적처리방법 보다 비교적 저온(374°C 이하) 및 단시간에 토양을 정화할 수 있으며 복잡한 후처리 과정이 필요하지 않다는 장점이 있다. 또한 순수한 물을 사용하기 때문에 공정 유지관리자, 작업 인부 및 인근 정화지역 주민들에게 유기화합물 노출을 최소화 할 수 있다(Jo et al., 2013).

본 연구에서는 국내 토양환경보전법상 PAHs 항목 중 유일하게 규제기준이 존재하는 벤조[a]피렌을 대상으로 아임계수 추출을 이용한 토양 정화 연구를 실험실 규모로 실시하였다. 또한 해당물질에 대한 아임계수 추출 경향 및 최적 추출 조건을 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 오염 토양

토양은 전남 화순지역 밭에서 채취하여 자연 건조 후에 2 mm(10 mesh) 공극을 가진 체로 거르고 사용하였다. 토양을 오염시키기 위해 유리병(1 L)에 n-헥산 : 메탄올 5 : 2(v : v) 혼합액 200 mL를 담고 벤조[a]피렌 0.1 g을 넣어 녹인 후 준비된 토양 550 g을 넣고, 토양에 흡착평형을 이루도록 교반 및 방치를 7일간 반복하였다. 그 후에 후드 내에서 3일간 혼합액을 증발시키고 건조된 토양을 실험에 사용하였다. 원토양 입경분석은 micro-method를 사용하였으며, pH 분석은 환경부 고시 토양오염공정시험기준에 있는 유리전극법(ES 07302.1)을 사용하였다. Soil organic matter는 환경부 고시 폐기물공정시험기준에 있는 중량법(ES 06301.1a)을 사용하였으며, 각 결과값은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Properties of contaminated soil

| Properties | Values |
|---|-----------|
| pH | 6.62 |
| Soil organic matter, % | 9.23 |
| Particle distribution, % | |
| Sand | 38 |
| Silt | 59 |
| Clay | 3 |
| Soil texture | Silt loam |
| Initial concentration of benzo[a]pyrene in soil (mg/kg) | 8.45 |

2.2. 아임계수 추출 장치 구성

전반적인 장치 구성은 오염토양이 적재되는 추출용기, 추출용기가 적재되는 반응기, 물을 미리 예열하는 예열기, 아임계수를 공급하기 위한 펌프, 반응기를 가열 및 유지시키기 위한 전기로, 아임계수를 상온으로 낮추기 위한 냉각기, 비중별로 오염물질을 분리하기 위한 고액분리기와 아임계수 압력을 조절하기 위한 압력 조절기로 구성되어 있다. 오염토양 처리 과정에서 토양 입자로 인해 시스템이 막히지 않도록 추출용기 상 하단에 20 μ m 필터형 금속 마개를 사용하였다. 또한 반응기 전 후에 설치된 센서를 통하여 아임계수 온도와 압력을 측정하였다(Fig. 1).

2.3. 아임계수 추출 과정

Yang and Hildebrand(2006)는 아임계수 용존산소에 의하여 PAHs 산화가 일어난다고 보고하였다. 따라서 실험 전 30분 정도 헬륨가스 퍼징을 통하여 증류수 용존 산소를 제거하였다. 추출용기에 오염토양 12 g을 넣은 후에 용기 상 하부를 공극이 20 μ m인 필터형 금속 마개로 막았다. 추출용기를 반응기 내에 적재하고 고압펌프로 주입된 증류수는 증기압 이상 압력하에서 예열기를 통해 가열되어 아임계 상태로 반응기에 유입된다. 아임계수에 의해 토양 내 오염물은 용해되어 추출되고, 유출된 아임계수는 냉각을 거쳐 수집하였다. 추출이 끝난 후 추출용기 내 토양을 수집하여 잔류하는 벤조[a]피렌 농도를 분석하였다. 실험변수로는 아임계수 추출온도, 추출시간, 유속을 사용하였다(Table 3).

2.4. 시료 분석

추출 후 토양을 250 mL 유리병에 넣고 n-헥산 : 메탄올 5 : 2(v : v) 혼합액 42 mL를 주입하여 충분히 오염물질이 용매에 추출될 수 있도록 24시간 동안 200 rpm으로 교반하였다. 교반 후 상등액을 분취하여 공극이 0.45 μ m

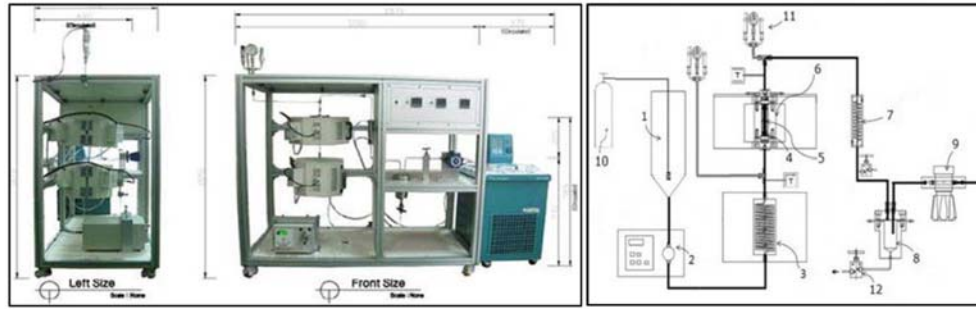


Fig. 1. Subcritical water extraction apparatus. (1) water tank, (2) high pressure pump, (3) pre-heater, (4) filter, (5) reactor including the extraction cell, (6) main heater, (7) chiller, (8) solid/liquid separator, (9) back press regulator, (10) helium gas cylinder, (11) pressure safety valve, (12) solid/liquid separator valve, and (T) temperature sensor.

Table 3. Experimental conditions for subcritical water extraction of contaminated soil

| Temperature (°C) | Time (min) | Flow rate (mL/min) | Pressure (bar) |
|-------------------------|--------------------|-------------------------|----------------------------|
| 200, 225, 250, 275, 300 | 30 | 1.0 | Appropriate (15.5~85.8) |
| 250 | 30, 45, 60, 75, 90 | 1.0 | |
| 250 | 30 | 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 | |

인 주사기용 필터(Smartpor® syringe filter, Woongki science)를 통과시켜 걸리진 액을 분석시료로 사용하여 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC-UV_{254nm})로 측정하였다. 분석컬럼으로 LC-PAH column(25 cm * 4.6 mm * 5 μm)을 사용하였으며, 유송액은 acetonitrile solution(acetonitrile : water-8 : 2)을 사용하여 유입 유속 2 mL/분으로 설정하여 분석하였다. 원토양 농도는 추출 후 토양과 동일한 방법으로 분석하였으며 초기 농도는 Table 2에 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 추출온도에 대한 영향

아임계수 추출 시 온도에 따른 오염물질 제거 효율을 알아보기 위하여, 유속 1.0 mL/분, 추출시간 30분, 추출온도 200, 225, 250, 275, 300°C에서 추출 실험을 수행하였다. 각 온도조건에서 벤조[a]피렌 제거율이 각각 55.1%, 83.1%, 89.4%, 97.8%, 98.1%로 나타났고, 온도가 증가할수록 제거율 또한 증가되었다. 200°C에서 225°C로 추출온도 증가 시 제거율이 28%로 가장 큰 폭으로 증가하였다. 추출온도 275°C 이상에서 97.8% 이상 제거되었다(Fig. 2). 아임계수는 온도가 상승할수록 유전상수가 44(150)에서 2(350)로 작아질 뿐만 아니라 표면장력과 점도도 감소하게 된다(Islam et al., 2013). 또한 추출 온도가 상승할수록 무극성 유기물질과 아임계수 간의 용해도 및 확산지수도 증가하게 된다(Latawiec and Reid, 2010). 결과적으로 추출온도가 증가할수록 토양과 오염물 사이

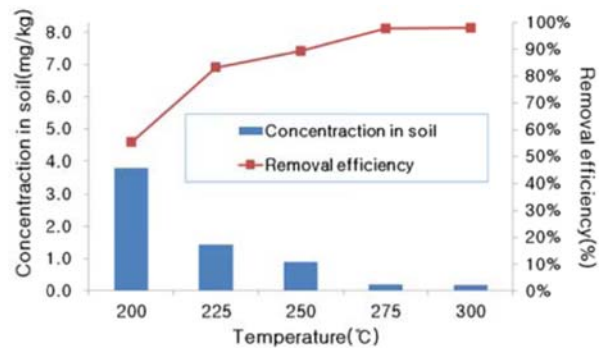


Fig. 2. Effect of temperature on the removal of benzo[a]pyrene. Extraction time and flow rate were maintained at 30 min and 1 mL/min, respectively.

결합은 파괴되고 토양 내 오염물질 탈착량이 증가되어 보다 높은 제거율을 나타내게 된다. 실제로 나프탈렌, 피렌, 페난트렌, 플로란텐, TPH, 다이옥신, TNT등 유기오염물질은 온도가 증가할수록 토양 내 제거율이 증가하였고 보고되었다(Liu and Wyman, 2003; Yang and Hildebrand, 2006; Islam et al., 2013; Jo et al., 2013). 따라서 토양 내 벤조[a]피렌 추출시 아임계수 추출온도는 중요 요인으로 판단된다.

3.2. 추출시간에 대한 영향

Islam et al.(2013)은 아임계수 추출시 토양 입자와 결합력이 약한 PAHs 성분부터 탈착, 확산, 용해, 물질이동 과정을 거쳐 추출된다고 보고하였다. 따라서 토양 내 벤조[a]피렌 추출시간에 의한 영향을 알아보기 위해 추출은

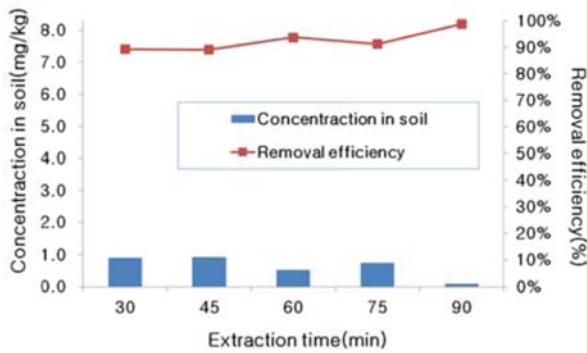


Fig. 3. Effect of time on the removal of benzo[a]pyrene. Temperature and flow rate were maintained at 250°C and 1 mL/min, respectively.

도 250°C, 유속 1.0 mL/분에서 추출시간을 변수로하여 실험을 실시하였다. 추출시간은 반응기에서 유출되는 아임계수 온도가 목표온도에 도달한 후부터 측정하였다. 각각 30, 45, 60, 75, 90분 추출시간 조건에서 제거율은 89.4%, 89.1%, 93.7%, 91.2%, 98.8%로 나타났다(Fig. 3). 추출온도 300°C에서 1.0 mL/분으로 30분간 추출과 추출온도 250°C에서 1.0 mL/분으로 90분간 추출한 결과를 비교하였을 때 토양 내 벤조[a]피렌 제거율 98.1%와 98.8%로 나타났다. 상대적으로 고온일수록 토양 내 벤조[a]피렌 추출이 단기간에 이루어지는 것이다. 또한 Latawiec and Reid(2010)과 Islam et al.(2012)은 아임계수 온도가 증가함에 따라 탈착속도, 확산, 용해도가 증가하는 특성에 따라 추출시간은 짧아진다고 보고하였다. 즉 추출시간은 추출온도 조건에 따라 벤조[a]피렌 추출에 대한 변수로 작용할 수 있다.

3.3. 유속에 대한 영향

온도조건 250°C에서 30분간 추출시 유속조건 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mL/분으로 추출하였다. 토양 내 벤조[a]피렌은 유속조건 0.3 mL/분에서 97% 제거되었고, 0.5-1.5 mL/분 사이에는 유속증가에 따라 제거율이 84.7%, 89.4%, 89.8%로 나타났으며, 2.0 mL/분에서는 제거율이 77.0%로 나타났다(Fig. 4). Jo et al.(2013)은 토양은 불균질 매질로서 유속에 따라 아임계수 흐름에서 편류현상이 일어나며, 유속이 증가하면 아임계수는 매질 내 더 큰 공극으로 통과하려는 성질이 증가하고, 미세입자보다는 조대입자들 사이로 통과하려는 현상이 일어나게 된다고 보고하였다. 유속이 2.0 mL/분에서 유속 증가에 따라 1.5 mL/분 보다 제거율이 12.8% 감소되었는데, 이는 유속이 증가되면 편류현상 심화 및 추출용기 내 아임계수 체류시간 감소 그

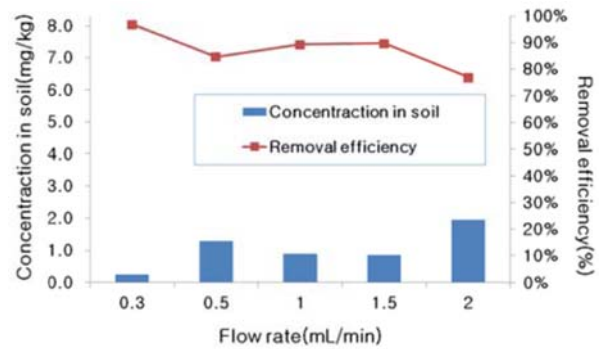


Fig. 4. Effect of flow rate on the removal of benzo[a]pyrene. Temperature and extraction time were maintained at 250°C and 30 min, respectively.

리고 토양 내 오염물질들에 대한 아임계수 접촉면적이 감소되어 오염물 추출율이 감소되는 것으로 판단된다. 반면에 0.3 mL/분에서는 제거율은 0.5 mL/분 보다 12.3% 증가되었다. 이는 유속이 감소하면서 추출용기 내 아임계수 체류시간이 증가하고, 아임계수가 보다 작은 공극까지 통과하여 토양 내 오염물질들에 대한 아임계수 접촉면적이 증가되어 추출율이 증가한 것으로 판단된다. Ho et al. (2008)은 체류시간이 길수록 토양입자 내 공극으로 아임계수가 확산되어 추출율이 증가한다고 보고하였으며, 다른 연구에서도 체류시간이 증가할수록 추출효율은 증가한다고 보고되었다(Liu and Wyman, 2003; Ghoreishi and Shahrestani, 2009). 유속조건 0.5 mL/분에서 1.5 mL/분 사이의 결과에서는 유속증가에 따른 추출을 변화는 미미하였다. 전체적으로 유속이 감소할수록 추출효율은 증가하는 경향을 나타냈다.

4. 결 론

벤조[a]피렌은 추출온도가 증가함에 따라 제거율이 증가하는 결과를 보였으며 275°C 이상에서는 30분간 추출시 제거율 97.8% 이상이였다. 추출시간은 추출온도에 따라 벤조[a]피렌 제거율에 영향을 미치는 요인으로 나타났다. 추출온도 250°C, 추출시간 30분, 유속 0.3 mL/분 조건에서 97% 제거율을 보였고 추출온도 250°C, 추출시간 30분, 유속 2.0 mL/분에서는 77% 제거율을 나타내었다. 이는 유속이 낮으면 편류현상이 감소하고 오염물질에 대한 아임계수 접촉 면적이 증가되어 제거율이 높아진 것으로 판단된다. 아임계수를 이용한 벤조[a]피렌 오염토양 정화시 온도, 시간, 유속 변수는 추출 효율에 영향을 미치는 요인들로 판단된다. 또한 아임계수 추출장치 운영시 추출

온도가 낮을수록, 추출시간이 짧을수록, 유입유량이 적을수록 운영비용이 줄어든다. 운영비용/제거효율을 고려한 결과 벤조[a]피렌 최적 정화조건은 추출온도 250°C, 추출시간 30분, 유속 0.3 mL/분으로 판단된다.

사 사

이 논문은 한국환경산업기술원 토양지하수 오염방지기술개발사업(GAIA Project)의 지원으로 수행된 결과임.

References

- Ghoreishi, S.M. and Shahrestani, R.G., 2009, Subcritical water extraction of mannitol from olive leaves, *J. Food Eng.*, **93**, 474-481.
- Ho, C.H.L., Cacace, J.E., and Mazza, G., 2008, Mass transfer during pressurized low polarity water extraction of lignans from flaxseed meal, *J. Food Eng.*, **89**, 64-71.
- Islam, M.N., Jo, Y.T., Jung, S.K., and Park, J.H., 2013 Thermodynamic and kinetic study for subcritical water extraction of PAHs, *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 129-136.
- Islam, M.N., Jo, Y.T., and Park, J.H., 2012, Remediation of PAHs contaminated soil by extraction using subcritical water, *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1689-1693.
- Jo, Y.-T., Islam, M.N., and Park, J.H., 2013, Influence Factor on Remediation of PAHs-Contaminated Soil by Using Flowing Subcritical Water, *J. Soil Groundw. Environ.*, **18**, 1-7.
- KFDA, 2010, Risk Profile. *Korea Food & Drug Administration (KFDA)*.
- Latawiec, A.E. and Reid, B.J., 2010, Sequential extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons using subcritical water, *Chemosphere*, **78**, 1042-1048.
- Li, G.C., Jung, S.K., Chung, S.Y., Jo, Y.T., and Park, J.H., 2011, Remediation of Diesel Contaminated Soil Using Flowing Subcritical Water, *J. Soil Groundw. Environ.*, **16**, 10-16.
- Liu, C. and Wyman, C.E., 2003, The Effect of Flow Rate of Compressed Hot Water on Xylan, Lignin, and Total Mass Removal from Corn Stover, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 5409-5416.
- Yang, Y. and Hildebrand, F., 2006, Phenanthrene degradation in subcritical water, *Anal. Chim. Acta*, **555**, 364-369.