

Subcritical Water 추출법을 이용한 토양 중의 Polychlorinated Biphenyls의 분석

김영복 · 이성인* · 조선영 · 정종학 · 정기호
부산대학교 화학과, *부산대학교 환경대학원

The Analysis of Polychlorinated Biphenyls with Subcritical Water Extraction

Young Bok Kim, Sung In Lee*, Sun Young Cho, Jong Hak Jeong and Gi Ho Jeong
Department of Chemistry, Pusan National University
**Department of Environmental Sciences, Pusan National University*
Kumjeong-gu Jangjeon-dong San 30, Pusan 609-735, Korea

Subcritical water extraction is a fast and an efficient method to extract polychlorinated biphenyls(PCBs) from soils and sediments. The extraction efficiency of PCBs is dependent on water temperature at constant pressure since the polarity of water can be lowered by increasing the water temperature. Many organic compounds are sufficiently soluble to be extracted under subcritical conditions. The recoveries of PCBs spiked into sand were 83~119%. The concentrations of total Aroclor 1260 from field soil samples were 137~315 ng/g. These results were in the range of 80~136% of the Aroclor levels obtained from the liquid-liquid extraction with the same samples. The extraction of PCBs from soil using subcritical water were achieved at 50 atm and at the temperature of 300°C.

key words : subcritical water extraction, PCBs, soils

1. 서 론

유기 오염물인 PCBs, PAHs, 그리고 VOCs 등을 분석하기 위해 사용하는 추출법의 종류는 다양하다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 용매 추출 방법으로는 액-액 추출(liquid-liquid extraction)과 속슬렛 추출(soxhlet extraction) 등이 있다. 그런데 이런 추출 방법들은 추출 시간이 오래 걸리고 추출에 사용되는 용매들은 아세톤, 디클로로메탄, n-헥산, 그리고 에테르 등으로 인체에 유해하고 화재의 위험이 있으며, 배수구를 통해 외부로 유출될 경우 환경오염의 요인으로 작용한다.

오염된 토양으로부터 유기 오염물질의 추출에서 유기 용매의 사용량을 줄이고 추출 시간을 단축시키기 위해 초임계 유체 추출 (supercritical fluid extraction, SFE)과 가속 용매추출 (accelerated

solvent extraction, ASE) 등을 포함하는 새로운 추출 방법이 이용되고 있다.¹ 특히, 토양과 반고체 (semi-solid) 시료로부터 유기 오염물질의 분석에서 추출 용매로 subcritical 상태의 물을 사용한 연구가 보고되었다.²⁻⁶ 물의 유전 상수는 일정 압력 (약 50 또는 100 atm)에서 온도가 증가할수록 낮아지며 특히, 임계 조건 ($>374^{\circ}\text{C}$, $>217\text{ atm}$) 이상에서는 물의 수소결합 능력이 사라져 물의 유전상수가 2.5 정도로 낮아지기 때문에 비극성 유기물에 대한 효과적인 용매로 작용할 수 있다.³ 그러나 임계점 이상의 초임계 물은 부식성이 증가하여 추출 용기가 파괴되는 요인이 되며, 열적으로 불안정한 몇몇 유기 오염물들에 대한 추출이 어렵다. 반면에, 액체 상태로 유지되기 위해 충분한 압력 하에서의 뜨거운 물인 subcritical water ($T = 50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$, $P = 50\text{ atm}$)는 supercritical보다 낮은 온도 조건이

기 때문에 이러한 단점들을 보완해 준다고 할 수 있다.³ 또한 추출용매로 사용되는 물은 쉽게 구할 수 있을 뿐 아니라 저렴하고 환경 친화적인 유체이다.

Hawthorne²은 환경 고체시료 중에 존재하는 극성 유기물질(예:chlorinated phenols), 낮은 극성 유기물질(예:PAHs, PCBs), 그리고 비극성 유기물질(예:Alkanes) 등을 일정 압력(50 bar)에서 온도를 50°C에서 250°C로 증가시켜, 물의 극성, 표면장력 및 점성도의 감소에 따른 유기물질의 선택적 추출이 가능함을 보여주었다. 이러한 조건에서 일반적으로 물에 용해되지 않는 유기화합물들은 상당한 용해도 증가를 보인다. 예를 들어, pesticide chlorothalonil의 용해도는 물이 상온에서 200°C로 가열됨에 따라 용해도가 0.3에서 23,000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 증가하며,⁷ 낮은 극성을 갖는 PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons)와 다른 유기화합물들도 매우 짧은 시간에 정량적인 추출이 가능하였다.⁸

sub- 및 supercritical water extraction에 대한 기기 장치는 액-액 추출을 대신하여 실험과정을 간단화 시키기 위한 목적으로 개선되고 있다. 본 연구에서는 sand에 첨가한 PCBs의 회수율을 측정하여 이 실험 방법의 효율성을 알아보았으며, 울산 육지토양 중에 존재하는 PCBs를 정량 분석하여 기존의 액-액 추출 방법의 결과와 비교하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 시료 및 시약

추출되어 나온 액체의 정제에 사용한 플로리실(Wako Co. USA)은 100°C에서 24 시간 건조하여 사용하였다. 추출에 사용된 물은 Millipore Water System에서 증류한 후, 질소 기체를 2 시간 동안 흘려주어 용존 산소를 제거한 후 사용하였다. n-헥산과 아세톤은 1급 시약을 정제하여 사용하였다. PCB 표준용액은 Aroclor 1260 (Supelco, USA)과 PCB congener 18, 44, 101, 153 그리고 180 (Dr. Ehrenstoffer-Schäfers, Germany)을 사용하였으며, 5 개 PCB congener는 각각의 농도가 약 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 가

되게 이소옥탄으로 전처리하여 혼합 용액으로 하였다. 마이크로 피펫을 이용하여 PCB congener 혼합 용액 200 μl 를 아세톤과 n-헥산으로 세척한 sand에 첨가하고 subcritical 물로 추출하였다. Aroclor 1260의 검량선은 총 농도를 80 ng/ml, 400 ng/ml, 그리고 2000 ng/ml가 되게 메탄올에 녹여 구하였다. 실제 환경 중 토양시료는 Fig. 1에서 나타낸 것과 같이 울산광역시 동구 현대 미포 조선소가 위치하고 있는 세 지점에서 채취하였다.



Fig. 1. The location of the sampling area.

2.2. 실험장치

본 실험에 사용된 실험 장치는 Fig. 2에 나타나 있다. HPLC용 펌프를 일정 압력으로 작동시켜, 1/16 인치의 스테인레스 스틸 관을 통해 추출 용기(extraction cell)로 물을 공급하였다. 추출 용기로 비어있는 HPLC 컬럼(길이 55 mm, 내경 4.0 mm)을 사용하였고, 추출 용기는 GC 오븐에 수직으로 세워 물이 위에서 아래로 흘러가게 하여 시료의 역류 방지와 추출된 분석 물질이 추출 용기에서 즉시 빠져나가게 하였다. HPLC 펌프와 유속 조절 장치(needle valve)를 사용하여 유속과 압력을 일정하게 유지하였다.

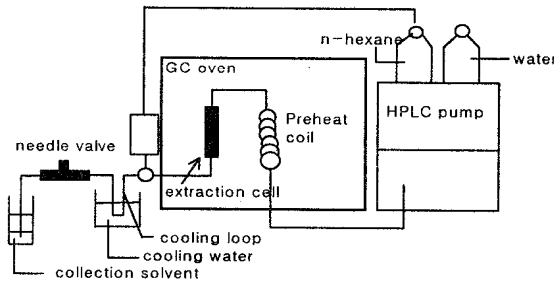


Fig. 2. Schematic diagram of subcritical water extraction.

2.3. 추출방법

시료의 전처리에는 회수율 측정과 울산 육지토양 시료로 나누어서 실행하였다. 먼저, 회수율 측정을 위해 sand (Aldrich)를 추출 용기에 넣고 염소가 3 개에서 7 개까지 치환된 PCB congener 혼합용액 (PCB congener 18, 44, 101, 153, 그리고 180)을 sand 위에 첨가하였다. 울산 육지 토양 시료는 0.5 g씩 칭량하여 추출 용기에 채우고 상부 공간에는 sand를 가득 채웠다.

추출에 사용되는 물은 HPLC용 펌프를 사용하여 일정 유속(1 ml/min)으로 유입시켜, GC 오븐 내에 위치한 추출 용기에 50 atm을 걸어 주었다. GC 오븐의 온도를 300°C까지 올리고 needle valve로 유속과 압력을 조절하여 15 분 동안 추출하여 n-헥산 5~10 ml가 들어있는 수집 용기에 추출물을 모은다. 추출하는 동안 냉각 코일을 냉각수에 넣어 상온으로 유지한다. 추출 후 GC 오븐의 온도를 내리고 추출 용기 출구에 연결된 관을 n-헥산으로 세척하여, 세척한 액을 추출물에 더하였다. 수집 용기를 30 분 동안 교반시킨 후 용매층과 물층을 분리하여, 용매층은 무수 황산나트륨에 통과시켜 남아있는 수분을 제거하고 회전 증발기로 농축한 후, 초 고순도 질소 가스로 3 ml까지 농축하였다. 농축된 추출액은 플로리실 컬럼을 사용하여 정제하고 농축시켜 최종 부피 1.5 ml를 GC-ECD 분석 시료로 준비하였다.

2.4. 분석방법

가스크로마토그래피는 전자포획 검출기(^{63}Ni electron

capture detector)가 부착된 HP 6890을 사용하였으며, 기록기는 컴퓨터를 사용하였다. 컬럼은 25 m \times 0.2 mm i.d., 필름 두께 0.33 μm 인 Ultra-1 모세관 컬럼(Hewlette Packard, USA)을 사용하였다. 회수율 측정 시료는 분할(split ratio, 10:1) 주입 방법을, 시료는 비분할(splitless) 주입 방법을 사용하여 시료를 주입하였으며, 주입구와 검출기의 온도는 각각 250°C와 300°C로 하였다. 운반 가스와 make-up 가스로는 질소를 사용하였으며, 컬럼 유속은 1.0 ml/min로 하였다. GC 오븐 온도는 80°C에서 5 분간 유지하고, 30°C/min으로 190°C까지 증가시켜 1 분간 유지한 후, 6°C/min으로 275°C까지 증가시켜 10 분간 유지하였다. GC에 주입한 시료의 부피는 1 μl 였다.

3. 결 과

3 개의 울산 토양시료에 대한 subcritical water 추출과 액-액 추출의 효율성을 비교하면 다음과 같다. Fig. 3은 Aroclor 1260의 크로마토그램을 나타낸 것이고, Fig. 4는 울산 육지토양 50 g을 액-액 추출로부터 얻은 크로마토그램을, 그리고 Fig. 5는 울산 육지토양 0.5 g을 300°C, 50 atm에서 15 분 동안 subcritical water 추출로부터 얻은 크로마토그램을 나타낸 것이다. 이들 크로마토그램은 짧은 GC 분석 시간에도 불구하고 각 congener들이 좋은 분리를 보여주고 있으며, 두 방법으로부터 얻은 울산 육지 토양의 크로마토그램은 Aroclor 1260의 봉우리 패턴과 유사하게 나타났다.

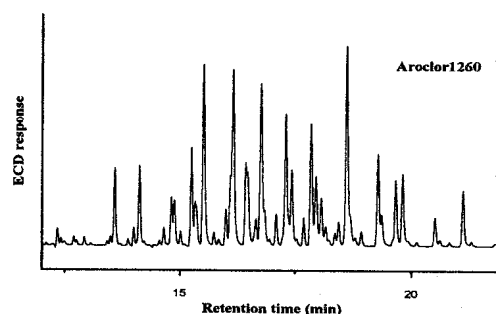


Fig. 3. GC-ECD chromatogram of Aroclor 1260.

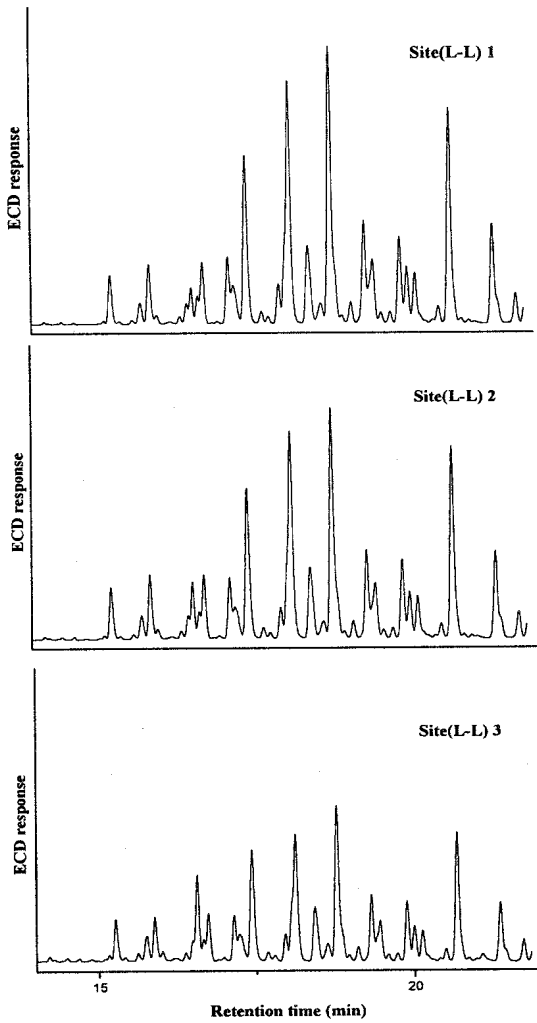


Fig. 4. GC-ECD chromatograms of soils after liquid-liquid extraction.

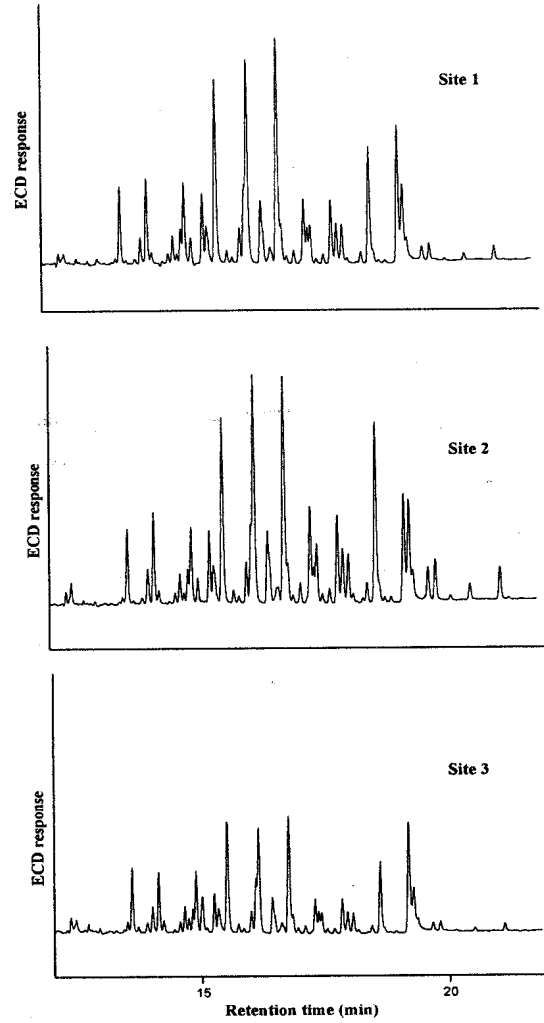


Fig. 5. GC-ECD chromatograms of soils after subcritical water extraction.

3.1. 회수율 측정 결과

회수율 측정 시료는 50 atm, 300°C에서 15 분 동안 추출하였으며, 염소가 3 개에서 7 개까지 치환된 congener들의 회수율은 Table 1에 나타내었다. sand에 첨가한 PCB congener들의 회수율은 83~119%이었으며, 50 atm, 300°C 액체 상태의 물은 환경의 고체 시료로부터 저염소 PCBs뿐만 아니라 고염소 PCBs를 추출하기 위한 적정 조건임을 알 수 있었다.

Table 1. PCB recoveries from sand obtained by subcritical water extraction.

PCB	No. ^a	conc. (µg/g)	recovery (%)	%RSD
2,2',5'-tri-CB	18	0.267	86	22
2,2',3,5'-tetra-CB	44	0.267	119	29
2,2',4,5,5'-penta-CB	101	0.267	90	27
2,2',4,4',5,5'-hexa-CB	153	0.267	83	30
2,2',3,4,4',5,5'-hepta-CB	180	0.267	94	32

a : IUPAC numbering from Ballschmiter and Zell

3.2. 봉우리 패턴 비교법을 통한 울산 육지토양 PCBs의 총 농도

울산 토양시료는 50 atm, 300°C에서 15 분 동안 추출하였으며, 액-액 추출의 결과와 비교하였다. 이들 세 지점의 크로마토그램의 봉우리 패턴이 상업용 Aroclor 1260의 봉우리 패턴과 유사하였다. 따라서, 토양 중에 존재하는 PCB 농도를 상업용 Aroclor 단일표준물 또는 혼합표준물의 GC-ECD 크로마토그램을 시료의 크로마토그램과 비교하여 PCBs에 해당하는 봉우리 패턴이 일치하는 봉우리 전체 면적을 총량으로 나타내는 'total Aroclor' 방법으로 PCBs의 농도를 측정하였다.^{9,10} Table 2는 PCB 농도를 Aroclor 1260으로 측정하였을 때 subcritical water 추출과 액-액 추출간의 분석 결과를 나타내고 있다. 액-액 추출의 경우 토양 중의 총 PCBs의 농도는 191~269 ng/g이었으며, subcritical water 추출은 137~315 ng/g이었다. 1번 지점에서는 두 실험 방법에 의한 결과가 거의 유사하게 나타났으며, 2번 지점은 supercritical water 추출에서, 3번 지점은 액-액 추출에서 더 높은 값을 나타내었다. 세 지점에서 Aroclor 1260으로 정량한 총 PCBs의 농도는 액-액 추출의 결과에 대해 80~136%로서 subcritical water 추출 방법은 물의 온도와 압력을 조절하여 토양 중의 PCBs의 효율적인 추출이 가능함을 알 수 있었다.

Table 2. Comparison of total PCBs (vs. Aroclor 1260) determined from liquid-liquid extraction and subcritical water extraction methods.

Sample	Liquid-Liquid extraction (ng/g)	Subcritical water extraction (ng/g)
Site 1	259	269
Site 2	231	314
Site 3	172	137

4. 결 론

추출에 사용된 물은 상온, 상압에서 극성이지만 온도와 압력 변화에 의해서 물리적 상태가 변한다. 이 원리를 이용한 subcritical water extraction은

일정 압력에서 물의 온도를 50°C에서 300°C로 증가시켜 물 분자들 사이의 수소결합의 소멸로 인하여 밀도와 유전 상수가 감소하며 극성이 점점 낮아지게 된다. 따라서 토양이나 저니토에 흡착되어 있는 비극성인 PCBs를 효율적으로 추출할 수 있었다. 본 실험에 사용한 subcritical 조건은 300°C, 50 atm으로 토양 중의 PCBs의 추출을 15 분 동안 실행하였다.

sand에 첨가한 PCB congeners의 추출 회수율은 83~119%로 나타났으며, 실제 토양에서 PCBs의 농도는 Aroclor 1260으로 정량한 실제 토양의 PCBs 농도는 137~314 ng/g으로 액-액 추출의 결과와 유사하거나, 다소 높게 나타났다. 따라서, subcritical water extraction 방법은 환경 중에 존재하는 유기 오염물질을 추출하는 데 있어 사용되는 유기 용매량을 줄일 뿐 아니라, 신속하게 추출이 이루어지며 추출 효율도 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 기성희 재원 연구비 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. B. Hawthorne, G. B. Grabanski, K. J. Hageman and D. J. Miller, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 814, 151-160.
2. S. B. Hawthorne, Y. Yang and D. J. Miller, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 2912-2920.
3. Y. Yang, S. Bowadt, S. B. Hawthorne and D. J. Miller, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 4571-4576.
4. Y. Yang, M. Belghazi, A. Lagadec, D. J. Miller and S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 810, 149-159.
5. Y. Yang, S. B. Hawthorne and D. J. Miller, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 31, 430-437.
6. K. Hartonen, K. Inkala, M. Kangas and M. L. Riekkola, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 785, 219-226.
7. D. J. Miller and S. B. Hawthorne, *Anal.*

Chem., **1998**, 70, 1618-1621.

8. N. Matubaysi, C. Wakai and M. Nakahara,
Phys. Rev. Lett., **1997**, 78, 2573-2576.
9. A. L. Alford-Stevens, *Environ. Sci. Technol.*,
1986, 20, 1194-1199.
10. R. G. Webb and A. C. McCall, *J. Chromatog.*
Sci., **1973**, 11, 366-373.