

이성인¹,곽동환,김영복,정기호
부산대학교 화학과,¹부산대학교 환경대학원

1. 서론

복잡한 구성물질이 포함된 시료로부터 특정 미량 물질을 추출하고 분리 농축하기 위하여 다양한 종류의 시료 전처리 방법이 사용되고 있다. 이러한 추출 방법들은 장·단점을 가지고 있으며 추출시간을 단축하고 경비절감 및 용매로 인한 환경오염물질의 배출을 최소화 할 수 있는 새로운 방법이 연구되고 있으며, 초임계 용매 추출법(Supercritical fluid extraction, SFE), 가속 용매 추출법(Accelerated Solvent Extraction, ASE) 등이 환경시료 중의 유기오염물질을 추출하는 데 응용되고 있다¹⁾.

Subcritical Water Extraction은 온도와 압력에 따른 물의 유전상수(dielectric constant, ϵ)의 변화를 이용하는 것이다. 물은 25℃에서 $\epsilon = 78$ 의 유전상수를 가지는 극성 용매로 작용하기 때문에 비극성 유기물질에 대한 용해도가 매우 낮고 소수성을 띄지만 임계점(critical point)에 가까운 압력과 온도에서($P = 50 \sim 150$ bar, $T = 200 \sim 300$ ℃) 물 속의 수소결합이 해리 되어 본래의 극성을 잃고 유전율이 점차 감소한다.²⁾ 이때 물의 유전율 상수는 $\epsilon = 2.5$ 이하가 되어 친 유기성 용매의 성질을 나타내므로 특정 유기물에 대한 추출 용매로서 사용이 가능하다.³⁾ 일정 압력 하에서 추출 온도를 50℃에서 300℃로 증가시키면 극성 유기물질(예: Chlorinated phenols), 낮은 극성 유기물질 (예: PAHs, PCBs), 그리고 비극성 유기물질(예: Alkanes)에 대한 선택적 추출이 가능하다.^{3,4)}

본 연구에서는 Subcritical Water Extraction 방법을 사용하여 물의 온도와 압력을 조절하여 환경시료 중의 유기오염물의 선택적인 추출을 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 재료

SRM 표준시료(NIST-SRM 1639a, USA)와 PAHs 표준용액(Supelco, TCL Polynuclear Aromatic Hydrocarbon, 16 Mix, USA)은 혼합 용액을 아세토니트릴과 메탄올을 90:10(v/v)으로 농도를 조성하여 사용하였다. 토양시료는 해운대 소각장 주변의 토양을 채취하여 균질화시키고 일정한 크기의 입자로 하기 위하여 표준체로 선별하여 준비하였고, 저니토 시료는 금호강 유역에서 채취하여 동결건조 후 분쇄하여 1000 μm 표준체로 거른 후 시료로 하였다.

추출되어 나온 액상을 정제하기 위한 플로리실(Wako Co., USA)은 100℃에서 24 시간

동안 건조하여 수분과 부착물을 제거한 후 사용하였고, 용매로 사용된 물은 3차 증류수 (Milli-Q, 18.2 M Ω , USA)로 초음파 탈기하고, 물 속에 존재하는 용존 산소로 인한 산화와 가스로 인한 압력 변동을 제거하기 위해서 헬륨을 Purge하였다. PCB Congener 18, 28, 128, 153, 180, 187(Dr. Ehrenstorfer-Schafers, Germany)을 이소옥탄으로 각각의 표준용액을 제조하여 검량선을 작성하였다.

2.2 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 HPLC(Gradient M-600, Waters Co, USA) 펌프를 사용하여 용매인 물을 일정하게 흘려주었으며, 승온 및 유속 유지를 위한 GC oven, extraction cell, preheating coil, restrictor용 needle valve, collection vial로 구성하였다.

2.3 실험방법

HPLC 펌프를 일정한 압력으로 작동시켜 GC Oven 내에 설치된 셀로 1 ml/min 유속으로 물을 흘려보낸다. 추출 셀은 시료의 양에 따라 적절한 크기의 1/4 인치 스테인리스 스틸 관으로 만들고 양쪽 끝은 HPLC 프리트로 연결하여 작은 입자의 시료 유출을 막는다. 말단의 Needle valve를 이용하여 50 bar 이상을 유지하도록 역 압력을 주어 셀 내부의 압력이 유지되도록 한다. 추출된 시료는 분배 용매가 첨가된 vial에 수집하였다.

시료분석을 위하여 PCBs SRM standard와 PAHs(16 mix) 표준용액을 이용하여 회수를 측정을 하였으며, 오염이 예상되는 지역의 토양 및 저니토를 시료로 하여 추출하였다. PCBs 정량은 ECD, PAHs는 FID로 하였으며 Capillary Inlet과 자동주입기가 부착된 Hewlett-Packard 6890GC를 사용하였고 HP-Chemstation을 이용하여 확인 및 검량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표준토양의 회수율

SRM 표준토양의 회수율 측정 조건은 압력을 50 bar로 설정하고 셀 온도는 270 $^{\circ}$ C로 하여 유속 1 ml/min로 15분 동안 추출하였으며 회수율 결과를 Table 1에 나타내었다. 개별 Congener의 회수율은 2,2',5-tri-CB인 PCB-18은 73% 그리고 hexa-CB인 PCB-128은 128%로 나타났다. 비교적 고염소 분자의 PCB가 저염소 분자보다 다소 높게 추출되었음을 알 수 있다. 온도를 300 $^{\circ}$ C로 증가시키면 회수율이 소량 증가하였다. Table 2는 PAHs에 대한 회수율을 나타내었다.

Table.1 PCB Recoveries from NIST-SRM 1649a Obtained by SWE

PCBs	No. ^a	conc ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	recovery (%)	% RSD
2,2',5-Tri-CB	18	3210	73	11
2,4,4'-Tri-CB	28	2461	99	18
2,2',3,3',4,4'-Hexa-CB	128	91	128	45
2,2',4,4',5,5'-Hexa-CB	153	297	91	10
2,2'3,4,4',5,5'-Hepta-CB	180	140	75	28
2,2'3,4,5,5',6'-Hepta-CB	187	156	100	15

a : IUPAC numbering from Ballschmiter and Zell

Table.2 PAHs Recoveries from White quartz sand Obtained by SWE

PAHs	STD Spike conc.($\mu\text{l}/\text{ml}$)	Recovery(%)	SD	% RSD
1. Naphtalene	50	99	3.3	6.3
2. Acenaphtylene	50	100	3.5	6.9
3. Acenaphthene	100	93	11.4	10.7
4. Fluorene	10	98	0.2	2.7
5. Phenanthrene	4	110	0.7	17.7
6. Anthracene	2	114	0.5	28.7
7. Fluorathene	5	102	1.4	25.9
8. Pyrene	10	112	2.9	28.7
9. Benzo(a)anthracene	5	71	1.6	33.3
10. Chrycene	5	59	2.1	43.1
11. Benzo(b)fluoranthene	2	85	1.5	75.5
12. Benzo(k)fluoranthene	2	92	0.7	39.0
13. Benzo(a)pyrene	5	52	1.4	28.6
14. Indeno(1,2,3-cd)pyrene	5	58	11.7	58.5
15. Dibenzo(a,h)anthracene	20	35	3.3	41.5
16. Benzo(g,h,i)perylene	8	98	2.0	41.2

3.2 환경시료의 PAHs와 PCBs의 추출

토양, 저니토와 같은 고체 시료의 추출에 있어 SWE는 추출시 불순물이 함께 추출되지만 시료 조작단계가 단순하고 액-액 추출보다 분석 시간이 절약되었다. 추출 셀의 크기를 조정함으로써 시료량의 조절이 가능하다. 또한 저온에서 물을 흘려주면 수용성 불순

물의 제거가 가능할 뿐 아니라 추출셀에 흡착제를 추가하여 on-line 정제가 가능하였다.

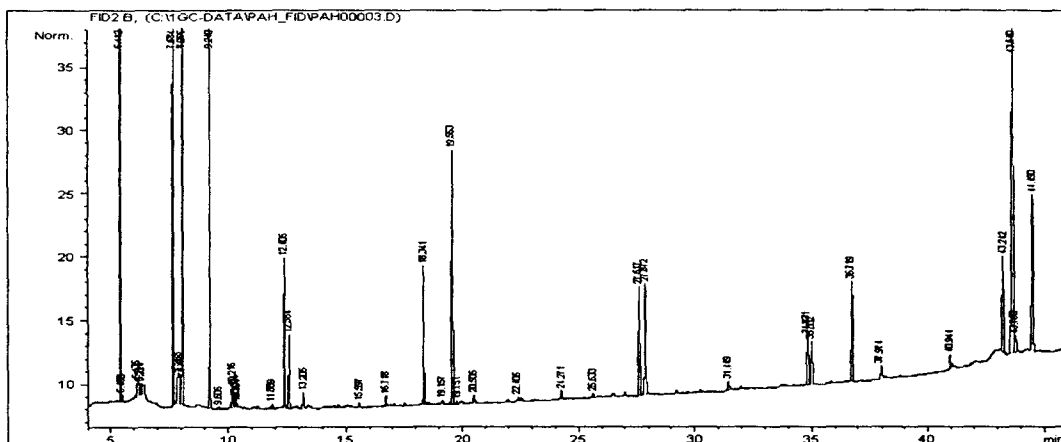


Figure 1. Chromatogram of PAHs standards

용매의 유속, 승온 속도와 시간, 입자의 구성, 그리고 압력 등의 요소들이 개별적으로 분석물과 상호 연관성이 있지만 조절이 가능하였으며 주로 일정 압력(50 bar) 이상에서는 온도의 영향이 절대적인 요인으로 작용하였다.

분석시간과 오염을 줄이기 위하여 추출과정을 단순화하였으며 PAHs는 유기용매 사용에서 오는 불순물의 피크를 줄이기 위하여 2 ml의 분배 용매로 에틸에테르를 사용하였다. SWE 조건하에서 추출용매로 물을 사용하여 추출 후의 농축과정을 단순화하였다.

4. 결론

SRM 시료를 이용한 회수율 검정결과 SWE 방법은 다른 추출 방법과 유사한 회수율을 나타내었다. 그러나 PAHs와 PCBs를 추출하는 데 있어 경비와 시간을 절감할 수 있을 뿐 아니라, 적은 유기용매 사용으로 2차 환경오염을 줄일 수 있었다. 온도와 압력을 조절함으로써 시료 중 유기물의 선택적 추출이 가능하였다. PCBs 회수율은 73~128%로 나타났으며, 실제 시료에 적용한 경우의 추출 효율은 액-액 추출과 유사하거나 다소 높게 나타났다. 50 bar 이상의 압력에서는 추출 효율에 대한 압력의 영향은 적었으며 온도는 270°C 부근에서 조건이 가장 좋다는 것을 알 수 있었다. 따라서 SWE 방법은 비극성인 유기오염물 분석에 있어서 선택적으로 추출·정제하는 데 효과적으로 적용 가능하였다.

5. Reference

1. S. B. Hawthorne, G. B. Grabanski, K. J. Hageman, D. J. Miller, J. Chromatogr. A, 1998, 814, 151
2. N. Matubaysi; C. Wakai; M. Nakahara Phys. rev. lett., 1997, 78, 2573
3. Y. Yang, S. Bowadt, S. B. Hawthorne, D. J. Miller, Anal. Chem., 1995, 67, 4571
4. S. B. Hawthorne, Y. Yang, D. J. Miller, Anal. Chem., 1994, 66, 2912