

에탄올 세정에 의한 다환방향족탄화수소 오염토양의 정화

이병대[†] · 이진식^{*} · 김영찬^{**}

[†] 위덕대학교 보건학부

^{*} 위덕대학교 의식산업학부

^{**} 중부대학교 신소재공학과

(2004년 8월 19일 접수 ; 2004년 10월 15일 채택)

Clean Up of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Soil by Ethanol Washing

Byung-Dae Lee[†] · Jin-Shik Lee^{*} · Yeoung-Chan Kim^{**}

Division of Health, Uiduk University, Gyeongju 780-713, Korea

^{}Division of Food Service Industry, Uiduk University Gyeongju, 780-713, Korea*

*^{**}Department of Advanced Materials Engineering, Joongbu University,
Chungnam 312-702, Korea*

[†]e-mail : bdlee@mail.uiduk.ac.kr

(Received August 19, 2004 ; Accepted October 15, 2004)

Abstract : Ethanol washing with distillation as a cleanup process of polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH)-contaminated soil was investigated in this study. A multistage ethanol washing with distillation process was applied to three different types of soil, *i.e.*, sandy soil, alluvial soil, and clay with the initial concentration of benzo(a)pyrene 10 mg/kg, benz(a)anthracene 250 mg/kg, and pyrene 100 mg/kg soil. Ethanol was selected as washing solvent because of its high PAH removal efficiency, low cost, and non-toxicity comparing to the other solvent such as isopropyl alcohol and sodium dodecyl sulfate. The satisfactory results (*i.e.* lower than benzo(a)pyrene 1 mg/kg, pyrene 10 mg/kg, benz(a)anthracene 25 mg/kg, which are the Canada or the Netherlands soil standard) for three types of soils were obtained by at most five-six times washing. It was suggested that organic content in soil decreased the removal efficiency by ethanol washing.

Keywords : *benzo(a)anthracene, benzo(a)pyrene, pyrene, contaminated soil, solvent washing, soil remediation.*

1. 서 론

Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)는 원유에 포함되어있어 원유의 수송 및 정유공장

에서 유출사고 등에 의해 환경 중으로 배출되거나 소각로 등 연소공정에서 부산물로 생성된다[1]. PAHs는 벤젠고리로 구성된 16 가지 물질의 총칭으로 일반적으로 벤젠고리가 3 개 미

만의 PAHs는 환경 중에 배출되었을 때 비교적 생물학적으로 분해되기 쉬운 물질이나, 벤젠고리가 4 개 이상의 PAHs는 생물학적 난분해성 물질로 알려져 있다[2]. 이러한 난분해성 PAHs는 낮은 휘발성 및 수용해성, 높은 발암성 및 생물농축성 등으로 인해 인간에게 많은 피해를 끼치고 있다[3]. PAHs의 물리화학적 특성으로 인해 환경 중에 배출된 PAHs는 최종적으로 토양이나 하천 및 해양의 저니에 축적되게 된다. 현재 PAHs에 의해 오염된 토양 혹은 하천 및 해양의 저니의 처리방법으로 열적, 화학적, 생물학적 정화기술이 개발되어 있다. 열적처리로 초기농도 35 mg/kg(5 개 또는 6 개의 벤젠고리로 이루어진 PAHs)인 PAHs 오염토양을 270°C에서 열 탈착시켜 10 mg/kg 까지 정화 하였다[4]. 화학적 방법으로는 초기 PAHs 농도가 안트라센 1500 mg/kg, 벤즈에이안트라센 320 mg/kg, 벤조에이피렌인 120 mg/kg토양을 대상으로 펜톤산화법(Fe^{2+} , H_2O_2)을 적용하여 90% 이상의 PAHs 제거율을 얻었다[5]. 생물학적 처리방법은 오래전부터 많이 연구되어왔고 벤즈에이안트라센 초기농도가 200 mg/kg인 토양을 혼합균주(하천저질 속의 미생물)를 이용하여 처리 한 결과 100 일 배양 후 50%가 제거 되었다[6]. 그러나 열적처리의 경우 다이옥신의 생성이 우려되며 처리장치가 고가이고 복잡하다는 점, 화학적 처리의 경우는 고가인 산화제가 다량 소비된다는 점, 그리고 생물학적처리는 긴 처리시간과 낮은 제거율이 얻어진다는 점에서 이러한 기술들이 대규모 오염 토양에 적용가능 한 실용화된 기술은 아직 없는 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 PAHs 중에서도 특히 벤젠고리가 4 개 이상이며 난분해성이고 유해한 물질인 벤즈에이안트라센, 피렌, 벤조에이피렌 오염토양을 대상으로 하여 처리장치가 간단하고, 높은 제거율과 저비용의 용매에 의한 토양세정법을 적용하여 조건에 따른 PAHs 제거효율을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용된 시약으로 벤즈에이안트라센(99%, Aldrich), 피렌(99%, Aldrich), 벤즈에이피렌(97%, Aldrich), 에틸아세테이트(97%, Waco), 에탄올(97%, Waco), 메탄올(99%, Waco), 이소프로필알콜(97%, Waco), sodium dodecyl sulfate(SDS, 95%, Waco), 디클로로메탄(97%, Waco), KCl(97%, Waco)를 사용하였다. 모든 실험에 사용한 물은 증류수를 이용하였다. 또한 세정에 이용된 반응기는 흡착성이 없는 테프론 재질 반응기를 이용하였다.

본 연구에 이용된 토양은 우리나라의 대표적 토양인 사질토, 퇴적토, 점토를 사용하였다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 토양성분 분석

토양의 pH는 25 ml의 증류수 혹은 1N KCl 수용액을 토양 10 g에 첨가한 후 pH meter (Yokogawa, model pH 82)를 사용하여 측정하였고 토양입자크기, 수분 및 유기물함량은 일본 토양분석법에 준하였다[7]. Table 1에 대상 토양의 분석결과를 나타내었으며 점토성분이 비교적 유기물 함량이 높은 것으로 나타났다.

2.2.2. PAHs 분석

PAHs는 HPLC-UV (LC-10AD VP, Shimadzu)를 이용하여 분석하였다. 용리액은 유속 1.0 ml/min으로 처음 25분에 걸쳐 메탄올 75%(25% 초순수)로 시작으로 메탄올 100%로 하여 흘러 보낸 후 10분간 메탄올 100%를 흘러 보냈다. 사용한 칼럼은 역상 ODS계(Supelcosil LC-PAH, 15 cm × 4.6 mm i.d.)이었고, UV파장은 254 nm이었고 칼럼온도는 25°C에서 분석하였다.

Table 1. Properties of Soils Used

Soil Type	Mesh size(No.)	pH	Organic content (%)	Water content (%)
Sandy soil	10-20	6.9	0.5	1.3
Alluvial soil	10-20	7.3	3.4	1.9
Clay	10-20	6.4	13.2	2.5

2.3. 실험방법

2.3.1. 인공 오염토양 작성

인공오염토양은 기존의 문헌을 참고로 하여 가능한 한 실제 오염토양과 유사하게 작성하였다[8]. 즉 에틸아세테이트에 벤즈에이안트라센, 피렌, 벤조에이피렌을 각각 녹여 250, 100, 10 mg/L을 작성한 후 이 용액 6 ml를 3 종류 토양 6 g 각각 첨가하고 실온에서 에틸아세테이트를 휘발시킨 후 3 개월간 실온에 방치하여 실험에 사용하였다. Table 2에 나타난 PAHs의 물성을 보면 벤즈에이안트라센, 피렌, 벤조에이피렌은 낮은 증기압, 높은 끓는점을 보이고 있어 에틸아세테이트와 같이 휘발되는 PAHs양은 무시 할 수 있다.

작성된 인공오염토양은 네덜란드와 캐나다 토양 환경기준치(Table 3 참조)의 10배에 해당하는 농도이다.

2.3.2. PAHs 추출

작성한 오염토양의 초기 PAHs 농도를 알아보기 위해 현재까지 가장 추출효율이 좋은 것으로 알려진 soxhlet추출기(용매: 디클로로메탄,

추출시간: 12 hr)를 이용하여 토양중의 PAHs를 추출하였다. 추출액은 0.22 μm hydrophilic membrane filter (Durapore, Millipore)를 사용하여 여과한 후 HPLC-UV를 이용하여 정량분석 하였다.

2.3.3. 오염토양 세정

세정방법으로 향류식(토양과 세정액의 흐름이 반대방향) 다단법(Fig. 1)을 적용 하였다. 즉 오염토양 6 g에 세정액 18 ml를 첨가한 후 25℃, 150 rpm으로 회전시키면서 6 hr 세정하였다. 정지 후 상등액 12 ml를 제거한 후 1 ml를 여과하여 HPLC-UV에 의해 PAHs농도를 구하였다. 상등액(에탄올, 이소프로필 알콜)을 냉각기가 부착된 유리증류장치(용량 50 ml)를 이용하여 85℃에서 증류 후 세정에 재이용하였다. 세정에 의한 PAHs 제거율은 아래의 식으로 계산하였다.

$$\text{제거율} = \frac{\text{상등액 중의 PAHs 농도}(\mu\text{g/ml}) \times 12 \text{ ml}}{\text{토양 중의 PAHs 양}(\mu\text{g})} \times 100$$

Table 2. Chemical and Physical Properties of PAHs[9]

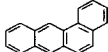


PAHs	Structure	Molecular weight	Boiling point(℃)	Log K _{ow}	Vapor pressure at 25℃ (mmHg)	Carcinogenicity (mouse skin)
Benz(a)anthracene		228.3	438	5.61	5.00×10 ⁻⁹	18 mg/kg
Pyrene		202.3	393	5.18	6.58×10 ⁻⁷	10 g/kg
Benzo(a)pyrene		252.3	495	5.99	5.49×10 ⁻⁹	25 ng/kg

Table 3. Soil Standard of Netherlands and Canada

PAHs	Soil standards (mg/kg soil)	Country
Benz(a)anthracene	25	The Netherlands
Pyrene	10	Canada
Benzo(a)pyrene	1	The Netherlands

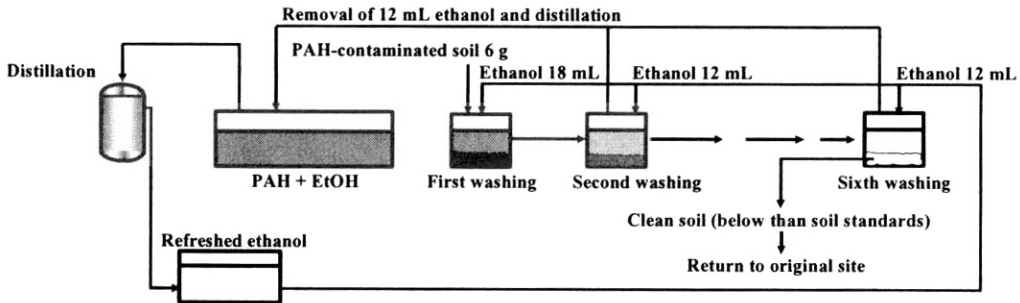


Fig. 1. Schematic processes of ethanol washing with distillation.

3. 결과 및 고찰

3.1. 세정 용매의 비교

세정 용매 검토 대상으로 에탄올, 이소프로필알콜, SDS를 선정한 이유는 에탄올의 경우 인체에 무해하고, 이소프로필알콜의 경우 가격이 저렴하고, 계면활성제의 일종인 SDS는 기존의 오염토양 세정용매로 많이 이용되고 있기 때문이다.

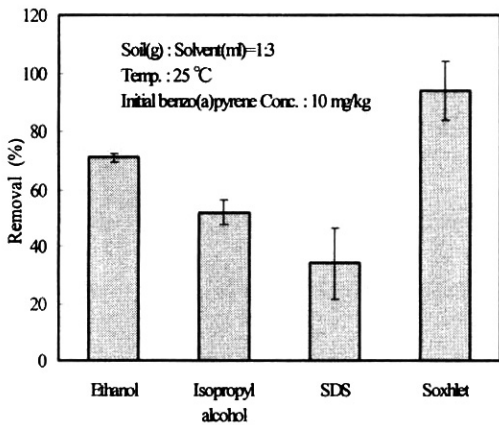


Fig. 2. Effect of various solvents on benzo(a)pyrene removal. Error bars indicate a 95% confidence interval (n=10).

세 가지 용매를 가지고 초기 벤조에이피렌 농도가 10 mg/l 사질토를 대상으로 1회 세정을 실시하였다. 그 결과 Fig. 2에 나타난 것처럼 에

탄올의 벤조에이피렌 제거율이 71%, 이소프로필알콜이 52%, SDS가 34%로 나타나 에탄올이 가장 우수한 용매로 판단되어 이후 세정실험에는 에탄올만 사용하였다. 참고로 soxhlet를 이용한 초기 벤조에이피렌 농도는 8.5-10.4 mg/kg 범위로 조사되어 안정되고 높은 벤조에이피렌 추출율을 나타내었다.

3.2 향류식 다단계탄올 세정

PAH 오염토양을 대상으로 한 향류식 다단계탄올 세정 결과를 Fig. 3-5에 나타내었다. 벤조에이피렌의 경우 Fig. 3에 보이는 것처럼 $\ln(C_t/C_0)$ (C_0 : 초기 PAHs 농도, C_t : t회 세정 후 PAHs 농도)와 세정횟수와 상관계수(R^2)는 토양의 종류에 약간의 차이는 있지만 전체적으로 0.92-0.99 범위로 나타났다. 이것은 $\ln(C_t/C_0)$ 와 세정횟수 사이에 비교적 직선관계가 성립한다는 것을 나타내고 있어, 토양으로부터 벤조에이피렌의 제거는 1차 반응속도에 따르는 것으로 판단된다. 즉 매회 세정시 토양중의 벤조에이피렌 농도에 비례하여 일정한 벤조에이피렌이 제거되는 것을 나타내고 있다. 이러한 결과는 토양중의 벤조에이피렌이 향류식 다단계탄올 세정에 의해 효율적으로 제거됨을 나타내고 있다. 사질토와 퇴적토의 경우 1회 세정에 의해 토양중의 벤조에이피렌이 51-71% 제거되었고, 4회 세정 후에는 각각 0.7과 0.8 mg/kg으로 나타나 네덜란드의 토양 환경기준치 1 mg/kg 이하로 정화 가능하였다. 그러나 점토의 경우 5회 세정 후 0.8 mg/kg으로 되어 사질토와 퇴적토에 비해 벤조에이피렌 제거 효율이 낮은 것으로 조사되

었다.

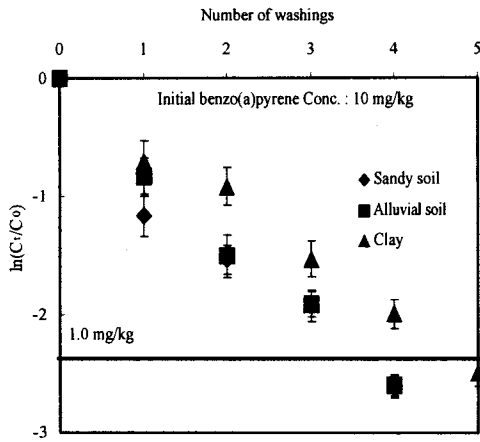


Fig. 3. Profile of average benzo(a)pyrene removal by multistage washing (C_0 and C_t are benzo(a)pyrene conc. at initial and t times washing, respectively). Error bars indicate a 95% confidence interval ($n=10$).

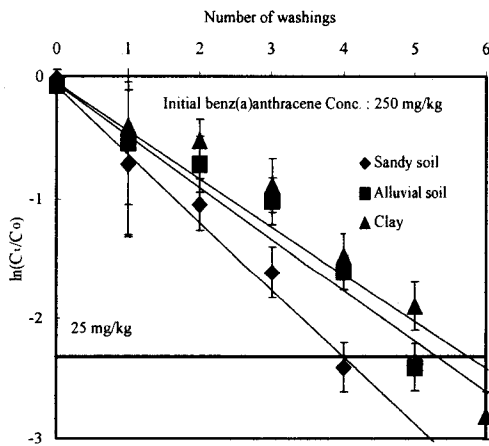


Fig. 4. Profile of average benz(a)anthracene removal by multistage washing (C_0 and C_t are benz(a)anthracene conc. at initial and t times washing, respectively). Error bars indicate a 95% confidence interval ($n=10$).

벤즈에이안트라센의 경우, Fig. 4에 나타난 것처럼 사질토는 4회, 퇴적토는 5회, 점토는 6회 세정에 의해 토양중의 농도가 각각 22.5 mg/kg,

23.0 mg/kg, 15.0 mg/kg으로 나타나 네덜란드의 토양 환경기준치 25 mg/kg 이하로 정화 가능하였다. 세정횟수와 상관계수(R^2)는 전체적으로 0.94-0.98 범위로 나타났다.

피렌의 경우, 사질토는 4회, 퇴적토와 점토는 5회 세정에 의해 토양중의 농도가 각각 7.1 mg/kg, 6.3 mg/kg, 8.2 mg/kg으로 나타나 캐나다의 토양 환경기준치 10 mg/kg 이하로 정화 가능하였다(Fig. 5). 세정횟수와 상관계수는 퇴적토와 점토가 0.97, 0.93로 조사되었으나, 사질토의 경우 0.85로 나타나 피렌이 1차 반응속도에 따라 토양으로부터 제거가 되지 않음을 알 수 있었다.

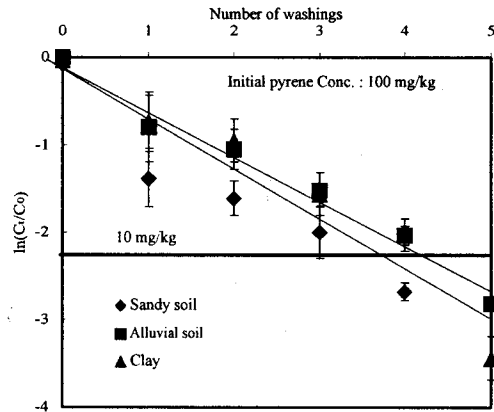


Fig. 5. Profile of average pyrene removal by multistage washing (C_0 and C_t are pyrene conc. at initial and t times washing, respectively). Error bars indicate a 95% confidence interval ($n=10$).

3.3 토양유기물이 세정효과에 미치는 영향

앞의 결과로부터 PAHs 종류에 관계없이 점토의 경우 사질토와 퇴적토에 비해 항류식 다단 에탄올 세정에 의한 정화효율이 낮은 것으로 조사되었다. 이러한 이유로 기존의 문헌에 따르면 점토질의 표면적이 퇴적토와 사질토에 비해 큰 것을 원인으로 들 수 있다[10,11]. 다른 이유는 토양중의 유기물함량이 세정효율에 영향을 미치리라 생각된다. 즉 토양중의 유기물 함량이 높을수록 세정효율은 떨어지리라 예상된다. 그러므로 비교적 유기물 함량이 높은 점토를 선택하여 토양중의 유기물이 세정효과에 미치는 영향을 검토하였다. 우선 점토를 강열처리(600°C,

2 hr)하여 유기물을 제거 후, 앞 실험과 동일한 농도의 PAHs 오염토양을 작성하여 세정실험을 실시하였다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 벤조에이피렌의 경우 강열처리 후의 점토는 강열처리 하지 않은 점토에 비해 세정횟수가 1회 적은 4회 세정으로 토양중의 농도가 0.7 mg/kg까지 정화 되었다. 벤조에이안트라센의 경우 5회 세정으로 토양중의 농도가 12.5 mg/kg까지 그리고 피렌의 경우는 4회 세정으로 토양중의 농도가 2.7 mg/kg까지 정화 되었다. 이러한 결과로부터 토양중의 유기물이 에탄올 세정에 의한 벤조에이피렌 제거효율 저하에 영향을 미치는 원인중 하나인 것으로 판단된다.

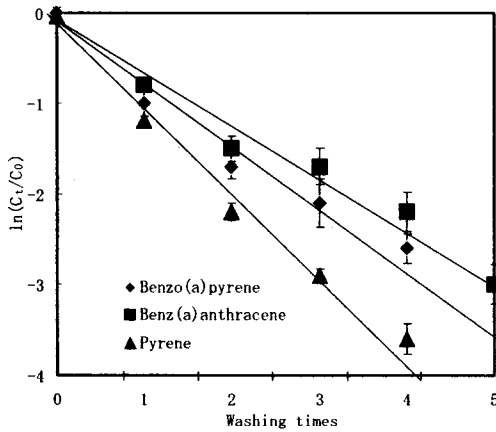


Fig. 6. Comparison of PAH removal in ignited clay(C_0 and C_t are PAH conc. at initial and t times washing, respectively). Error bars indicate a 95% confidence interval ($n=10$).

4. 결론

본 연구에서는 PAHs 중에서도 난분해성 물질인 벤조에이안트라센, 피렌, 벤조에이피렌에 의해 인위적으로 오염시킨 토양을 대상으로 향류식 다단 에탄올 세정을 실시하였다. 세정 후 상등액(에탄올)을 회수하여 증류 후 세정에 다시 사용한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. PAHs 오염 토양의 세정용매로 PAHs 제거율, 인체에 무해성, 경제성을 중심으로 고려한 결

과 에탄올이 이소프로필알콜과 SDS보다 우수한 것으로 조사되었다.

2. 3종류의 토양을 대상으로 에탄올 세정을 검토한 결과 각 세정단계에의 PAHs 제거량은 토양중의 잔존 PAHs 농도에 대체로 비례하는 것을 알 수 있었다. 벤조에이피렌의 경우 4-5 회 세정에 의해 네덜란드 토양환경기준치(1 mg/kg)이하로 정화시키는 것이 가능하였다. 벤조에이안트라센은 5-6회 세정에 의해 네덜란드 토양환경기준치(25 mg/kg)이하로, 피렌은 4-5 회 세정에 의해 캐나다 토양환경기준치(10 mg/kg)이하로 정화시키는 것이 가능하였다.
3. 토양중의 유기물이 세정에 의한 PAHs 제거 효율 저하에 영향을 미치는 것으로 조사되었다.

참고문헌

1. K. Warman, "PAH Emissions from Coal-fired Plants. Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", pp. 21-59, Marcel Dekker, New York (1985).
2. J. T. Cookson, "Bioremediation Engineering, Design and Application", pp. 110-115, McGraw-Hill, New York (1995).
3. W. Martha, B. Susan, Y. S. Lorraine, and N. F. Margaret, "The Merck Index", 10th edn., p.1107, Merck & Co. Inc (1983).
4. W. Anderson, "Monograph on Innovative Remediation Technology : Thermal Destruction", American Academy of Environmental Engineering, Annapolis, MA (1997).
5. F. Kawahara, B. Davila, S. Al-Abed, S. Vesper, J. Ireland, and S. Rock, Polynuclear Aromatic Hydrocarbon(PAH) Release from Soil During Treatment with Fenton's Reagent, *Chemosphere*, **31**, 4131 (1995).
6. R. Lee and C. Ryan, Microbial and Photochemical Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Estuarine Water and Sediments, *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, **40**, 86 (1983).

7. 土壤標準分析測定法委員會, "土壤標準分析測定法", pp. 70-71, 博友社, 東京 (1986).
8. D. Roy, M. Liu, and G-T Wong, Modeling of Anthracene Removal from Soil Columns by Surfactant, *J. Environ. Sci. Health*, **A29**, 197 (1994).
9. L. Keith, "Environmental Endocrine Disrupters: A handbook of Property Data", p. 210, John Wiley&Sons, New York (1997).
10. D. Liu, and B. Liptak, "Environmental Engineers' Handbook", 2nd. edn., pp. 1087-1089, Lewis, New York (1996).
11. 土壤環境淨化フォーラム, "調査對策技術調査研究", pp. 34-35 東京 (1994).