

Microwave Energy를 이용한 오염토양에서 Phenol의 추출

이 기 환 · 이 태 호 · 김 윤 아
공주대학교 자연과학대학 화학과
(2002년 5월 8일 접수; 2003년 4월 10일 채택)

Extraction of Phenol from the Contaminated Soil Using Microwave Energy

Ki-Hwan Lee, Tae-Ho Lee and Yoon-A Kim

Dept. of Chemistry, College of Natural Science, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea
(Manuscript received 8 May, 2002; accepted 10 April, 2003)

This study was carried out to develop an efficient process for the elimination of phenol pollutant from soils. An microwave-assisted process (MAP) and a conventional Soxhlet extraction method (SEM) were employed to extract phenol from two types of soils. The effects of extraction methods, aged time of the spiked soil samples, extraction solvent and extraction time on the extraction performance were compared. Our results demonstrate that the recoveries from standard soil spiked were at least 10% higher for MAP than those for the conventional Soxhlet. The extraction time by MAP requires significantly shorter time (1 min) than 18 h of the conventional Soxhlet. The recoveries from non-contaminated soil spiked with phenol were also almost identical for above results. The reduction of the extraction times with efficiency higher than that afforded by the conventional Soxhlet technique supports the suitability of the MAP method.

Key words : Soil, Microwave-assisted process, Soxhlet extraction method, Phenol

1. 서 론

산업혁명 이후, 과학과 산업의 급성장과 인구의 폭발적인 급증으로 인하여 배출되어지는 오염물질들에 의한 환경오염문제가 날로 심각해지고 있다. 우리가 접하고 있는 환경은 수권, 대기권, 그리고 토양권으로 나뉘는데 이들 중 토양권은 생태계의 보고이며 인류를 위한 자원으로서 무궁한 가치를 지니고 있으므로 건강하게 관리하고 유지시키는 것이 매우 중요하다. 토양은 복잡한 3차원 매질이므로 한번 오염되면 복원시키기가 어렵고 비용도 많이 든다. 특히 중금속과 유독성 유기 오염물질¹⁻³⁾에 의한 토양오염은 생태계의 파괴는 물론 토양의 질을 떨어뜨려 그 생산력을 잃게 만들뿐만 아니라 수계환경 및 대기환경의 오염도 유발시키므로 그 제어방법과 복원방법의 개발이 시급하다.

토양오염의 복원기술⁴⁻⁶⁾은 여러 방면으로 연구 개발되어 오고 있으나 처리 효율 면이나, 비용 면에서 만족스러운 결과를 얻지 못하고 있다. 유독성 유기오염물질로 오염되었을 경우 적용되어지는 토양 세척법⁷⁾의 기술적 측면을 살펴보면 용매를 이용하는 방법⁷⁾과 계면활성제를 이용하는 방법⁷⁾으로 대별할 수 있는데, 계면활성제를 사용하는 경우 처리수의 전처리와 후처리를 위한 처리체계를 별도로 구축해야하며, 처리시간과 비용 면에서 불리한 점이 있다. 용매를 이용하는 방법은 처리 후 토양의 용매 잔류문제와 용질에 대한 용매의 용해효율의 문제가 있으며 점토성분이 많은 토양에는 비효과적인 것이 단점이다. 그 외에 생물처리법이나 증기 추출법, 저온 열처리 및 고온 열처리 방법 등이 있으나 처리시간이나 효율성 및 응용성에 있어 문제점들을 안고 있으므로 보다 경제적이고 신속하고 실용적인 오염물질 제거방법의 개발이 요구되고 있다⁸⁻¹⁰⁾.

건강한 토양환경은 쾌적함을 제공해 줌으로써 생활의 질을 높여줄 뿐만 아니라 식량의 생산, 화장품 및 의약품, 그리고 그 외의 여러 가지 공업재료로

Corresponding Author : Ki-Hwan Lee, Dept. of Chemistry, College of Natural Science, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea
Phone : +82-041-850-8494
E-mail : khlee@mail.kongju.ac.kr

토양이 이용되므로 자원으로서의 경제적 가치는 말할 수 없을 만큼 높다. 우리가 주거하고 있는 토양이 오염되게 되면 오염물질에 대한 노출로 인해 건강을 상하게 될 수 있으며, 축적성 오염물질로 인한 질병은 회복이 불가능하게 되어 심할 경우 생명을 잃게 된다. 또한 오염된 토양은 식물생산 능력과 자원으로서의 가치도 잃게 되어 사회적 경제적 문제를 크게 야기시킬 수 있으므로 효과적이며 경제적인 오염의 방제 및 복원 기술이 필히 개발되어야 한다.

유기오염 물질로 오염된 토양의 처리에 있어 단순 용매추출 방법은 오염물질이 점토성분에 흡착되어 있을 경우 추출효율이 낮고¹¹⁾, 주변 수분 층과의 연계성으로 인하여 추출용매와 대상 오염물질과의 접촉을 방해받을 수 있으므로¹¹⁾ 교반 및 초음파 사용을 장시간 행하여야 하는 단점이 있다. 본 연구에서 적용하고자 하는 극초단파추출기법(microwave-assisted process; MAP)은 캐나다 환경성이 그 원리를 처음으로 발명한 첨단 추출기법으로서 불과 같은 극성이 강한 용매는 microwave energy를 효율적으로 잘 흡수하고 열에너지로 전환되어 용출하고자 하는 목표물질의 용해도를 증가시킨다. 그 결과 목적성분을 토양으로부터 신속하게 용리시키는 기법^{4,6)}이라 할 수 있다.

그러나 유기오염물질로 오염된 토양으로부터 오염물질을 추출 제거하기 위한 극초단파 이용기술은 아직도 확립이 안된 상태에 있다. 이를 위하여 본 연구에서는 적용가능 토양과 오염물질의 1차 선별 및 모델시료의 추출조건 예비설정 시험을 실시하고, 반응 표면분석을 이용한 오염물질 추출 최적조건을 예측하여 실험실용 극초단파 발생장치를 이용한 유기오염물질로 오염된 토양으로부터 오염물질의 추출가능성을 확인하고 기존의 Soxhlet 추출 방법과 비교를 하였다. 특히, 유독성 유기물질 가운데 대표적인 물질인 페놀을 인위적으로 오염을 시킨 후 페놀이 토양에 방치된 시간, 추출 용매, 그리고 추출시간에 대한 회수율을 비교하였다. 회수율에 대한 분석은 반응 표면 분석 방법을 적용하여 최적의 회수율 조건을 수립하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. phenol에 오염된 표준토양으로부터 phenol의 회수

2.1.1. 표준토양의 함수율 분석

비교군 토양으로 토양의 다른 매질의 영향을 최소화하기 위하여 주문진 표준토양을 사용하였다. 일반 항목중 함수율은 표준토양을 일정량씩 분취하여 105 °C 건조기(J-DS4, JEIL Scientific Ind. Co., Ltd.,

Korea)에 넣고 일정 시간이 경과 후 무게 변화를 화학 전자 저울(Sartorius, Top Loading Balance, Germany)을 사용하여 관찰하였으며, 무게의 변화가 없이 항량을 유지하는 시점에서의 표준토양 시료 무게와 건조기에 넣기 전 표준토양의 무게로부터 표준토양이 함유하고 있는 함수율을 조사하였다.

2.1.2. 오염된 표준토양의 조제 및 phenol의 추출 실험

인위적으로 오염시킨 표준토양은 20 g의 표준토양에 phenol(98.0% Graduated Reagent; GR Grade, DUKSAN Pure Chemical Co., Ltd., Korea) 5 mL씩 첨가하여 잘 섞어서 조제하였다. 이 표준토양으로부터 phenol을 추출하기 위한 방법으로는 추출 실험에 보편화되어 있는 Soxhlet 추출법(Soxhlet extraction method; SEM)과 본 연구에서 수행하고자 하는 극초단파추출기법(microwave-assisted process; MAP)을 사용하여 추출하였다. 극초단파는 발진주파수 2,450 Mhz, power 620 W, model KOR-634K를 사용하였다. 표준토양에 phenol을 첨가한 후 마개가 있는 시약병(Pyrex brand graduated laboratory bottle)에 옮겨 담은 후 마개를 막고 para film과 teflon tape으로 밀봉하여 실온에 방치하였다. 오염된 표준토양은 phenol이 첨가된 시점을 기준으로 방치시간을 24 시간, 48 시간, 72 시간 동안 실온의 암냉한 장소에서 보관하였다.

일정 방치시간이 지난 후 추출법에 사용한 용매는 methanol(99.8% GR Grade, Junsei Chemical Co., Ltd., Japan) 100 mL와 water(3rd deionized water) 100 mL, 그리고 methanol 50 mL와 water 50 mL를 섞은 혼합 용매를 사용하였다.

추출시간은 SEM법의 경우 각각의 시료별로 6 시간, 12 시간 18 시간의 등간격을 유지하며 추출하였고, 추출시간동안 멈춤 없이 계속하여 Soxhlet 반응장치에서 반응을 시켰다. 한편 MAP법의 경우 추출시간은 30 sec, 60 sec, 그리고 90 sec 동안 용매를 채우고 마개를 막아 극초단파를 주사하였다. 각각의 시료별 반응 조건은 아래 Table 1에 정리하였다.

이렇게 하여 추출된 용액을 필터하여 거른 후 걸러진 용액을 원심 분리기(Supra 30K, HANIL Co., Ltd., Korea)로 원심분리하여 부유 물질을 완전히 침전시켰다. 이렇게 원심분리 한 후 상등액을 분석에 사용하였다.

2.2. phenol에 오염된 일반토양으로부터 phenol의 회수

2.2.1. 일반토양의 채취

일반 토양의 채취는 채취 10일 전부터 비가 오지

Microwave Energy를 이용한 오염토양에서 Phenol의 추출

Table 1. Extraction conditions of phenol from the spiked standard soil by Soxhlet extraction method and microwave-assisted process

Soxhlet extraction method(SEM)				Microwave-assisted process(MAP)			
Sample No.	Aging time (h)	Extraction solvent	Extraction time(h)	Sample No.	Aging time (h)	Extraction solvent	Extraction time(sec)
S-1	24	methanol 100 mL	6	M-1	24	methanol 100 mL	30
S-2	24	methanol 50 mL water 50 mL	12	M-2	24	methanol 50 mL water 50 mL	60
S-3	24	water 100 mL	18	M-3	24	water 100 mL	90
S-4	48	methanol 100 mL	18	M-4	48	methanol 100 mL	90
S-5	48	methanol 50 mL water 50 mL	6	M-5	48	methanol 50 mL water 50 mL	30
S-6	48	water 100 mL	12	M-6	48	water 100 mL	60
S-7	72	methanol 100 mL	12	M-7	72	methanol 100 mL	60
S-8	72	methanol 50 mL water 50 mL	18	M-8	72	methanol 50 mL water 50 mL	90
S-9	72	water 100 mL	6	M-9	72	water 100 mL	30

않는 것을 확인 한 후 2000년 4월 초순 경 충남 공주시 인근의 야산에서 채취를 하였다. 토양 채취 지점은 채취지점 기준으로 동남쪽 약 1 km 부근에 15 가구 정도의 농촌 주거지가 형성되어 있으며 주변 농경지는 주거지 주변으로 밭과 밤나무 과수원이 자리잡고 있으며 채취 지점과는 거리가 떨어져 있었다. 농업 용수 취수원은 없었으며 채취지점 고도는 중간산부의 능선부였다. 토양은 이동 토양이 아닌 잔류 토양으로 황색을 띠고 있었으며 구부러져 말려질 정도의 점도를 가진 점토질 토양이었다. 채취 심도는 15~30 cm의 심도이며 함수정도가 대략 20~30 % 정도 이었다. 주변 식생은 활엽수가 주종을 이루고 있었으며 채취지점을 중심으로 약 반경 500 m 이내에는 오염원이 존재하지 않았다. 채취 지점은 무작위로 반경 50 m 내에서 10 개 지점에서 채취를 하였고 채취시 지표면의 유기물인 낙엽 등과 표층(지표에서 심도 10 cm)을 제거한 후 심도를 채취하였다. 함수율 및 작열감량을 위한 시료는 현장에서 밀봉하여 얼음이 들어있는 ice-box에 넣어 운반하였고, 토양 중 phenol의 존재 유무를 확인하기 위한 시료는 methanol에 담가 밀봉하여 ice-box에 함께 보관 운반하였다. 나머지 시료는 sample pack에 넣어 운반하였으며 실험실에서 암냉 건조를 실시하였다.

2.2.2. 일반 토양의 함수율, 작열감량 및 화학성분 분석

일반 토양의 함수율과 작열감량은 운반 즉시 실험을 하였으며 함수율은 표준토양의 측정 방법과

동일한 방법으로 실시하였다. 작열감량은 함수를 측정이 끝난 시료를 450 °C 전기로(SACO-12, SAN CHEON Tech. Co., Ltd., Korea)에서 작열감량을 한 후 무게 변화를 관찰하여 유기탄소함량과 유기물 함량을 계산하였다. 여기에 사용된 방정식은 다음과 같다.

작열감량(LOI%)

$$= \frac{105^\circ\text{C 전조토양의무게} - 450^\circ\text{C 작열토양의무게}}{105^\circ\text{C 전조토양의무게}} \times 100$$

$$\text{유기탄소함량}(\%) = (0.458 \times \text{LOI}(\%)) - 0.4$$

$$\text{유기물함량}(\%) = (\text{유기탄소함량}(\%) \times 1.724)$$

또한 일반토양의 광물 조성을 알아보기 위하여 XRD(PW1710, PHILIPS, NETHERLANDS)를 사용하였고, 토양의 화학성분은 XRF(PW1400, PHILIPS, NETHERLANDS)로 분석하였다. 이들 분석 결과는 Table 2에 나타내었다.

2.2.3. 오염된 토양의 조제 및 phenol의 추출 실험

오염 토양은 토양 10 g 또는 20 g에 phenol 5 mL 씩 첨가하여 잘 섞어서 조제하였다. 이 오염토양으로부터 phenol을 추출하기 위한 방법으로는 오염 표준토양에서 사용하였던 SEM법과 MAP법을 사용하였다. 그러나 방치시간과 추출 용매, 그리고 추출시간은 표준토양의 수분이 0.1 % 미만이었다는 것과 일반 토양의 함수율이 약 20 % 내외라는 것을 감안하여 표준토양에서의 추출법에 사용되었던 방치시간과 추출 용매 그리고 추출시간을 다르게 적용하였다. Phenol을 첨가한 오염 토양은 마개가 있는 시

Table 2. Chemical compounds and mineral matters of the soil

Chemical compounds of the soil (%)											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl(ppm)	Ig.loss
62.30	19.70	4.10	0.40	0.50	0.80	3.75	0.10	0.53	0.06	34	7.76
Mineral matters of the soil											
major						minor					
Quartz	(α-SiO ₂)					Muscovite (K ₂ O · 3Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · 2H ₂ O)					
Albite	(Na ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂)					Kaolinite (Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O)					
Orthoclase	(K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂)										

Table 3. Extraction conditions of phenol from the spiked soil by Soxhlet extraction method and microwave-assisted process

Soxhlet extraction method(SEM)				Microwave-assisted process(MAP)			
Sample No.	Aging time (h)	Extraction solvent	Extraction time (h)	Sample No.	Aging time (h)	Extraction solvent	Extraction time (sec)
S-28	12	methanol 100 mL	6	M-28	12	methanol 100 mL	20
S-29	12	methanol 50 mL water 50 mL	12	M-29	12	methanol 50 mL water 50 mL	40
S-30	12	water 100 mL	18	M-30	12	water 100 mL	60
S-31	24	methanol 100 mL	18	M-31	24	methanol 100 mL	60
S-32	24	methanol 50 mL water 50 mL	6	M-32	24	methanol 50 mL water 50 mL	20
S-33	24	water 100 mL	12	M-33	24	water 100 mL	40
S-34	36	methanol 100 mL	12	M-34	36	methanol 100 mL	40
S-35	36	methanol 50 mL water 50 mL	18	M-35	36	methanol 50 mL water 50 mL	60
S-36	36	water 100 mL	6	M-36	36	water 100 mL	20

약병에 옮겨 담은 후 마개를 막고 para film과 teflon tape으로 밀봉하여 실온에 방치하였다. 오염 토양은 phenol이 첨가된 시점을 기준으로 방치시간을 12 시간, 24 시간, 36 시간 동안 실온의 암냉한 장소에서 보관하였다.

일정 방치시간이 지난 후 추출법에 사용한 용매는 SEM과 MAP법의 경우 methanol 100 mL와 water 100 mL, 그리고 methanol 50 mL와 water 50 mL를 섞은 혼합 용매를 사용하였다. 또한 다른 용매 환경과 비교할 목적으로 MAP법에서는 추가로 acetone (99.7% Special Grade, DUKSAN Pure Chemical Co., Ltd., Korea) 100 mL와 hexane (95+% Spectrophotometric Grade, Aldrich Chemical Company Inc., USA) 100 mL, 그리고 acetone 50 mL와 hexane 50 mL를 섞은 혼합 용액을 용매로 사용하였다.

추출시간은 SEM법의 경우 각각의 시료별로 6 시간, 12 시간 18 시간의 등간격을 유지하며 추출하였

고, 추출시간동안 멈춤 없이 계속하여 Soxhlet 반응 장치에서 반응을 시켰다. 한편 MAP법의 경우 추출 시간은 20 sec, 40 sec, 그리고 60 sec 동안 용매를 채우고 마개를 막아 극초단파를 주사하였다. 각각의 시료별 반응 조건은 Table 3과 4에 정리하였다.

2.3. phenol의 정성 및 정량 분석

원심분리하여 얻어진 상등액으로부터 phenol의 회수율은 자외 및 가시광 분광광도계(UV-Vis. spectrophotometer; U-3300, Hitachi, Japan)를 이용한 광도법 적정을 사용하여 농도와 회수율을 조사하였다. Phenol의 자외 및 가시광 흡수분광법에 의한 검정 곡선은 표준토양을 이용한 실험에서는 0.1 N HCl 수용액을 용매로 phenol의 농도가 1.0×10⁻⁴ M, 2.0×10⁻⁴ M, 3.0×10⁻⁴ M, 4.0×10⁻⁴ M, 5.0×10⁻⁴ M 되게 각각 조제하였고, 일반 토양을 이용한 실험에서는 0.1 N HCl 수용액을 용매로 phenol의 농도가 1.0×10⁻⁴ M, 1.5×10⁻⁴ M, 2.0×10⁻⁴ M, 2.5×10⁻⁴ M, 3.0×10⁻⁴

Microwave Energy를 이용한 오염토양에서 Phenol의 추출

Table 4. Extraction conditions of phenol from the spiked soil by microwave-assisted process

Microwave-assisted process(MAP)				
Sample No.	Aging time (h)	Extraction solvent	Extraction time (sec)	
M-10	12	acetone 100 mL	20	
M-11	12	acetone 50 mL hexane 50 mL	40	
M-12	12	hexane 100 mL	60	
M-13	24	acetone 100 mL	60	
M-14	24	acetone 50 mL hexane 50 mL	20	
M-15	24	hexane 100 mL	40	
M-16	36	acetone 100 mL	40	
M-17	36	acetone 50 mL hexane 50 mL	60	
M-18	36	hexane 100 mL	20	

M 되게 각각 조제한 후 269 nm에서의 흡광도를 사용하여 작성하였다. 그리고 각각의 추출 시료의 자외 및 가시광 흡광도는 0.1 N HCl 수용액으로 검정곡선의 범위에서 흡광도가 관찰되게 일정 비율로 희석하여 269 nm에서의 흡광도를 측정하여 농도를 결정된 후 정량적으로 회수율을 계산하였다.

2.4. 회수율의 반응 표면 분석

회수율의 반응 표면 분석은 실험 조건이 3인자 3수준 실험법에 준하여 실시되었으므로 실험 데이터를 컴퓨터에 입력하여 방치시간과 추출 용매, 방치시간과 추출시간, 추출용매와 추출시간에 대한 회수율의 상관관계 그래프를 도시화하여 반응 최적 조건, 즉 phenol의 최대 회수 조건을 수립하였다.

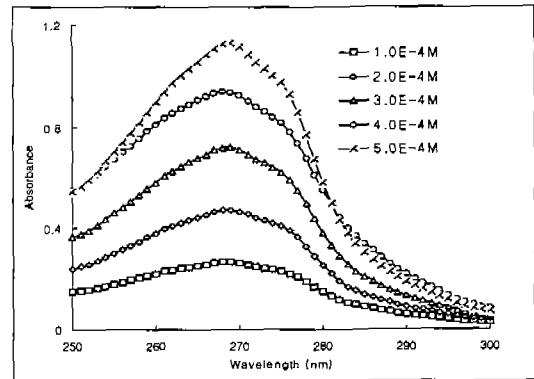
3. 결과 및 고찰

3.1. phenol에 오염된 표준토양으로부터 phenol의 회수

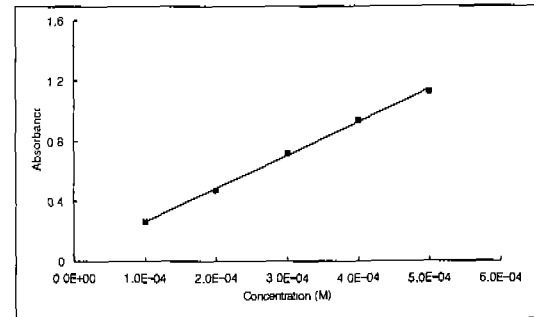
3.1.1. 오염된 표준토양으로부터 회수된 phenol의 정성 및 정량 분석

3.1.1.1. Soxhlet 추출법을 이용한 phenol의 회수
표준토양의 함유율은 0.1% 미만으로 측정되어 표준토양의 수분은 무시할 수 있을 정도의 함량을 가지는 것으로 관찰되었다. 그러나 일반 토양을 대상으로 하는 실험에서는 수분에 의한 영향도 있을 것으로 사료되어 향후 실시될 연구 범위에서는 고려해야 할 것으로 생각한다.

Fig. 1은 phenol의 회수율을 결정하기 위하여 사용하였던 phenol의 농도에 따른 자외 및 가시광 흡



(A)



(B)

Fig. 1. UV-Vis. absorption spectra (A) and calibration curve (B) of phenol in 0.1 N HCl solution.

수 스펙트라 (A)와 269 nm에서의 흡광도를 나타낸 검정곡선 (B)이다. 여기서 phenol을 첨가하지 않은 토양은 본 흡수파장 범위에서 흡수가 없음을 확인하였다. Fig. 1의 검정곡선을 이용하여 추출 용액 중에 존재하는 phenol의 함량을 계산하였고 그 결과들로부터 산출된 phenol의 회수율을 Table 5에 정리하였다. 여기서 phenol의 회수율은 추출 조건에 따라 약 49~72%의 범위를 가지며 추출 조건과 회수율의 상관관계는 뒤에 반응 표면 분석 부분에서 심도있게 논의한다.

3.1.1.2. Microwave energy를 이용한 phenol의 회수

Microwave energy를 이용한 phenol의 회수율은 SEM법과 동일하게 Fig. 1의 (B) 검정곡선을 사용하여 phenol을 정량 분석하였고 그 결과를 Table 6에 정리하였다. 여기서 MAP법을 사용한 추출법에서는 phenol의 회수율이 SEM법보다 증가하였다. MAP법에 의한 phenol의 회수율은 약 49~81% 정도의 회수율을 가지며 이는 SEM법에 의한 회수율보다 약 10% 정도 향상된 회수율을 보인다. 보다 상세한 논의는 뒤에 반응 표면 분석에서 논의한다.

Table 5. Recovery yield of phenol from the spiked standard soil by Soxhlet extraction method

Sample No.	Extraction condition			Recovery yield (%)
	Aging time (h)	Extraction solvent	Extraction time (h)	
S-1	24	methanol 100 mL	6	49.42
S-2	24	methanol 50 mL water 50 mL	12	58.16
S-3	24	water 100 mL	18	67.79
S-4	48	methanol 100 mL	18	69.09
S-5	48	methanol 50 mL water 50 mL	6	72.21
S-6	48	water 100 mL	12	49.73
S-7	72	methanol 100 mL	12	50.68
S-8	72	methanol 50 mL water 50 mL	18	62.29
S-9	72	water 100 mL	6	64.20

Table 6. Recovery yield of phenol from the spiked standard soil by microwave-assisted process

Sample No.	Extraction condition			Recovery yield (%)
	Aging time (h)	Extraction solvent	Extraction time (sec)	
M-1	24	methanol 100 mL	30	49.12
M-2	24	methanol 50 mL water 50 mL	60	62.75
M-3	24	water 100 mL	90	60.23
M-4	48	methanol 100 mL	90	69.85
M-5	48	methanol 50 mL water 50 mL	30	80.93
M-6	48	water 100 mL	60	68.55
M-7	72	methanol 100 mL	60	73.23
M-8	72	methanol 50 mL water 50 mL	90	76.51
M-9	72	water 100 mL	30	74.28

3.1.2. 반응 표면 분석

3.1.2.1. Soxhlet 추출법을 이용한 phenol의 회수

Fig. 2는 SEM법에 의한 phenol의 회수율의 반응 표면 분석 그림이다. 여기서 (A)는 Soxhlet 추출법에서 회수율에 미치는 방치시간과 용매의 영향인데, 이것은 다음과 같은 특징들을 가지고 있다.

1) 방치시간에 관계없이 용매는 순수한 메탄올이나 물을 사용하는 것보다는 혼합 용매를 사용하는 것이 상당히 좋은 회수율을 갖는 것으로 분석되었다.

2) 방치시간은 48 시간 전후가 가장 높은 회수율을 가지며 24 시간이나 72 시간의 경우는 48 시간일 때보다 낮은 회수율을 갖는 것으로 분석되었다.

이러한 현상은 표준토양에 흡착된 phenol을 추출하는데 방치시간이 길어짐에 따라 용해도가 큰 용매일수록 높은 회수율을 갖는 것으로 생각되며 실제로 phenol의 물에 대한 용해도는 87 g/L(25 °C)이며 알콜은 이보다 높은 용해도를 갖는다. 위의 결과는 phenol을 표준토양으로부터 추출하는데 있어서 phenol에 대한 용매의 용해도뿐만 아니라 토양과 phenol의 흡착능력에 의존하는 것으로 사료된다. 그러나 표준토양에 흡착된 phenol을 추출하는 데는 방치시간 48 시간 전후가 최적의 조건으로 관찰되었으며 72 시간 방치되었을 경우 용해도가 큰 용매를 사용하였더라도 48 시간일 때보다 향상된 회수율을 보이지 않는데 이는 phenol과 토양의 흡착환경을 크게 변화시키지 못한 것으로 생각한다. 그러므로 오염된 토양에서 phenol을 회수하기 위해서는 48 시간

전후에 모든 처리 과정이 진행되어도 적절한 것으로 판단된다.

또한 Fig. 2의 (B)는 phenol의 회수율에 미치는 방치시간과 추출시간의 효과를 살펴보면 다음과 같은 특징들이 나타난다.

1) 방치시간 48 시간 이내에서는 추출시간이 18 시간일 경우의 회수율이 높았으며, 72 시간 방치를 하였을 경우는 오히려 6 시간 추출한 회수율이 증가하는 것으로 분석되었다.

2) 방치시간 48 시간 이내의 경우 최소 12 시간 이상은 추출시간을 사용하여야 회수율이 높아지는 것으로 분석되었다.

마지막으로 Fig. 2의 (C)는 추출 용매와 추출시간이 phenol의 회수율에 미치는 상관관계를 나타내었다.

1) 순수한 메탄올을 용매로 사용할 경우 추출시간은 18 시간이 제일 높은 회수율을 가지며, 순수한 물을 용매로 사용하였을 경우 추출시간 6 시간이 최고의 회수율을 나타내었다. 또한 혼합 용매를 사용하여 12 시간동안 phenol을 추출하였을 경우 다른 추출시간(12 시간보다 적거나 혹은 많은)에 비하여 낮은 회수율을 나타내었다.

2) 표준토양으로부터 phenol을 회수할 경우 추출시간을 6 시간부터 18 시간으로 증가시키면서 추출 용매는 순수한 물, 혼합 용매, 메탄올의 순으로 변화하면서 추출하는 것이 phenol의 회수율을 증가시키는 것으로 분석되었다.

이러한 현상은 표준토양에 흡착되었던 phenol이 용해되는 것은 용매에 의한 영향이 제일 크며 이는

Microwave Energy를 이용한 오염토양에서 Phenol의 추출

용해도가 큰 용매일수록 회수율이 증가한다는 결과와 일치한다.

이 같은 결과들을 종합하여 볼 때 phenol에 오염된 표준토양으로부터 Soxhlet 추출법으로 phenol을 회수하고자 할 때는 오염된 지 48 시간 전후에 메탄올과 물의 혼합 용매로 18 시간 추출을 하여야 최고의 회수율을 나타내었으며 그 회수율은 최고 약 71%에 달하였다.

3.1.2.2. Microwave energy를 이용한 phenol의 회수

Fig. 3은 MAP법에 의한 phenol의 회수율의 반응

표면 분석 그림이다. 여기서 (A)는 phenol의 회수율에 미치는 방치시간과 용매의 효과를 나타낸 것이며 다음과 같은 특징들이 나타난다.

1) 방치시간에 관계없이 용매는 순수한 메탄올이나 물을 사용하는 것보다는 혼합 용매를 사용하는 것이 상당히 좋은 회수율을 갖는 것으로 분석되었다.

2) 방치시간은 48 시간부터 72 시간으로 변화하면서 높은 회수율을 갖는 것으로 계산되었다.

이러한 현상은 SEM법과 다른 경향성을 나타내는데 이는 SEM법에서 나타난 용액의 단순한 용해

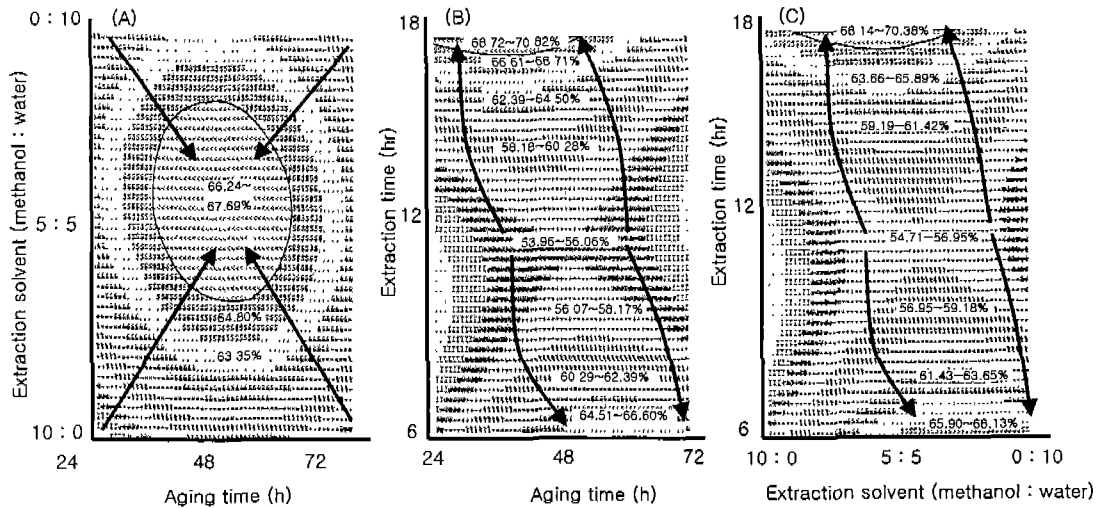


Fig. 2. Response surface analysis of recovery yield of phenol from the spiked standard soil by Soxhlet extraction method.

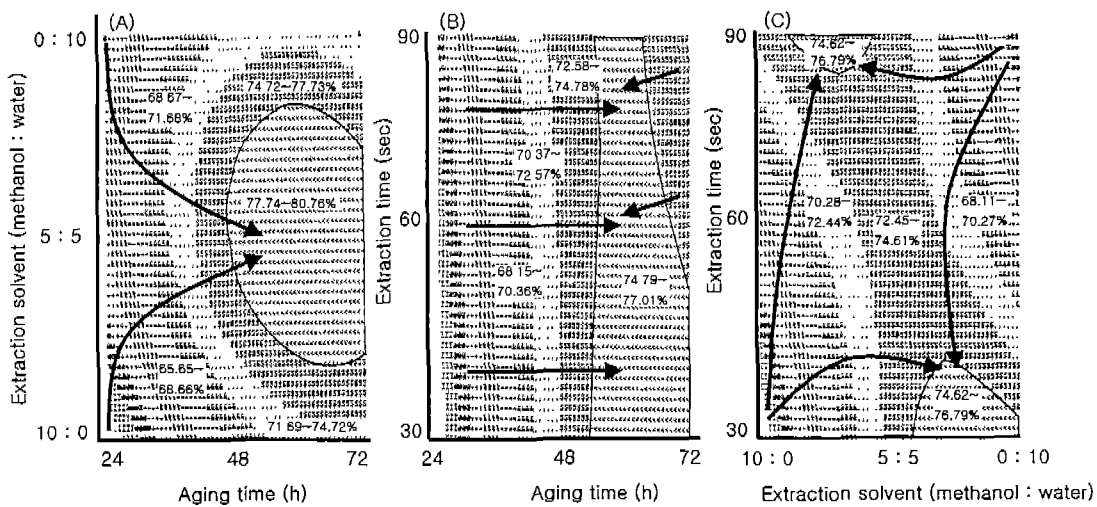


Fig. 3. Response surface analysis of recovery yield of phenol from the spiked standard soil by microwave-assisted process.

도뿐만 아니라 microwave energy를 잘 흡수 할 수 있는 물이나 극성 유기용매들은 이들 회전 운동에너지에 의하여 열에너지로 전환된다. 열에너지에 수반된 용해도 증가는 토양으로부터 phenol의 분리가 촉진되는 것으로 판단된다.

Fig. 3의 (B)는 방치시간과 추출시간의 관계인데, 추출시간에 상관없이 방치시간이 48 시간과 72 시간의 영역에 존재할 경우의 회수율이 최대가 되는 것으로 분석되었다.

마지막으로 Fig. 3의 (C)는 MAP법에서 phenol의 회수율에 미치는 용매와 추출시간의 효과로 다음과 같은 특징들이 나타난다.

1) 순수한 메탄올을 용매로 사용할 경우 추출시간은 90 sec가 제일 높은 회수율을 나타내었으며, 순수한 물을 용매로 사용하였을 경우 추출시간 30 sec에서 최고의 회수율을 나타내는 것으로 관찰되었다. 또한 혼합 용매의 경우 추출시간에 관계없이 높은 회수율을 갖는 것으로 분석되었다.

2) 추출 용매를 순수한 물, 혼합 용매, 메탄올의 순으로 변화하면서 추출시간은 30 sec에서 90 sec로 증가시킬 때 phenol의 회수율이 증가하는 것으로 분석되었다.

이 같은 현상은 microwave energy 존재시 앞에서 논의하였던 용매의 용해도와 더불어 토양과 phenol의 흡착 능력의 감소, 극성이 강한 용매들과 토양의 극성 표면과의 상호작용의 증대로 말미암아 토양표면에 부착된 phenol이 용이하게 탈리되는 것으로 추정된다.

위의 결과들을 종합하여 볼 때 phenol에 오염된 표준토양으로부터 MAP법으로 phenol을 회수하고자 할 때는 오염된 지 48 시간부터 72 시간까지 효과적으로 회수가 되며, 메탄올과 물의 혼합 용매를 사용할 때 더 좋은 결과를 얻었다. 또한, 추출시간은 30 sec에서 90 sec까지 거의 영향이 없는 것으로 관찰되었다. 따라서 짧은 시간에 높은 회수율을 나타내는 30 sec의 추출시간이 90 sec보다 경제적이라 판단된다. Phenol에 오염된 표준토양으로부터 MAP법으로 phenol을 제거할 경우 메탄올과 물의 혼합 용매를 사용하여 오염된 지 48 시간부터 72 시간 내에 추출시간 30 sec 동안 추출하는 것이 최적 조건으로 나타났으며 최대 약 80%의 회수율을 갖는 것으로 관찰되었다.

아울러서 SEM법과 MAP법을 비교하였을 경우 MAP법은 오염에 방치된 토양의 시간을 SEM법의 48 시간보다 24 시간 더 길은 72 시간까지 증가시켰음에도 불구하고 추출시간은 30 sec에서 90 sec의 범위로 SEM법의 48 시간보다 매우 효과적으로 추

출되었다. 또한 회수율 면에서도 SEM법보다 약 10% 더 높은 것으로 관찰되어 매우 효과적인 처리 방법으로 생각한다.

3.2. phenol에 오염된 일반토양으로부터 phenol의 회수

3.2.1. 오염된 일반 토양으로부터 회수된 phenol의 정성 및 정량 분석

3.2.1.1. SEM법을 이용한 phenol의 회수

표준토양의 함수율은 0.1% 미만으로 측정되어 표준토양의 수분은 무시할 수 있었지만 일반 토양의 경우 수분에 의한 영향도 있을 것으로 판단된다.

Phenol의 회수율을 결정하기 위해서는 앞에서 사용하였던 phenol의 농도에 따른 검정곡선을 이용하여 추출 용액 중에 존재하는 phenol의 함량을 계산하였고 그 결과들로부터 산출된 phenol의 회수율을 Table 7에 정리하였다. 여기서 phenol의 회수율은 추출 조건에 따라 약 3~75%의 범위를 가지며 추출 조건과 회수율의 상관관계는 뒤에 반응 표면 분석 부분에서 심도 있게 논의한다. 또한 일반 토양의 경우 표준토양과의 일부 반응 조건을 다르게 하였으며 이에 대한 논의도 다음 반응 표면 분석에서 상세히 다룬다.

3.2.1.2. Microwave energy를 이용한 phenol의 회수

Microwave energy를 이용한 phenol의 회수율은 SEM법과 동일한 방법으로 검정곡선을 사용하여

Table 7. Recovery yield of phenol from the spiked soil by Soxhlet extraction method

Sample No.	Extraction condition			Recovery yield (%)
	Aging time (h)	Extraction solvent	Extraction time (h)	
S-10	12	methanol 100 mL	6	37.01
S-11	12	methanol 50 mL water 50 mL	12	56.15
S-12	12	water 100 mL	18	2.53
S-13	24	methanol 100 mL	18	56.69
S-14	24	methanol 50 mL water 50 mL	6	65.24
S-15	24	water 100 mL	12	38.16
S-16	36	methanol 100 mL	12	74.91
S-17	36	methanol 50 mL water 50 mL	18	49.94
S-18	36	water 100 mL	6	52.39

Microwave Energy를 이용한 오염토양에서 Phenol의 추출

Table 8. Recovery yield of phenol from the spiked soil by microwave-assisted process

Sample No.	Extraction condition			Recovery yield (%)
	Aging time (h)	Extraction solvent	Extraction time (sec)	
M-28	12	methanol 100 mL	20	94.17
M-29	12	methanol 50 mL water 50 mL	40	95.17
M-30	12	water 100 mL	60	95.27
M-31	24	methanol 100 mL	60	85.36
M-32	24	methanol 50 mL water 50 mL	20	98.12
M-33	24	water 100 mL	40	75.03
M-34	36	methanol 100 mL	40	68.42
M-35	36	methanol 50 mL water 50 mL	60	67.36
M-36	36	water 100 mL	20	54.78

Table 9. Recovery yield of phenol from the spiked soil by microwave-assisted process

Sample No.	Extraction condition			Recovery yield (%)
	Aging time (h)	Extraction solvent	Extraction time (sec)	
M-10	12	acetone 100 mL	20	86.87
M-11	12	acetone 50 mL hexane 50 mL	40	61.45
M-12	12	hexane 100 mL	60	42.08
M-13	24	acetone 100 mL	60	84.16
M-14	24	acetone 50 mL hexane 50 mL	20	68.44
M-15	24	hexane 100 mL	40	27.42
M-16	36	acetone 100 mL	40	84.95
M-17	36	acetone 50 mL hexane 50 mL	60	78.20
M-18	36	hexane 100 mL	20	33.71

phenol을 정량 분석하였고 그 결과를 Table 8에 정리하였다. 여기서 MAP법을 사용한 추출법에서는 phenol의 회수율이 55~98% 정도로 SEM법 보다 현저히 증가하였다. 또한 hexane과 acetone을 사용하였을 때는 용매의 효과를 함께 관찰하기 위함이었다. 이때 MAP법에 의한 phenol의 회수율은 약 27~87% 정도의 회수율(Table 9)을 가지며 이는 표준토양에서의 경우보다 역시 향상된 회수율을 보인다. 이러한 특징들은 이후 반응 표면 분석에서 상세히 논의한다.

3.2.2. 반응 표면 분석

3.2.2.1. SEM법을 이용한 phenol의 회수

Fig. 4는 SEM법에 의한 오염 토양으로부터 phenol의 회수율에 관한 반응 표면 분석 그림이다. 여기서 (A)는 Soxhlet 추출법에서 회수율에 미치는 방치시간과 용매의 영향인데 이것은 다음과 같은 특징들을 가지고 있다.

첫째, 표준토양의 경우에는 방치시간에 관계없이 용매는 순수한 메탄올이나 물을 사용하는 것보다는 혼합 용매를 사용하는 것이 상당히 좋은 회수율을 가졌으나, 일반 토양의 경우 물 보다 메탄올을 사용

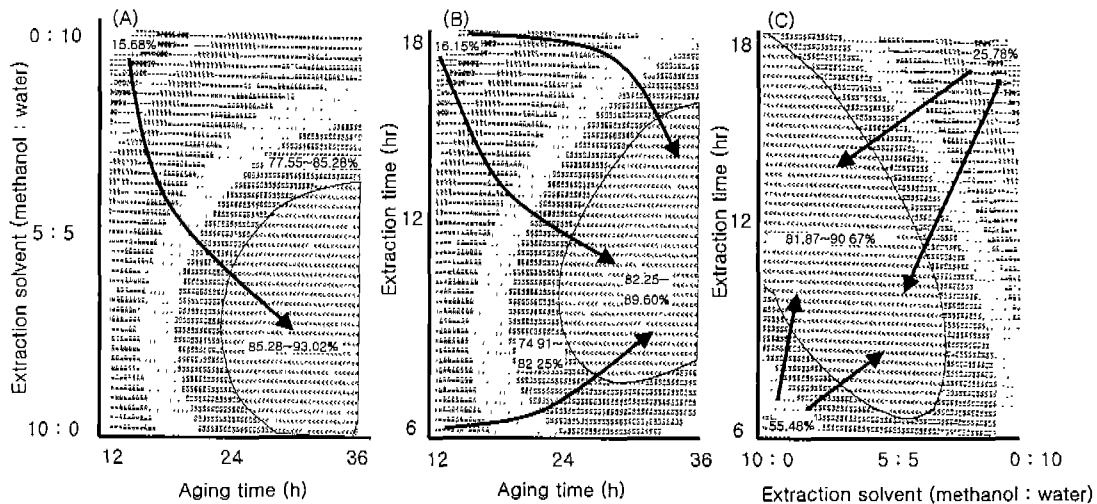


Fig. 4. Response surface analysis of recovery yield of phenol from the spiked soil by Soxhlet extraction method.

하는 것이 바람직한 것으로 분석되었다. 한편 방치 시간이 길어질수록 토양으로부터 회수되는 phenol의 양이 증가하는 것은 표준토양과 유사한 결과가 나타났는데, 표준토양의 경우 방치시간 48시간 전후에 효과적이고, 일반 토양의 경우 방치시간이 24시간에서 36시간 사이에 phenol의 회수를 위한 추출을 실시하여야 효과적이라고 판단할 수 있어 두 경우는 유사하다고 할 수 있다.

둘째, 전반적으로 phenol의 회수율은 용매와 방치 시간에 급격히 의존하며 회수율이 적게는 약 16%, 많게는 약 93%까지 강한 의존성을 나타내는 것으로 분석되었다.

마지막으로 방치시간에 따른 추출 용매에 의한 오염 토양으로부터 phenol의 회수는 방치시간 30시간 전후에 용매는 순수한 메탄올이나 물과의 혼합 용매를 가급적 사용하는 것이 바람직한 것으로 분석되었다.

이러한 현상은 일반 토양 중에 포함되어 있는 수분의 영향과 매질의 영향이 심하게 나타나 표준토양의 경우와는 다른 용매의 의존성을 갖는 것으로 추정된다. 특히 표준토양의 경우 혼합 용매에서 높은 회수율이 나타났지만 일반 토양의 경우 혼합 용매에서 메탄올 쪽으로 치우쳐 회수율이 높게 나타났다. 이것은 일반 토양과 표준토양을 비교하였을 때 일반 토양 속에는 각종 중금속과 양이온 금속들이 존재하여 순수한 물을 추출 용매로 하였을 경우 phenolate의 형성이 가속되어 토양중의 금속들과 염의 형태를 유지하여 회수율이 메탄올보다 감소하는 것으로 사료된다. 그러므로 높은 용해도를 가지는 물을 사용하였을 경우라도 회수율이 메탄올에 비하여 감소하는 것으로 나타난다. 또한 방치시간에 따른 추출 용매의 선별을 다르게 하여야 한다는 결과가 나타났는데 이것은 phenol과 같은 오염 종과 토양 매질의 화학반응속도와 물리반응속도에 의한 것으로 판단된다. 즉, 일반 토양 중에 존재하는 오염 종이 추출 용매에 따라 화학반응 또는 물리반응이 지배적인 반응 경로를 갖는 것으로 추정된다. 메탄올을 용매로 사용하였을 경우 phenol과 양이온 금속들간의 화학 반응보다는 phenol의 확산속도에 의한 물리반응이 지배적이므로 phenol이 화학반응에 의하여 phenolate를 형성하고 이것이 토양 중의 양이온 금속과 흡착되기 전에 추출 용매에 의하여 추출되고, 반대로 용매를 물로 사용하였을 경우 phenol이 확산되기보다는 빠르게 이온화되어 phenolate를 형성하여 토양 중에 존재하는 양이온 금속들과 반응하는 화학반응이 지배적이어서 회수율은 감소하는 것으로 추정된다. 표준토양의 경우 광물의 구성

성분은 규사가 대부분이어서 용액의 용해도에 의한 의존성이 중요하지만 일반 토양 중에서는 여러 복합 인자들이 복잡하여 어느 하나가 원인이라고 할 수는 없다. 일반 토양의 광물 분석에서 muscovite, albite, orthoclase 등과 같은 알칼리 금속을 포함한 광물이 존재하고 또 중금속의 영향도 있으므로 표준토양보다 더욱 복잡한 mechanism을 갖는 것으로 생각된다. 또한 표준토양보다 일반 토양으로부터의 phenol의 회수율이 전반적으로 높게 나타났는데 이것은 광물 및 무기 화학 성분에 흡착되는 오염 종들의 양이 일반 토양의 경우 적다는 것을 의미한다.

또한 Fig. 4의 (B)는 Soxhlet 추출법에서 phenol의 회수율에 미치는 방치시간과 추출시간의 효과이다. 오염된 일반 토양에서 phenol을 회수하기 위한 Soxhlet 추출 작업 시간은 12시간 전후가 최상의 회수율을 갖는 결과로 나타났다. 그리고 추출 작업은 토양이 phenol에 오염된 지 24시간과 36시간 사이에 추출 작업을 실시하는 것이 제일 높은 회수율을 얻을 수 있는 조건으로 분석되었다.

마지막으로 Fig. 4의 (C)는 phenol의 회수율에 미치는 추출 용매와 추출시간의 효과이다. 이것은 앞에서 거론하였던 용매에 대한 용해도와 물리반응 또는 화학반응의 경쟁이 존재한다는 것을 나타낸다. 특히 추출 용매에서 물의 비율이 증가하면서 phenol의 회수율은 감소하지만 최상의 회수율을 갖는 추출시간은 단축된다. 그리고 혼합 용매일 경우에 회수율의 최상 조건이 나타났는데 이것 또한 phenol의 용매에 대한 용해도를 의미한다. 순수한 메탄올의 경우 추출시간이 길어야 효율적이며, 이는 메탄올로 토양에 흡착되는 phenol 종들을 탈리시켜 용해하기 어렵다는 것을 의미한다. 한편 물의 혼합 비율의 증가에 따라 추출시간이 감소하지만 순수한 물을 사용하였을 경우 회수율은 낮아졌다. 이것은 순수한 메탄올에 일정 비율의 물을 첨가하면 phenol의 용해도를 증가시켜 추출시간의 단축과 함께 회수율의 증가를 가져오지만 물의 첨가 비율이 일정비율 이상 혼합되면 phenol을 phenolate로 이온화시킨 후 토양중의 양이온 금속들이나 무기물 등과 결합하여 난용성 염을 생성하는 전기 이중층이 형성되어 phenol의 회수율을 감소시키는 것으로 추정된다.

이러한 결과들을 종합하여 볼 때 phenol에 오염된 토양으로부터 SEM법으로 phenol을 회수하고자 할 때는 오염된 지 30시간 전후에 메탄올이 50% 이상 혼합된 수용액으로 12시간 정도 추출하는 것이 최고의 회수율을 갖는 것으로 분석되었으며, 그 회수율은 최고 약 93%에 이를 것으로 분석되었다.

Microwave Energy를 이용한 오염토양에서 Phenol의 추출

3.2.2.2. Microwave energy를 이용한 phenol의 회수
 Fig. 5는 MAP법에 의한 오염 토양으로부터 phenol의 회수율에 관한 반응 표면 분석 그림이다. 여기서 Fig. 5(A)는 회수율에 미치는 방치시간과 용매의 영향이다. 방치시간은 표준토양의 MAP법에서는 36시간의 방치시간에서 최상의 회수율을 가졌고, 일반 토양의 경우는 12시간의 방치시간을 가질 경우 최상의 회수율을 갖는 것으로 분석되었다.

Fig. 5의 (B)는 phenol의 회수율에 미치는 방치시간과 추출시간의 효과이다. 오염된 일반 토양에서 phenol을 회수하기 위한 극초단과 추출시간은 방치시간이 12시간일 경우 약 20 초 동안, 그리고 방치

시간이 36시간일 경우는 약 60 초 동안 추출하는 것이 좋은 회수율을 갖는 것으로 분석되었다.

또한 Fig. 5의 (C)는 phenol의 회수율에 미치는 추출용매와 추출시간의 효과이다. 추출시간은 20~60초의 실험범위 내에서 추출 용매 역시 조성의 큰 영향 없이 최상의 회수율을 가질 수 있을 것으로 분석되었다.

Fig. 6은 추출 용매를 다르게 한 아세톤과 헥산에서의 MAP법에 의한 오염 토양으로부터 phenol의 회수율에 관한 반응 표면 분석 그림이다. 여기서 (A)는 MAP법에서 회수율에 미치는 방치시간과 용매의 영향이다. 방치시간은 표준토양의 MAP법에

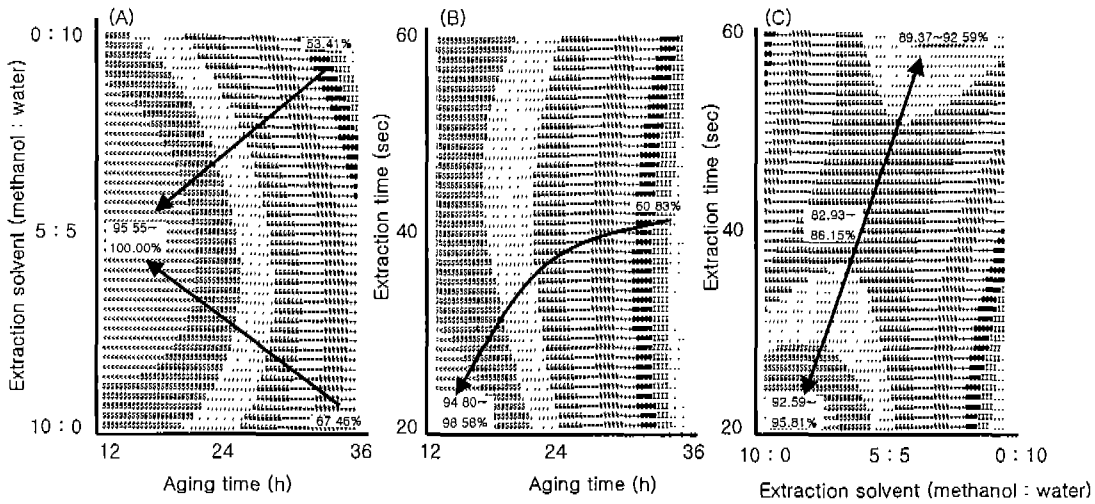


Fig. 5. Response surface analysis of recovery yield phenol from the spiked soil by microwave-assisted method.

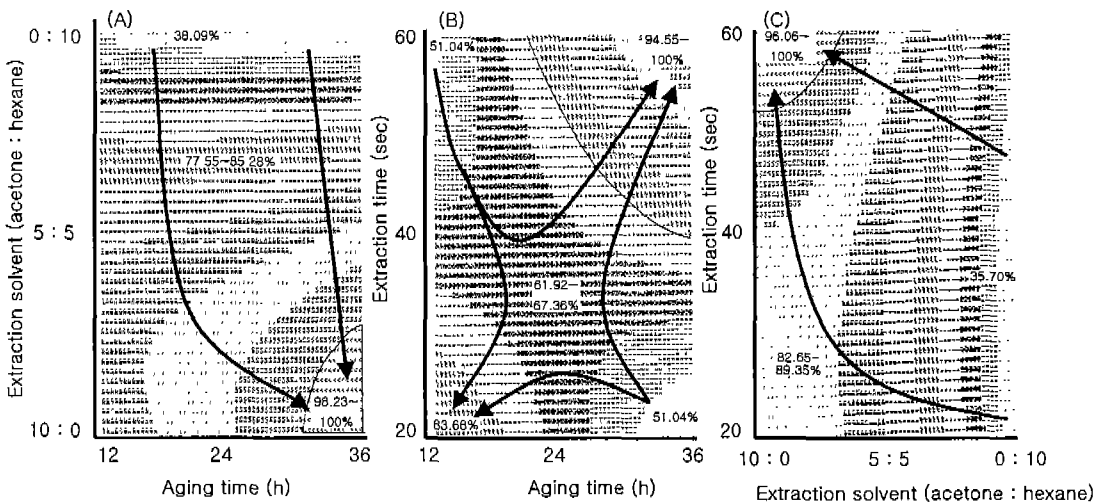


Fig. 6. Response surface analysis of recovery yield of phenol from the spiked soil by microwave-assisted method using acetone and hexane.

서는 36시간의 방치시간에서 최상의 회수율을 가졌고, 일반 토양의 경우 유사한 36 시간의 방치시간을 가질 경우 최상의 회수율을 갖는 것으로 분석되었다. 또한 추출 용매는 hexane의 경우 방치시간에 대한 의존도는 낮았으며 방치시간이 얼마가 되든 저조한 회수율을 보이는 것으로 분석되었다. 반면 acetone의 경우는 방치시간에 따라 약 60%에서 100%까지 회수율이 분포되는 것으로 분석되어 microwave energy를 흡수하는 용매의 사용이 phenol의 회수율을 높이는 방법이라고 판단된다. 이는 SEM 법에서 나타난 용액의 단순한 용해도뿐만 아니라 microwave energy를 잘 흡수 할 수 있는 물이나 극성 유기용매들(메탄올 및 아세톤 등)은 이들 회전 운동에너지에 의하여 열에너지로 전환된다. 열에너지에 수반된 용해도 증가는 토양으로부터 phenol의 분리가 촉진되는 것으로 판단된다. 즉, 핵산보다 극성이 강한 아세톤에서 phenol의 회수율이 높다는 것을 다시 한번 확인시켜주었으며 실험 결과 또한 일치하였다.

Fig. 6의 (B)는 MAP법에서 phenol의 회수율에 미치는 방치시간과 추출시간의 효과이다. 오염된 일반 토양에서 phenol을 회수하기 위한 추출시간은 방치시간이 12 시간일 경우 약 20 초 동안, 그리고 방치시간이 36 시간일 경우는 약 60 초 동안 추출하는 것이 좋은 회수율을 갖는 것으로 분석되었다.

또한 Fig. 6의 (C)는 phenol의 회수율에 미치는 추출 용매와 추출시간의 효과이다. 이는 앞서서도 거론하였던 acetone일 때 추출시간 60초에서 최상의 회수율을 갖는 것으로 분석되었다. 일반 토양의 시료의 양을 20g으로 칭량하여 반복 실험 결과 거의 같은 결과를 얻을 수 있었다.

지금까지의 결과들을 종합해 보면 phenol에 의하여 오염된 일반 토양으로부터 phenol을 회수하기 위한 최적 반응 조건은 microwave energy를 잘 흡수 할 수 있는 물과 메탄올과 같은 극성 용매를 사용하는 것이 가장 중요한 것으로 생각한다.

4. 결 론

유기오염물질로 오염된 토양으로부터 오염물질을 추출 제거하기 위한 극초단파 추출기법 이용 기술의 확보를 위하여 기존의 용매추출법으로 사용되고 있는 SEM법과 비교 연구한 결과는 다음과 같다.

1) Phenol에 오염된 표준토양으로부터 phenol을 추출할 경우 방치시간, 추출용매(메탄올, 물), 추출시간별로 SEM법과 MAP법을 이용하여 각각 추출하였을 경우, SEM법은 phenol의 회수율이 약 49~72%였으며, MAP법에 의한 phenol의 회수

율은 약 49~81%였다.

- 2) Phenol에 오염된 표준토양으로부터 각 추출법별로 phenol의 회수율에 대한 추출인자들의 상관관계를 반응 표면 분석으로 분석하였을 경우, SEM법은 표준토양에서 phenol에 오염된 지 48 시간 전후에 메탄올과 물의 혼합 용매로 18 시간 추출을 하여야 최고의 회수율을 갖는 것으로 계산되었으며, 그 회수율은 최고 약 71%를 갖는 것으로 계산되었다. 그리고 MAP법을 이용한 phenol의 회수는, 메탄올과 물의 혼합 용매를 사용하여 오염된 지 48 시간부터 72 시간 내에 극초단파 주사시간 약 30~60 sec 동안의 범위 내에서 추출시간에 큰 영향 없이 추출 최적 조건으로 분석되었으며, 최대 약 80%의 회수율을 갖는 것으로 계산되었다.
- 3) Phenol에 오염된 일반 토양으로부터 방치시간, 추출용매(메탄올, 물), 추출시간별로 SEM법과 MAP법을 이용하여 각각 추출하였을 경우 phenol의 회수율은 각각의 추출 조건별로 약 3~75%와 약 55~98%의 범위에서 phenol이 회수되었다.
- 4) Phenol에 오염된 일반 토양으로부터 회수된 phenol의 회수율을 반응 표면 분석하여 최적 추출 조건을 검토한 결과 SEM법은 오염된 지 36 시간 전후에 메탄올을 약 50% 이상 혼합한 수용액으로 12 시간 정도 추출하는 것이 최고의 회수율을 갖는 것으로 계산되었으며, 그 회수율은 최고 약 93%에 이르는 것으로 계산되었다. 또한 MAP법에서는 오염된 지 12 시간 전후에서 메탄올이나 물을 사용하여 phenol을 추출하는 것이 바람직한 것으로 분석되었으며 그때의 회수율은 추출 조건에 따라 약 60~96%까지 가능한 것으로 계산되었다.
- 5) MAP법을 이용하여 추출 용매로 메탄올과 물을 사용할 경우 phenol의 회수율은 추출조건별로 각각 55~98%까지 회수되었다. 이들 결과들을 이용한 반응 표면 분석에 의한 최적 추출 조건은, 토양이 phenol에 오염된 지 12 시간 전후로 사용된 추출용매에 관계없이 물은 60 초 메탄올은 20 초 동안 극초단파를 주사하며 추출하는 것이 제일 좋은 회수율을 갖는 것으로 계산되었으며, 그 회수율은 거의 100% 가능한 것으로 계산되었다.
- 6) MAP법을 이용하여 추출용매를 acetone과 hexane을 사용하였을 경우 phenol의 회수율은 약 27~87%로 메탄올과 물을 사용하였을 경우의 약 55~98%보다 다소 낮은 회수율을 보였다.
- 7) 유기 오염 물질로 오염된 토양으로부터 유기 오염 물질을 제거하는데 있어서 SEM법은 보통 1

2~18 시간 정도 소요되었지만 MAP법으로는 1분 내외의 시간이 소요되었다. 뿐만 아니라 오염원의 회수율에 있어서도 SEM법보다 MAP법이 최대 10% 이상 높은 회수율을 갖는 것으로 조사되었다.

본 연구에서는 실제 실험자료를 통한 통계분석을 이용하여 효율적인 추출 결과를 예측하였지만, 향후 토양 입도별 추출 반응 조건의 최적화, microwave 출력별 추출 반응의 최적화, 유기오염성분의 극초단파 추출 조건 예측과 모델화 등과 같은 연구 실험이 보완된다면 기타 다른 유기오염물질로의 확대적용도 가능할 것으로 기대되며 토양 복원을 위한 기초자료로 유용하게 활용될 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국생산기술연구원에서 시행한 청정생산기술사업의 위탁기술개발사업 결과이며 이에 감사드립니다. 또한 본 연구의 실험을 위해 시료를 준비해 준 한현주에게 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) Chee, K. K., M. K. Wong and H. K. Lee, 1996, Microwave extraction of phthalate esters from marine sediment and soil, *Chromatographia*, 42(7/8), 378-384.
- 2) Al-Omran, L. A. and M. R. Preston, 1987, The interactions of phthalate esters with suspended particulate material in fresh and marine water, *Environmental Pollution*, 46, 177-186.
- 3) Preston, M. R. and L. A. Al-Omran, 1989, Phthalate ester speciation in estuarine water, suspended particulates and sediments, *Environmental Pollution*, 62, 183-193.
- 4) Lopez-Avila, V., R. Young, J. Benedicto, P. Ho, R. Kim and W. F. Beckert, 1995, Extraction of Organic Pollutants from Solid Samples Using Microwave Energy, *Analytical Chemistry*, 67(13), 2096-2102.
- 5) Trapp, S. and M. Matthies, 1997, Modeling Volatilization of PCDD/F from Soil and Uptake into Vegetation, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 71-74.
- 6) Garcia-Ayuso, L. E., M. Sanchez, A. Fernandez de Alba and M. D. Luque de Castro, 1998, Focused microwave-assisted soxhlet: An advantageous tool for sample extraction, *Analytical Chemistry*, 70(11), 2426-2431.
- 7) Keith, L. H., 1998, *Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods*- 2nd ed., CRC press, Inc..
- 8) Dupuy, A., F. Carrasco and M. Heitz, 1999, Ecotoxicological evaluation of xylenes: an integrated approach. *AFINIDAD TOMO LVI*, 482, Julio-Agosto, 225-231.
- 9) Alvarez, P. J. J. and T. M. Vogel, 1991, Substrate Interactions of Benzene, Toluene and Para-xylene during Microbial Degradation by Pure Cultures and Mixed Culture Aquifer Slurries, *Applied and Environmental Microbiology*, 57(10), 2981-2985.
- 10) Atlas, R. M., 1981, Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective. *Microbiological Reviews*, 45(1), 180-209.
- 11) Stumm, W., 1990, *Aquatic Chemical Kinetics - Reaction Rates of Processes in Natural Waters*-, John Wiley & Sons, Inc..