

초임계 유체를 이용한 토양으로부터 Phenol과 Naphthalene의 추출

여상도^{*} · 이태종

경북대학교 화학공학과

(1996년 4월 17일 접수, 1996년 8월 6일 채택)

Supercritical Extraction of Phenol and Naphthalene from Soil Matrix

Sang-Do Yeo^{*} and Tae-Jong Lee

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received 17 April 1996; accepted 6 August 1996)

요 약

초임계 CO₂를 이용하여 토양으로부터 phenol과 naphthalene을 추출하기 위하여 회분식, 슬러리 및 연속식 추출을 각각 행하였다. 회분식 추출에서는 토양-CO₂ 상에 대한 phenol의 평형분배계수를 측정하였으며 그 값은 온도와 압력에 따라 증가하였다. 슬러리 추출에서는 토양-수용액-CO₂ 상으로 구성된 삼상에 대한 phenol과 naphthalene의 평형분배계수를 측정하였으며, phenol의 경우 압력에 따라 토양상에서의 농도가 감소한 반면 naphthalene의 농도는 증가하였다. 연속식 추출에서 phenol의 추출량은 압력에 따라 초기에는 고압에서 최대가 되었으나 추출이 진행되면서 저압의 추출곡선과의 역전현상이 관찰되었다. Naphthalene의 경우 저압일수록 높은 추출량을 나타내었으며 따라서 압력에 따라 naphthalene에 대한 토양의 흡착량이 증가하였다. 이성분계 추출의 결과 단일성분의 추출에 비해 phenol의 추출률은 일정한 반면 naphthalene의 추출률은 크게 감소하였다.

Abstract—Supercritical fluid extractions of phenol and naphthalene from soil have been performed in the modes of batch, slurry and continuous. In batch extraction, the equilibrium distribution coefficients of phenol between soil and supercritical phases increased with temperature and pressure. In slurry extraction, concentration of phenol in soil phase decreased with pressure while that of naphthalene increased with pressure. In continuous extraction, the amount of extract was maximum at high pressure in the initial stage of phenol extraction, and the crossover phenomena was observed. The extraction of naphthalene decreased with pressure, which verified the increased adsorption of naphthalene to soil at high pressure. In binary contaminant extraction, the extraction percentage of phenol was constant compared to single contaminant extraction, while that of naphthalene remarkably decreased.

Key words: Supercritical CO₂, Extraction, Phenol, Naphthalene, Soil

1. 서 론

최근들어 고체상으로 존재하는 환경매체의 정화에 대한 관심이 고조되면서 초임계 유체를 이용한 고상매체의 정화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 처리 가능한 매체로는 토양, 폐슬러지, 도시분진, 고체흡착제 등이 있으며 그 정화방법은 유기용매를 사용한 Soxhlet 추출[2], 휘발성분 제거를 위한 분기법[3], 균류에 의한 생물학적인 처리[4], 고온의 수증기를 사용한 침출법 등이 있다. 유기용매 추출법은 용매가 가지는 강력한 용해력으로 높은 추출효과를 나타내는 반면 고체 시료에 잔류하는 유기용매로 인한 2차 오염이 야기될 수 있다. 수증기 추출법은 잔류용매에 대한 우려는 없지만 수증기의 제한된 용해력으로 인한 낮은 수율과 높은 열에너지 소비라는 단점이 있다. 토양의 처리에 초임계 유체가 가지는 장점으로서는 (1) 낮은 표면장력으로 인한 토양 내부로 침투의 용이, (2) 높은 확산

계수와 낮은 점도에 의한 빠른 추출 속도, (3) 추출된 물질의 분리 단계의 불필요, (4) 잔류 유기용매에 대한 우려의 배제, (5) CO₂와 같은 저렴하고 비연소성의 초임계 유체의 사용, (6) 조절 가능한 높은 선택성 등이다. 토양에 함유된 오염성분의 추출속도는 다공성의 복합물질로 구성된 토양의 미세한 기공내로의 추출용매의 침투능에 직접적 영향이 있으며 낮은 표면장력과 높은 확산계수를 가진 초임계 유체는 토양 기공내의 매우 낮은 농도의 성분까지도 추출할 수 있다. 예를 들어 소각된 재료로부터의 polychlorinated dibenzo-p-dioxin 추출의 경우 초임계 추출법은 기존의 Soxhlet 추출에 비해 10배의 추출 속도를 보였다[2].

본 연구의 목적은 초임계 이산화탄소를 사용하여 여러 부류의 토양 오염성분 중 한때 낙동강 오염의 주범이 되었던 phenol과 다중고리 방향성 탄화수소의 대표적인 naphthalene을 토양으로부터 제거하는데 있으며 그를 위하여 회분식, 슬러리 및 연속식의 세 가지 추출

방법을 도입하였다. 회분식 추출에서는 고압평형조내에서 토양상과 초임계 이산화탄소상에 분포하는 오염성분의 평형분배계수를 온도와 압력의 함수로 측정하였다. 슬러리 추출은 토양과 같은 건조상태의 고상매체의 처리시 수반되는 추출기의 개방, 원료 투입 및 밀폐 조작의 비연속성을 극복하기 위한 방법으로, 오염된 토양을 물로 슬러리화하여 유동화시키면 연속적으로 추출기내로 공급 및 방출시킬 수 있게 된다[5]. 또한 토양의 슬러리화는 물이 토양표면과 오염성분의 친화력을 감소시켜 토양으로부터의 탈착을 촉진시키게 된다. 토양 슬러리의 추출은 슬러리와 초임계 이산화탄소의 삼상 평형계를 이루게 되며 각 상에 대한 phenol과 naphthalene의 농도와 평형분배계수를 측정하였다. 연속식 추출에서는 단일 충전층내에서 초임계 이산화탄소와 건조토양의 연속적인 접촉에 의해 phenol과 naphthalene을 추출하고 시간에 따른 추출량을 구하였다.

2. 실험

2-1. 토양시료

본 실험에 사용된 토양은 경북 고령군 덕곡면에서 채취하였으며 전처리 과정을 거친 다음 원하는 성분으로 오염시켜 추출실험에 사용하였다. 먼저 채취한 토양을 상온에서 풍건시키고 분쇄와 사별 과정을 거친 다음 3 vol%의 과산화수소수 용액과 함께 비등시켜 토양 내의 부식성분을 제거하였다. 토양의 부식성분은 식물의 생산력에 절대적인 영향을 미치지만, 본 실험에서는 복잡한 생물학적 유기물인 부식성분이 추출에 미치는 영향을 배제하고 또한 분석을 용이하게 하기 위해서 부식성분을 제거하였다. 전처리된 토양을 오염시키기 위하여 먼저 일정한 양의 phenol이나 naphthalene을 적당량의 methanol에 녹인 다음 토양을 가하여 토양이 완전히 잠기게 하였다. 그 혼합물을 교반시키면서 methanol을 증발시키고 건조한 토양이 될 때까지 대기 중에 방치하였다. 이 증발조작으로 methanol은 완전히 제거되었다고 간주하였으며 phenol이나 naphthalene의 증발손실은 무시하였다. 토양은 단일성분(phenol 혹은 naphthalene)과 이성분(phenol + naphthalene)으로 각각 오염되었으며 회분식과 슬러리 추출에는 단일성분이, 연속식 추출에는 단일 및 이성분 오염토양이 각각 사용되었다. 토양에 대한 각 성분의 오염량은 단일성분의 경우 4.0 mg/g 토양이었으며 이성분의 경우 각 성분에 대하여 1.0 mg/g 토양이었다. 실험에 사용된 토양의 평균 입자반경은 0.2 mm였다.

2-2. 실험방법

회분식 및 슬러리 추출에 사용된 실험장치는 Akgerman 등[5]에 의하여 사용된 바 있으며, Fig. 1과 같이 토양과 초임계 CO₂가 고압상평형을 이루는 회분조(Autoclave Eng.)와 내용물의 시료를 채취할 수 있는 부분으로 구성되어 있다. 회분식 추출에서는 phenol로 오염된 30.0 g의 토양을 회분조에 투입하고 원하는 온도까지 가열시킨 다음 CO₂를 일정 압력까지 가하였다. 추출기의 압력과 온도가 일정하게 유지되면 내용물을 1000 rpm의 속도로 3시간 동안 교반한 다음 2시간 동안 방치하여 토양상과 CO₂ 상이 평형을 이루도록 하였다. 이때 CO₂ 상의 시료를 일정량 채취하여 phenol의 함량을 측정함으로써 평형상태하의 CO₂ 상에 대한 phenol의 농도를 구하였고 따라서 물질수지에 의하여 토양상에 존재하는 phenol의 양을 계산하였다. 슬러리 추출의 경우 phenol 및 naphthalene으로 오염된 토양 30.0 g에 150 ml의 물을 가하여 슬러리화시킨 후 회분조에 투입한 다음 회분식 추출과 같은 실험을 행하였다. 이 경우 토양-수용액-CO₂의 삼상 평형계를 형성하게 되며 물질수지에 의하여 토양상에 잔류하는 오염성분의 양을 구하기 위하여 수용액상과 CO₂ 상의 시료를 각각 채취하여 그 농도를 측정하였다. 연속식 추출에서는 Fig.

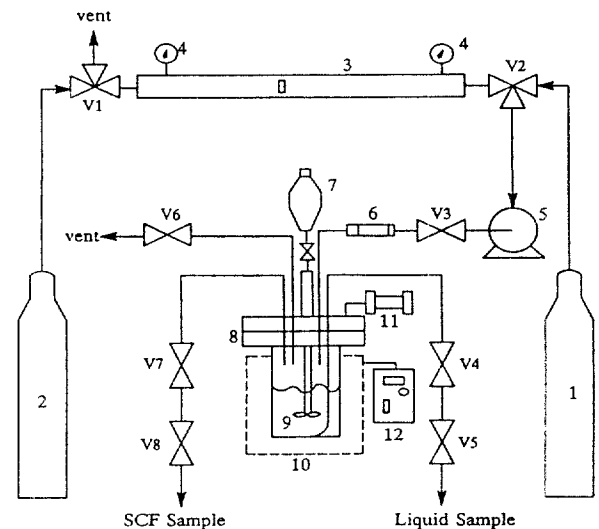


Fig. 1. Experimental apparatus for the batch and the slurry extractions.

- | | |
|--------------------------------|----------------------------|
| 1. Carbon dioxide cylinder | 8. Extraction vessel |
| 2. Nitrogen cylinder | 9. Magnetic agitator |
| 3. High pressure cylinder | 10. Furnace |
| 4. Pressure gauge | 11. Pressure transducer |
| 5. High pressure metering pump | 12. Temperature controller |
| 6. Check valve | V1-V8. Valves |
| 7. Sample container | |

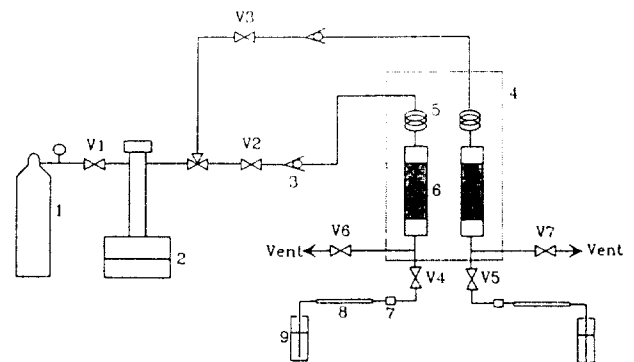


Fig. 2. Experimental apparatus for the continuous extraction.

- | | |
|--------------------------------|-------------------------|
| 1. Carbon dioxide cylinder | 6. Extraction column |
| 2. Syringe pump and controller | 7. Filter |
| 3. Check valve | 8. Capillary restrictor |
| 4. Constant temperature bath | 9. Organic solvent trap |
| 5. Pre-heater | V1-V7. Valves |

2에 나타나 있는 CO₂ 공급펌프(syringe pump)와 모세관 포집기(capillary restrictor)가 장착된 추출기(ISCO Co. Model SFX 2-10)를 이용하였으며, phenol과 naphthalene의 단일성분 및 이성분으로 오염된 토양을 순수한 CO₂를 이용하여 각각 추출하였다. 충전층에는 5.5 g의 토양시료를 투입하였으며 CO₂의 평균유량은 1.2 ml/min으로 유지하였다. 실험에 사용된 phenol과 naphthalene 시료의 분석을 위하여 HP-1 capillary column(Hewlett Packard)과 FID가 설치된 Gas Chromatograph(HP 5890)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 회분식 추출

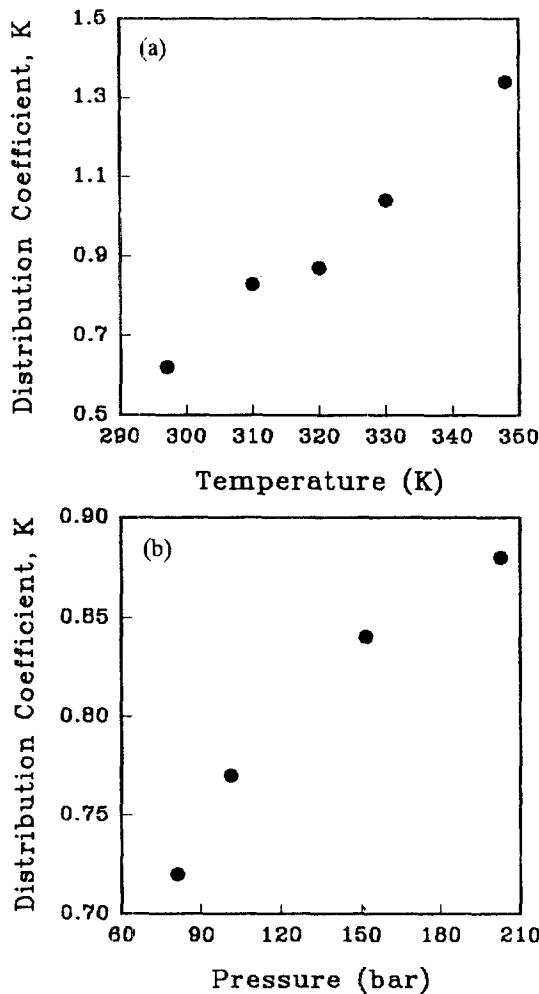


Fig. 3. Effect of temperature and pressure on the distribution coefficient of phenol between soil and supercritical carbon dioxide (a) at constant pressure of 152.0 bar and (b) at constant temperature of 310 K.

회분식 추출조내에서 형성된 토양-초임계 CO_2 이상 평형계에 대한 phenol의 평형분배계수 K 를 다음과 같이 정의하였다.

$$K = \frac{\text{초임계 } \text{CO}_2 \text{ 상 phenol의 질량/초임계 } \text{CO}_2 \text{의 질량}}{\text{토양상 phenol의 질량/토양의 질량}} \quad (1)$$

Fig. 3은 온도와 압력에 따른 분배계수 K 의 변화를 나타내고 있다. 일정 압력 152.0 bar에서 온도에 따른 K 의 변화는 50 K의 온도 증가에 따라 약 2배의 증가를 보였다. K 값이 증가하는 이유는 온도의 증가에 따른 phenol의 증기압 상승과, 또한 CO_2 밀도의 감소로 인하여 토양상과 CO_2 상의 질량비가 변화하기 때문이다[식 (1) 참조]. 온도에 따른 분배계수 증가의 의미는 주어진 양의 phenol을 토양으로부터 제거하는데 필요한 CO_2 의 양이 감소한다는 것이다. 일정 온도 310 K에서 압력에 따른 K 의 변화는 120 bar의 압력 증가에 따라 약 1.2배의 증가를 보였다. 이는 압력에 따른 CO_2 밀도의 증가에 의하여 초임계 CO_2 의 질량이 압력에 따라 증가하지만 그와 함께 증가하는 CO_2 상에 존재하는 phenol 질량이 CO_2 의 질량증가율을 능가하기 때문이다. 이는 압력에 비례하는 초임계 CO_2 의 phenol에 대한 용해도의 증가에 대한 결과이다. 72.8 bar 이하의 실험에서는 분배계수의 값이 급격히 감소하여 그 값이 0.2 범위로 나타났으며 이는 임계압력 이하의 영역에서 추출기내에 투입된 phenol의 절대량에 대한 용

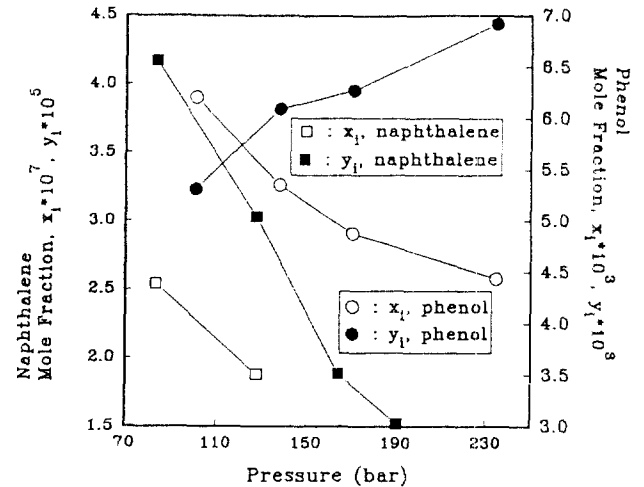


Fig. 4. Equilibrium distribution of phenol and naphthalene between aqueous and supercritical phases in CO_2 -water-soil system at 320 K.

해력이 급격히 감소하기 때문이다. 분배계수 값을 이용하여 온도와 압력변화에 대한 토양으로부터 phenol의 추출률(추출조내의 총 phenol의 질량에 대한 CO_2 상의 phenol 질량)을 계산한 결과, 온도의 영향은 크지 않아 50 K의 온도증가에도 추출률이 75%로 일정하였으나 압력의 증가는 추출률의 증가를 가져와 Fig. 3에 나타난 압력의 영역에서 추출률은 68%에서 78%로 증가하였다.

3-2. 슬러리 추출

토양-수용액-초임계 CO_2 삼상에 대한 오염성분 분배의 척도를 표시하기 위하여 삼상 중 각 두상에 대한 분배계수를 정의하였다. CO_2 상과 수용액상 사이의 분배계수 K_f 를 정의하면

$$K_f = \frac{y_i}{x_i} \quad (2)$$

여기서 y_i , x_i 는 각각 CO_2 상과 수용액상 오염성분의 몰농도이다. 수용액상과 토양상 사이의 분배계수 K_s 를 정의하면

$$K_s = \frac{\text{수용액상 오염성분의 질량/수용액의 질량}}{\text{토양상 오염성분의 질량/토양의 질량}} \quad (3)$$

슬러리 추출에 사용된 성분은 친수성의 phenol과 소수성의 naphthalene이며 토양상과 CO_2 상 사이에 수용액상이 존재하므로 추출성분의 물에 대한 친화력이 그 성분이 삼상에 분포하는 형태에 영향을 미치게 된다. Fig. 4는 320 K에서 phenol과 naphthalene에 대한 CO_2 상과 수용액상의 농도 변화를 압력에 따라 나타난 것이다. CO_2 상의 phenol 농도(y_i)는 압력에 따라 증가하였고, 수용액상의 농도(x_i)는 감소하였으며 따라서 토양상에 존재하는 phenol의 양은 압력에 따라 감소하였다(Fig. 5). 이는 토양상의 phenol이 물로 슬러리화됨에 따라 수용액상으로 이동하게 되고 수용액상의 phenol은 CO_2 에 의하여 추출되기 때문이다. 따라서 추출된 만큼의 phenol이 다시 토양상에서 수용액상으로 이동하게 되어 결과적으로 토양상으로부터 CO_2 상으로 phenol의 이동이 이루어지며 이때 수용액상은 phenol의 전달매체 역할을 하게 된다. Naphthalene의 경우 phenol과 달리 CO_2 상과 수용액상의 농도 모두가 압력에 따라 감소하였다. 이 현상은 phenol과 naphthalene이 갖는 토양에 대한 흡착력과 물에 대한 친화력 차이로 설명할 수 있다. Phenol은 물의 존재하에서 토양에 대한 흡착력이 naphthalene보다 강하게 나타나며 따라서 오염토양의 슬러리화

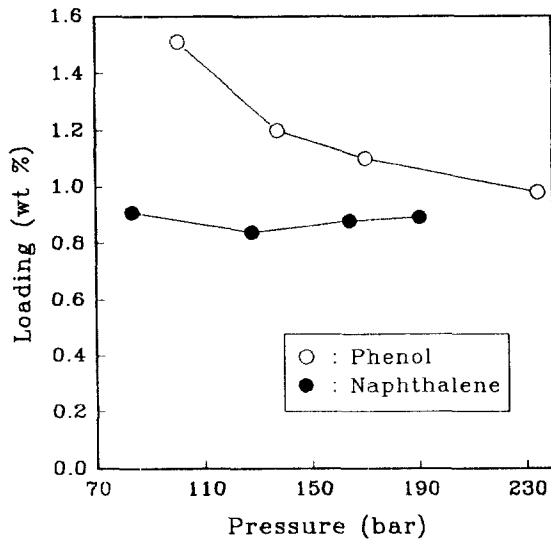


Fig. 5. Loading of phenol and naphthalene on soil phase in soil-water-CO₂ system at 320 K.

Table 1. Distribution coefficient of phenol and naphthalene in soil-water-CO₂ system at 320 K

Pressure(bar)	K_d	K_s
Phenol		
99.3	0.856	2.146
135.7	1.138	2.330
168.0	1.284	2.185
231.3	1.569	2.351
Naphthalene		
82.3	164.52	0.00198
125.8	161.64	0.00154
161.9	-	-
187.7	-	-

과정에서 수용액상으로 phenol의 탈착은 naphthalene에 비하여 용이하지 않게 된다. 또한 수용액상에서부터 CO₂상으로의 추출은 phenol과 naphthalene이 갖는 물과의 친화력에 영향을 받게 된다. 그러므로 phenol의 추출은 CO₂의 용해력에 직접 비례하게 되어 압력에 따라 추출상의 농도가 증가하게 된다. Naphthalene은 토양에 대해 비교적 약한 흡착력을 가지며, 토양상에 존재하는 naphthalene은 슬러리화 과정에서 극성인 물분자와 토양표면에서 쉽게 교체되어 수용액상으로 이동하게 된다. 또한 소수성인 naphthalene은 수용액상에서 CO₂ 상으로 용이하게 추출된다. Fig. 4는 CO₂상과 수용액상에서 naphthalene의 최대 농도는 저압에서 나타나고 압력의 증가에 따라 그 농도가 감소함을 보여주며 이 사실은 토양상의 naphthalene 농도가 압력에 따라 증가함을 의미한다(Fig. 5). 즉 저압하에서 토양상에서 CO₂ 상으로 이동한 naphthalene이 압력의 증가에 따라 토양상으로 재흡착함을 알 수 있다.

Table 1은 식 (2)와 (3)에서 정의된 분배계수를 나타내고 있다. Phenol에 대한 CO₂상과 수용액상 사이의 분배계수 K_d 는 압력에 따라 증가하는 반면 수용액상과 토양상 사이의 분배계수 K_s 는 크게 변화하지 않았다. K_d 값의 증가는 압력에 따른 CO₂ 밀도의 증가와 그에 따른 용해도의 상승에 의한 것이며 K_s 값이 일정한 것은 수용액상과 토양상의 phenol의 분배는 압력에 큰 영향을 받지 않음을 의미한다. Naphthalene의 분배계수 K_d 와 K_s 는 압력에 따라 감소하였으며 이는 토양상의 농도가 증가함을 의미한다.

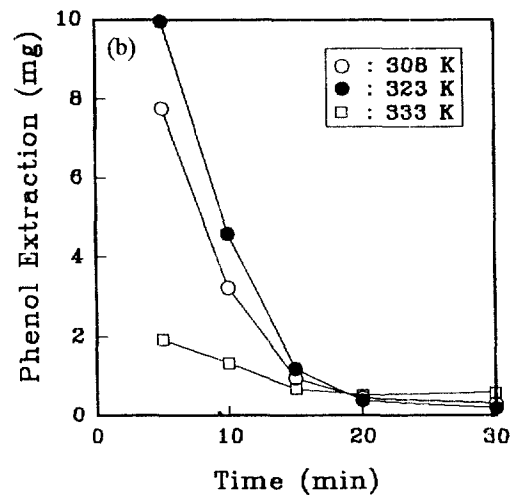
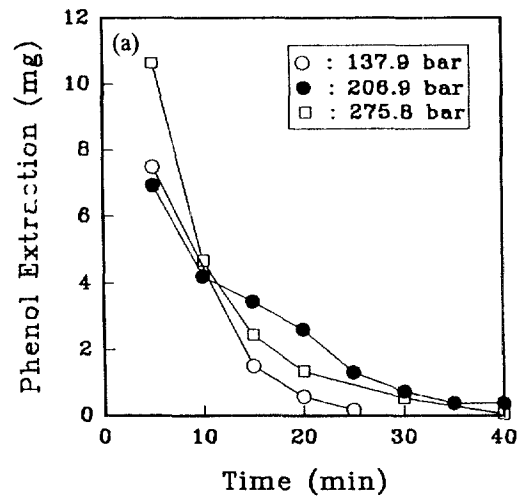


Fig. 6. Amount of extraction of phenol for 5 minutes as a function of time (a) at constant temperature of 313 K and (b) at constant pressure of 206.9 bar.

3.3. 연속식 추출

Fig. 6은 일정온도 313 K와 일정압력 206.9 bar에서 시간에 따라 각 5분 동안 추출된 phenol의 순간 추출량을 나타낸 것으로 시간에 따른 추출량을 보여주는 순간 추출곡선이다. 모든 조건에서 추출량은 시간에 따라 감소하였으며 감소율은 추출초기에 가장 크게 나타났다. 추출초기에는 토양입자의 외부표면에 약하게 흡착된 phenol이 용이하게 추출되어 추출량이 최대값을 보인 반면 추출이 진행될수록 토양 공극내에 존재하는 phenol의 탈착이 이루어지는 단계에서는 추출이 어려워져 추출량이 감소하게 된다. Fig. 6(a)의 압력변화에 따른 추출곡선은 약 10분 지점에서 역전되는 현상을 보여주었다. 이것은 275.8 bar에서는 초기 추출량이 크고 시간에 따른 추출량의 감소를 또한 크게 나타내며, 206.9 bar에서는 초기 추출량은 작은 반면 시간에 따라 지속적인 양의 추출이 일어나기 때문이다. 137.9 bar에서는 초기 추출량은 206.9 bar의 값과 유사하였으나 시간에 따라 추출량이 급격히 감소하였는데 이는 137.9 bar의 낮은 압력에서는 추출이 진행됨에 따라 토양 공극내의 phenol의 추출이 어려움을 알 수 있다. Fig. 6(b)에서 초기 추출량은 323 K일 때 가장 높고 333 K일 때 가장 낮았으며 20분 이후에는 온도의 영향이 크게 작용하지 않았다. 온도의 증가가 추출량에 미치는 요인은 크게 세 가지 즉 (1) CO₂ 밀도의 감소, (2) phenol의 증기압 상승, (3) 토양에 대한 phenol의 흡착력 감소로 나누어진다. 333 K에서 추출량이 가장 낮은 것은 고온

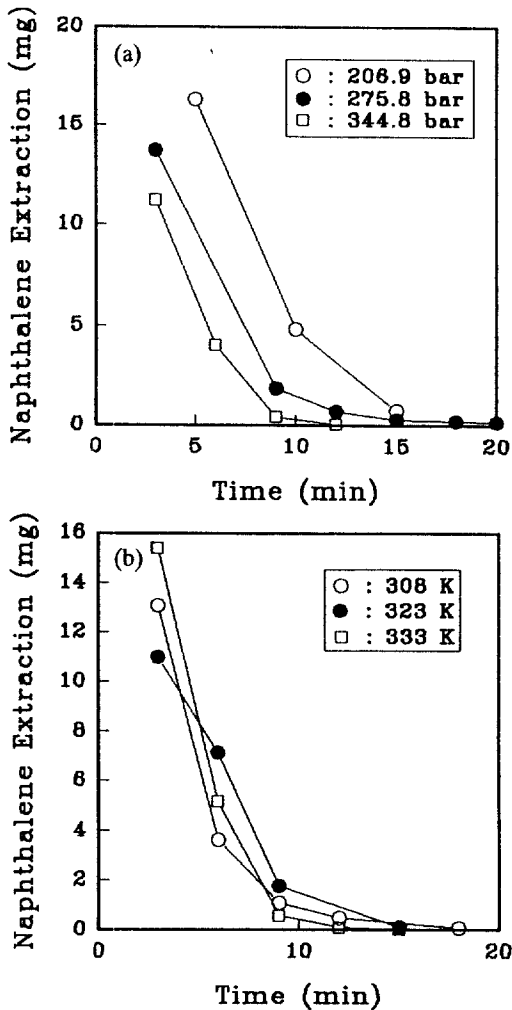


Fig. 7. Amount of extraction of naphthalene for 5 minutes as a function of time (a) at constant temperature of 313 K and (b) at constant pressure of 206.9 bar.

에서 CO_2 밀도의 감소로 인한 phenol에 대한 용해도 감소가 phenol의 증기압 상승과 흡착력 감소에 따른 추출량 증가에 대한 영향을 증가하기 때문이다. 333 K보다 낮은 온도에서의 추출량 증가는 온도 감소로 인한 CO_2 밀도의 감소와 그에 따른 용해도 증가의 영향이 다른 두 요인에 비해 우세하기 때문이다. 반면, 323 K에서 보다 308 K에서 추출량이 낮은 이유는 308 K에서 phenol이 가지는 낮은 증기압과 모양이 가지는 높은 흡착력의 영향이 CO_2 밀도 증가에 따른 용해도 상승에 대한 영향보다 더 크기 때문이다. 그러므로 온도에 대한 위의 세 가지 영향을 고려하면 최대 추출량을 위한 최적 온도가 존재함을 알 수 있다.

Naphthalene 추출에 대한 결과는 Fig. 7에 나타나 있다. 일정한 온도에서 naphthalene은 phenol과는 달리 낮은 압력에서 보다 큰 추출량을 나타내었다. 흡착력이 약한 비극성의 naphthalene은 낮은 압력의 CO_2 에 의해 추출이 더욱 용이하였으며 압력이 증가할수록 추출량이 감소함을 보였다. 이 결과는 슬러리 추출시 압력의 증가에 따라 모양의 naphthalene 농도가 증가하는 결과와 유사하며 따라서 naphthalene의 경우 압력이 증가하면 모양에 대한 흡착력이 증가한다고 결론지을 수 있다. Naphthalene 추출에 대한 온도의 영향은 뚜렷이 나타나지 않았으나 전반적으로 높은 온도에서 큰 추출량을 보였다.

모양에 phenol과 naphthalene이 동시에 오염되어 있는 이성분계의

Table 2. Comparison of single contaminant extraction to binary contaminant extraction at 313 K and 206.9 bar

	Initial amount in extractor (mg)	Extracted amount in first 5 min (mg) (Extraction %)	Extracted amount in 30 min (phenol) and in 15 min (naphthalene) (Extraction %)
Phenol			
Single	22.0	6.92(31.4%)	19.69(89.5%)
Binary	5.5	2.22(40.3%)	4.62(84.0%)
Naphthalene			
Single	22.0	16.30(74.1%)	21.90(99.5%)
Binary	5.5	0.99(18.0%)	1.38(25.1%)

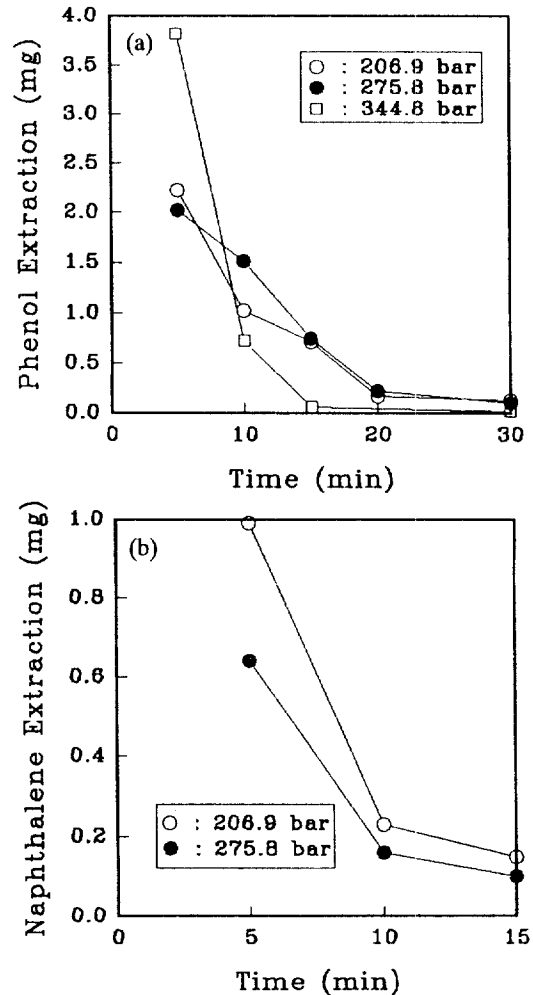


Fig. 8. Amount of extraction for 5 minutes as function of time at constant temperature of 313 K in binary system, (a) for phenol and (b) for naphthalene.

추출결과는 Fig. 8에 나타나 있다. 압력과 온도변화에 따른 추출량 증감의 경향은 단일성분 결과와 유사하게 나타났으나 절대 추출량은 성분에 따라 상이하였다. 313 K, 206.9 bar에서 단일성분 및 이성분계에 대하여 초기 5분간의 추출량과 30분(phenol), 15분(naphthalene) 동안의 총 추출량을 비교한 결과를 Table 2에 나타내었다. 추출기에 충전된 모양의 양은 5.5 g이며 모양 오염성분의 양은 각 성분에 대하여 단일성분일 때 4.0 mg/g, 이성분일 때 1.0 mg/g이므로 추출기내의 초기 오염성분의 양은 단일성분일 때 22.0 mg, 이성분일 때 5.5 mg

이다. 초기 추출량과 총 추출량을 단일성분 및 이성분 추출에 대하여 비교한 결과, 추출물은 phenol의 경우 초기 추출량은 각각 31.4%와 40.3%, 총 추출량은 각각 89.5%와 84.0%로 크게 변화하지 않은 반면 naphthalene의 경우 초기 추출량은 각각 74.1%와 18.0%, 총 추출량은 99.5%와 25.1%로 이성분 추출일 때 추출물이 현저히 감소하였다. 이 결과로 naphthalene의 존재는 phenol에 대한 토양의 친화력에 큰 영향을 주지 않은 반면, phenol의 존재는 naphthalene에 대한 토양의 친화력을 증가시킴을 알 수 있다.

4. 결 론

회분식 추출에서 토양과 초임계 CO₂간에 정의된 phenol에 대한 분배계수는 온도와 압력에 따라 증가하였으며 추출물은 온도의 영향은 받지 않은 반면 압력에 따라 증가하였다. 슬러리 추출에서 phenol과 naphthalene의 경우 압력의 증가에 따라 전자는 토양상의 농도가 감소한 반면 후자는 증가하였으며 이 결과로 토양에 대한 naphthalene의 흡착량이 압력에 따라 증가함을 알 수 있었다. 연속식 추출에서 시간에 따른 추출량은 phenol의 경우 초기에는 고압에서 최대가 되었으나 추출이 진행되면서 저압의 추출곡선과의 역전현상이 일어남을 보였으며 총 추출량은 압력에 비례하여 증가하였다. 온도에 대한 영향은 초임계 CO₂의 용해도와 토양으로부터의 탈착에 대한 효과가 동시에 일어나 추출량이 최대가 되는 온도가 존재하였다. Naphthalene의 경우 phenol과는 달리 압력에 따라 추출량이 감

소하였다. 이성분계 추출의 결과 단일성분계 추출과 그 경향은 동일하게 나타났으나 단일성분계에 비해 이성분계 추출에서 phenol의 추출물은 일정한 반면 naphthalene의 추출물을 크게 감소하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구(과제번호 951-1103-027-1)에 의해 수행된 것입니다. 본 연구를 지원한 한국과학재단에 감사드립니다.

참고문헌

1. Madras, G., Erkey, C. and Akgerman, A.: *Environ. Prog.*, **13**(1), 45(1994).
2. Alexandrou, N. and Pawliszyn, J.: *Anal. Chem.*, **61**, 2770(1989).
3. Grathwohl, P. and Reinhard, M.: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2360 (1993).
4. Larmer, R. T. and Evans, J. W.: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2566 (1993).
5. Akgerman, A. and Yeo, S.: Chapter 23 in *Supercritical Fluid Engineering Science*, Kiran, E. and Brennecke, J. F. eds., ACS symposium series 514, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.