

오염화석탄산(PCP)으로 방부 처리된 목재로부터 PCP의 용매추출

이종철[†] · 최 수

국방과학연구소
305-600 대전시 유성구 유성우체국 사서함 35-1
(2006년 1월 11일 접수, 2006년 3월 20일 채택)

Solvent Extraction of Pentachlorophenol(PCP) from PCP-treated Wood

Jong-Chol Lee[†] and Soo Choi

Agency for Defense Development, P.O. Box 35-1, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 11 January 2006; accepted 20 March 2006)

요 약

오염화석탄산(pentachlorophenol : PCP)으로 방부 처리된 탄약 목상자를 분해한 목재시료로부터 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴을 추출용매로 사용하여 PCP를 추출하였다. 실험변수로는 용매종류, 건조목재 시료당 용매의 사용비율, 시료의 형태 및 크기, 추출온도 및 초음파 효과를 선정하였다. 목재의 PCP 농도는 평균 720 ppm이었으며 추출효과는 메탄올이 가장 우수하였다. 농도가 가장 큰 시료(초기농도 1297 ppm)를 메탄올로 상온에서 추출한 결과 2시간 이내에 99%까지 제거되었다. 건조시료당 메탄올의 최소 사용비율(v/w)은 10이었으며 이 실험에서 시료의 형상(chip 및 톱밥)이나 추출온도 및 초음파 사용은 PCP 추출에 큰 영향을 미치지 않았다.

Abstract – Solvent extraction of pentachlorophenol (PCP) from wood chips of the PCP-treated ammunition box has been studied using methanol, ethanol and acetonitrile. Experimental variables were chosen as the composition of solvents, the ratio of solvent per dried wood, size of the substance, extraction temperature and sonication applied to the samples. The average concentration of PCP was 720 ppm and methanol was the most effective for PCP extraction. Above 99% of PCP were removed from the sample (initial concentration of PCP; 1297 ppm) within 2 h at room temperature by methanol. The minimal ratio of methanol per dried wood chip(v/w) was 10. Type of substances(chip or sawdust), extraction temperature and sonication showed little effects on PCP extraction.

Key words: PCP-treated Ammunition Box, Pentachlorophenol(PCP), Solvent Extraction

1. 서 론

목재는 인류가 가장 많이 사용하는 재료 중의 하나이나 그 특성상 부패하여 장기 보존이 어려우며 부패원인은 주로 기후, 박테리아, fungi 및 해충에 의한 생물학 작용에 기인한다. 따라서 이를 방지하고 목재의 장기 사용과 보존을 위하여 방부, 방충제로서 1930년대부터 1980년 후반까지 오염화석탄산(pentachlorophenol: PCP)으로 목재를 화학처리 하여 왔다. 그러나 PCP가 인체와 자연환경에 매우 유해하다고 알려진 1980년 후반부터 생산 금지되고 있을 뿐만 아니라 발암성 물질로 규정되어 있어 PCP 처리 목재의 사용 및 규제가 강화되고 있다[1]. 특히 PCP 및 PCP를 포함하는 물질은 가장 큰 다이옥신 발생원으로 추정되고 있어 이에 대한 연구와 관심이 점점 커지고 있다[2-4].

특히, 군은 과거 상당량의 화학 처리된 탄약 목상자를 사용하였

으며 미국의 경우 이중 80%는 PCP로 처리하였다. 일부 군 기지는 연간 2,500 톤의 PCP 처리목재를 폐기하여 왔으며 처리방법은 대부분 매립하거나 발전소에서 소각하고 있으나 PCP의 발암성이 알려지고부터 미국 환경보호청(EPA)은 1992년 5월, 건조목재 1 Kg당 100 mg의 PCP 용출기준을 더욱 강화할 것을 제안하고 있다. 이 경우 폐기물 매립이 불가능하며 처리장이 제한되어 폐기물 수송이나 소각 시 비용이 증대되는 한편, 소각재(ash) 처리비가 증가할 뿐만 아니라 다량의 목재가 버려짐에 따라 최근 PCP로 화학 처리된 목재(이하 ‘PCP 처리목재’)의 안전 처리 및 재활용 관련연구가 많이 수행되어 왔다[4-6]. 우리 군도 국방규격을 개정하여 1986년 이후에는 PCP 사용을 금지하고 보다 안전한 목재 보호제를 사용하고 있으나 과거에 생산된 탄약 목상자는 대부분 PCP로 처리됨에 따라 향후 불용탄약을 폐기할 경우 탄약 목상자는 지속적으로 발생하게 되므로 이에 대한 안전처리 및 목재의 재활용 방법이 소요될 것이다.

PCP는 방부, 방충제로써 특히, 곰팡이류 처리제로 사용되고 있으나 화학적으로 상당히 안정하며 인체뿐만 아니라 자연환경까지도

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jcleead@hanafos.com

심각한 영향을 준다. 특히, PCP로 처리된 목재를 불완전 소각하면 다이옥신 생성의 원인이 되므로 거의 모든 나라에서 실내사용을 금지하고 있다. EPA의 식용수 기준 PCP 농도는 1 ppb 이하이며 작업장 허용농도는 0.5 mg/m^3 이하[1]로써 우리나라도 이 규정을 적용하고 있으며 유럽 및 독일은 PCP 처리목재의 재활용 기준을 건조목재 1 Kg당 5 mg 이하로 규정하고 있다.

미국은 탄약 목상자 뿐만 아니라 약 1억 3천만 개의 전주가 전국에서 사용되고 있으며 평균 수명은 20~35년에 이른다. 이중 60%는 PCP로 처리하였으며 연간 약 250 만개가 폐기되고 있다. PCP는 또한 전 세계적으로 철도침목, 상자, 팔렛 등에 사용된 바 있다. 이러한 목재의 재활용을 위하여 물리, 화학 및 생물학적 혼합처리 기술이 개발되고 있다[7, 8]. 이 공정은 목재 chip을 먼저 가성소다 용액으로 세척하여 creosote와 PCP를 제거한 후 기타 화학물질을 공기를 불어넣어 분리하고 PCP와 creosote를 포함하는 잔여 chip은 미생물로 처리하여 21일 내에 5 ppm 이하로 제거하는 방법으로 초기 농도의 98.7%가 21일 내에 제거되었다. PCP와 creosote는 활성이 없는 특성 때문에 목재구조의 간극 내에 침지되며 목재 성분과 화학적으로 결합하지 않는다. PCP는 박테리아와 같은 미생물에 흡착되며 목재의 리그닌이나 세포벽에 흡수된다. PCP의 용해도가 큰 여러 종의 용제가 있으나 목재 내에 침지된 PCP를 경제적으로 최대한 제거할 수 있는 방법이 중요하다.

저 농도 PCP 처리목재의 미생물 처리방법은 매우 유망하여 많은 종류의 박테리아가 PCP를 분해할 가능성이 있으나 목재 구조 내에 침지되어 존재하는 PCP의 제거가 용이하지 않다. 더구나 호기성 미생물은 산소가 제한되어 목재의 간극에서 성장하지 못하게 된다. 비록 혐기성 미생물이 목재 내의 PCP를 파괴할 수 있으나 처리속도가 극히 낮으며 박테리아에 농축된 PCP 및 슬러지는 또 다른 처리요소가 된다. 농축된 활성 슬러지에서 0.04 mg/L 의 PCP가 검출된바 있다[5].

미 육군은 PCP로 화학 처리된 탄약 목상자를 군 지역에 다량 저장하고 있다. 그 이유는 아직 경제적이고 환경 친화적인 대량 처리방법이 없기 때문이다. 이의 일환으로 Lamar와 Scholze[4]는 백색 부후균(white-rot fungi)을 이용하여 PCP 및 creosote로 처리된 목재의 미생물 처리방법[5, 9-11]을 제안하였으나 처리속도가 아직 느리다.

한편, 각종 물리-화학적 추출공정 중 용매추출 방법은 토양 등 고상 물질로부터 유해한 유기성 염화물 제거에 유효한 방법으로 입증되어 왔다. Khodadoust 등[12]은 PCP로 오염된 토양으로부터 물과 에탄올(1:1)을 사용하여 1시간 내에 속슬렛과 초음파 장치에 비교되는 추출결과를 얻었다. 이는 목재 처리지역에서 발견되는 오염 토양의 PCP 제거에 매우 효과적이었다. 용매추출 방법은 추출조건과 공 용매의 적절한 선택 및 추출방법에 따라 추출효과를 증진시킬 수 있다. Meyer와 Kleibhner[13]는 초임계 추출방법을 이용하여 가죽에 함유된 PCP 측정 시 기존의 속슬렛 장치에서 메탄올로 추출할 경우, 시료 준비로부터 분석까지 2일의 소요시간을 3시간으로 단

축하였다. 초임계 장치에서 CO_2 를 이용하고 메탄올을 공 용매로 사용하여 목재 chip으로부터 PCP를 미국의 표준용출실험법(U.S. toxicity characteristic leaching procedure : TCLP) 기준 0.1 ppm 이하까지 감소시킨 경우도 있다[14].

이 연구는 PCP 처리된 탄약 목상자의 안전처리와 처리목재의 재활용 가능 여부를 판단하기 위하여 목상자를 chip이나 톱밥으로 만들고 PCP 제거에 가장 용이하고 단순한 용매추출 방법의 이용가능성을 타진하기 위하여 착수하였다. 이러한 시도는 추출에 사용한 폐용액은 증류하여 재사용하는 한편 PCP가 포함된 추출 후 잔류물질은 고형화, 결정화 또는 매립하며 처리된 chip이나 톱밥은 퇴비화, 연료화, 합판제조 등 다양한 방법으로 재활용할 수 있도록 '자원 순환형 폐기물 처리시스템 구축'에 기본을 두고 있다.

2. 실험

2-1. 실험재료

2-1-1. 탄약 목상자

생산 후 약 30년 경과된 81 mm 박격포탄용 탄약 목상자 2개를 획득하여 분해하고 손잡이 끈, 못, 경첩 등 각종 비-목재 부품과 금속부품을 분리, 제거한 후 목재를 수집하였다. 무작위로 선택한 탄약 목상자는 표면에 인쇄된 각종 탄약 식별기호를 판별할 수 있을 정도로 상태가 양호하였다. 목상자는 1971년 4월, 미국에서 제조하였으며 상자 아랫면에 'P'가 각인되어 있어 PCP로 처리된 목재 상자임을 확인할 수 있었다. 탄약 목상자의 제원은 Table 1과 같다.

2-1-2. 실험시료의 제조

탄약 목상자의 장기보존을 위하여 목재 보존제로 사용되는 PCP의 방부처리는 미 연방규격[15]에 따라 PCP 5 wt%를 1급 thinner의 경유를 사용하여 처리하고 72시간 건조 후 표면에 결정성 물질이 남아 있어서는 안 된다. 따라서 PCP는 처리된 후 목재(판재) 표면의 양쪽에서 내부로 확산 되었다고 판단되었다. 먼저 목재에 잔류하는 PCP 농도를 측정하기 위하여 상자를 분해하고 비-목재류 및 보강목을 제외한 목재를 수집하였고 이중 두께 17.5 mm의 판재를 두께 및 상자 내/외부 위치에 따른 PCP 농도분포를 측정하기 위하여 목재시료를 3종으로 구분, 제조하였다. 즉, S-1은 두께 17.5 mm의 판재를 식별기호가 표시된 목상자 외부표면을 자동대패를 이용하여 두께 5 mm로 표면을 벗겨내 chip을 만들고, 다시 동일판재의 안쪽을 두께 3 mm로 밀어 S-2로 하였다. Grinding 후 남은 두께 9.5 mm의 판재는 S-3으로 하여 각 3종 시료의 PCP 농도를 측정하였다. 목재의 PCP 분석은 공진업진흥청 고시(제92-10호; 1992. 1. 7)에 따라 톱밥을 만들어 속슬렛 장치로 추출한 결과 Table 2와 같다. 한편, 시료를 구분하지 않고 판재 2개를 무작위로 선택하여 PCP 농도를 분석한 결과 평균 720 ppm이었다.

Table 1. Characteristics of the PCP-treated ammunition box

Category	# 1	# 2	Remarks
Lot No.	LS-61-28A	MA-114-6A	81mm HE M374, 3 Ctg., w/Fuze PD
Total weight of ammunition box	5.88 Kg	7.08 Kg	
Total weight of lumber	4.32 Kg	5.20 Kg	Avg. wt : 4.8 Kg
Size of Box	658(L) × 348(W) × 150(H) mm, thickness of lumber : 17.5 mm		Manufactured in April 1971, USA

Table 2. PCP concentration of the PCP-treated wood

S-1	S-2	S-3
820 ppm	1,297 ppm	518 ppm

Wood samples were prepared by grinding the surface of the wood: S-1; outer surface(thickness, $t=5$ mm), S-2; inner surface($t=3$ mm) and S-3; the remained wood($t=9.5$ mm).

2-2. 용매 추출실험

2-2-1. 추출시료의 준비

목재에 침지된 PCP를 추출하기 위하여 위 3종의 시료 중 PCP 농도가 가장 큰 S-2를 선택하여 chip을 만들고 이중 chip의 일부를 미세 톱밥으로 제조하여 chip과 톱밥을 추출실험 시료로 사용하였다. 사용한 chip의 평균 크기는 10 mm(가로) × 5 mm(세로) × 3 mm(두께)이었으며 톱밥은 미세 톱밥 제조장치(Thomas Scientific의 Wiley mill)로 입경 0.5 mm의 sieve를 부착하여 제조하였다.

2-2-2. 용매 사용 및 추출방법

추출용매는 HPLC용 메탄올, 에탄올 및 아세토니트릴(Aldrich)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. PCP 추출은 목재시료 2 ± 0.05 g을 3개의 동일한 유리병에 넣고 추출용매를 100 ml 주입한 후 상온에서 150 rpm의 shaker에 올려놓고 왕복운동으로 혼합하여 추출한 후 일정시간 간격으로 상등액 각 1 ml씩 취하여 질소가스를 서서히 불어주면서 완전히 건조한 후 PCP 농도를 분석하였다. 실험은 각종 추출조건에 따라 PCP의 최대 추출효과를 구하고 PCP 처리목재를 재활용 가능한 수준까지 PCP를 제거하기 위하여 실험변수로서 사용용매에 따른 추출효과, 최적 추출시간, 건조시료(1 g당 추출용매(ml)의 사용비율(v/w), 시료형태(chip 및 톱밥)에 따른 추출효과, 추출온도 및 초음파 영향 등을 분석하였다.

2-2-3. PCP 농도 분석

시료의 농도분석은 PCP를 유도체화시켜 GC/MS-SIM으로 분석하였다. 먼저 추출용액의 상등액 1 ml를 취하여 질소가스를 서서히 불어 넣으면서 완전히 건조한 후 아세톤 700 μ l와 내부 표준물질인 dibenzothiophene(DBZ) 100 μ l와 유도체화 물질로 bis(trimethylsilyl), trifluoroacetamide(BSTFA) 200 μ l를 넣고 70 °C 오븐에서 30분간 반응시킨 후 GC/MS로 분석하였다. 분석은 미국 Agilent사의 6890N series GC와 5973 Mass Selective Detector가 직렬 연결된 장비에 auto injector를 사용하였다. 사용 칼럼은 HP-5 MS capillary column (30 m × 0.25 mm I.D., 필름두께, 0.25 μ m)이었으며 오븐온도는 2분간 40 °C를 유지한 후 분당 10 °C씩 온도를 높여 280 °C에서 5분간 유지하였다. Carrier gas로 고순도 헬륨을 분당 1 ml 흘려주었고 injection type은 splitless, injector 온도는 250 °C로 유지하였다. MS는 70 eV에서 positive electron impact 모드를 사용하였다.

표준시약인 PCP(99% 이상) 및 DBZ는 Aldrich 제품을, 유도체화시약인 BSTFA는 Supelco 제품을 사용하였다. 검량선 작성을 위하여 PCP를 아세톤에 녹여 1,000 μ g/ml 표준용액을 조제한 후 희석하여 저농도(2~10 μ g/ml)와 고농도(25~125 μ g/ml) 용액을 만들어 각각의 표준용액 500 μ g에 DBZ 100 μ g, BSTFA 200 μ g, acetone 200 μ g를 넣고 70 °C 오븐에서 30분 반응시킨 후 분석하였다. 정성 및 정량분석은 시료 성분의 머무름 시간과 피크면적을 내부표준 물질과 비교하고 시료를 GC-MS에 주입하여 얻은 대상물질과 표준물질과의 피크면적 비로 검량선에서 정량화하여 농도를 계산하였다.

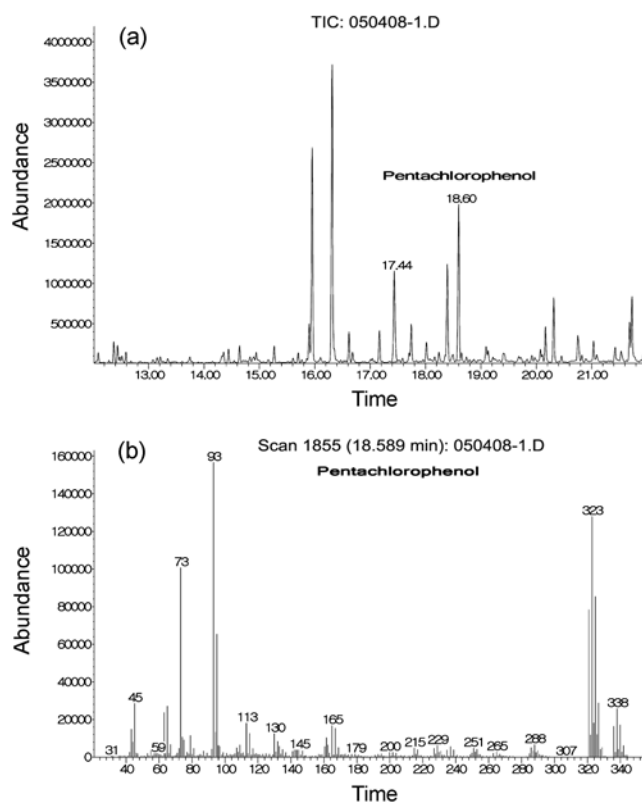


Fig. 1. Total ion chromatogram of components in the wood extract by GC-MS analysis: (a) Dibenzothiophene; 17.44 min, Pentachlorophenol; 18.60 min, (b) Mass spectrum of derivatives of PCP.

Fig. 1은 GC-MS의 mass spectra로서 (a)는 목재시료를 메탄올로 추출한 경우의 total ion chromatogram(DBZ : 17.44분, PCP : 18.60분)이며 Fig. 1(b)는 PCP의 mass spectrum이다. 추출용액에는 Fig. 1(a)와 같이 PCP 이외에 미확인된 다양한 성분이 포함되어 있으며 이는 목재에 함유된 목질의 유기성분 및 PCP의 유도체 등으로 판단되나 본 실험은 목재로부터 PCP 추출효과를 중점 연구하였으므로 목질성분은 심층 분석하지 않았으나 라이브러리(Wiley 7n.1)를 사용하여 크로마토그램상의 일부 주요 피크를 확인하였다. 탄약 목상자 제조 시 목재에 처리된 공업용 PCP 순도는 제조원에 따라 85~98% 이므로 추출물에는 PCP 이외에 tri-, tetra- 염화페놀 및 다이옥신 성분 등과 함께 목재에서 추출된 성분이 다수 포함되어 있는 것으로 추정된다. 특히 본 실험에서 Fig. 1(a)와 같이 크로마토그램상의 주요 피크는 PCP 이외에 목재에서 추출된 당류로써 미생물 배양에 사용되는 arabinose, arabinopyranose 등이 다량 검출되었다.

페놀류의 분석기기로는 GC, HPLC, GC-MS 및 LC-MS가 사용된다. GC와 HPLC는 단지 머무름 시간에 따라 정성적으로 분석하게 되므로 때로는 방해물질에 의해 발생된 피크를 오인하는 경우가 있으므로 정확한 분석법으로 GC-MS 및 LC-MS 방법이 추천되고 있다. 일본 및 미국은 다성분 페놀류의 분석 장비로서 분해능이 높은 GC-MS를 선택하고 있다. Domeo 등[16]은 음식물 포장 종이류에 함유된 PCP 농도(기준 0.15 mg/kg)를 측정하기 위하여 SPME(solid-phase micro extraction) 방법을 제안하였다. 그러나 최근, 목재내의 PCP 농도를 결정하는 표준절차가 부족하기 때문에 합동절차를 개발한 경우도 있다[17]. 우리나라의 시험기관은 현재 국내규

정에 따라 HPLC로 페놀류를 분석하고 있으나 최근 Hahn 등[18]은 종이 재에서 PCP의 정량분석을 실험화에 의한 유도체화 반응과 GC-MS를 이용하여 10~20 ppb의 극미량 농도까지 검출한 바 있으며 PCP 표준물질 및 유도체간의 감도 비교실험 결과 PCP 유도체의 감응이 표준물질의 감응보다 20배 정도 높았으며 유도체간의 감도비교 결과 실험화 PCP 유도체가 아세틸화 유도체화 보다 더 높은 감도를 보여주었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄약 목상자의 PCP 잔류농도

탄약 목상자를 구성하는 판재의 PCP 잔류농도는 평균 720 ppm이었으나 목상자를 구성하는 판재위치에 따라 520~1297 mg/Kg로서 아직도 많은 양이 목재에 잔류되어 있었다. 미국 및 독일은 목재 폐기물에 PCP가 100 mg/Kg을 초과하면 유해 폐기물로 간주하고 있어 본 실험의 목재시료는 이 기준을 7배 이상 초과하고 있다. PCP 처리된 탄약 목상자를 다량 사용해온 미 육군은 1991년 다음과 같은 지침을 하달하였다. 즉,

- 목상자가 유해폐기물로 간주되면 자원보존 및 회수법(RCRA)에 따라 지정 매립하거나 허가시설에서 소각해야 하며 소각 후 잔재물도 기준 이하 이어야 한다. 건축 폐기물 매립장에는 매립 금지한다.

- PCP 처리된 목재는 야외 또는 식물배양을 위한 토양상자로 사용할 경우 재활용할 수 있으나 실내가구, 벽난로용으로는 사용하지 못하며 주거지역 내에 저장하고 음식물 성장용으로 사용을 금지한다[5].

PCP 관련 미 연방규격[15]은 비·가압 목재용 방부제는 용도에 따라 4종으로 구분하며 이중 조성 A는 PCP를 5 wt% 사용하였다. 우리나라도 과거 이 규격에 따라 PCP를 처리하였으나 1986년 탄약포장용 목상자의 국방규격을 제정하여[19] 상자나 목재부품은 copper-8-quinolinolate 용액이 1.8% 되도록 물로 희석시킨 방부제 PQ 560이나 아연이 3% 되도록 물로 희석시킨 M-GARD W550(zinc naphthenate)에 최소 1분간 완전히 담근 후 처리된 상자는 통풍이 잘 되는 곳에서 24시간 동안 건조하였다. 따라서 오래 저장된 탄약 목상자(1988. 6월 이전)는 모두 PCP로 처리되었다고 판단된다.

본 실험에 사용된 탄약 목상자가 어떠한 조건으로 저장, 관리되었는지 과거이력은 알 수 없으나 제조 후 약 30여 년이 지나는 과정에서 초기농도(규격에 의거 5 wt%로 가정)의 약 1/70 이상 잔류함으로써 PCP가 탄약저장 과정 중 쉽게 휘발하거나 소멸되지 않았음을 알 수 있다. 잔류농도는 Table 2와 같이 상자의 외부보다는 내부표면 농도가 약 1.6배 높았으며 농도가 매우 낮을 것으로 예측된 S-3(판재의 양면을 일정두께로 벗겨낸 목재)에서도 일반폐기물 기준농도의 5배 이상 PCP가 잔류하였다. 목재의 양면을 일정두께로 벗겨낸 판재의 중앙부위는 PCP가 거의 잔류하지 않아 재활용이 가능할 것으로 판단하였으나 실험결과 PCP는 목재내부에 확산이 잘 이루어져 판재의 두께별 농도분포 측정이나 표면 grinding의 의미가 없어 PCP 농도가 가장 큰 S-2 판재를 모두 chip으로 만들고 이중 일부를 톱밥으로 제조하여 아래와 같이 추출실험에 사용하였다.

3-2. 사용용매에 따른 추출효과

용매 종류에 따른 PCP 추출효과를 비교하기 위하여 유리병에 목재 chip 2 ± 0.05 g을 넣은 후 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴을 각각 100 ml씩 넣고 상온으로 유지된 수평형 shaker에서 최소 4시간 이

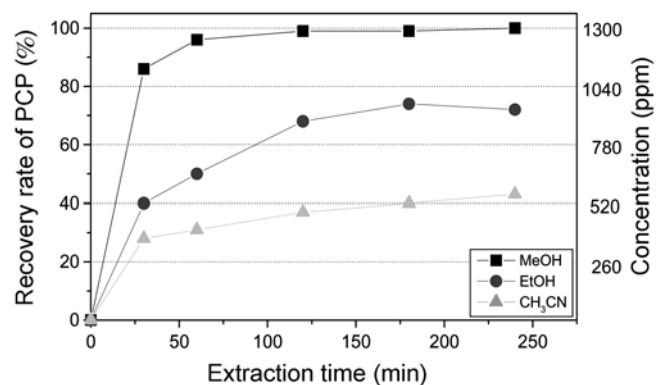


Fig. 2. Comparison of PCP extractability by 3 solvents (Initial concentration of PCP in the wood chip was 1,297 mg/Kg of dry sample).

상 추출한 결과 Fig. 2와 같이 메탄올>에탄올>아세토니트릴 순으로 추출효과가 증가하였다. 가성소다 용액은 추출효과가 매우 나빠 제외하였다. 추출효과가 가장 좋은 메탄올은 1시간 추출 후 초기농도의 96%, 2시간 내에 99%, 3시간 후에는 거의 모두 추출된 반면 에탄올 및 아세토니트릴은 3시간 이후, 각각 74% 및 40%가 추출됨에 따라 이후 실험은 모두 메탄올을 추출용매로 사용하였다.

Pal 등[5]은 고농도(약 10,700±180 mg/Kg)의 PCP가 처리된 목재 전주의 chip(10 mm×20 mm×2 mm)에서 동일한 용매로 추출한 결과 42시간 이후, 위 3종 용매의 추출효과는 메탄올이 다소(약 7% 범위) 효과가 좋았으나 용매에 따른 추출효과의 차이가 없어 에탄올을 추출용매로 추천하였고, 2 M 가성소다 용액으로는 3일 후에도 3% 외에는 추출되지 않았다. 그러나 본 연구의 실험결과 메탄올과 에탄올의 추출효과는 현저하게 차이를 보이고 있으며 메탄올이 20% 이상 효과적임에 따라 메탄올을 추출용매로 선택하였다.

3-3. 추출용매의 부피결정

위 실험결과에 따라 추출효과는 메탄올이 가장 효과적이었으므로 시료당 메탄올의 최적 사용부피를 구하기 위하여 동일한 방법으로 유리병에 2 ± 0.05 g의 목재시료를 넣은 다음 메탄올을 각각 10, 20, 40, 60 ml를 넣고 2시간 추출 후 PCP 농도를 측정하여 결과 최대 회수율을 보여준 시료 1 g당 메탄올의 부피(v/w)는 Fig. 3과 같이

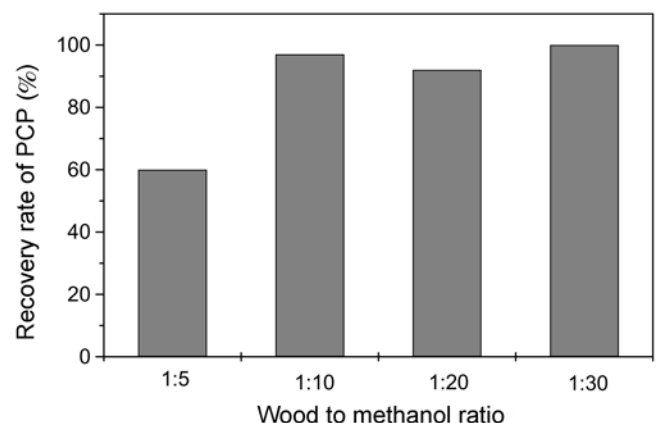


Fig. 3. PCP extraction using various ratios of wood chip and methanol(v/w).

1:10 이상이였으며 실험 오차범위 내에서 추출효과가 유사함에 따라 큰 규모의 장치에서는 혼합 및 유동효과를 고려하여 시료 : 메탄올의 부피비를 1:20 이상 적용하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

3-4. 시료의 형상 및 초음파에 의한 추출영향

시료 형상에 따른 PCP 추출효과를 알아보기 위하여 두 개의 동일한 용기에 chip과 톱밥을 각각 2.0 ± 0.05 g과 메탄올 100 ml를 넣고 상온의 shaker에서 추출하면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 PCP 농도를 분석하였다. 톱밥은 동일한 chip을 톱밥 제조기(Thomas Scientific, Wiley Mill)에 넣고 입경 0.5 mm의 sieve를 부착하여 제조하였다.

한편, 초음파가 추출에 미치는 영향은 동일한 방법으로 각각 초음파 장치와 shaker에서 동시에 진행하였다. 시료채취 및 분석은 실험시작 후 1시간 이내의 농도분석 빈도를 높이고 초기단계의 추출효과를 면밀히 관찰하였다.

Fig. 4 및 5는 각각 입자형태 및 초음파 영향에 의한 PCP 회수율을 보여준다. Fig. 4에서와 같이 톱밥을 사용하면 chip 보다 1시간 이내에서는 추출효과가 9~17% 증가하였으나 2시간 이상 추출하면 평형에 도달하여 5% 범위 내에서 상승하였다. 따라서 실제 적용 시에는 chip이나 톱밥에 관계없이 제조의 용이성과 재활용 대상을 판

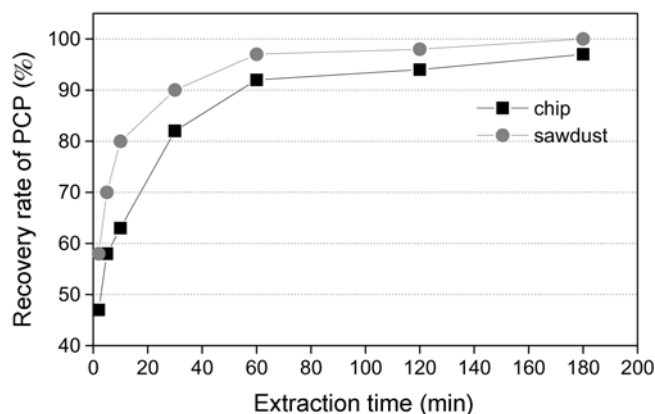


Fig. 4. Comparison of PCP extractability by two types of substances (●: wood chip, ■: sawdust).

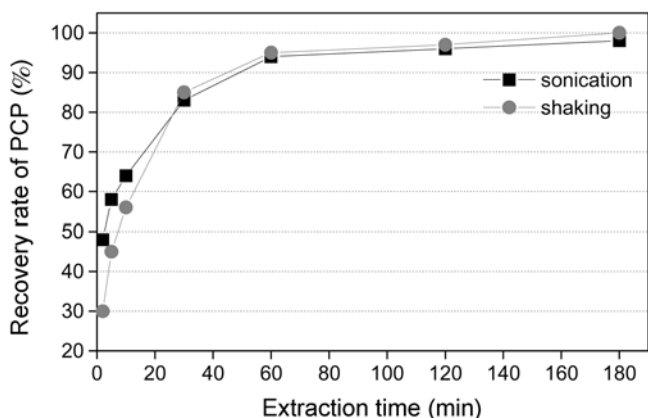


Fig. 5. Effect of sonication and shaking on extraction of PCP (●: shaking, ■: sonication).

단하여 편리한 시료를 사용하여도 무방할 것으로 판단된다.

초음파에 대한 영향은 shaker에서 추출한 경우와 비교하여 큰 차이가 없었으므로 실제 적용 시에는 작업이 용이하고 취급이 간편한 chip을 만들어 시료와 용매가 잘 혼합될 수 있도록 접촉시간을 오래 부여하면 별도의 초음파 장치 없이도 작업공정과 시간을 단축할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 초음파를 가하면 목재 간극 내에 용매를 침투시켜 PCP-용매 간의 혼합을 증가시키며 따라서 질량 전달속도가 증가되어 추출효과가 증대할 것이나 본 실험에서와 같이 시료 : 용매 비를 1:50으로 사용하는 경우 초음파의 영향보다는 과잉의 용매 사용에 의한 영향이 더 클 것으로 판단된다. 이 실험은 실험실용 저전력 초음파장치(270 w)를 사용하였으므로 초음파에 의한 추출영향은 미미하였던 것으로 보이나 저주파 고전력 초음파 장치를 사용하면 추출효과를 현저히 증가될 것이므로 향후 이에 대한 영향도 분석되어야 할 것이다.

3-5. 추출온도의 영향

추출온도가 상승하면 용해도가 증가하고 추출효과가 증대될 수 있을 것이라고 판단하여 더 높은 온도(50 °C)에서 추출하였다. 고온 추출은 재킷이 부착된 250 ml round-bottom flask에 메탄올 100 ml를 넣고 냉각장치를 부착한 후 메탄올 온도를 50 °C로 유지한 후 정확히 평량한 chip 2 ± 0.05 g을 넣고 1시간 동안 추출한 후 분석하였다. 메탄올의 비점은 낮으므로(65 °C) 플라스크 상부에 냉각장치를 연결하여 메탄올이 증발되어 외부로 배출되지 않도록 하였다. 실험 결과 두 온도의 영향은 현저한 차이가 없었다(상온보다 50 °C에서 1시간 추출 시 효과가 1% 내외로 다소 증가). 더구나 고온 추출 시 PCP는 다른 목재성분과 흑색 tar 유사성분(대부분 목재 방부성분)이 추출될 뿐 아니라 이들 물질을 용매에서 분리하는 것은 용이하지 않아 메탄올의 재사용 가능성을 감소시킬 수 있어 고온추출은 바람직하지 않다고 판단되었다.

3-6. 추출용매의 재활용 및 잔사물질의 처리

추출 후 발생하는 PCP-메탄올 폐 혼합용액은 증류하면 메탄올을 용이하게 분리, 회수하여 재활용할 수 있다. 메탄올은 끓는점이 낮으며 PCP(비점 310 °C)와 비점 차이가 커서 분리가 용이할 뿐만 아니라 PCP를 포함한 잔사물질은 결정화하여 회수하고 불필요 시 고형화, 매립 등의 방법으로 최종처리 할 수 있다.

본 연구에서 메탄올 증류실험은 실시하지 않았으나 메탄올은 증류장치를 이용하여 쉽게 분리할 수 있으므로 메탄올-PCP 혼합용액을 넣은 증류장치에서 메탄올의 비점 이상으로 가열하여 혼합용액이 완전 증발될 때까지 증류하고 증류된 메탄올을 수집하면 추출용매로 재활용 할 수 있다고 판단된다. Pal 등[5]은 메탄올을 증류하여 재생하였고 공비혼합물 생성을 방지하고 물을 제거하기 위하여 무수 calcium sulphate를 사용하였다. 한편, 소량의 추출물에는 PCP 뿐만 아니라 PCP의 불순물과 염화 페놀류 이외에 목재성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌, 당류 등이 다양한 물질이 포함되어 있을 것으로 추정됨에 따라 잔사물질은 고형화하여 매립하는 것이 효과적으로 판단된다.

3-7. PCP 처리 목재의 재활용

유럽 및 독일의 환경규제 기관은 PCP 처리된 폐목재의 재활용 기준을 5 mg/l Kg 건조목재로 정하고 있다. 목재의 재활용 가능성

Table 3. PCP removal from the PCP-treated wood chip depending on the extraction methods(Initial concentration was 1,297 mg/Kg dried wood chip)

No. of extraction	Extraction rate of PCP			
	Method 1*		Method 2**	
1	1,297 ppm	—	1,297 ppm	—
2	397	69.4 %	40	96.9 %
3	225	82.7	6	99.5
4	57	95.6	3	99.8
5	20	98.5	2	99.9
6	13	99.0	0	—

*Method 1: PCP was extracted by methanol from the wood chip(v/w : 20) for 2 hr and then the solvent was removed. The sample wood was extracted by the same manner repeatedly for six times.

**Method 2: PCP was extracted as in the Method 1 and then centrifuged. The wood sample was extracted and centrifuged repeatedly.

을 검토하기 위하여 시료 chip을 정확히 평량하고 메탄올을 주입하여 상온에서 PCP 농도가 유럽의 재활용 기준을 만족할 때까지 반복 추출하였다.

실험은 1.0±0.05 g의 chip에 메탄올 20 ml를 넣고 150 rpm의 shaker에서 2시간 추출하여 상등액의 PCP 농도를 측정 후 용액을 제거 한 다음 이 시료에 다시 메탄올 20 ml를 주입하고 2시간 동안 추출하였다. 이 과정을 6회 반복하였으나 목재의 재활용 기준을 만족하지 못하였다. 따라서 2번째 방법으로 동량의 시료에 메탄올 20 ml를 넣고 2시간 추출 후 상등액의 농도를 측정하고 목재 내부에 남아있는 용액을 완전히 제거하기 위하여 3,500 rpm에서 5분간 원심 분리하였다. 다시 이 시료에 메탄올 20 ml를 넣고 동일한 방법으로 추출 및 원심분리 과정을 재활용 기준을 만족할 때까지 반복하였다.

실험결과 Table 3과 같이 추출 및 원심분리 과정을 4회 이상 반복하면 PCP 목재의 재활용 기준을 달성할 수 있었다. 그러나 추출 후 용액을 제거하고 다시 메탄올을 주입하는 단순추출 방법만으로는 6회 이상 반복해도 기준목표를 달성하지 못하였다. 그 이유는 메탄올에 용해되어 목재 간극 내에 침지되어 포화상태로 남아있는 PCP-메탄올의 혼합용액을 제거하지 않고는 PCP의 완전제거는 어렵다고 판단되었다. 이 실험은 소량의 시료를 사용하여 실험실적으로 수행하였으나 향후 사용시료 및 추출장치를 확장하여 PCP 처리 목재의 안전 처리 및 재활용 연구를 지속할 필요가 있다.

4. 결 론

Pentachlorophenol(PCP)로 방부 처리된 탄약 목상자의 목재 시료로부터 PCP를 용매추출 방법으로 회수하였다. 목상자의 PCP 잔류 농도는 대기노출 위치에 따라 520~1300 ppm 까지 다양하게 측정되었다. 목재의 재활용 가능성을 판단하기 위하여 상자를 분해하여 chip과 톱밥을 만들어 3종의 추출용매를 사용하여 추출한 결과 PCP의 추출 및 제거효과는 메탄올>에탄올>아세토니트릴 순으로 증가하였으며 메탄올을 사용하여 상온에서 2시간 추출한 결과 최대 99% 이상 회수하였다. 목재 chip 1 g당 메탄올의 최소 사용 부피는 10 ml이었으며 톱밥의 경우 chip 보다 추출효과가 다소 증가하였으나 추출시간이 2시간 이상 경과하면 큰 차이는 없었다. 초음파 영향은 본

실험에서 추출에 큰 영향을 주지 않았으며 고온(50 °C)에서 추출한 경우에도 상온추출과 비교하여 큰 효과가 없으므로 상온추출이 바람직하다. PCP 처리목재는 메탄올을 1:20의 비율로 2시간 추출한 후 원심분리 하고 이를 4회 이상 반복하면 목재의 재활용 기준을 만족할 수 있었다. 추출 후 발생하는 메탄올-PCP 혼합용액은 비점차에 의한 증류방법으로 메탄올을 회수하여 재사용하고 PCP 등 잔류물질은 고형화 처리함으로써 폐자원의 이용 및 자원순환 시스템을 구축할 수 있다.

참고문헌

1. Environmental Health Criteria 71, "Pentachlorophenol," International Programme on Chemical Safety, WHO, Geneva(1987). <http://incchem.org/documents/ehc/ehc/ehc71.htm>.
2. Lorber, M. N., Barton, R. G., Winters, D. L., Bauer, K. M., Davis, M. and Palausky, J., "Investigation of the Potential Release of Polychlorinated Dioxins and Furans from PCP- Treated Utility Poles," *The Science of the Total Environment*, **290**, 15-39(2002).
3. Tobia, R. J., Camacho, J. M., Augustin, P., Griffiths, R. A. and Frederick, R. M., "Washing Studies for PCP and Creosote-contaminated Soil," *J. of Hazardous Materials*, **38**(1), 145-161(2004).
4. Lamar, R. T. and Scholze, R. T., "White-rot Fungi Biodegradation of Pcp-treated Ammunition Box," in Proceedings of R&D 92 National Research Development Conference on the Control of Hazardous Materials, U.S.A., 89-94(1992).
5. Pal, N., Korfiatis, G. P. and Patel, V., "Sonochemical Extraction and Biological Treatment of Pentachlorophenol Contaminated Wood," *J. of Hazardous Materials*, **53**, 165-182(1997).
6. Tennessee Valley Authority, "Summary of PCP-treated Wood Waste Management at Army Installations," Prepared for U.S. Army Environment Center(USAEC) APG, MD, U.S.A(1999).
7. Gilbert, R., Benser, A. and Tetreault, P., "Method of Extracting Chemical Preservatives from Treated Wood," U.S. Patent No. 5,262,004(1993).
8. Ely, R. L. and Langenberg, M. B., "Method of Removing and Restoring Wood," U.S. Patent No. 4,734,138(1988).
9. Ilman, B. L., Yang, V. W. and Ferge, L. A., "Fungal Degradation and Bioremediation System for Pentachlorophenol-treated Wood," U.S. Patent No. 6,727,087 B2(2004).
10. Choi, I. K., "The Method of Bioremediation of Pentachlorophenol Containing Waste by *phanerochaete chrysosporium*," Korean Patent No. 10-0282256(2000).
11. Law, W. M., Lau, W. N., Lo, K. L., Wai, L. M. and Chiu, S. W., "Removal of Biocide Pentachlorophenol in Waste System by the Mushroom Compost of *pleurotus pulmonarius*," *Chemosphere*, **52**, 1531-1537(2003).
12. Khodadoust, A. P., Suidan, M. T., Acheson, C. M. and Brenner R.C., "Solvent Extraction of Pentachlorophenol from Contaminated Soils Using a Water-ethanol Mixtures," *Chemosphere*, **38**(11), 2681-2693(1999).
13. Meyer, A. and Kleibhmer, W., "Determination of Pentachlorophenol in Leather Using Supercritical Fluids Extraction with in Situ Derivatization," *J. Chromatogr. A* **718**, 131-139(1995).
14. Levien, K. L., Morrell, J. J., Lumar, S. and Sahke-Demessie, E., "Process for Removing Chemical Preservatives from Wood Using Supercritical Fluid Extraction," U.S. Patent No. 5,364,475(1994).

15. U.S. Federal Specification, "Wood Preservative: Water Repellent," TT-W-572B(1969).
16. Domeo, C., Munizza, G. and Nerin, C., "Development of a Solid-phase Microextraction Method for Direct Determination of Pentachlorophenol in Paper and Board Samples: Comparison with Conventional Extraction Methods," *J. Chromatogr. A*, **1095**, 8-15(2005).
17. Becker, R., Buge, H.-G. and Win, T., "Determination of Pentachlorophenol(PCP) in Waste Wood-method Comparison by a Collaborative Trial," *Chemosphere*, **47**(9), 1001-1006(2002).
18. Hahn, A., Park, J. H., Choi, H. K., Hong, S. Y., Han, H. C., Jo, B. M. and Oh, J. S., "Quantitative Analysis of Pentachlorophenol in Paper Products," *J. Korean Ind. Chem.*, **16**(3), 323-327(2005).
19. ROK Military Specification, Mil-8140-0006-1(1988).