

## 가압용매추출(PFE) 방법에 의한 토양 중 TPH와 PCBs의 추출 적용성 평가

토양폐기물팀

이제승 · 장미희 · 신규진 · 오달영 · 김세경 · 배일상 · 조석주 · 이목영

### **A Feasibility Study of the Pressurized Fluid Extraction Method for TPH and PCBs Analysis in Soil**

*Soil and Waste Team*

**Je-seung Lee, Mi-hee Jang, Kyu-jin Shin, Dal-young Oh,  
Se-keung Kim, Il-sang Bae, Suk-joo Cho and Mok-young Lee**

#### **Abstract**

The extraction applicability of TPH and PCBs in soil was evaluated by the pressurized solvent extraction(PFE) method. For this purpose, several experiments were conducted using a temperature range of 50~150℃ and three extraction solvents, namely dichloromethane, hexane, and acetone/dichloromethane(1:1). The results showed that extraction by the PFE method satisfied the target value for quality control as presented in the standard test method for soil pollution in Korea. For TPH analysis, dichloromethane was a better extraction solvent than the others, and the recovery rate of TPH by dichloromethane increased with temperature. In the case of PCB, recovery rate was more than 80% for all three solvents in the entire temperature range, and no temperature dependence was shown. Also, we found that the two analytes were extracted simultaneously by using dichloromethane as an extraction solvent. Consequently, PFE the method can significantly reduce analysis time, manpower and solvent consumption.

**Key words** : Pressurized Fluid Extraction(PFE), TPH, PCBs, Soil

## 서 론

가압용매추출법(pressurized fluid extraction method)은 고온과 고압의 조건에서 고체 시료로부터 소수성 오염물질을 추출하는데 효과적인 방법으로 알려져 있다. 고체 시료에서 유기물질을 추출하는 전통적인 방법은 속슬레 추출법 및 초음파 추출법 등이 있으며 우리나라 공정시험기준에서 채택되고 있는 방식이다(1). 이러한 방법들은 사용되는 용매의 사용량이 많고, 추출 시간이 많이 소요되거나 전처리 조작이 복잡한 방법들이라 할 수 있다(2).

한편 다수의 선행연구를 통해 가압용매추출법의 여러 가지 장점이 보고되었다. 이는 추출과정의 고온고압 하에서 이루어지는 특성에서 기인하는 것으로, 사용 용매량을 획기적으로 감소할 수 있어 친환경적이며, 추출시간 단축, 전처리 과정 단순화 등 분석 상 이점이 많다고 할 수 있다(3~6). 또한 추출효율에 있어서도 타 방법과 비교하여 동등 이상임이 보고된 바 있고(7, 8), 미국 EPA 시험법에 등재가 되어있는 방법이다(9). 그러나 아직 우리나라 토양오염공정시험기준에는 등재가 되어 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 가압용매추출방법을 토양시료에 적용하기 위해 석유계총탄화수소(TPH)와 폴리클로리네이티드비페닐(PCBs) 항목에 대한 추출조건을 파악하고, 이 방법을 이용하였을 경우 토양오염공정시험기준 상에서 제시하는 정도관리 목표값을 만족할 수 있는지 검토하였다. 또한 몇 가지 용매를 상기 두 가지 물질의 추출에 적용하여 추출 적용성을 평가하였다.

## 재료 및 연구방법

### 1. 재료

가압용매추출법의 추출조건과 적정용매의 선정을 위해 매질첨가시료(matrix spiked sample)를 제조하여 분석하였다. 사용된 매질은 시판 바다모래(Sea sand, FisherChemicals, S25-3)이었고, 세척을 위해 바다모래 20g을 추출장치의 시료 셀

(cell)에 넣은 후 추출온도 150°C에서 5분간 디클로로메탄을 이용하여 공 운전(blank run)을 3회 수행하였다. 이 후 목적하는 성분 일정량을 첨가하여 분석시료로 하였고, 추출 후에는 다시 공 운전(blank run)을 2회 수행하여 세척하였다. TPH 항목의 매질첨가시료는 노말알칸 표준물질(Accustandard) 및 실제 유류(등유, 경유, 윤활유)를 첨가하여 제조하였으며, PCBs의 경우는 Aroclor1254(Accustandard) 및 Aroclor1260(Accustandard)을 이용하여 각각 회수율 평가와 정도관리용으로 제조하였고, 인증표준물질(ERA #726, Lot No. D092-726) 분석도 수행하였다.

TPH 분석을 위한 매질첨가시료의 농도는 노말알칸 회수율 실험의 경우 42.5 mg/kg이었고, 유류를 첨가한 시료는 농도를 알 수 없어 매질에 첨가한 양과 같은 부피의 유류를 용매에 희석한 후 실험 배치별로 분석된 값을 매질첨가 시료의 농도로 하였다. 그 결과 등유 첨가시료의 경우 194.5~203.5 mg/kg, 경유는 187.7~203.0 그리고 윤활유는 99.2~123.7 mg/kg의 농도이었다. PCBs 항목의 매질첨가시료 제조 농도는 Aroclor1254 1.25 mg/kg, 인증표준물질은 Aroclor1260 2.67 mg/kg이었다.

### 2. 방법

가압용매추출을 위한 장치로는 Thermo사의 가압용매추출장치(ASE 350, USA)를 이용하였으며, 추출온도는 50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C를 적용하였다. 추출 용매는 디클로로메탄(DCM), 헥산, 아세톤/DCM(1:1)의 세 가지 종류이었고, 각 온도별, 추출용매별로 이중시료(duplicate samples)를 제조하여 회수율을 분석하였다.

또한 선정된 추출조건에서 토양오염공정시험 기준에서 제시하는 절차에 따라 정도관리 목표값의 만족여부를 평가하였다. 정확도 및 정밀도 평가시료는 정량한계의 약 5배 수준의 표준물질을 바다모래에 첨가한 시료 4개를 분석하였고, 정량한계(LOQ) 평가시료는 정량한계 수준으로 매질 첨가한 시료 7개를 분석하여 표준편차의 10배되는 농도로 산출하였다. 토양오염공정시험 기준 상의 정도관리 목표값은 표 1과 같다.

가속용매추출장치 운전조건은 표 2와 같으며, 기기분석은 TPH는 GC/FID(TRACE GC ULTRA, Thermo, USA)를 이용하였고, PCBs의 경우는 GC/ECD(GC-2010 plus AF, Shimadzu, JAPAN)를 이용하였다. 기기분석의 일반적인 사항은 토양 오염공정시험기준을 따랐다.

체 추출 온도조건에서 회수율이 각각 77~88% 및 88~117%로 나타나 토양오염공정시험기준에서 제시하는 회수율 목표인 70~130%를 만족하는 것으로 나타났다(표 3).

DCM으로 추출하였을 경우 C8~C10 범위의 비점이 낮은 구간에서 상대적으로 손실되는 양이 많은 것으로 나타났고, 헥산 추출의 경우 C8~C10 피크 사이에 노말 알칸 피크 이외의 피크들이 검출되는 것을 볼 수 있다(그림 1). 아세톤/DCM(1:1)로 추출하였을 경우는 90~337%의 회수율로 매우 높게 나타났었는데 C8 피크 전후로 매우 큰 특이 피크가 나타난 영향이었다.

## 결과 및 고찰

### 1. 석유계총탄화수소 회수율

#### 1) 노말알칸 표준물질의 회수율

노말 알칸으로 제조한 매질첨가시료에 대해 적용된 세 가지 추출용매 중 DCM과 헥산의 경우 전

**Table 1.** Target value of quality control presented in standard test method of soil pollution in Korea

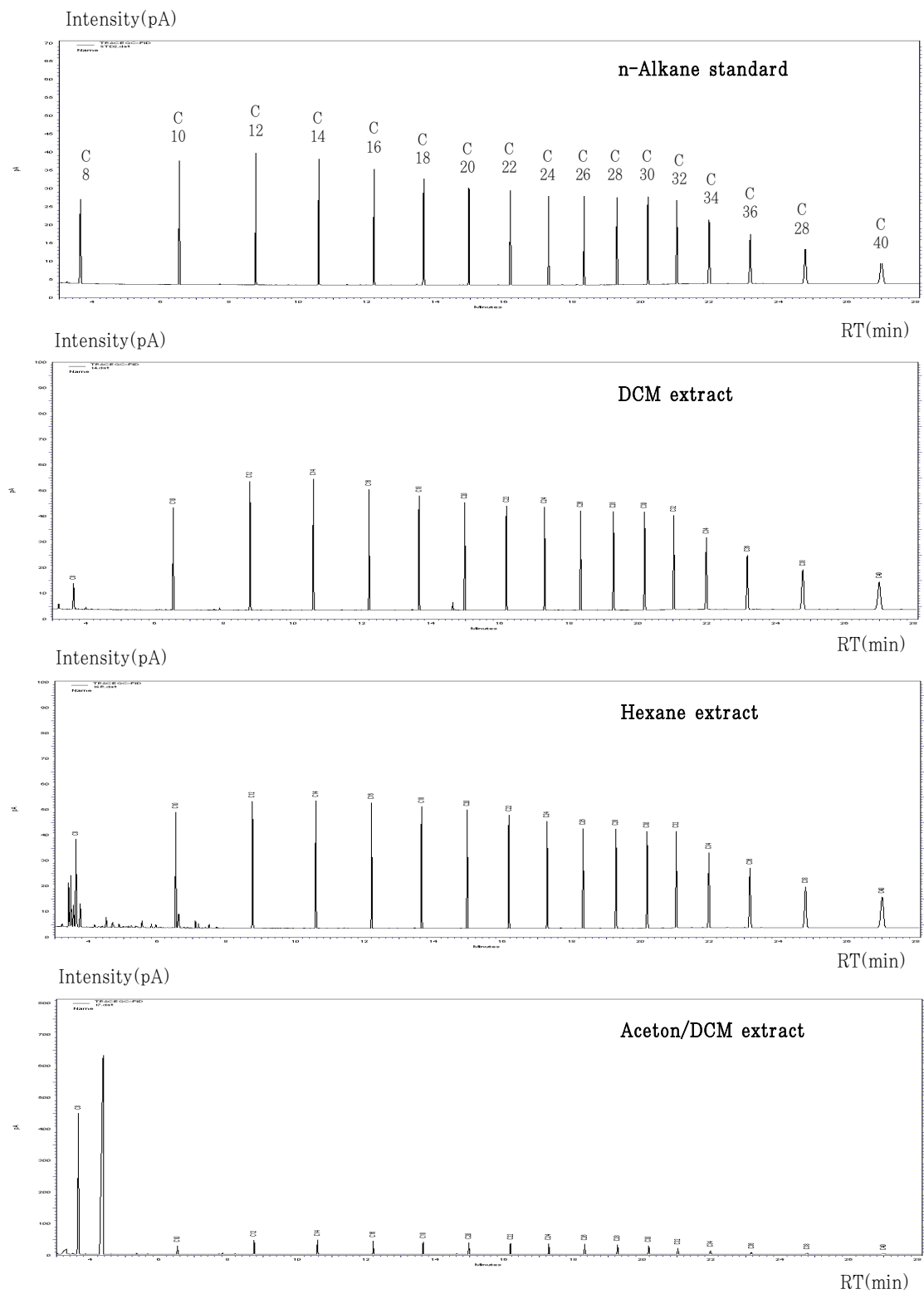
Items	TPH	PCBs
Linearity( $r^2$ )	$\geq 0.98$	$\geq 0.98$
Precision(%)	below 30	below 30
Recovery(%)	70~130	60~130
LOQ(mg/kg)	below 50	below 0.05

**Table 2.** Extraction condition of ASE

Parameter	Value	Parameter	Value
Oven Temperature	50°C ~ 150°C	Pressure	1500 psi
Pre-heat time	7 min	Static time	5 min
Flush volume	60%	Static Cycles	1

**Table 3.** Recovery(R, %) and Relative percent difference(RPD, %) of n-alkane standard-spiked sea sand. Rave represents average recovery of duplicate samples

Temp. (°C)	DCM				Hexane				Aceton/DCM(1:1)			
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>ave</sub>	RPD	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>ave</sub>	RPD	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>ave</sub>	RPD
50	76	77	77	-2.0	105	102	104	3.7	96	85	90	11.9
75	80	83	82	-3.5	91	107	99	-16.6	92	92	92	0.0
100	71	90	81	-23.3	91	89	90	1.6	115	102	108	11.9
125	87	83	85	5.0	88	88	88	-0.5	184	166	175	10.2
150	90	86	88	4.1	117	116	117	1.5	345	328	337	5.2



**Fig. 1.** Chromatogram patterns of normal alkane in the range of C8~C40.

이러한 용매에 따른 검출피크의 차이는 TPH 정량분석이 C8에서 C40 사이의 모든 피크를 대상으로 바탕선 적분을 하는 특징으로 인해 용매 선정에 큰 제약사항이 될 수 있다. 따라서 현행 토양오염공정시험 기준에서는 DCM을 추출용매로 사용하도록 제시하고 있고, 용매간의 추출특성의 차이를 있음을 감안하면 TPH 추출에는 DCM을 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

한편 KS규격에서는 정량분석의 적분구간을 C10~C40으로 설정하고 있는데(10), 이렇게 하는 경우 세 가지 용매 모두 TPH 추출용매로 사용이 가능할 것으로 보인다. 그러나 이 경우 다양한 매질에 대한 용매별 추출 특성파악이 선행되어야 할 것이다.

온도에 따른 회수율은 DCM을 사용했을 경우 온도 증가에 따라 회수율이 증가하는 경향으로 나타났다. 헥산의 경우는 그러한 경향이 없었다. 아세톤/DCM(1:1) 용매를 이용한 추출은 온도에 따라 회수율이 대폭적으로 증가하는 것을 볼 수 있

고, 특히 125℃ 이상에서 큰 폭의 회수율 증가를 나타내었다. 이것은 앞서 언급했던 노말 알칸이 아닌 피크가 검출되는 양이 온도 증가에 따라 크게 증가하기 때문으로 시료와 같이 농축한 추출용매에서 해당 피크가 나타나지 않는 것을 볼 때 DCM과 헥산에 비해 상대적으로 강한 극성을 가진 아세톤의 영향으로 판단된다.

## 2) 유류첨가 시료의 회수율

실제 유류인 등유, 경유 그리고 윤활유를 대상으로 DCM과 헥산을 이용하여 회수율을 분석하였다(표 4). DCM으로 추출하였을 경우 등유, 경유, 윤활유에서의 회수율은 전체 추출 온도범위에서 각각 63~81%, 84~100%, 84~101%이었으며, 헥산 추출의 경우는 각각 71~76%, 78~98%, 92~101%로 나타나 두 용매의 회수율이 비슷한 수준이었다. 유종별로는 저비점 유류인 등유의 회수율이 가장 낮았고 경유와 윤활유의 경우는 회수

**Table 4.** Recovery(R, %) and Relative percent difference(RPD, %) of TPH in three kinds of oil-spiked seasand.  $R_{ave}$  represents average recovery of duplicate samples. Spiked oils are kerosene, diesel and lubricant from commercial product

Kind of oil	Temp. (°C)	DCM				Hexane			
		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>ave</sub>	RPD	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>ave</sub>	RPD
Kerosene	50	54	72	63	-29.1	74	71	73	4.6
	75	78	73	76	7.0	68	73	71	-7.4
	100	69	72	70	-4.4	78	69	73	12.3
	125	64	79	72	-20.2	78	75	76	4.9
	150	90	72	81	22.9	75	76	75	-0.8
Diesel	50	94	89	91	5.5	80	76	78	4.6
	75	88	87	87	0.8	102	94	98	8.2
	100	98	89	94	9.2	79	83	81	-4.9
	125	83	86	84	-3.6	86	78	82	10.9
	150	96	104	100	-8.0	86	83	84	2.5
Lubricant	50	90	78	84	15.0	98	103	100	-4.3
	75	82	86	84	-5.3	89	95	92	-5.5
	100	88	83	86	6.2	99	98	99	1.5
	125	99	96	98	2.8	94	95	94	-0.9
	150	102	100	101	2.2	100	102	101	-1.9

올에 큰 차이는 없으나, 비점이 높은 유류가 회수율이 다소 높은 것으로 나타났다. 그림 2와 같이

경유의 노말 알칸의 범위가 C8~C30으로 나타나고 윤활유는 C20~C36 사이임을 볼 수 있는데,

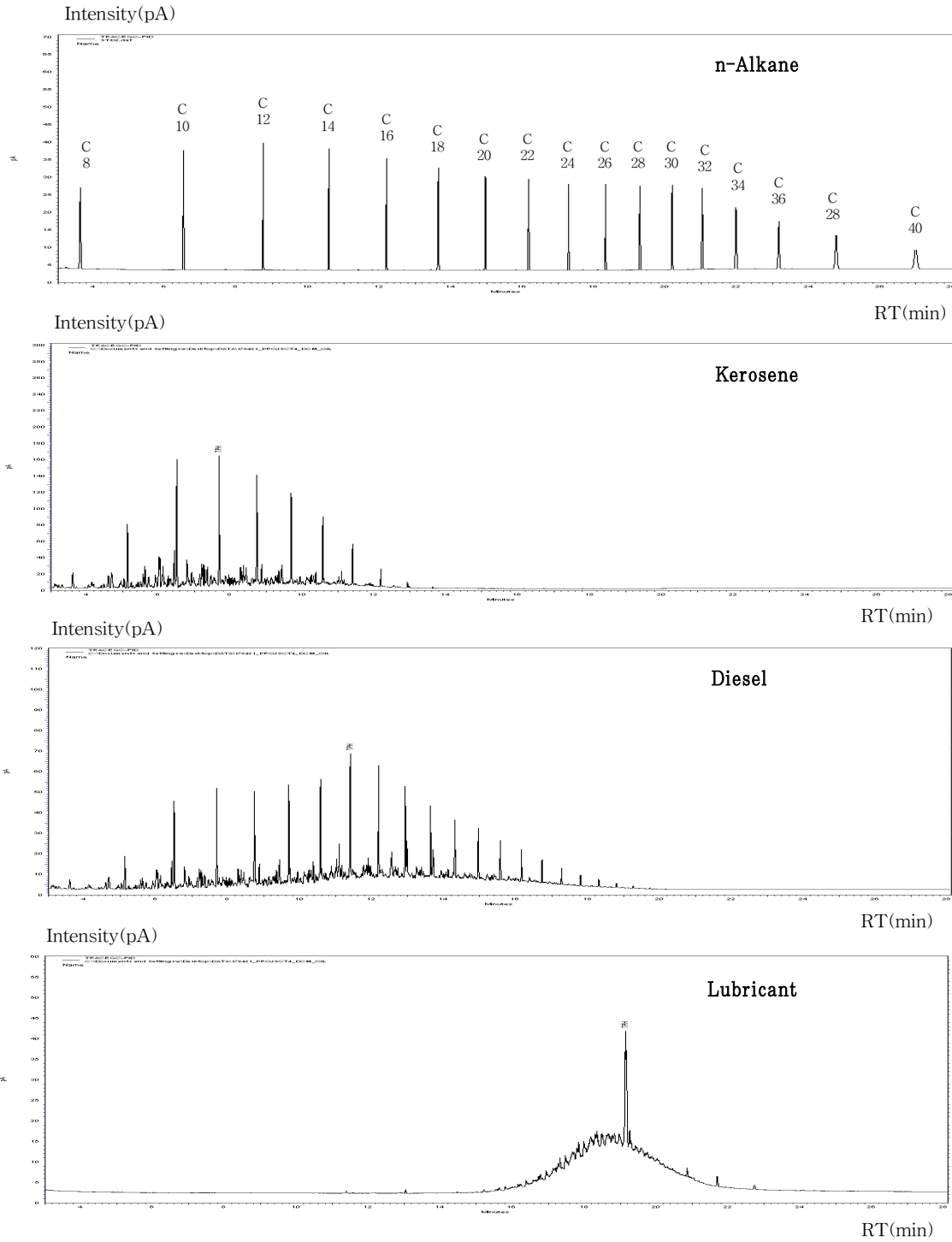


Fig. 2. Chromatogram patterns of normal alkane standard and three kinds of oil.

등유의 경우에는 C8~C18 범위로서 상대적으로 비점이 낮은 성분을 많이 함유하고 있음을 알 수 있다. 이로 인해 등유 성분의 추출 및 농축과정에서 저비점 성분들의 손실이 더 클 것으로 판단된다.

온도 증가에 따른 회수율의 영향은 노말 알칸의 회수율 실험에서와 같이 DCM으로 추출하였을 경우는 증가하는 것으로 나타났고, 헥산으로 추출 시에는 그러한 경향을 확인할 수 없었다. 세 가지 유종 모두 150℃의 추출 조건에서 가장 높은 회수

율을 나타내었다.

### 3) 기존 초음파 추출과의 비교

앞선 실험에서 TPH 분석 시 추출용매로 DCM이 적합하고, DCM의 경우 온도가 150℃에서 가장 회수율이 양호한 것으로 나타났다. 이러한 조건에서 기존 토양오염공정시험기준 상의 추출법인 초음파 추출법과 회수율을 비교하였다(표 5).

표 5와 같이 전반적으로 가압용매 추출방식이

**Table 5.** Comparison of Recovery between PFE method and Sonication method

Kind of oil	Parameter	Recovery(%)	
		PFE method	Sonication method
Kerosene	1	80.1	56.2
	2	90.8	62.4
	3	83.9	67.9
	4	84.6	67.5
	5	104.7	65.7
	Average	88.8	64.0
	RSD.(%)	10.9	7.6
	RPD.(%)		32.5
Diesel	1	99.1	87.0
	2	112.6	89.3
	3	95.8	89.1
	4	95.9	88.2
	5	91.3	95.6
	Average	99.0	89.8
	RSD.(%)	8.2	3.7
	RPD.(%)		9.7
Lubricant	1	84.3	74.3
	2	87.8	91.6
	3	102.8	74.6
	4	97.3	102.4
	5	89.5	92.4
	Average	92.3	87.1
	RSD.(%)	8.2	14.1
	RPD.(%)		5.9

**Table 6.** Recovery(R) of PCBs standard(Aroclor1254) spiked in seasand (unit : %)

Temp. (°C)	DCM				Hexane				Aceton/DCM (1:1)			
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>ave</sub>	RPD	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>ave</sub>	RPD	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>ave</sub>	RPD
50	92	102	97	-11.1	107	101	104	5.7	106	101	103	4.7
75	105	94	99	11.1	100	100	100	-0.1	96	100	98	-4.5
100	83	84	83	-1.9	94	95	94	-1.1	98	96	97	2.5
125	84	89	86	-4.7	94	95	95	-0.8	98	95	96	3.3
150	83	97	90	-15.5	95	91	93	4.2	92	100	96	-7.5

초음파 추출방식에 비해 회수율이 양호하였고, 두 추출방식 간의 상대편차(RPD)는 등유 32.5%, 경유 9.7%, 윤활유 5.9%로 나타났다. 경유와 윤활유의 상대편차가 10% 이하로 나타났는데 반해 등유의 경우 상대적으로 크게 나타났는데, 이것은 초음파 추출과정에서 저비점 유류성분의 휘발손실과 회전증발 농축 및 질소 농축과정에서의 손실 등 복잡한 전처리 과정에 기인하는 것으로 사료된다.

## 2. PCBs 회수율

PCBs에 대한 추출 회수율 평가결과 DCM, 헥산 그리고 아세톤/DCM(1:1)의 세 가지 용매 및 전체 추출 온도범위(50~150°C)에서 회수율 83% 이상으로 양호하였으며, 토양오염공정시험 기준의 회수율 목표인 60~130%를 만족하였다(표 6). 추출온도의 경우 세 가지 용매 모두 50°C의 비교적 저온 조건에서 회수율이 더 높게 나타났으나 전체 온도범위에서 큰 차이를 보이지는 않았다. 추출용매에 따라서도 아세톤/DCM(1:1) 용매가 96~103%, 헥산의 경우가 93~104% 그리고 DCM은 84~99%로 나타나 상대적인 차이가 다소 있지만 모든 추출 용매에서 우수한 회수율을 나타내었다. Yirgaalem(8) 등의 연구에서도 가압용매방식이 전통적인 속슬레(soxhlet) 방식에 비해 PCBs의 추출 회수율이 동등 이상임을 보고한 바 있다. 한편 PCBs 분석의 경우 TPH와 달리 크로마토그램 적분방법이 개별피크 적분을 적용하므로 바탕선 및 목적 성분 이외의 다른 피크들의 영향은 거의

없는 것으로 나타났다.

인증표준물질(CRM) 분석에서는 회수율이 78%로 토양오염공정시험 기준의 회수율 목표는 충분히 만족하였으나, 매질첨가시료 분석에서의 회수율에 비해서는 다소 낮게 측정되었다(표 7). 인증표준물질의 추출은 DCM 용매를 이용하였고, 추출 온도는 150°C이었다.

한편, TPH 추출실험과 PCBs 추출실험의 결과에서 DCM을 추출용매로 이용할 경우 두 항목을 동시에 추출할 수 있는 것으로 나타났다. 예를 들어 TPH 분석을 완료한 시료용액을 다시 PCBs 분석에 이용하는 것이다. PCBs 분석의 경우에는 추가적인 정제 또는 황산처리가 필요할 수 있지만, 현행 PCBs 분석방법에서 시료를 환류냉각장치 부속된 수욕조에서 알칼리 분해를 하고, 그 액을 다시 헥산으로 액-액 추출하는 번거롭고 장시간 소요되는 추출 과정을 대체하는 효과를 기대

**Table 7.** Result of CRM analysis

Parameter	Result(mg/kg)
CRM 1	2.13
CRM 2	2.05
CRM 3	2.07
Average	2.08
Precision(%)	2.0
Recovery(%)	77.9



**Table 8.** Result of quality control test as presented in the standard test method of environmental pollution in Korea

Parameter	TPH		PCBs	
	Goal	Result	Goal	Result
Linearity( $r^2$ )	$\geq 0.98$	0.9998	$\geq 0.98$	1.000
Precision(%)	below 30	7.5	below 30	3.2
Recovery(%)	70~130	95.7	60~130	87.3
LOQ(mg/kg)	below 50	9	below 0.05	0.02

할 수 있다. PCBs 분석에서 TPH 분석시료를 다시 이용하는 경우 발생할 수 있는 정량분석의 오차는 TPH 시료주입 과정에서 시린지 세척과 GC 주입으로 손실되는 시료량에 해당하는 1%이내의 오차로서 무시할 수 있는 수준으로 판단된다.

### 3. 정도관리목표 만족여부

토양오염공정시험에서 제시하는 정도관리 절차에 따른 가압용매추출방법의 정도관리 목표값의 만족여부를 평가하였다. 온도조건은 150℃, 추출용매는 토양오염공정시험기준상에 제시된 각 항목별 추출용매로서 TPH의 경우 DCM, PCBs는 헥산을 이용하였고, 다른 추출조건은 이전 실험과 동일하였다. 평가결과는 표 8에서 보는 바와 같이 공정시험기준에서 제시하는 정도관리 목표값을 두 항목 모두 만족하는 것으로 나타났다. 직선성( $r^2$ )의 경우 두 항목 모두 0.999 이상이었고, 재현성은 10%이내로 양호하였으며, 회수율 또한 그 목표범위를 충분히 만족하였다. 정량한계는 TPH가 정량한계 목표값 대비 20%이내였고, PCBs 또한 목표값의 50%이내로 나타났다.

## 결 론

토양오염기준의 유기물질 중 TPH와 PCBs 항목에 대해 현행 토양오염공정시험기준에 등재되지 않은 가압용매추출방법에 대한 적용성을 평가하기 위해 50~150℃의 온도조건과 세 가지 추출용매

를 적용한 실험을 수행하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. TPH 항목은 추출 용매에 따라 목적성분이 아닌 물질이 추출될 수 있고, 크로마토그램 바탕선 적분방법을 적용할 경우 심각한 오차를 유발할 수 있는 것으로 나타났다. 추출온도의 경우 DCM으로 추출하였을 경우 온도증가에 따라 회수율이 증가하는 경향이었고, 헥산의 경우는 그러한 경향을 확인할 수 없었다.
2. 용매별 추출특성 및 현행 토양오염공정기준을 고려하여 TPH 항목의 추출에는 DCM을 사용하는 것이 바람직한 것으로 나타났고, 정량범위를 C10~C40으로 조정 할 경우 용매에 따른 추출물질의 영향을 배제할 수 있어 다른 추출용매를 사용할 수 있을 것이지만, 다양한 매질에 대한 추가 실험이 필요할 것으로 판단된다.
3. PCBs의 경우는 DCM, 헥산, 아세톤/DCM (1:1)의 세 가지 용매와 적용한 전체 온도범위에서 모두 83% 이상의 양호한 회수율을 얻을 수 있었고, 추출 온도 증가에 따른 추출효율 증가는 확인할 수 없었다.
4. 추출용매를 DCM을 이용할 경우 TPH 및 PCBs의 추출과정을 동시에 할 수 있으며, 이를 통해 분석시간, 인력소모 및 용매사용량을 획기적으로 감소하는 효과가 있는 것으로 나타났다.
5. 공정시험기준에서 제시하는 내부정도관리 절차에 따라 직선성, 정밀도, 회수율 및 정량한계를

측정하였고, 그 결과 두 항목 모두 정도 관리 목표값을 충분히 만족하였다.

### 참고문헌

1. 국립환경과학원 : 토양오염공정시험기준. 2015.
2. Richter, BE, Ezzell, JL, Knowles, DE and Hoefler, F : Extraction of Polychlorinated Dibenzofurans from Environmental Samples Using Accelerated Solvent Extraction(ASE), Chemosphere, 34:975~987, 1997.
3. Richter, BE, Jones, BA, Ezzel, JL, Porter, NL and Avdalovic, N : Accelerated solvent extraction - a technique for sample preparation. Analytical Chemistry, 68:1033~1039, 1996.
4. Lehotay, SJ and Lee, CH : Evaluation of a fibrous cellulose drying agent in supercritical fluid extraction and pressurized liquid extraction of diverse pesticides. Journal of Chromatography. 785:313~327, 1998.
5. Wenzel, KD, Vrana, B, Hubert, A and Schuurmann, G : Dialysis of Persistent Organic Pollutants and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Semipermeable Membranes. A Procedure Using an Accelerated Solvent Extraction Device. Anal Chem., 76:5503~5509, 2004.
6. Gan, J, Papiernik, SK, Koskinen, WC and Yates, R : Evaluation of accelerated solvent extraction(ASE) for analysis of pesticide residues in soil. Environ Sci Technol, 33:3249~3253, 1999.
7. Jian, G, Lei, X, Yu, Y, Di-Yun, C and Yong, R : Sequential ASE extraction of alkylphenols from sediments: Occurrence and environmental implications. Journal of Hazardous Materials, 192:643~650, 2011.
8. Abrha, Y and Raghavan, D : Polychlorinated biphenyl(PCB) recovery from spiked organic matrix using accelerated solvent extraction(ASE) and Soxhlet extraction. Journal of Hazardous Materials, B80: 147~157, 2000.
9. US EPA : METHOD 3545A. PRESSURIZED FLUID EXTRACTION (PFE). 2000.
10. 국가기술표준원 : KS I ISO 16703, 토양의 질 - 가스크로마토그래프를 이용한 C10~C40 범위의 탄화수소 함량 측정. 2005.