

## 염소의 토양 침적특성에 미치는 토양 내 유기물 함량의 영향

†송보희 · 이경은 · 임상식 · 이진한 · 조영도

한국가스안전공사 한국가스안전연구원

(2016년 8월 30일 접수, 2017년 1월 31일 수정, 2017년 2월 1일 채택)

## A Study on the Influence of the Organic Matter Contents in Soil Deposited of Chlorine Gas

†Bo Hee Song · Kyung Eun Lee · Sang Sik Yim · Jin Han Lee · Young Do Jo

*Institute of Gas Safety R&D, Korea Gas Safety Corporation*

*(Received August 30, 2016; Revised January 31, 2017; Accepted February 1, 2017)*

### 요 약

독성가스 사고 시 토양 침적은 사고피해범위에 영향을 미치는 주요 변수이다. 본 연구에서는 토양의 깊이 및 유기물 함량 비율이 독성가스 염소의 토양 침적 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 실험에 이용된 장치로는 미국의 Air Force Research Laboratory에서 구축한 장치를 벤치마킹하였다. 다양한 합성토양을 이용해 유기물의 함량을 변화시키면서 토양 침적실험을 진행하였다. 다양한 합성토양에 일정 농도의 염소를 노출시킨 후, 염소 침적의 정도를 정량화하기 위해 음이온 크로마토그래피를 이용하여 침적량을 측정하였다. 그 결과, 토양 표면에서의 침적량 변화에 비해 깊이에 따른 침적량의 변화 경향은 볼 수 없었으나, 염소 노출 시간에 따른 표면 침적량의 차이는 증가함을 확인할 수 있었다. 또한, 유기물 함량에 따른 침적량은 유기물 함량이 증가함에 따라 비례관계를 보였다. 토양 표면에서의 염소 침적량의 증가는 주로 토양 내 유기물 함량에 의존함을 확인하였다.

**Abstract** - In the event of toxic gas accidents, soil deposition is a main factor which has an effect on extent of the damage. In this study, it presents the influence of soil deposition properties according to the change of soil depth and the organic matter contents in soil. In this experimentation, the soil deposition device developed in Air Force Research Laboratory in USA is recreated. The tested samples of mixing soil have each value of the organic matter contents. After a variety of synthetic soil were exposed to constant Cl<sub>2</sub> concentration, the chlorinity is measured using an anion exchange chromatography(ICS-1100) to quantify the mount of deposition. As the results, the increase of soil depth causes an decreased soil deposition and the increase of exposure time causes an increased soil deposition in surface. Also, the increase of soil deposition mainly depended on the organic matter contents in surface.

**Key words** : Soil deposition, Chlorine, Organic matter

### 1. 서 론

독성가스는 물질의 특성상 누출 및 확산에 의해 대규모 인명피해가 발생할 수 있으므로, 사고 발생 시 피해범위를 예측하여 체계적으로 대응하는 것은 사고

피해를 줄일 수 있는 중요한 방법이 될 수 있다. 사고 발생 시 사고 지점의 주변 환경풍속이 낮을 경우, 독성가스의 토양 침적은 피해범위에 영향을 미치는 주요 변수임에도 불구하고, 침적 관계를 검증할 실험적인 데이터가 부족하기 때문에 현재 누출·확산 해석 모델에는 토양 침적의 영향이 배제되어 있다. 이처럼 현재의 누출·확산 해석 모델들은 주변 환경과의 상호작용을 반영하지 않아 피해범위가 보수적으로 계산되기

†Corresponding author:tako\_o90@kigs.or.kr

Copyright © 2017 by The Korean Institute of Gas

**Table 1.** The number of toxic gas accidents.

|       | 암모니아 | 염소 | 기타 | 전체  |
|-------|------|----|----|-----|
| 사고 건수 | 81   | 18 | 14 | 113 |

때문에 사고 현장의 정밀해석이 불가능한 상황이다[1]. 모든 독성가스를 실험적으로 검증하는 것은 불가능하므로, 대상이 되는 독성가스를 선정하기 위해 국내 20년간(1995~2015년) 독성가스 사고 건수[2]를 Table 1과 같이 분석하였다.

그 결과, 전체 독성가스 사고 중 높은 비중을 차지하는 암모니아와 염소 가스를 우선적으로 검토하고자 하였다.

암모니아 및 염소의 유기분자들과의 무수히 많은 반응에 의한 결과물을 모두 정량화하는 것은 불가능하므로, 가장 현저한 결과물인 이온의 양을 측정함으로써 독성가스의 토양 침적정도의 경향을 분석하고자 하였다. 하지만, 암모니아의 경우 사고에 의해 대기 중 암모니아가 토양에 흡착되어 암모늄이온이 되어 침적되기도 하지만 질소 고정 세균에 의해 대기 중의 질소가 암모늄이온으로 전환되는 경우 등의 다양한 암모늄이온 생성 가능성이 있기 때문에 사고에 의해 흡착된 암모늄이온을 정량화하기는 어렵다[3]. 염소의 경우 토양 침적 후 토양에 침적된 염소의 양을 정량화하기 위해 이온 크로마토그래피를 이용해 염소의 양을 측정할 수 있다.

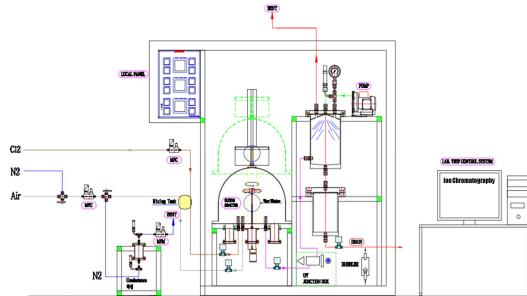
본 연구에서는 독성가스인 염소를 일정 환경 조건 하에 토양에 노출 시켜 염소가스 토양 침적실험을 진행하였다. 이 때, 토양의 깊이 및 유기물의 함량에 따라 염소 침적량을 이온 크로마토그래피를 이용해 측정·분석하였으며, 본 연구를 이용하여 토양 침적의 영향이 반영된 누출·확산 모델 개발 가능성에 대한 기초 자료를 생성하고자 하였다.

## II. 실험장치 및 방법

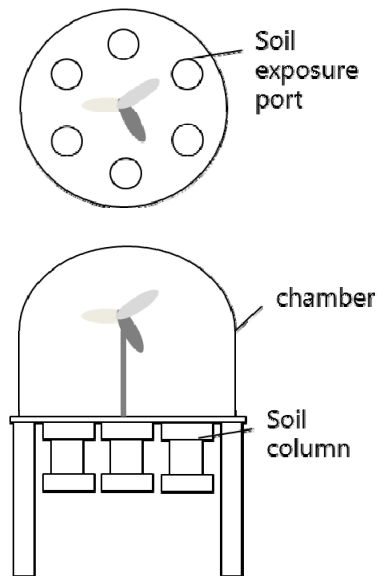
### 2.1. 실험장치

본 연구에서는 실험결과를 비교를 위해 미국의 Air Force Research Laboratory에서 구축한[4] 실험장치를 기본으로 Fig 1과 같이 구축하였다.

실험장치는 크게 가스 공급부, 토양 침적 반응기, 샘플 분석부(Ion Chromatography), 가스 중화처리부로 구성되어 있다. 토양 침적 반응기는 부식되지 않도록 염소가스에 강한 Hastelloy-C 재질을 사용하였으며, 반응기 내부의 기밀을 위해 불소 O-ring으로 실링하였다. 방사형 구조와 마그네틱 교반기를 사용하여 각각의 샘플 위치(6part)에서 동일한 노출을 갖도록 설계



**Fig. 1.** Schematic diagram of experimental setup.



**Fig. 2.** Radial chamber for deposition.

되었다.

가스캐비닛을 통해 반응기로 공급되는 가스는 염소 / 공기 표준가스(100 $\mu$ mol/mol / Air, 1000 $\mu$ mol/mol / Air 리가스)를 0.3bar로 공급하였고, 분광법 중 자외선 흡광법(UV absorption spectroscopy)으로 챔버 내 농도를 실시간으로 계측하였다. 토양 침적 후 남은 잔 가스는 반응기 후단에 설치된 흡착탑(중화제 ST-2, 3mm pellet)에서 중화처리되며, 침적된 염소의 양은 IC(ICS-1100, Dionex)로 성분을 분석하였다.

### 2.2. 실험방법

#### (1) 시료(합성토양) 준비

합성토양은 퇴비, 마사토, 모래, 황토(천일물산, 서울)를 구매하여 사용하였다.

Table 2. Synthetic soil blends.

| 번호 | 질량분율     | 유기물 함량(%) | 합성토양(g) | 수분첨가량(g) |
|----|----------|-----------|---------|----------|
| 1  | 1:0:0:0  | 6.845     | 200     | 20       |
| 2  | 2:1:1:1  | 3.464     | 250     | 25       |
| 3  | 3:1:1:1  | 4.028     | 240     | 24       |
| 4  | 5:1:1:1  | 5.820     | 240     | 24       |
| 5  | 7:1:1:1  | 5.154     | 200     | 20       |
| 6  | 10:1:1:1 | 5.628     | 195     | 19.5     |

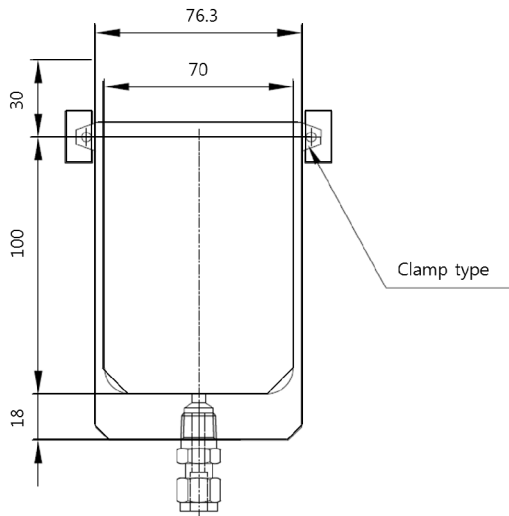


Fig. 3. Schematic of soil column.

유기물 함량에 따른 침적의 영향을 분석하기 위해, ASTM D2974[4] 시험규격에 따라 최초 재료를 600℃ 건조로에서 6시간 가열 후 질량손실을 측정하여 유기물의 함량을 결정하였다. 합성토양은 Table 2의 질량분율에 따라 혼합하고 수분의 함량을 일정하게 하기 위해 오븐에서 90℃, 24시간 가열 후, 측정된 질량 대비 10%의 수분을 첨가하여 준비되었다.

준비된 합성토양 혼합물은 Fig 3과 같은 컬럼(70\*100 (ID\*H, mm))에 플런저로 다지면서 채워졌다.

(2) 염소노출

실험실 온도는 상온의 상태에서 여섯 종류의 컬럼은 Fig 1의 챔버 내 port에 각각 부착되었다. 염소 노출 전에 질소(99.999%, 그랜드가스)로 1시간가량 퍼지 후, 염소/공기 표준가스(100μmol/mol / Air, 1000μmol/mol / Air 리가스)에 0.3bar로 노출시켰다.

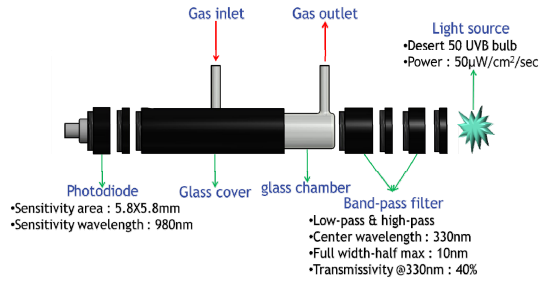


Fig. 4. Schematic of optical diagnostics.

챔버 내 농도는 Fig 4와 같은 구조의 광계측 방법을 이용해서 일정파장(330nm)에서 화학종의 농도(염소가스)에 비례하는 흡광도를 측정하여 계측하였다.

광계측 기기는 포토다이오드(photodiode), 유리커버(glass cover), 염소 측정용 챔버(glass chamber), 밴드 패스 필터(band-pass filter), 광원(light source)등으로 구성되어 있다. 광원은 UV-B bulb desert 50(power: 50uW/cm<sup>2</sup>/sec, intensity: 50\*60uW/cm<sup>2</sup>)을 사용하였고, 밴드 패스 필터는 330±5nm 파장의 빛만 통과시키며(투과율은 40%), 포토다이오드는 염소의 고유 흡수 파장인 330nm에서 0.17A/W의 응답성을 갖는 UV-035DQ가 사용되었다.

(3) 침적량 분석

염소노출 후, 컬럼들은 토양 표면에서 깊이에 따라 (표면, 1, 2, 3, 5, 7cm) 분리되어 1g씩 채취된다. 채취된 토양은 초순수(3차 증류수)와 혼합하여 72시간 동안 정치 후, 주사기를 이용하여 추출되었다. 추출된 결과물은 초순수로 5배로 희석하여 EPA method 9050A[5]에 따라 이온크로마토그래피(ICS-1100)로 침적된 염소 이온의 양을 분석하였다. (2회 평균값 사용, 이동상 9.0mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, suppressor H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 표준용액 Bicarbonate)

2.3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 동일한 조건 하에 염소 노출시간을 변수로 하여 토양 깊이에 따른 염소 침적 농도를 관찰하였다. Fig. 5와 Fig. 6은 유기물 함량이 동일한 4.028% 조건 하에 염소가스 농도를 각각 100 μmol/mol, 1000 μmol/mol로 시간을 각각 15, 30, 45분 씩 흘려주어 염소의 토양 침적량을 측정하였다.

Fig. 5와 Fig. 6의 결과를 보면 토양 표면(0cm)의 염소 침적량은 노출시간에 가장 크게 영향을 받으며, 노출시간이 지속될 경우, 표면에 침적되는 염소의 양은 현격히 증가하였다. 이는 염소가스의 노출시간이 지속될 경우, 노출 토양 표면에서의 중화조치가 필요함

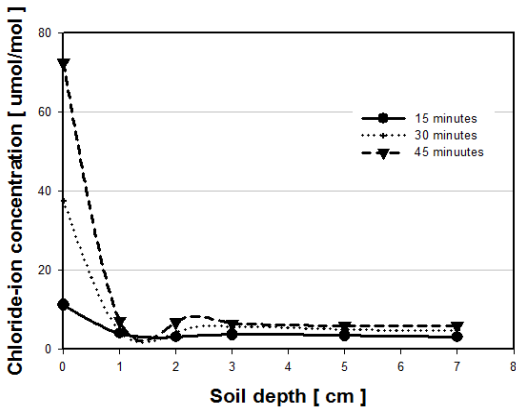


Fig. 5. The graph of chloride-ion concentration according to soil depth in 4.028% organic mass fraction(100  $\mu$  mol/mol /Air).

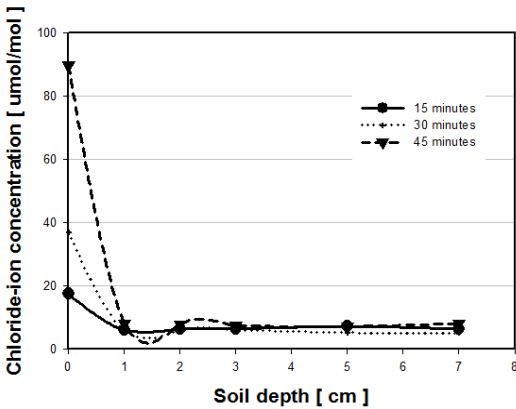


Fig. 6. The graph of chloride-ion concentration according to soil depth in 4.028% organic mass fraction(1000  $\mu$  mol/mol /Air).

을 의미한다. 반면, 깊이가 증가함에 따라 침적되는 염소의 양은 현격히 감소(토양 표면 1cm 깊이에서 모두 10 $\mu$ mol/mol이하로 감소)하되 그 침적량은 흘러주는 염소 농도와 시간에 관계없이 거의 비슷한 량의 염소가 침적됨을 확인 할 수 있었다.

앞의 실험에서는 동일한 유기물 함량 4.028%에서 깊이에 따른 염소 토양 침적실험을 하였고, 추가로 유기물 함량에 따른 침적 실험을 진행 하였다.

아래 식(1)~(3)은 물을 매개로 한 염소의 반응식이다.

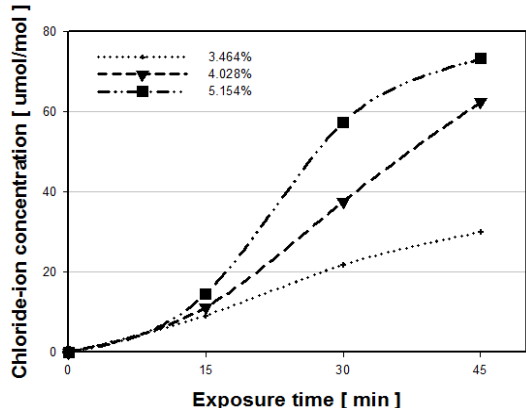
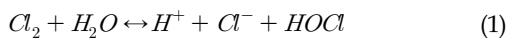


Fig. 7. Effects of organic mass fraction on Cl2 deposition(100  $\mu$  mol/mol /Air).

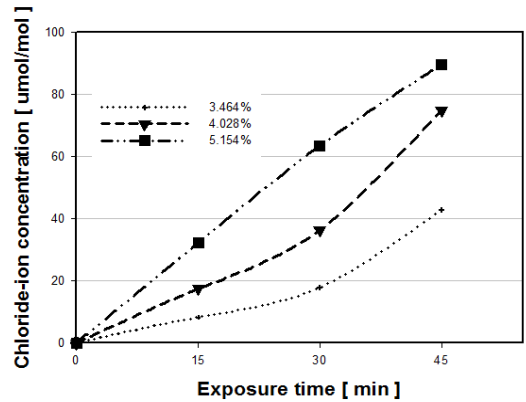
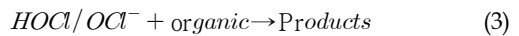
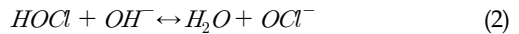


Fig. 8. Effects of organic mass fraction on Cl2 deposition(1000  $\mu$  mol/mol /Air).



토양을 이루는 주요 성분 중 무기물은 HOCl/OCl<sup>-</sup> 과 반응하지 않는 반면, 유기물은 반응성이 크기 때문에 침적된 염소의 양에 현저히 영향을 미칠 것이라 예상하여 유기물 함량을 본 실험에서 주요 인자로 선정 하였다.

Fig. 7과 Fig. 8은 유기물 함량이 다른 토양 조건 하에서 염소가스 농도를 각각 100  $\mu$ mol/mol, 1000  $\mu$ mol/mol로 시간을 각각 15, 30, 45분 씩 흘려주어 염소의 토양 침적량을 측정하였다.

상기 실험 결과는 토양 표면에서 유기물 함량에 따른 염소의 침적량의 상관관계를 확인 할 수 있다. 염소 노출 시간에 따라 토양에 침적되는 염소 침적량과 유기물 함량에 따른 염소 침적량은 비례관계임을 확인 할 수 있다. 이와 같은 상관관계를 도출함으로써 유기물 함량을 반영한 확산 해석 모델을 도출하는데 본 실험 데이터를 이용 할 수 있을 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 독성가스인 염소가 토양의 깊이 및 유기물의 함량에 따라 어떻게 침적되는지에 대하여 실험적으로 측정·분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 토양의 일정 유기물 함량(4.028%)에서 염소 침적량은 토양 깊이에 따라 현격히 감소(토양 표면 1cm 깊이에서 모두 10 $\mu$ mol/mol이하로 감소)하였다.

(2) 토양의 일정 유기물 함량(4.028%)에서 염소의 노출시간이 증가함에 따라 토양 표면의 염소 침적량은 비례하여 증가하였다.

(3) 일정 노출시간, 일정 농도에서 유기물 함량(3.464%, 4.028%, 5.154%)의 증가는 염소 침적량을 증가시키는 요인으로 작용하였음을 실험적으로 확인하였다.

추후, 다른 환경적 요인인 수분의 함량, 온도 등의 영향을 고려하는 실험을 통해 토양 침적 모델을 검증·보완하고, 염소가스의 중화제인 석회석의 중화효과를 검증하는 실험을 진행하여 누출·확산 모델의 정확성을 향상시키는 연구를 진행할 예정이다.

#### 감사의 글

본 연구는 2013년도 산업통상자원부 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.(No.20132010500050)

#### REFERENCES

- [1] Hanna, S., Chang, J., "Gaps in toxic industrial chemical(TIC) model systems", 12th Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, Cavtat, Croatia(2008)
- [2] 가스사고 연감(1995~2015)
- [3] Yun, Z. W., "Importance of Nitrogen Cycle", Journal of Korean Society on Water Environment, 2014, 779-780, (2000)
- [4] Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of peat and Other Organic Soils, Method D 2974-00, ASTM, West Conshohocken, PA, (2000)
- [5] Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography, U.S. Environmental Protection Agency Method 9056A, (2007)
- [6] Hearn, J., Eichler, J., Hare, C., Henley, M., "*Cl<sub>2</sub> deposition on soil matrices*", Journal of Hazardous Materials, 237, 307-314, (2012)
- [7] Hubinger, S., Nee, J., Absorption Spectra of Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> and BrCl between 190 nm and 600 nm, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 86 (1995)
- [8] Hearn, J., Weber, R., Nichols, R., Henley, M., Fox, S., "*Deposition of Cl<sub>2</sub> on soils during outdoor release*", Journal of Hazardous Materials, 252, 107-114, (2013)
- [9] Hearn, J., Eichler, J., Hare, C., Henley, M., "*Effect of soil moisture on chlorine deposition*", Journal of Hazardous Materials, 267, 81-87, (2014)
- [10] Mochida, M., Hirokawa, J., Kajii, Y., Akimoto, H., "*Heterogeneous reactions of with sea salts at ambient temperature: Implications for halogen exchange in the atmosphere*", Journal of Hazardous Materials, 25, 3927-3930, (1998)