

## 사고 누출 화학물질의 지하수 및 토양 환경 내 거동 및 환경 독성 특성 II: 인화성 물질을 중심으로

조은혜<sup>1</sup> · 신도연<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>한국외국어대학교 환경학과

<sup>2</sup>한국지질자원연구원 광물자원연구본부

### Fate and Toxicity of Spilled Chemicals in Groundwater and Soil Environment II: Flammable

Eun Hea Jho<sup>1</sup> · Doyun Shin<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies (HUFS), Yongin-si 17035, Republic of Korea

<sup>2</sup>Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), Daejeon 34132, Republic of Korea

#### ABSTRACT

In this study, formaldehyde and benzene were selected as the arbitrary chemicals in accidental leakage to environment, and their physicochemical and biological characteristics and toxicity were studied. Also, the fate of these chemicals in soil and groundwater was studied based on the results of previous studies. They can be released into the atmosphere as gas or vapor phase, which then can be photochemically degraded. Since they have relatively high water solubility, they are likely to have high mobility in water and soil. Volatilization of these chemicals from soil is affected by the soil moisture content. Biodegradation of formaldehyde and benzene is one of the important pathways as well. Therefore, it is necessary to study the environmental impacts of leakage accidents of flammable chemicals such as formaldehyde and benzene. Further research on the fate of flammable chemicals in the environment is needed to take appropriate response actions to leakage accidents of flammable chemicals, and this will contribute to the development of practical guidelines to cope with leakage accidents.

**Key words :** Flammable chemicals, Formaldehyde, Formalin, Benzene, Chemical spill

#### 1. 서 언

##### 1.1. 화학물질 누출 사고 개요 및 유해화학물질로서 인화성 물질 특성

산업·경제 발전과 함께 다양한 화학물질의 사용량이 증가하면서 국내 화학물질 누출 사고가 빈번하게 발생하고 있다. 특히 2012년 발생한 구미 불산누출사고 후 유해화학물질 관리에 대한 중요성이 대두되었고, 2013년 3월 23일 유해화학물질관리법이 공포 및 시행되었다. 유해화학물질관리법은 각종 화학물질 중 위험성, 독성, 노출 가능성 등을 고려하여 염산, 불산 및 포름알데히드, 유기용제 등 97개의 사고대비물질을 지정하여 관리한다(동법 제

38조, 시행령 제21조). 이전 연구(Shin et al., 2018)에서는 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet, MSDS; <https://msds.kosha.or.kr/kcic/msdssearchMsds.do>)의 위험성 분류와 화학적 특성에 따라 사고대비물질 97종을 6개 분류(금속 부식성 물질, 반응성 물질, 산화성 물질, 인화성 물질, 유기화학물질, 무기화학물질)로 구분하고 각 물질별 독성, 발암성, 사고 사례, 토양 및 지하수 오염 연구 보고 사례 등을 조사하여 물질군별 대표물질을 선정할 바 있다. 이 중 인화성 물질에는 암모니아, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로-1,3-부타디엔, 실란, 디실란, 디클로로실란, 포르말린(formalin) 또는 포름알데히드(formaldehyde), 염화 메틸, 메틸아민, 염화 비닐, 산화 에틸렌, 트리메틸아민,

\*Corresponding author : doyun12@kigam.re.kr

Received : 2018. 10. 5 Reviewed : 2018. 10. 28 Accepted : 2018. 11. 12

Discussion until : 2019. 2. 28

일산화 탄소, 황화 수소, 아르신 또는 삼수산화 비소, 포스핀, 디보란, 헥사민을 포함한 총 18종의 인화성 가스 물질과 이소프렌, 1,1-디클로로에틸렌, 비닐 에틸 에테르, 트리클로로실란, 테트라메틸실란, 헥사메틸디실록산, 메틸 디클로로실란, 메틸트리클로로실란, 트리클로로비닐실란, 에틸트리클로로실란, 시안화 수소, 산화 프로필렌, 메틸히드라진, 메틸알코올, 벤젠, 이황화 탄소, 메틸 에틸 케톤, 메틸 비닐 케톤, 메틸 아크릴레이트, 아크롤레인, 알릴 클로라이드, 아크릴로니트릴, 알릴 알코올, 톨루엔, n-부틸아민, 트리에틸아민, 아세트산 에틸, 에틸렌이민, 아크릴로일 클로라이드, 아크릴산, 에틸렌디아민, 니트로메탄을 포함한 총 32종의 인화성 액체 물질을 포함한 총 50개의 물질이 포함된다. 본 연구에서는 인화성 가스의 대표물질인 포름알데히드, 인화성 액체의 대표물질인 벤젠에 대해 생태독성학적 특성을 분석하고 토양 및 지하수 환경 내 거동 특성을 파악하고자 하였다.

포름알데히드와 벤젠은 MSDS 유해성 분류에 따라 피부 부식성/피부 자극성 물질로 분류되므로 피부, 눈, 점막, 호흡기 등에 노출되었을 경우 심한 화상 혹은 손상을 입을 수 있다(MSDS). 또한 두 물질 모두 국제암연구기관(International Agency for Research on Cancer, IARC)의 분류에 따라 Group 1로 분류되어 인간에게 발암성이 확실한 발암성 물질이다(IARC, 1992-present; US DHHS, 2016). 포름알데히드는 특히 극인화성 가스로 급성 경구, 경피, 흡입 독성이 있어 삼키거나 흡입하거나 피부와 접촉하면 치명적일 수 있고, 피부 과민성 물질로도 분류된다. 벤젠은 고인화성 액체 및 증기로 심한 눈 손상을 자극성 물질 및 생식세포 변이원성 물질로도 분류된다. 또한 장기간 또는 반복 노출시 장기 손상을 일으키고, 삼킬 경우 치명적일 수 있으며, 수생생물도 장기적 영향에 의해 유독할 수 있다(MSDS).

이러한 성질을 가진 인화성 물질이 누출되어 토양 환경에 유입되면 지질 매체와 다양한 반응 과정을 거치며 토양 및 지하수 환경 내에서 이동 및 확산되며, 미생물에 의한 분해가 일어나기도 한다. 이러한 과정 중 인화성 물질의 환경 독성이 변할 수 있다. 따라서 누출된 인화성 물질의 토양 내 이동 및 거동, 생지화학적 변화 등에 영향을 미치는 인자를 분석하는 것은 해당 인화성 물질의 환경 독성 예측 측면에서 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 선정한 대표 인화성 물질 두 종에 대해 토양 및 지하수 환경 내 거동, 사고 사례 및 연구 동향에 대해 알아보하고자 한다.

## 2. 토양 및 지하수 환경 오염 물질로서의 포름알데히드 및 벤젠의 특성

### 2.1. 환경 매체 내 거동에 영향을 주는 물리화학적 특성

포르말린(formalin) 또는 포름알데히드(formaldehyde) 및 이를 1% 이상 함유한 혼합물은 유독물질, 제한물질, 사고대비물질로 분류된다(NCIS, 2018). 포름알데히드는 무색(투명)의 기체(가스)로 자극적인 냄새를 가진다. 포르말린은 포름알데히드를 물과 메탄올에 녹여 만든 액체 제품으로 자극적인 냄새를 가지고 무색을 띤다. 액체 상태의 포름알데히드의 pH는 2.8에서 4.0 정도이다. 농업지역에서 훈증제로 사용되거나 상업 시설에서 표면 소독제 또는 유정에서 부식 억제제로 사용되어 환경에 직접적으로 들어갈 수 있다. 포름알데히드의 증기압은 25°C에서 3,890 mm Hg(Boublik et al., 1984)이기에 대기 중으로 방출되면 가스 상태로 존재한다. 가스상 포름알데히드는 광화학적으로 생성된 수산화라디칼과 반응하여 분해되고, 이 때 반감기는 45시간 정도이다(Atkinson et al., 2006). 또한 햇빛에 의한 광분해가 가능하고, 반감기는 1-6시간 정도이다(Su et al., 1979; OECD, 2002). 대기 중 존재하는 포름알데히드는 빗물 또는 눈 또는 대기 중 입자상 물질에 흡착되어 수계 또는 토양으로 유입될 수 있다. 포름알데히드의 n-옥탄올/물분배계수(log Kow) 값(0.35)(Hansch et al., 1995)와 유기태 탄소분배계수(Koc) 값(Koc = 8)에 따르면 토양으로 유입된 포름알데히드는 매우 높은 이동성을 가질 것으로 예측해 볼 수 있다(TOXNET, 2018). 포름알데히드는 물에 대한 용해도가 20°C에서 40 g/100 mL 정도로(Pickrell et al., 1983) 물에 쉽게 녹을 수 있으나, 물에 녹은 포름알데히드는 가스 상태로 빠져 나올 수 있다. 이러한 가스상 포름알데히드는 토양 내 점토 광물에 흡착하거나 부식물질과 상호 작용하여 이동성이 저해될 수 있다(De and Chandra, 1978; Cooke et al., 2003). 포름알데히드의 헨리상수(25°C에서  $3.37 \times 10^{-7}$  atm-cu m/mol)에 따르면 젖은 토양 표면에서 포름알데히드의 휘발은 중요한 거동 경로라고 할 수 없다(Betterton and Hoffmann, 1988). 하지만 증기압에 따르면 포름알데히드는 일반 환경 조건에서 가스상이기 때문에 건조한 토양 표면에서는 휘발할 수 있다(Boublik et al., 1984). 마찬가지로 헨리상수 값에 따르면 물 표면에서 휘발에 의한 포름알데히드의 거동은 중요하지 않다고 할 수 있다(US EPA, 2012). 포름알데히드는 쉽게 생분해 될 수 있다고 보고되고 있다(NITE, 2016; OECD, 2002). 일본의 MITI (Ministry of International Trade and Industry, Japan)의

n-활성슬러지를 이용한 호기성 생분해 실험에 따르면 초기 농도 100 mg/L의 포름알데히드가 2주 안에 이론적 BOD 값의 91%를 도달했다(NITE, 2016). 또한 OECD 가이드라인 301D의 Closed Bottle Test에 따르면 순응되지 않은 미생물이 28일 안에 90%의 포름알데히드를 분해하여, 포름알데히드가 쉽게 생분해 가능한 물질로 보고되었다(OECD, 2002). 수계로 유입된 포름알데히드는 Koc값으로 미루어볼 때 퇴적토나 부유 물질에 잘 흡착되지 않을 것으로 볼 수 있다. 물에서 포름알데히드는 수화작용을 통해 젤 다이올(gem-diol)을 형성한다(OECD, 2002). 수화된 포름알데히드는 일반 환경 조건에서는 가수분해 반응이 일어나지 않는다(Lyman et al., 1990). 반면, 포름알데히드를 함유한 용액은 불안정하여 천천히 포름산으로 산화되고, 중합반응을 통해 올리고머(oligomers)를 형성한다(Gerberich and Seaman, 2013). 호소수를 이용한 die-away test에 따르면 호기성 및 혐기성 조건에서 완전 분해가 각각 30시간과 48시간 안에 이뤄졌다(Kitchens et al., 1976). 호기성 생분해 반감기를 기준으로 물에서 포름알데히드의 반감기는 지표수에서 1-7일, 지하수에서 2-14일로 보고되고 있다(US EPA, 2008). 따라서 수생생물에 대한 포름알데히드의 생물농축계수는 3 정도로 낮다(Hansch et al., 1995; US EPA, 2012).

벤젠 및 이를 85% 이상 함유한 혼합물은 유독물질 및 사고대비물질로 분류된다. 벤젠은 무색에서 노란색을 띠는 액체로 특유의 냄새를 가진다. 벤젠은 인위적(예: 생산, 가솔린 등) 및 자연적 요인(예: 원유, 산불, 식물의 휘발물질 등)으로 환경에 유입된다. 벤젠의 증기압은 25°C에서 94.8 mm Hg로(Daubert and Danner, 1989), 대기 중으로 유입되면 가스상으로 존재하게 된다. 벤젠증기는 대기 중 수산화라디칼과 반응하여 분해되고 반감기는 13일 정도이다(Atkinson, 1994). 또한 오존라디칼과도 반응하나, 반감기는 170,000일 정도로 매우 느리다(Verschueren, 2001). 환경 내에서 벤젠은 가수분해를 일으키지 않을 것으로 예상된다(Lyman et al., 1990). 또한 벤젠의 최대 흡광도는 253 nm 파장에서 일어나기 때문에 대기 중 벤젠은 태양에 의한 광분해에 영향을 받지 않을 것으로 예상된다(Trost et al., 1997). 하지만 수중에서는 파장의 변화로 인해 벤젠의 광분해가 일어날 수 있고(Howard et al., 1974), 기존 연구에서는 물 속에 녹아있는 벤젠의 광분해 반감기가 16.9일 정도라고 보고하였다(Hustert et al., 1981). 벤젠의 물에 대한 용해도는 25°C에서 0.179 g/100 mL로 물에 잘 녹는 편이기 때문에 강우 또는 강설 시 빗물 또는 눈에 녹아 토양 또는 수계로 유입될 수 있다

(May et al., 1983). 젖은 토양 표면에서 벤젠의 휘발(헨리상수가 25°C에서  $5.56 \times 10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ )은 중요한 거동 경로이다(Mackay et al., 1979). 건조된 토양에서도 벤젠의 증기압으로 인해 벤젠이 휘발할 가능성이 있다. 벤젠의 생물학적 분해는 토양 내에서 중요한 거동 경로 중 하나이다. 벤젠 20 ppm이 10주의 생분해 기간 동안 47% 분해되었다(Haider et al., 1974). 일본 MITI test에 따르면 활성슬러지로 100 mg/L의 벤젠을 분해해서 2주 안에 이론적 BOD값의 40%를 달성했고, 이는 수계 내에서 생물학적 분해가 벤젠의 중요한 거동 경로임을 의미한다(NITE, 2016). 또한 배양한 호기성 미생물로 60시간 만에 50%의 벤젠을 분해했고, 90시간 안에 완전 분해가 가능했다(Zhang and Bouwer, 1997). 하지만 혐기성 조건에서 벤젠의 생물학적 분해는 미비하다(Reinhard et al., 1996; Hutchins and Wilson, 1991). 메탄 생성 조건에서 혐기성 하수슬러지를 이용해 벤젠을 페놀로 전환한 연구가 있었지만(Grbić-Galić, 1990), 질산염 또는 황산염 환원 조건에서 벤젠은 60일 동안 안정적이었다(Reinhard et al., 1996). 또한 탈질 조건에서도 벤젠은 생물학적으로 분해되지 않았다(Hutchins and Wilson, 1991). 벤젠의 옥탄올/물분배계수(log Kow)는 2.13이고(Hansch et al., 1995), 이로부터 산정한 유기태 탄소분배계수(Koc) 값은 85이다(Hodson and Williams, 1988). 따라서 토양으로 유입된 벤젠은 높은 이동성을 가지고, 물에 녹아 지하수까지 도달할 수 있다. 벤젠의 Koc값으로 미루어볼 때 수계로 유입된 벤젠은 퇴적토나 부유 물질에 잘 흡착되지 않을 것으로 볼 수 있다. 반면 벤젠의 헨리상수로 미루어볼 때 수계 표면에서 벤젠의 휘발은 중요한 거동 경로라고 할 수 있다(Lyman et al., 1990). 수용액 내에서 벤젠은 수산화라디칼과 반응하여 분해될 수 있고 반감기는 103일 정도이다(Buxton et al., 1988). 또한 물 속 벤젠은 광분해가 가능하기 때문에, 환경 조건이 생물학적 분해에 알맞지 않은 경우(예: 추운 겨울, 영양분이 부족하여 미생물의 성장이 저해될 경우), 광분해는 수계 내 벤젠 분해에 매우 중요한 역할을 한다. 다양한 경로를 통한 수계 내 벤젠의 분해는 수생생물에 대한 생물농축 정도가 낮다는 것을 의미하고, 벤젠의 생물농축계수는 1.1-20 정도이다(Neff and Sauer, 1996).

요약하자면, 포름알데히드는 대기 중으로 방출되면 가스상으로 존재하며 광화학적으로 분해될 수 있다. 수계 또는 토양으로 유입될 경우 대기 중으로 다시 휘발될 가능성은 적은 편이고, 물에 대한 용해도가 높고 n-옥탄올/물분배계수가 낮으므로 높은 이동성을 보일 것이며, 쉽게 생

분해된다. 벤젠은 대기 중으로 방출될 경우 증기상으로 존재하며 광화학적으로 분해될 수 있다. 수계 또는 토양으로 유입 시에도 다시 대기 중으로 휘발될 가능성이 높으며, 물에 대한 용해도가 높고 잘 흡착되지 않아 토양 내 이동성이 높다. 생물학적으로 쉽게 분해되며 또한 물 속에서 광분해된다. 두 물질 모두 수계 또는 토양에서 이동성이 높아 빠르게 확산될 수 있는 가능성이 있으나, 생물학적으로 쉽게 분해되기 때문에 화학사고로 인해 수계 또는 토양으로 유입된 물질로 인한 유해한 영향은 제한적일 것으로 판단된다.

## 2.2. 생태독성값

포름알데히드의 생태독성값은 ECHA(European Chemicals Agency; <https://echa.europa.eu/>) 데이터베이스에서 확보하였다. 어류의 LC50(lethal concentration 50; 반수치사농도)값은 노출 시간(4 days-24 hr)에 따라 6.7-31.8 mg/L, 수생 무척추동물 EC50(effective concentration 50; 반수영향농도)값은 1.9-5.8 mg/L(48 hr), 조류 EC50 값은 3.48-6.61 mg/L(72 hr), 미생물 EC50 값은 14.7-34.1 mg/L(5 days-3 hr)이다. 벤젠의 경우, 어류의 LC50 값은 5.3 mg/L(4 days), 수생 무척추동물 EC50 값은 10 mg/L(24-48 hr), 조류 EC50 값은 10-100 mg/L(72 hr), 미생물 IC50 (inhibitory concentration 50; 반수억제농도)값은 13 mg/L(24 hr)이다.

## 3. 국내 인화성 물질의 사고 사례 및 국내외 연구 동향 분석

### 3.1. 국내 인화성 물질 사고 사례

화학물질안전원에서 제공하는 화학안전정보공유시스템(<https://csc.me.go.kr/>)에서 제공하는 2000-2018년 사고 사례 물질별 통계를 보면 인화성 물질 중 인화성 가스 총 18종의 사고 사례는 총 63건으로 개별 물질별 사고 현황은 암모니아 44건, 포름알데히드 15건, 황화수소 2건, 산화 에틸렌 1건, 트리메틸아민 1건이다. 인화성 액체 총 32종의 사고 사례는 총 36건으로 개별 물질별 사고 현황은 톨루엔 13건, 아세트산 에틸 7건, 메틸 에틸 케톤 5건, 메틸알코올 5건, 벤젠 3건, 메틸 아크릴레이트 2건, 트리메틸아민 1건이다.

공개된 정보에 따르면 인화성 가스의 하나인 포름알데히드의 경우 2014년 이후 총 15건의 누출 사고가 발생하였고, 이 중 5건은 부주의로 인한 용기 파손으로 발생한 소규모 누출 사고로 환기, 중화 작업 및 회수 작업으로

대응하였고, 환경으로 유입된 사고는 아니었다. 2016년 9월에 발생한 두 건의 사고는 포름알데히드가 환경으로 유입된 누출 사고 사례로 한 건은 부산에서 원인미상의 저장탱크 파열로 포름알데히드 10톤이 누출되었고, 이 중 액상 2톤이 우수관로로 유출하였다. 다른 한 건은 경상북도 의성군의 사업장에서 반응조가 역류하여 지하 방류 방지시설로 유입된 사고였고, 이를 회수하는 과정에서 회수 호스에 구멍이 생겨 약 1톤 정도가 부지내 우수관을 통해 인근 하천으로 유입되어 물고기를 폐사 시킨 사례이다. 이러한 사고는 용기 또는 저장탱크와 화학물질 보관 방법의 철저한 관리를 통해 환경으로의 유출을 사전에 방지할 수 있는 사고 사례라고 할 수 있다. 하지만 2017년 11월 포항에서 발생한 지진으로 인해 학교 실험실 내 용기가 파손되면서 포름알데히드가 누출된 사고가 8건 발생하였다. 이들 또한 소규모의 사고로 인명 피해 또는 환경 유출 사고는 발생하지 않았으나, 자연재해로 인해 화학물질 누출 사고가 발생할 수 있다는 점으로 인한 국민들의 화학물질에 대한 불안감을 높이는 데 기여했다고 할 수 있다. 반면 벤젠의 경우, 2018년에 3건의 누출 사고가 발생하였다. 이 중 두 건은 운송 중 사고로 인한 탱크 파열로 인한 누출 사고였고, 한 건은 사업장 내 배관 균열로 인한 누출 사고로 누출 사고 주변 지역의 수로, 하수구, 배수구로의 유출을 차단하고, 질석, 건토, 건사 등 비가연성 물질로 흡수 후 수거처리하거나 증기발생 억제를 위한 조치를 취하여 대응하였기 때문에 환경으로의 유출은 없었다.

기존 포름알데히드 또는 벤젠 누출 사고는 총 15건 중 2건이 주변 환경에 영향을 줄 수 있는 사고였다. 하지만 국내 문헌 중에는 해당 지역을 대상으로 누출 사고의 영향에 대한 연구가 수행된 바 없다. 누출 사고가 주변 환경에 미치는 영향에 대한 평가 및 조사는 유사 사고 발생 시 대응 방안을 수립하는데 있어 중요하다. 따라서 포름알데히드 및 벤젠과 같은 인화성 물질 누출 사고에 따른 환경 영향에 대한 연구가 필요하다.

### 3.2. 누출사고로 인한 인화성 물질의 토양 환경 내 거동에 대한 국내외 연구 동향

국내에서 토양 환경에 인화성 물질 누출에 대해서는 거의 연구된 바는 없고, 저장시설 또는 화학공장에서 벤젠과 같은 인화성 물질 누출에 의한 화재 또는 폭발로 인한 피해 범위를 예측하는 것에 대한 연구가 대부분이다(강수진 외, 2017; Lee et al., 2004; Park and Kim, 2000; 한테일 외, 2016). 예를 들어, 화학공장에서 벤젠 누출에 의한 화재 및 폭발 영향 평가를 위한 프로그램을

개발하여 사고 범위(즉, 사고점으로부터 거리) 및 피해 정도를 예측하였고, 이는 대기를 통한 오염물질의 확산 범위 산정에 초점을 맞춘 연구로 토양 환경으로의 유입 또는 거동에 대한 내용을 다루지는 않았다(Park and Kim, 2000), 실내저장시설에서 벤젠 누출시 피해영향범위 산정을 위한 모델링을 통해 피해 범위가 소량누출시에도 크게 감소하지 않는다는 결과를 발표한 바 있다(Han et al., 2016). 포름알데히드에 비해 발암성은 없으나 누출 사고 사례가 많은 암모니아의 경우도 마찬가지로 토양 환경으로의 누출로 인한 영향 평가에 대한 연구는 없었고, 누출 사고 시나리오에 대해 피해 범위를 예측하고 위험도를 분석하는 연구를 수행한 바 있다(김태옥 외, 2004; Kang et al., 2017). 포름알데히드의 누출에 대한 연구는 없었다. 이와 같이 국내 인화성 물질 누출 사고로 인해 인화성 물질이 토양 환경으로 유입되어 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없는 수준이라고 볼 수 있다.

국내의 경우 누출 사고에 의해 토양으로 유입된 인화성 물질의 토양 내 거동에 대한 연구는 미비하나, 오염된 토양에서 벤젠과 같은 인화성 물질의 물질적 특성에 기반한 거동 특성이 오염물질 제거에 미치는 영향을 살펴보기 위한 흡착 연구가 수행된 바 있다(Baek et al., 2001; Cho and Ahn, 2006). 예를 들어, 토양 내 유기탄소함량이 대수층 매질체 내 벤젠의 흡착 및 탈착에 미치는 영향을 연구한 바 있다(Choi, 2004). 또한 흡착제를 이용한 오염 토양 내 벤젠 제거를 위해 흡착제에 대한 벤젠의 흡착 특성을 연구한 바도 있으나(Kwon, 2014), 토양 환경 매체 내 벤젠과 같은 인화성 물질의 거동에 대한 연구는 미비한 실정이다. 국외에서도 누출 사고와 별개로 토양 또는 토양 환경에서의 인화성 물질의 거동에 대한 연구는 다수 수행되었다. 캐나다에서 수행한 한 연구에서는 환경 매체(대기, 수질, 토양) 내 벤젠 및 벤젠 계열 물질들의 거동 평가를 위해 화학물질 분류, 배출량 정량화 및 환경 배경 농도, 물질별 거동 평가, 지역 물질 수치 모델링, 부지 평가의 5단계 평가 시스템을 사용하였다(MacLeod and Mackay, 1999). 또한 인위적으로 오염시킨 토양에서 벤젠의 휘발 및 미생물의 분해에 의한 저감 정도를 연구한 바 있다(Anderson et al., 1991). 이 밖에도 토양 내에서 화학적, 생물학적(미생물에 의한 분해 또는 식물에 의한 식물정화) 저감에 대한 연구가 수행된 바 있다(Newman et al., 1998; Miller et al., 2004; Rodin et al., 2008; Limmer and Burken, 2016). 예를 들어, 인화성 물질 중 하나인 메틸 클로라이드를 분해할 수 있는 토양 미생물에 대한 연구가 수행된 바 있다(Miller et al.,

2004). 또한, 다이케틸하이드라진의 경우 토양 내에서 분해되어 생성되는 중간생성물의 이동성이 큰 특성을 가진다는 연구 결과를 보고한 바 있다(Rodin et al., 2008). 이와 같이 국내·외 모두 누출 사고와 관련된 인화성 물질의 토양 내 거동에 대한 연구는 미비하나, 상대적으로 오염 토양 내에서의 인화성 물질의 거동에 대한 연구는 일부 이루어지고 있는 것으로 보인다.

인화성 물질 중 하나인 아크릴로니트릴의 경우, 1999년 8월 지진으로 인해 터키에서 누출 사고가 발생한 바 있고, 이로 인한 아크릴로니트릴의 지하수로의 이동 및 누출 부지에서의 거동을 알아보기 위한 모델링을 수행한 바 있다(Şengör, and Ünlü, 2013). 이를 통해 누출 부지의 수문 지질학적 특성이 누출 물질의 이동 및 거동을 예측하는데 가장 중요한 인자라고 보고한 바 있다(Şengör, and Ünlü, 2013). 벤젠의 경우 단일 물질이 저장 탱크나 화학공장에서 누출되는 사고보다는 오일 누출에 의해 지하수나 토양으로 유입되는 누출 사고가 빈번히 일어나고 있고, 이와 관련되어 누출 부지에서의 생물학적 분해와 이 때 생성되는 생성물로 인한 독성 변화 등에 연구가 수행된 바 있다(Kang et al., 2006; Bekins et al., 2016; Wilson et al., 2016).

#### 4. 인화성 물질의 토양 및 지하수 환경 내 환경 독성 평가

인화성 물질은 피부 부식성, 피부 자극성, 생식 독성 등 유해성을 가지고, 일부 물질들은 발암성 물질로 분류된다. 따라서 누출 사고에 의해 토양 또는 지하수로 유입된 인화성 물질은 육상 또는 수생 생물에 독성 영향을 가질 수 있다. 본 연구의 대표 물질로 선정한 포름알데히드와 벤젠은 어류, 수생 무척추동물, 조류, 미생물에 대한 독성 값을 가진다(<https://echa.europa.eu/>). 하지만 각 물질에 대한 독성값은 토양 또는 지하수에 유입된 물질의 독성값과는 다를 수 있다. 이는 환경 매체 내 다양한 이온들과 유기물질들이 독성을 발현하는 물질의 생물학적 이용성에 영향을 줄 수 있기 때문이다(Nam and Kim, 2002). 예를 들면, 토양으로 유입된 휘발성 유기오염물질(예: 벤젠 증기)의 경우 토성과 토양의 수분함량에 따라 토양에 흡착하는 정도가 영향을 받게 되어 이동성이 변할 수 있다(Petersen et al., 1995). 건조한 토양의 경우 휘발성 유기오염물질은 비표면적이 높은 토양(예: 높은 점토 함량)에 흡착이 잘 되지만, 젖은 토양의 경우 유기탄소함량이 높은 토양에서 높은 흡착률을 보인다(Petersen et al.,

1995). 중금속의 경우 토양의 지화학적 특성을 반영한 토양 조사 및 평가가 이루어지고 있으나(Wilson et al., 2008), 인화성 물질과 같은 유기성 오염물질의 경우 이러한 연구가 미비한 실정이다. 또한 누출 사고의 경우는 토양 또는 지하수로 유입된 물질이 aging 되는 시간이 짧아 aging에 의한 영향이 적지만, 빠른 대응이 안 되고 누출된 물질이 토양 내에서 aging 되는 경우 누출된 물질의 생물학적 이용성이 달라져 독성 영향이 달라질 수 있다(남경필 외, 2002). 하지만 인화성 물질의 토양으로의 누출 후 환경 인자를 고려한 독성 영향에 대한 연구는 미비한 실정이고, 누출 사고 시 환경 영향에 대한 정확한 평가를 위해서는 환경 영향, 특히 토양 환경 특성을 고려한 인화성 물질의 독성에 대한 연구가 필요하다.

#### 4. 결 언

최근 잇따라 발생하는 화학물질 누출 사고를 조기에 차단하고 중장기적으로 화학사고의 위협에서 벗어나기 위해서는 선진 사고예방시스템을 갖추고 인적, 제도적 인프라를 보강할 필요가 있다. 본 연구에서는 화학사고 물질 중 인화성 물질을 대상으로 대표 물질을 선정하여 물리화학적 특성, 생물학적 특성 및 독성을 조사하고 해당 물질이 토양 및 지하수 환경에 유입되었을 때의 거동에 대해 기존 연구 결과를 바탕으로 제시하였다. 포름알데히드와 벤젠과 같은 인화성 물질의 물리화학적 특성에 따르면 이들은 물에 녹아 토양 및 지하수에서 높은 이동성을 가질 수 있고, 토양의 수분함량에 따라 휘발 여부가 결정된다. 또한 토양 및 지하수 내에서 생물학적으로 분해가 가능하다. 실제 토양 환경에서 이들의 이동성 및 거동에 영향을 줄 수 있는 다양한 요소들(예: 토성, 유기물 함량, 양이온 교환능력, 미생물 군집)이 있다. 하지만 이러한 요소가 환경 내 인화성 물질의 이동성, 거동, 및 독성에 미치는 영향에 대한 연구가 부족한 실정이다. 따라서 인화성 물질 누출 사고를 대비하기 위해 환경 내 인화성 물질의 거동에 대한 보다 심도 있는 연구가 필요하고, 이는 누출 사고에 적합한 대응 지침 개발에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 사 사

본 논문은 정부(환경부)의 재원으로 화학물질안전원의 지원을 받아 수행하였습니다(NICS-SP2018-3).

#### References

- Anderson, T.A., Beauchamp, J.J., and Walton, B.T., 1991, Fate of volatile and semivolatile organic chemicals in soils: Abiotic versus biotic losses, *J. Environ. Qual.*, **20**(2), 420-424.
- Atkinson R., 1994, Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **Monograph No. 2**, 1-216.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., and Subcommittee, I.U.P.A.C., 2006, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II-gas phase reactions of organic species, *Atmos. chem. Phys.*, **6**(11), 3625-4055.
- Baek, D.S., Park, C.H., Kim, D.J., Kim, H.S., Lee, H.W., and Park, Y.K., 2001, Transport and Degradation of Benzene affected by Hydrogen Peroxide and Microorganism in a Sandy Soil, *J. Soil Groundw. Environ.*, **6**(2), 49-56.
- Bekins, B.A., Cozzarelli, I.M., Erickson, M.L., Steenson, R.A., and Thorn, K.A., 2016, Crude oil metabolites in groundwater at two spill sites, *Groundwater*, **54**(5), 681-691.
- Betterton, E.A. and Hoffmann, M.R., 1988, Henry's law constants of some environmentally important aldehydes, *Environ. Sci. Technol.*, **22**(12), 1415-1418.
- Boubík, T., Fried, V., and Hála, E., 1984, The vapour pressures of pure substances, **Vol. 17**. Elsevier Science Publishing Company, Inc., Amsterdam, The Netherlands
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., and Ross, A.B., 1988, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**(2), 513-886.
- Cho, S.J. and Ahn, D.H., 2006, Characteristics of Adsorption and Movement of Benzene, Phenol, 2,4-DCP in Soil, *J. Korea Soc. Environ. Administ.*, **9**, 165-170.
- Choi, J.W., 2004, Effect of PAC on sorption desorption kinetics of benzene, Master dissertation at Korea University.
- Cooke, C.M., Bailey, N.J., Shaw, G., Lester, J.N., and Collins, C.D., 2003, Interaction of formaldehyde with soil humic substances: separation by gfc and characterization by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **70**(4), 761-768.
- Daubert, T.E. and Danner, R.P., 1989, Physical and thermodynamic properties of pure chemicals data compilation, Taylor and Francis., Washington, D.C..
- De, S.K. and Chandra, K., 1978, Adsorption of formaldehyde by Indian clay minerals, *Sci. Cult.*, **44**, 462-464.
- Gerberich H.R. and Seaman G.C., 2013, Formaldehyde. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Online Posting

Date: Jan 18, 2013. John Wiley & Sons, New York, NY.

Grbić-Galić, D., 1990, Methanogenic transformation of aromatic hydrocarbons and phenols in groundwater aquifers, *Geomicrobiol. J.*, **8**(3-4), 167-200.

Han, T.I., Moon, J.Y., Hwang, Y.W., and Cheon, Y.W., 2016, 불산 및 벤젠 실내 저장시설에서의 소량누출에 따른 피해 영향범위 선정에 관한 연구, *Korea Soc. Ind., Eng. Chem.*, 369-369.

Hansch, C., Leo, A., Hoekman, D., and Livingstone, D.J., 1995, Exploring QSAR: hydrophobic, electronic, and steric constants, **Vol. 48**, American Chemical Society, Washington, DC.

Haider, K., Jagnow, G., Kohnen, R., and Lim, S.U., 1974, Degradation of chlorinated benzenes, phenols and cyclohexane derivatives by benzene and phenol utilizing soil bacteria under aerobic conditions, *Arch. Microbiol.*, **96**(3), 183-200.

Hodson, J. and Williams, N.A., 1988, The estimation of the adsorption coefficient (Koc) for soils by high performance liquid chromatography, *Chemosphere*, **17**(1), 67-77.

Howard, P., Durkin, P.R., and Schuth, C., 1974, Benzene: Environmental Sources of Contamination, Ambient Levels, and Fate - Final Report - Task One. USEPA-560/5-75-005. Office of Toxic Substances, US Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

Hustert, K., Mansour, M., Parlar, H., and Korte, F., 1981, Der EPA-Test-eine Methode zur Bestimmung des photochemischen Abbaus von organischen Verbindungen in aquatischen Systemen, *Chemosphere*, **10**(9), 995-998.

Hutchins, S.R. and Wilson, J.T., 1991, Laboratory and field studies on BTEX biodegradation in a fuel-contaminated aquifer under denitrifying conditions, In: Hinchee RE, Olfenbittel RF (ed), *In Situ Bioreclamation*, Butterworth-Heinemann, Boston, MA, p.157-172

IARC, 1992-present, Agents classified by the IARC monographs, <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/>, [accessed 18.12.04].

Kang, D.H., Chung, S.Y., and Go, D.H., 2006, The Contamination Characteristics of BTEX and TPH Components in Silty Soils with the Oil Leakage Event from Point Source, *J. Eng. Geol.*, **16**(4), 393-402.

Kang, S.J., Lee, I.K., Moon, J.Y., and Chon, Y.W., 2017, Risk Analysis of Ammonia Leak in the Refrigeration Manufacturing Facilities, *J. Korean Inst. Gas*, **21**(1), 43-51.

Kitchens, J.F., Casner, R.E., Edwards, G.S., Harward, W.E.I.I.I., Macri, B.J., 1976, Investigation of selected potential environmental contaminants: formaldehyde. Available from the National Technical Information Service, Springfield VA 22161 as PB-256 839, US Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

Kwon, Y.J., 2014, Catalytic and adsorptive degradation of

BTEX and diesel compounds by nano-pore ceramic adsorbent, Doctoral dissertation at Hanyang University.

Lee, H.C., Kim, H.J., Shin, D., and Kim, T.O., 2004, Consequence Analysis for Accidental Releases of Toxic Gases through Risk Based Inspection using API-581, *J. Korean Inst. Gas*, **8**(4), 8-14.

Limmer, M. and Burken, J., 2016, Phytovolatilization of organic contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, **50**(13), 6632-6643.

Lyman, W.J., Reehl, W.F., and Rosenblatt, D.H., 1990, Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behavior of organic compounds, American Chemical Society, Washington, D.C.

Mackay, D., Shiu, W.Y., and Sutherland, R.P., 1979, Determination of air-water Henry's law constants for hydrophobic pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, **13**(3), 333-337.

MacLeod, M. and Mackay, D., 1999, An assessment of the environmental fate and exposure of benzene and the chlorobenzenes in Canada, *Chemosphere*, **38**(8), 1777-1796.

May, W.E., Wasik, S.P., Miller, M.M., Tewari, Y.B., Brown-Thomas, J.M., and Goldberg, R.N., 1983, Solution thermodynamics of some slightly soluble hydrocarbons in water, *J. Chem. Eng. Data*, **28**(2), 197-200.

Miller, L.G., Warner, K.L., Baesman, S.M., Oremland, R.S., McDonald, I.R., Radajewski, S., and Murrell, J.C., 2004, Degradation of methyl bromide and methyl chloride in soil microcosms: Use of stable C isotope fractionation and stable isotope probing to identify reactions and the responsible microorganisms, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **68**(15), 3271-3283.

Nam, K. and Kim, J.Y., 2002, Aging and Bioavailability, and Their Impact on Risk-Based Remedial Endpoint, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **11**, 1975-2000.

NCIS (National Chemical Information System), 2018, <http://ncis.nier.go.kr/>, Formaldehyde. [accessed 18.09.11].

Neff, J.M. and Sauer, T.C., 1996, Aromatic hydrocarbons in produced water. In *Produced Water 2*. Boston, MA: Springer, pp. 163-175

Newman, L.A., Doty, S.L., Gery, K.L., Heilman, P.E., Muiznieks, I., Shang, T.Q., Siemieniec, S.T., Strand, S.E., Wang, X., Wilson, A.M., and Gordon, M.P., 1998, Phytoremediation of organic contaminants: a review of phytoremediation research at the University of Washington, *J. Soil Contam.*, **7**(4), 531-542.

NITE, 2016, Chemical Risk Information Platform (CHRIP). Biodegradation and Bioconcentration Results, National Institute of Technology and Evaluation (NITE), Tokyo, Japan.

OECD, 2002, SIDS initial assessment report for SIAM 14, Formaldehyde (CAS No. 50-00-0), <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/FORMALDEHYDE.pdf>, [accessed 18.12.04].

- Park, K.C. and Kim, B.J., 2000, An Evaluation of the Fire and Explosion Effect by BTX released in a Chemical Plant, *J. Korean Inst. Gas*, **9**, 9-18.
- Petersen, L.W., Moldrup, P., El-Farhan, Y.H., Jacobsen, O.H., Yamaguchi, T., and Rolston, D.E., 1995, The effect of moisture and soil texture on the adsorption of organic vapors, *J. Environ. Qual.*, **24**(4), 752-759.
- Pickrell, J.A., Mokler, B.V., Griffiths, L.C., Hobbs, C.H., and Bathija, A., 1983, Formaldehyde release rate coefficients from selected consumer products, *Environ. Sci. Technol.*, **17**(12), 753-757.
- Reinhard M., Shang, S., Kitanidis, P.K., Orwin, E., Hopkins, G.D., Blier, H.R., and LeBron, C.A., 1996, In situ BTEX biotransformation under intrinsic and nitrate- and sulfate-reducing conditions, *the 211th American Chemical Society National Meeting*, American Chemical Society, New Orleans, Louisiana, March 24-28, **37**(1), 210-212.
- Rodin, I.A., Moskvina, D.N., Smolenkov, A.D., and Shpigun, O.A., 2008, Transformations of asymmetric dimethylhydrazine in soils, *Russ. J. Phys. Chem. A+*, **82**(6), 911-915.
- Şengör, S.S. and Ünlü, K., 2013, Modeling contaminant transport and remediation at an acrylonitrile spill site in Turkey, *J. Contam. Hydrol.*, **150**, 77-92.
- Shin, D., Kim, Y., and Moon, H.S., 2018, Factors on fate and toxicity of strong acids in groundwater and soil environment, *Environ. Health Toxicol.*, in press.
- Su, F., Calvert, J.G., and Shaw, J.H., 1979, Mechanism of the photooxidation of gaseous formaldehyde, *J. Phys. Chem.*, **83**(25), 3185-3191.
- TOXNET (Toxicology Data Network), 2018, Formaldehyde. <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~PJqFh7:1>, [accessed 18.09.11].
- Trost, B., Stutz, J., and Platt, U., 1997, UV-absorption cross sections of a series of monocyclic aromatic compounds, *Atmos. Environ.*, **31**(23), 3999-4008.
- US DHHS (US Department of Health and Human Services), 2016, 14th Report on carcinogens, <https://ntp.niehs.nih.gov/pub-health/roc/index-1.html#toc1>. [accessed 18.08.02].
- US EPA, 2008, Reregistration Eligibility Decision for formaldehyde and paraformaldehyde (Case 0556). EPA 739-R-08-004, <https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/formaldehyde-red.pdf>, [accessed 18.08.03].
- US EPA, 2012, EPI Suite™ - Estimation Program Interface. Ver. 4.11., <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface>, [accessed 18.08.02].
- Verschuere, K., 2001, Handbook of environmental data on organic chemicals: **Vol. 1** (No. Ed. 4). John Wiley and Sons, Inc., New York, NY.
- Wilson, J.T., Adair, C., White, H., and Howard, R.L., 2016, Effect of biofuels on biodegradation of benzene and toluene at gasoline spill sites, *Groundwater Monit. R.*, **36**(4), 50-61.
- Wilson, M.A., Burt, R., Indorante, S.J., Jenkins, A.B., Chiaretti, J.V., Ulmer, M.G., and Scheyer, J.M., 2008, Geochemistry in the modern soil survey program, *Environ. Monit. Assess.*, **139**(1-3), 151-171.
- Zhang, W.X. and Bouwer, E.J., 1997, Biodegradation of benzene, toluene and naphthalene in soil-water slurry microcosms, *Biodegradation*, **8**(3), 167-175.