Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric. 2017;36(4):288-292. Korean
Published online 2017 November 27. https://doi.org/10.5338/KJEA.2017.36.4.37

Online ISSN: 2233-4173
Print ISSN: 1225-3537

Research Article

CrossMark Open Access

사염화규소 누출사고지점 주변 식물에 대한 노출지표 평가

박재선[1,2], 김지영[3], 김명옥[2], 박현우[2], 정현미[4], 최종우[2*]

[1]연세대학교 이과대학 지구시스템과학과, [2]국립환경과학원 환경기반연구부 환경측정분석센터, [3]환경부 원주지방환경청 측정분석과, [4]국립환경과학원 환경기반연구부

Evaluation of Exposure Indicators for Plants by Silicon Tetrachloride Release

Jae-Seon Park[1,2], Jee-Young Kim[3], Myeong-Ock Kim[2], Hyun-Woo Park[2], Hyen-Mi Chung[4] and Jong-Woo Choi[2*] ([1]Department of Earth System Sciences, College of Science, Yonsei University, Seoul 03722, Korea, [2]Environmental Measurement & Analysis Center, Fundamental Environment Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea, [3]Monitoring and Analysis Division, Wonju Regional Environmental Office, Ministry of Environment, Wonju 26461, Korea, [4]Fundamental Environment Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea)

Received: 15 November 2017/ Revised: 21 November 2017/ Accepted: 23 November 2017

ORCID
Jae-Seon Park
http://orcid.org/0000-0003-2660-5924
Jong-Woo Choi
http://orcid.org/0000-0003-2331-3213

Abstract

BACKGROUND: Silicon tetrachloride reacts with moisture in the atmosphere to generate hydrogen chloride, which affects the environment. Since silicon tetrachloride and its by-products are dispersed in the atmosphere in a short time after the silicon tetrachloride release into the atmosphere, it is difficult to directly assess the extent of environmental impact. In the present study, the exposure test of silicon tetrachloride or hydrogen chloride was examined in order to establish the criterion of the range affected by the silicon tetrachloride release, and the actual crops in the area exposed to silicon tetrachloride leakage were analyzed.
METHODS AND RESULTS: For the experiment of exposure to silicon tetrachloride or hydrogen chloride, the leaves of red-pepper and corn were used in glass sealed containers. In the actual accident area, 59 samples from 10 different kinds of crops were collected. The pretreatment of the sample was performed by freezing and grinding, and then extracted using distilled water. The pH and concentration of chloride (Cl^-) ion of the extracted solution were measured using pH meter and ion chromatograph, respectively.
CONCLUSION: Exposure to silicon tetrachloride caused visible damage, increasing the concentration of chloride ion, and decreasing the pH as well as hydrochloric acid. In the actual crops of the affected area, the tendency was the same as the result of the laboratory test, and the range of influence could be estimated through the concentration of Cl^- ion over 2,000 mg/kg, and the correlation evaluation between the concentration of Cl^- and pH. Therefore, the concentration of Cl^- ion and the correlation between Cl^- and pH would be considered as the factors to estimate the influence range of silicon tetrachloride release.

Key words: Chemical release, Environmental impact, Environmental pollutant, Hydrogen chloride, Silicon tetrachloride

*Corresponding author: Jong-Woo Chio
Phone: +82-32-560-8383; Fax: +82-32-560-7905;
E-mail: cjw111@korea.kr

서 론

2015년 폴리실리콘 공정 배관 밸브에서 발생한 크랙의 보수 과정에서 사염화규소($SiCl_4$) 약 108 kg이 누출되어 인근 지역(남동 방향 약 27,000 m^2 및 그 주변지역)으로 사염화규소 및 그 부산물에 의해 주변 식물에서 고사 현상이 나타났고, 일부 주민들이 피부자극, 두통 등의 노출 증상을 호소하는 등 환경 영향이 발생하였다.

사염화규소는 규소를 중심으로 염소가 결합하고 있는 정사면체 구조를 갖고, 발연성이 강한 무색 액체로 녹는점은 –69.4℃, 끓는점은 57.3℃이며, 독성과 부식성이 강한 물질이다(Lewis, R. J., 1996; Simmler, 2000; Jianwen *et al.*, 2015). 사염화규소의 제조는 염소를 비결정규소, 페로실리콘(ferrosilicon) 등과 함께 가열하거나, 이산화규소를 마그네슘 또는 탄소와 가열한 후 염소를 통과시키거나, 사염화탄소 증기를 가열한 이산화규소와 반응시켜 제조한다(Simmler, 2000; Park *et al.*, 2013). 사염화규소는 주로 실리콘을 제조하거나 고순도 실리카 및 용융 실리카 유리의 제조에 사용되며, 태양전지의 솔라 셀(solar cell) 기판의 원재료인 폴리실리콘을 만드는데 사용되는 주원료이다. 사염화규소가 대기 중으로 노출되게 되면 대기 중 수분과 반응하면서 다음 식과 같이 염화수소가 생성된다(Kapias *et al.*, 2001).

$$SiCl_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4HCl$$

이 염화수소는 부식성이 강하고, 안구와 호흡기 등에 자극을 주는 등 환경에 영향을 미칠 수 있는 물질이다(National Research Council, 1998, 2009). 중국 등 해외에서도 사염화규소 유출 사고가 발생하여 인명 피해와 작물 등의 재산피해를 주는 등 환경에 영향을 미친 사례가 보고되었다(Jianwen *et al.*, 2015). 그러나 사염화규소의 누출 후 단시간 내에 사염화규소 및 그 부산물들이 대기 중으로 분산되기 때문에 사고 발생 후 환경에 대한 영향 범위를 직접적으로 판단하기 어렵다. 대부분의 경우, 인체에 대한 영향은 이상 증세를 호소하는 주민들을 대상으로 건강영향 조사를 실시하고, 식물체 등 환경에 대한 영향은 육안으로 고사현상을 판단하여 환경영향 범위를 판단할 뿐, 현재까지 영향 범위를 판단하기 위한 직접적인 과학적 근거가 아직 미비한 실정이다.

본 연구에서는 사염화규소의 누출 시 환경에 영향을 미친 범위의 판단을 위한 기준을 마련하고자, 사고 발생지역의 주요 작물 중 옥수수 잎과 고춧잎을 대상으로 사염화규소와 염화수소에 대한 노출 실험을 수행하였다. 또한, 실제 사염화규소 누출 피해지역의 농작물들을 채취하여 동일한 분석을 수행하였다. 이를 통해 사염화규소 또는 염화수소로 인해 영향을 받은 식물의 물리 · 화학적 특성 변화를 관찰하고, 영향판단 기준을 도출하고자 하였다.

재료 및 방법

노출 실험

실험 대상은 고춧잎과 옥수수 잎을 사용하였으며, 작물에 대한 사염화규소와 염화수소 가스의 영향을 확인하기 위하여, 사염화규소와 염산을 식물체에 노출시켜 피해양상을 살펴보았다. 노출 방법은 사염화규소 또는 염산(37% hydrochloric acid)을 각각 유리밀폐용기(부피 18.5 L)에 넣고, 90분간 작물을 방출되는 가스에 노출시켰다. 이때, 주입하는 사염화규소와 염산 내의 총 염소이온(Cl^-)의 양이 동일하도록 각각 사염화규소 2.865 mL, 염산 8.2 mL를 넣어 주었다. 노출 시간별로 작물의 상태를 기록하고, 노출 전과 후의 식물체 내 수용성 염소이온의 농도와 pH를 측정하였다.

사고지역 시료 채취

시료의 채취는 사고지점 반경 2.6 km 이내에서 사고 발생 후 5일 이내에 채취하였으며, 가시적인 피해가 보이는 지역의 농작물과 피해를 받지 않은 정상작물로 구분하였다. 채취한 시료의 종류는 농작물 10 종 59개(벼 24, 옥수수 7, 콩 7, 고추 6, 땅콩 3, 매실나무 3, 감나무 2, 참깨 5, 들깨 1, 대추나무 1) 시료를 채취하였다. 채취한 시료들은 PE(Poly ethylene) 재질의 지퍼백에 넣어 밀봉한 후 4℃ 이하로 보관하였다.

시료 전처리 및 분석 방법

시료의 전처리는 먼저 시료를 테플론 가위로 잘게 자르고 액화질소를 처리하여 동결시킨 뒤, 막자사발로 분쇄하여 분말 시료로 조제하였다. pH와 염소이온의 농도를 측정하기 위해 분말 시료 0.5 g에 증류수 20 mL를 넣고 교반기에서 10분간 추출한 후, 0.2 μm cellulose acetate 필터를 통과시킨 용액을 분석에 사용하였다. pH 측정은 추출액 5 mL를 시험관으로 분취하여 pH 미터(메틀러, S220)로 측정하였으며, 염소이온의 농도는 추출액을 적당한 농도로 희석하여 이온크로마토그래프(다이오넥스, ICS 3000)를 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

사염화규소/염산 노출에 의한 식물의 가시적 피해증상

사염화규소와 염산의 노출시간이 경과함에 따라 잎들이 점차 황녹색 또는 황갈색으로 변하였다(Fig. 1, 2). 염화수소 가스는 식물체내에 흡수되어 유기물질을 산화시켜 세포가 사멸되고, 기공으로 흡수되어 엽록소의 Mg^{2+}와 염화수소의 H^+가 치환되어 엽록소를 파괴시키며, 잎의 가장자리부터 황갈색

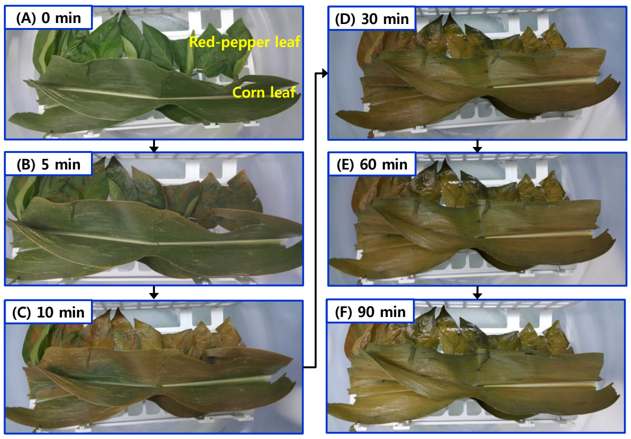

Fig. 1. The change of visible damage of crop over time after $SiCl_4$ exposure. Reaction time: (A) 0 min, (B) 5 min, (C) 10 min, (D) 30 min, (E) 60 min, (F) 90 min.

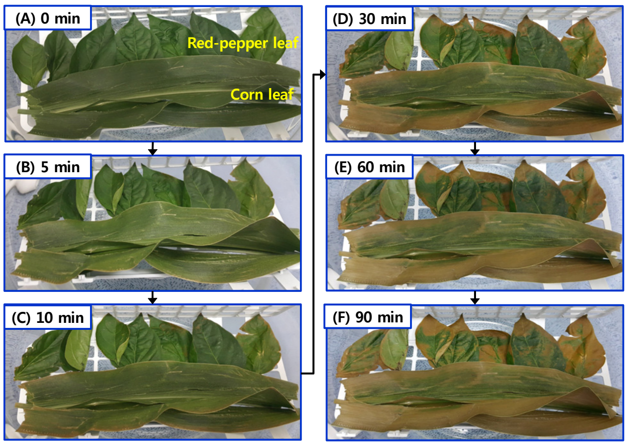

Fig. 2. The change of visible damage of crop over time after HCl exposure. Reaction time: (A) 0 min, (B) 5 min, (C) 10 min, (D) 30 min, (E) 60 min, (F) 90 min.

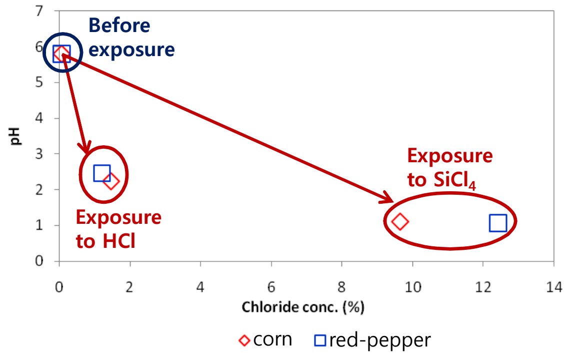

Fig. 3. The change of the concentration of chloride ion and pH after exposure of $SiCl_4$ or HCl.

또는 회백색으로 고사하게 된다.(National Institute of Agricultural Science & Technology, 1998) 사염화규소와 염산의 영향을 비교하였을 때, 90분 후 사염화규소에 의한 작물 피해는 잎 전체가 황갈색으로 변화되었으며(Fig. 1), 염산의 경우 잎 중앙부를 제외한 가장자리부터 황갈색으로 변하는 것으로 관찰되었다(Fig. 2). 사염화규소가 염산에 비하여 가시적 피해 정도가 높은 것으로 보이며, 이는 1) 사염화규소의 휘발성이 높아(25.9 kPa at 20℃) 실험에 사용된 전량(2.865 mL)이 모두 기화되어 잎에 영향을 크게 준 것으로 보이며, 2) 염산의 경우 용액 상태(37%, concentrated)로 휘발성이 사염화규소보다 낮아(14.5~28.3 kPa) 가시적 피해가 비교적 낮은 것으로 판단된다.

사염화규소/염산 노출 실험 후 염소이온(Cl^-) 및 pH 변화

추출액의 염소이온 분석 결과, 노출 전 옥수수 잎에서는 564 mg/kg이, 고춧잎에서는 520 mg/kg이 검출되었으나, 사염화규소 노출 후에는 옥수수 잎의 경우 96,433 mg/kg, 고춧잎의 경우 124,213 mg/kg으로 노출 후에 옥수수 잎과 고춧잎에서 각각 171배, 239배 증가하였다(Fig. 3). 염산에 노출시킨 결과에서는 옥수수 잎이 14,538 mg/kg, 고춧잎이 11,951 mg/kg으로 각각 26배(옥수수 잎), 23배(고춧잎)가 증가하였다. 추출액의 pH는 노출 전 옥수수 잎과 고춧잎 모두 pH 5.81이었으며, 사염화규소 노출 후 옥수수 잎은 pH 1.12로, 고춧잎은 pH 1.07로 감소하였으며, 염산 노출 후에는 각각 pH 2.25(옥수수 잎), pH 2.47(고춧잎)으로 감소하였다(Fig. 3). 이는 식물체의 가시적 피해 정도와 일치하는 결과를 보이는 것으로, 사염화규소에 노출된 경우가 염산보다 농작물 내 Cl^-의 농도가 높고 pH가 낮은 이유는 가시적 피해와 마찬가지로 휘발성의 차이 때문인 것으로 판단된다.

사염화규소는 탈염소화반응에 의해 삼염화규소($HSiCl_3$) 등 이차 염화규소물질들(H_nSiCl_{4-n}, n=1,2,3)의 형성이 가능하다. 이는 사염화규소 누출 후 염화수소 이외에 식물체에 직접 영향을 줄 수 있는 또 다른 경로가 될 수 있지만, 이 물질들이 식물체에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 미비하다. 본 연구에서는 사염화규소 또는 그 부산물들(염화수소, 이차 염화규소물질들)이 식물체에 미치는 영향 기작을 규명하기보다는, 식물체의 영향여부를 판단하기 위한 근거를 제시하고자 하였다. 사염화규소가 식물체에 미치는 영향 기작을 밝히기 위해서는 추후 사염화규소 외 이차 염화규소물질들에 대한 추가 실험이 필요할 것으로 판단된다.

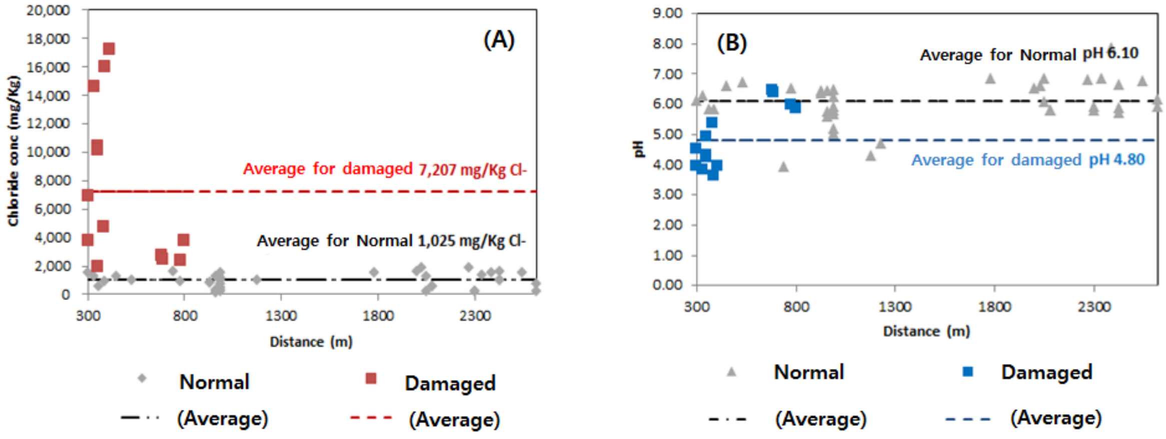

Fig. 4. The change of (A) the concentration of chloride ion, and (B) pH over distance.

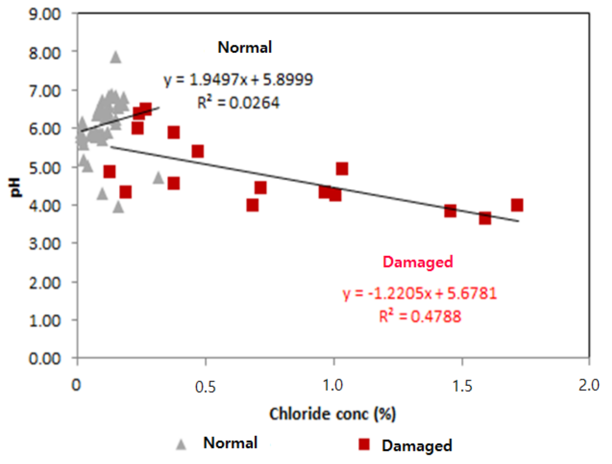

Fig. 5. The correlation between the concentration of chloride ion and pH in the accidental area.

피해지역 농작물의 염소이온 농도 및 pH

농작물 10종 총 59개 시료에 대한 추출액의 염소이온 농도를 측정한 결과, 가시적 피해작물의 평균 염소이온 농도는 7,207 mg/kg(2,405~17,212 mg/kg)으로 나타났으며, 가시적 정상작물은 평균 1,025 mg/kg(143~3,182 mg/kg)으로 나타나 피해작물의 경우가 정상작물보다 염소이온 농도가 약 7배 높게 나타났다(Fig. 4(A)). 기존 연구에 의하면 과실수 및 콩과 등의 식물체 내 Cl^-의 농도가 3,000~3,500 mg/kg 이상일 때 생리독성을 받을 수 있는 것으로 보고된 바 있다(Ayers and Westcot, 1985; Marschner, 1995). 그러나, 대상 작물의 경우 어린 상태이기 때문에 장애 농도값을 이보다 낮게 적용하는 것이 타당할 것으로 판단된다. 피해 작물의 평균 pH는 4.80(3.62~6.44)이었고, 정상작물의 경우 평균 pH 6.10(3.94~7.88)으로 피해작물의 pH가 정상작물에 비해 낮게 나타났다(Fig. 4(B)). Hindawi(1968)는 염소 가스와 염화수소 가스에 의한 영향을 받은 작물의 잎이 황갈색으로 변하는 것을 관찰하였으나, 염소이온의 농도는 피해 유무와 큰 상관관계가 없는 것으로 보고하였다. 그러나, 이는 서로 다른 3종들(피해작물 2종, 정상작물 1종)을 비교한 결과로서, 각 종들의 특성에 따라 염소이온의 농도가 다르게 나타날 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 피해 유무를 판단하기 위해서는 인근 지역에서 동일 작물의 염소이온 농도와 pH를 서로 비교해야 할 것으로 사료된다.

염소이온 농도와 pH의 상관관계를 살펴보면, 가시적 피해작물의 수용성 Cl^- 농도와 pH는 음의 상관관계(y=-1.2205x +5.6781, R^2=0.4788)로 나타났고, 피해작물(16시료)의 염소이온 농도가 높아질수록 pH가 낮아지는 경향을 보이는 것은 염화수소의 영향을 주로 받은 것으로 판단된다(Fig. 5). 또한 정상작물은 상관관계가 낮고(R^2=0.0264), 기울기가 양의 상관관계를 보여주고 있어 염화수소의 영향일 가능성이 낮다고 판단된다. 염소이온 농도가 대조군 범위를 벗어나 2,000 mg/kg 이상이고, 염소이온 농도와 pH와의 상관관계를 보이는 시료는 총 59시료 중 16시료였으며, 대부분 사고지점에서 남동쪽으로 약 800 m 범위에 분포하였다. 따라서 농작물 시료의 경우, 사고물질의 영향여부는 작물의 정상/피해구분으로 1) Cl^- 농도가 2,000 mg/kg 기준, 2)Cl^- 농도와 pH와의 상관성을 고려하여 영향범위를 산정하는데 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

결 론

사염화규소에 작물을 노출시키면 염산 용액에 노출시킨 경우와 유사한 가시적인 피해증상이 나타난다. 작물 내 수용성 염소이온의 농도는 증가하고, pH가 낮아지는 것은 염산 용액에서 발생한 염화수소 기체에 의한 영향인 것으로 판단된다. 사염화규소에 노출시킨 경우에는 휘발된 사염화규소가 대기 중 수분과 반응하거나 식물체 내 수분과 반응하여 염화수소 기체를 발생시킬 수 있고, 이로 인해 염산에 노출시킨 경우와 마찬가지로 작물 내 수용성 염소이온이 증가하고 pH가 낮아지는 것으로 판단된다. 실제 피해지역의 농작물 시료에서도 실내 실험의 결과와 같은 경향성이 나타났으며, 염소이온 2,000 mg/kg 이상, Cl^-와 pH의 상관성을 통한 평가 결과는 가시적 피해판단 범위와 잘 일치하였다. 따라서 사염화규소 누출 사고 발생 시, 피해지역의 판정을 위한 과학적 기준으로서 사고지역의 식물체 내 염소이온의 농도와 pH가 제시될 수 있을 것으로 사료된다.

Notes

The author declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This work was supported by the National Institute of Environmental Research R&D (1900-1946-303-210-13) of Korea government (NIER).

References

Ayers, R. S., & Westcot, D. W. (1985). *FAO irrigation and drainage paper 29. Water quality for agriculture*, pp. 77-79, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Italy.

Hindawi, I. J. (1968). Injury by sulfur dioxide, hydrogen fluoride, and chlorine as observed and reflected on vegetation in the field. Journal of the Air Pollution Control Association, 18(5), 307-312.

Jianwen, Z., Xinxin, Y., Yanan, X., Jian, Z., Xiaoping, Z., & Chunming, J. (2015). Numerical investigation on three-dimensional dispersion and conversion behaviors of silicon tetrachloride release in the atmosphere. Journal of Hazardous Materials, 288, 1-16.

Kapias, T., Griffiths, R. F., & Stefanidis, C. (2001). Spill behaviour using REACTPOOL Part II. Results for accidental releases of silicon tetrachloride ($SiCl_4$). Journal of Hazardous Materials, A81, 209-222.

Lewis, R. J. (1996). *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*, p. 2927, 9th eds. Van Nostrand Reinhold, New York, USA.

Marschner, H. (1995). *Mineral Nutrition in Higher Plants*, pp. 396-404, 2nd eds. Academic Press. London, UK.

National Institute of Agricultural Science & Technology (1998). Interpretation of crop damage by environmental pollution, p. 15, Rural Development Administration, Korea.

National Research Council (1998). *Assessment of Exposure-Response Functions for Rocket-Emission Toxicants*, p. 70, The National Academies Press, Washington, D. C., USA.

National Research Council (2009). *Emergency and Continuous Exposure Guidance Levels for Selected Submarine Contaminants*. vol. 3, pp. 46-69, The National Academies Press, Washington, D. C., USA.

Park, K. Y., Lee, M. S., Kim, M. C., Lee, C. H., Park, H. K., Kang, T. W., Jeong, H. S., Han, K. A., Huh, W. H., & You, J. C. (2013). Preparation of silicon tetrachloride by chlorination of silicon. Korean Chemical Engineering Research, 51(3), 407-410.

Simmler, W. (2000). *Silicon compounds, Inorganic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release*, pp. 615-635, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.