

弗化水素가스에 의한 水稻 및 雜草의 被害 調査研究

金 福 榮* · 趙 在 規*

(1983년 11월 15일 접수)

Studies on the Effects of Hydrogen Fluoride Gas in Paddy Rice and Weeds at Fluorine Damaged Site

Bok Young Kim* and Jae Kyu Cho*

Abstract

The hydrogen fluoride gas generated from making the cement hardener injured the plants growing at the neighbour field. This investigation was conducted on sample analysis of hydrogen fluoride gas damage plants which included the ratios of destroyed leaves, damage symptoms, and nutrient elements in paddy rice and weeds. The results obtained were as follows;

- 1) The ratio of destroyed leaves at near HF source was very high reaching about 95% at 100 m, 65% at 500 m, 5% at 2 km, respectively.
- 2) The necrosis was the characteristic symptom of fluoride injury on rice plant and occurred predominantly at the tip and margins of damage leaf. It developed along the tip and margins of leaves with a dull, gray-green, water soaked discoloration.
- 3) The fluorine content of tip and margins of damaged rice leaves were 1,600 ppm, 3 to 20 times higher than that of center part and it ranged from 130 to 242.5 ppm in weed leaves, but from 10 to 15 ppm in normal weed leaves.
- 4) The contents of calcium, potassium, silicon, iron and manganese were higher in tip and margins than in the center of rice damage leaves.
- 5) *The Cocculus trilolous*. D.C was the most resistant plant to HF gas than any other plant growing in this site, while wild berry and aralia tree belong to most sensitive plant group.

序 論

우리나라는 産業의 多樣化로 因하여 大氣汚染問題가 漸次 複雜性을 띠게 되었으며 亞黃酸가스, 弗化水素가스, 鹽素가스, ozone, NOx 및 炭化水素 等に 이르기까지 많은 種類의 汚染源이 排出되고 있고 이들중 弗化水素가스는 그 毒性이 매우 강한 染汚源의 하나로 磷

鐵石을 原料로 使用하는 工場이나 磷酸石灰, 水晶石을 原料로 하는 알미늄工場이나 鐵이나 非鐵金屬製鍊 및 陶瓷器 等の 製造工程中에서 原料物質을 分解하거나 高溫으로 加熱하는 過程에서 四弗化珪素나 弗化水素가스가 生成 排出되며^(1,2,3,4,5,6), 四弗化珪素는 大氣中에서 水分에 依하여 加水分解되어 弗化水素가스로 變化된다고 하였다⁽⁷⁾. 또한 Bohne⁽⁸⁾은 기와工場 耐化벽돌工場, 타이루工場 等の 隣近에서 弗化水素가스에 依한 植物

*農業技術研究所 (Institute of Agricultural Sciences, ORD, Suweon, Korea)

의 被害가 發生하는데 被害葉에서의 葉中 弗素含量이 正常葉보다 100倍以上이 된다고 하였으며, Wander^(4,9) 등은 磷酸質肥料 製造工程中에서 弗化水素가스가 發生하여 隣近 밭밭에 被害를 나타냈다고 報告하였다.

著者는 1982年 7月 21日 京畿道 楊坪郡 옥천면 용천리 山間溪谷에서 畝 約 10ha에 發生한 原因不明의 農作物被害에 對한 原因究明을 爲하여 現地調査를 實施한 結果 被害地 隣近에서 弗化水素酸을 使用하여 시멘트 強化劑를 製造하였다는 事實을 確認하고, 本 被害가 弗化水素가스의 被害與否에 對한 調査 結果를 報告하는 이다.

材料 및 方法

被害當時 被害地로부터 約 10 km 地點에 位置한 楊坪에서 調査된 氣象資料는 表 1과 같으며, 被害葉率은 肉眼으로 調査하였고⁽¹⁰⁾, 植物體 試料는 被害發生 3日後 및 18日後에 各各 採取하여 葉全體, 葉中心部 및 葉先端部 등으로 區分하여 弗素含量 및 各種 無機成分 含量을 調査하였다. 弗素는 石灰乳로 分解하여 灰化시킨 다음 HClO₄를 加하여 130~135°C에서 蒸溜하고 Zirconium-Eriocrom Cyamine R. 混合試藥으로 變色시켜

Table 1. Wind and pressure data for the Yang pyeong meteorological station.

Date	Time	Wind		Average pressure (mb)
		Fastest direction	Speed (m/sec)	
July 20	19 : 00	W	0.05	1017.2
	20 : 00	NNW	0.05	
	21 : 00	—	0.00	
	22 : 00	N	0.05	
	23 : 00	N	0.05	
	24 : 00	N	0.00	
July 21	01 : 00	—	0.00	1024.0
	9 : 00	—	0.00	

Double beam spectrophotometer(Backman-26)로 波長 525 mμ에서 測定하였고⁽¹²⁾, 珪酸은 Ternary 溶液으로 濕式分解시킨 後에 濾過하여 沈澱物을 灰化秤量하였으며, CaO, MgO, K₂O, Fe 및 Mn 은 그 濾液을 Atomic absorption spectrophotometer(IL-251)로 測定하였다⁽¹³⁾

結果 및 考察

가. 被害症狀 및 被害葉率

水稻의 被害症狀은 被害가 甚한 논에서는 水稻葉이 完全히 白色으로 枯死되고 줄기의 下部에서만 綠色을 볼 수 있었고 논두렁으로 가리워진 곳은 被害가 輕하였다. 그리고 被害가 輕微한 水稻葉은 葉先端部만이 白色으로 枯死되었고 中心部는 綠色이며 先端部와 中心部 사이에는 赤褐色을 나타내었다. 이는 Jacobson^(14,15) 등의 大氣中の 弗素는 葉에 吸收되어 葉内部에 集積하고 그 集積은 葉先端部로 移行한다고 하였고^(5,6,11), 山添 등이 어린葉의 先端部나 가장자리에 葉燒現象이 나타나며 禾本科植物은 止葉의 先端部에 나타난다고 하였는데 本 被害地의 被害症狀도 이와 類似하게 나타났다. 그외 옥수수, 참깨 등의 田作物에도 葉의 先端部가 白色 또는 赤褐色으로 枯死되는 特異한 症狀을 나타내었고, 콩나무, 감나무 등의 葉은 赤褐色의 大型 被害斑點이 나타나고, 감나무잎은 오그라지는 症狀이 있었으며 푸른감이 早期落果되는 現象을 나타내었다. 弗化水素가스가 發生되었던 곳으로 보이는 場所에서 南方에 있는 소나무, 참나무, 雜草 등의 葉도 黃褐色 또는 赤褐色으로 完全 枯死되었으며 遠距離에 있는 雜草에서는 寫眞 1과 같이 葉의 先端이 線을 그어 놓은 것과 같이 白色으로 枯死되는 것도 있었고 大部分의 雜



弗化水素가스에 依하여 雜草葉의 先端部가 白色으로 枯死

Photo 1. Typical symptoms of HF toxicity on weed leaf

草는 褐色으로 葉先端부터 枯死되었다.

被害葉率은 表 2와 같이 가스發生源으로부터 南方約 100 m까지는 벼가 白色으로 完全 枯死되어 被害葉率이 95%程度였으며 500 m地點에서는 約 65%程度, 2 km에서는 約 5%程度 被害가 發生되었고 弗化水素가스 發生源의 北方은 植物에 對한 被害가 없었는데 이는 被害 當時에 北北西風과 北風만이 초속 0.00~0.05 m로 불었기 때문에 南方만이 被害를 가져온 것으로 判斷된다.

Table 2. The effects of fluoride necrosis on growth of rice plants

	Distance from HF source (km)			
	0.10	0.50	1.0	2.0
Necrosis (%)	95	65	15	5
Area of damage by HF (ha)	0.4	0.9	2.4	5.9

나. 植物體中 弗素含量

被害地에서 採取한 水稻體中の 弗素含量은 表 3과 같이 被害 3日後에 採取한 水稻葉身은 100 m 地點에서는 弗素含量이 3,225 ppm 이나 含有하였고, 500 m 地點에서는 380 ppm, 2 km 地點에서는 170 ppm 이었으나 이로부터 2週日後인 18日만에 100 m 地點에서 625 ppm, 500 m 地點에서 137.5 ppm, 2 km 地點에서는 正常 벼의 含量과 類似한 25ppm 으로 葉身の 弗素含量이 매우 많이 낮아졌다.

또한 植物體 部位別 弗素含量은 葉身과 根에서 가장 높고 莖에서 가장 낮게 나타났는데 500 m 地點에서 根에서 弗素含量이 3,000 ppm 이나 되는것은 植物體中에 吸收되었던 弗素가 根에 移動蓄積된 것인지 아니면 植物體表面에 묻었던 弗化水素가 降雨에 依하여 土壤에

Table 3. Fluorine content in rice plants damaged by hydrogen fluoride gas

Organs	Days after HF-damage	Distance from HF source(km)			
		0.10	0.50	1.0	2.0
Leaf blade	3	3,225	380	210	170
	18	625	137.5	112.5	25.0
Stem	18	31.3	50.0	25.0	12.5
Grain	18	87.5	125.0	37.5	—
Root	18	3,000	3,000	400	68.8

셋겨 내버려와 根으로부터 吸收蓄積된 것인지에 對하여는 좀더 檢討가 있어야 하겠으나, 調査當時 灌溉水가 繼續 논에 流入 및 排水되고 있었던 點으로 보아 植物體에 吸收되었던 弗素가 根에 移動蓄積되었을 可能性이 있다고 생각된다.

떡갈나무, 립덩굴, 멧매이덩굴 등의 잎층의 弗素含量도 表 4와 같이 隣近被害를 입지않은 葉에서는 10~15 ppm 인데 比하여 被害를 입은 葉은 200 ppm 以上으로 10倍以上이 높았으며 잎에 被害症狀이 나타나지 않은 멧매이덩굴의 被害葉은 130 ppm 으로 떡갈나무, 립덩굴에 比해 그 含量이 낮게 나타난 것으로 보아 멧매이덩굴은 가스의 吸收量이 적었으며, 따라서 葉被害도

Table 4. Fluorine content in plant leaves damaged by hydrogen fluoride gas

Species	(Unit: ppm)	
	Check	Damaged
Overcup oak	15.0	242.5
Arrow root	10.0	202.5
<i>Cocculus trilolous</i> , DC	15.0	130.0

적었던 것으로 생각된다.

다음 本 被害의 原因이 弗化水素가스에 依한 被害原因을 明確히 하기 爲하여 比較的 被害가 輕한 水稻葉의 葉先端과 中心部位를 分離하여 弗素含量을 分析한 結果 表 5와 같이 被害後 3日에 100 m 地點에서의 水稻葉 中心部가 71.9 ppm 인데 比하여 葉先端部位는 그의 22배인 1,600 ppm 이나 되었고, 500 m 地點에서는 中心部가 200 ppm 인데 比하여 葉先端部는 3배인 650 ppm 이었고, 被害後 18日에는 中心部가 62.5 ppm 인데 比하여 葉先端部는 162.5 ppm 으로 葉先端部位에 弗素가 많이 蓄積되었다. 이와같이 葉燒現象이 뚜렷한 葉先端部가

Table 5. Fluorine contents in plant leaves damaged by hydrogen fluoride gas

Species	Days after HF-damage	Distance from HF source	Portion of leaf	
			Tip and margin	Center
Rice	3	100 m	1,600	71.9
		500 m	650	200
	18	500 m	162.5	62.5
Overcup oak	18	500 m	270	215
Arrow root	18	500 m	290	115
Weeds	18	100 m	537.5	75

中心部보다 弗素含量이 많은 것은 Jacobson^(14,15) 등의 報告에서와 같이 葉에 吸收된 弗素가 葉內部에 集積하고 그 集積은 葉先端으로 移行한다고 報告한 것으로 보아 吸收된 弗素가 葉의 先端으로 移動蓄積된 것으로 判斷되며 葉의 先端은 弗素의 蓄積으로 因하여 被害가 葉의 先端부터 나타나는 것으로 判斷된다. 水稻뿐만 아니라 雜草에서도 水稻와 類似하게 葉先端에 弗素가 많이 蓄積되는 것으로 나타났다.

다. 無機成分의 變化

水稻體의 無機成分의 含量은 表 6과 같이 CaO, K₂O, SiO₂, Fe, Mn 등은 葉先端部에서 中心部位보다 높게 나타나 弗素와 같은 傾向이었으며, MgO는 같거나 적게 나타나 弗素와 傾向이 달랐다. 그중 CaO 및 SiO₂

는 被害 18日後에는 被害 3日後보다 約 2倍程度 含量이 增加되었고 MgO, K₂O는 減少되었다.

Table 6. Element content in the rice leaves damaged by hydrogen fluoride gas

Days after HF-damage	Portion of leaf	CaO (ppm)	MgO (ppm)	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
3	Center	1,988	3,351	4.95	2.46	211	249
	Tip and margin	3,877	3,351	5.55	2.32	267	300
18	Center	3,520	2,969	2.37	3.62	224	477
	Tip and margin	7,193	2,749	4.06	5.32	284	614

山添^(5,11,17) 등은 弗化水素가스 接觸後 石灰의 變動은 없으나 珪酸의 吸收가 增加하는 傾向이라고 하였으며 Pack⁽¹⁶⁾은 弗素가 Ca代謝를 阻害한다고 하였고 祐田⁽⁹⁾은 그라디오투스가 弗素가스에 耐性을 보이는 것은 體內的 珪酸含量에 비해 石灰의 含量이 높기 때문이라고 하였으며, 珪素는 弗素와 親化性이 높아 물에 可溶性化合物을 形成하고 石灰는 弗素와 反應하여 酸에 難溶性인 弗化칼슘을 形成한다고 하였다. 山添⁽¹⁷⁾은 禾本科植物과 같은 珪酸性植物에서는 Si-F로 結合하여 蒸散流를 따라 葉先端으로 移動하여 集積되고 荳科植物과 같은 石灰植物은 Ca-F로 結合하므로 難溶性인 弗化物을 生成하여 局所에 沈澱한다고 하였으며 또한 赤外線 spectrum을 利用하여 植物體內에서 CaF, SiF 및 CaSiF₆의 化合物이 生成하는 것을 確認하였고⁽¹¹⁾, 金^(18,19)은 消石灰 및 珪灰石을 増施하여 弗化水素가스의 被害를 水稻에서 輕減시켰다고 하였다. 따라서 CaO, SiO₂는 弗素와 結合하여 難溶性인 化合物을 形成 沈澱하여 植物體의 Ca와 Si의 要求度가 높아져 根으로 부터 더 많은 量이 吸收되어 蓄積된 것으로 생각된다.

라. 樹木 및 雜草의 感受性

本 被害地 調査에서 植物의 種類別 抵抗力程度를 區分하여 보면 弗化水素가스에 가장 抵抗性이 강한 植物은 表 7에서와 같이 멥덩이덩굴이었으며 中程度는 뽕나무, 단풍나무, 짚레, 허떡굴 등이었고 弱한 植物은 옥수수, 참깨, 감나무, 물푸레나무, 떡갈나무, 산딸기 싸리 및 두릅 등이었다. 金⁽²⁰⁾은 環境汚染이 植物群集에 미치는 影響의 研究에서 멥덩이덩굴이 耐汚染性이 강한 植物이라고 하였는데 本結果에서도 이와 一致한다고 생각되며 멥덩이덩굴은 被害葉의 弗素含量이 他葉에 比하여 적은 것으로 보아 가스의 吸收量이 적었기 때문에 葉의 被害가 적었던 것으로 생각되나 멥덩이덩굴의 弗素吸收量 低下原因에 對하여는 今後 더욱 檢討

가 되어야 할 것이다.

Table 7. Relative sensitivity of plant species to hydrogen fluoride gas

Sensitive	Intermediate	Resistant
Corn, Sesame	Mulberry tree	<i>Cocculus</i>
Persimmon tree	Maple tree	<i>trilolous DC</i>
Ash tree	Wild rose	
Overcup oak	Arrow root	
Wild berry		
Bush clover		
Aralia tree		

要 約

楊坪 山間溪谷의 水稻 및 山野草의 被害는 現地의 被害狀況, 被害症狀과 植物體中の 弗素含量 및 無機成分 量의 變化를 調査한 結果는 다음과 같다.

1) 水稻의 葉被害程度는 100 m 地點까지는 95%, 500 m 地點에서는 65%, 2 km 地點에서는 5%程度였다.

2) 被害症狀特徵

· 水稻 : 甚한 것은 白色으로 枯死하고 輕微한 것은 葉先端部位에 白色이나 赤褐色이 發現

· 雜草 : 甚한 것은 赤褐色으로 枯死하고 輕微한 것은 葉先端이 赤褐色이나 白色으로 枯死

3) 植物體中 弗素含量

· 水稻 : 葉中 弗素含量은 170~3,225 ppm 이고 根에서는 68.8~3,000 ppm 이었으나 葉先端의 被害部位가 葉中心部 보다 弗素含量이 3~20倍 많았다.

· 雜草 : 無被害葉中 弗素含量은 10~15 ppm 이고 被害葉은 130~242.5 ppm 이었고, 葉先端의 被害部位는 中心部보다 1.2~7倍程度 많았다.

4) 被害葉의 先端部位에 CaO, K₂O, SiO₂ Fe, 및 Mn 등이 蓄積되었다.

5) 被害가 가장 적은 植物은 멥덩이덩굴이며 被害가 甚한 植物은 산딸기, 두릅나무 등이었다.

以上의 調査結果 本 被害는 被害地 隣近에서 弗化水素酸을 利用한 세멘트 硬化劑 製造時 發生한 弗化水素가스에 依한 被害로 判斷되었다.

引用 文獻

1. Franklink, M. T. and Harner, A. F. (1967): Responses of Douglas-Fir to elevated atmospheric fluorides, *Forest Science*, 13(2), 114.

2. Oelschlager, W. (1965): Die Verunreinigung der Atmosphäre durch Fluor, *Staub*, **25**, 528.
3. Sidhu, S. S. (1979): Fluoride levels in air, Vegetation and soil in the vicinity of a phosphorus plant, *J. Air Pollution Control Association*, **29** (10), 1069.
4. Wandger, I. W. and McBride, J. J. (1956): Chlorosis produced by Fluorine on citrus in florida, *Science*, **123**, 933.
5. 山添文雄 (1960): 弗化水素による 水稻の 作物營養變化について, 日本土壤肥料學雜誌, **31**(1), 29.
6. 山添文雄 (1971): フッ化水素の 植物に 及ぼす 影響について, 公害と對策, **6**(7), 515.
7. 大韓民國 學術院 (1973): 大氣汚染에 對한 植物의 感受性, 環境問題 報告書, p. 13.
8. Bohne, H. (1964): Fluor Emission und Tunnelofen, *Staub*, **24**, 261.
9. 祐田泰延, 山本丈夫 (1975): 植物に及ぼす 集中フッ化物の 影響, 日本農藝化學會誌, **49**(7), 341.
10. 金福榮, 金奎植, 韓基碩 (1982): 監素 및 鹽化水素 가스가 水稻과 大豆에 미치는 影響, 韓國環境農學會誌, **1**(1), 54.
11. 山添文雄 (1962): 弗化水素による 煙害の 實態とその 機作に關する研究, 日本農技術研報告 B, **12**, 1
12. Megregian, S. (1954): Rapid spectrophotometric determination of fluoride with zirconium eriochrome cyanine R, Lake, *Anal. Chem*, **26**, 1161.
13. 農村振興廳 (1968): 土壤化學分析法, p. 265.
14. Jacobson, J. S., Weinstein, L. H., McCune, D. C. and Hitchcock, A. E. (1976): The accumulation of fluorine by plants, *J. Air Pollution Control Association*, **16**(8), 412.
15. 金福榮, 金奎植, 金善寬, 韓基碩, 金福鎮 (1979): 複合가스接觸이 大豆生育에 미치는 影響에 關한 研究, 農事試驗研究報告(土肥, 作保, 菌茸), **21**, 1.
16. Pack, M. R. (1966): Response of tomato fruiting to hydrogen fluoride as influenced by calcium nutrition, *J. Air Poll. Control. Assoc.*, **16**(10), 541.
17. 山添文雄 (1961): おが國における 煙害について, 日本土壤肥料學雜誌, **32**(6), 284.
18. 金福榮, 韓基碩, 金鼎濟 (1981): 水稻에 對한 弗化水素가스 被害輕減에 關한 研究 I. 改良劑 處理에 依한 效果, 韓國土壤肥料學會誌, **14**(3), 157.
19. 金福榮, 韓基碩, 郭判洲 (1981): 水稻에 對한 弗化水素가스 被害輕減에 關한 研究 II. 消石灰, 珪灰石의 適定施用量, 韓國土壤肥料學會誌, **14**(3), 163.
20. 金泰旭, 李景宰, 朴仁協, 金俊選 (1983): 環境汚染이 植物群集에 미치는 影響에 關한 研究, 韓國環境農學會誌, **2**, 35.