

## Adverse Effects on Crops and Soils Following an Accidental Release of Hydrogen Fluoride and Hydrofluoric Acid

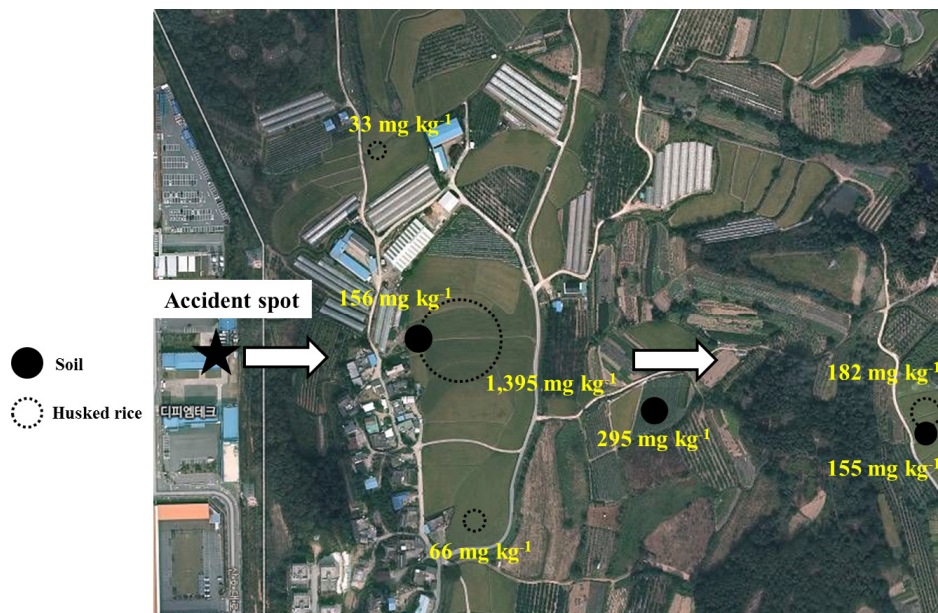
Dae-Won Kang, Hyuck-Soo Kim, Anitha Kunhikrishnan, Da-In Kim, Seul Lee, Sang-Won Park, Ji-Hyock Yoo, and Won-Il Kim\*

*Chemical Safety Division, National Institute of Agricultural Sciences, RDA, Wanju 55365, Korea*

(Received: October 20 2016, Revised: November 3 2016, Accepted: November 4 2016)

A number of accidents relating to highly toxic hydrogen fluoride (HF) or hydrofluoric acid (HA) release have occurred over fast few decades in Korea. Thus, this study was conducted to investigate the fluoride (F) concentrations in paddy soil and brown rice from 2 different areas where the soils were exposed to HF and HA. In the first case, the HF leakage accident that occurred in 2012 affected the surrounding soils and crops and consequently, crops (rice) affected by HF were unavailable for forage even though F did not accumulate in the soil. For example, at the time of accident, F concentrations in brown rice samples were 33.0-1,395 mg kg<sup>-1</sup>, while F concentrations in soil samples were 155-295 mg kg<sup>-1</sup> which were less than the Korean standard guideline values of 400 mg kg<sup>-1</sup>. However, after a year, F concentrations in brown rice were observed below the detection limit (1 mg kg<sup>-1</sup>), although F concentrations in soils were similar with those in 2012. Also, large amounts of wastewater discharges containing HA occurred in 2013 and some agricultural soils exceeded the Korean standard guideline values for F (400 mg kg<sup>-1</sup>), but soil-plant F transfer was not observed. In conclusion, it was observed that soil to plant transfer of F is unlikely although HF and HA as gas or liquid form can cause direct damage to plants.

**Key words:** Hydrogen fluoride, Hydrofluoric acid, Rice, Paddy soil, Adverse effect



Fluoride concentrations in paddy soil and husked rice at the contaminated sites by hydrogen fluoride.

\*Corresponding author: Phone: +82632383245, Fax: +82632383837, E-mail: wikim721@korea.kr

§Acknowledgement: This study was financially supported by "Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ 011688)" National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Korea.

## Introduction

불화수소 (HF, Hydrogen fluoride)는 자극적인 냄새가 있는 기체로 반응성이 커서 자연계에서 단일 분자로 존재하지 않고 다른 원소와 결합하여 화합물의 형태로 존재하며, 유해 가스 중 식물뿐 아니라 인축에도 유해한 가스이다. 불화수소는 금속의 제련과정, 인산비료 공장, 알미늄 제조공장, 화석 연료 배기가스 등 다양한 공정에서 발생하는데 특히 반도체 산업에 필수적으로 사용되는 가스이다 (Jacson et al., 2002).

불화수소에 대한 발생원, 식물에 미치는 영향 및 피해 증상에 대한 설명은 Kwak et al. (2002)의 저서에서 심도 있게 설명하고 있는데 작물에 대한 주요 피해 증상은 조직이 괴사하고 황화 및 갈변 현상이 나타난다. 전 세계적으로 식물 및 토양에 불화수소 또는 불소가 미치는 영향에 대한 연구가 진행되어 왔는데, Fornasiero (2001)는 *Hypericum perforatum*에 fluoride (NaF) 처리 시 72시간 내 불소 함량 ( $150 \text{ mg kg}^{-1}$ )이 무처리구 ( $1.95 \text{ mg kg}^{-1}$ ) 대비 77배 높아졌고, 광합성 색소는 감소한 것으로 나타났다. 또한 벽돌공장장에서 발생한 불소 분진에 의해 주변 토양의 불소 함량이  $322\text{--}456 \text{ mg kg}^{-1}$ 을 나타냈고, 이는 일반 토양보다 높은 수준이었다 (Jha et al., 2008). 우리나라는 2012년 불화수소 누출사고 이전, 수도에 대한 불화수소 가스 피해경감을 위한 연구가 진행되었는데, 소석회, 규회석 처리에 의해 각각 19%, 13%의 피해경감효과를 확인하였으나 중과석 및 용성인비 처리에 의해서는 유의성 있는 피해경감효과가 나타나지 않았다 (Kim et al., 1981a). 또한 불화수소가스 피해경감을 위한 개량제의 적정 사용량도 제시한 연구 사례가 있었는데 (Kim et al., 1981b), 토양에 석회 중화량 처리 후 소석회  $150 \text{ kg } 10\text{a}^{-1}$  처리 시 피해경감효과가 가장 높았다. 2012년 사고 이후에는 불화수소 및 불산이 인체 및 환경에 미치는 영향에 대한 연구가 많이 진행되었지만 (Shin, 2012; Gu et al., 2013; Han et al., 2015; Yim and Kim, 2016), 작물 및 토양 관련 연구는 여전히 미흡한 실정이다. 이에 본 연구는 인체 유해물질인 불화수소 (HF, Hydrogen

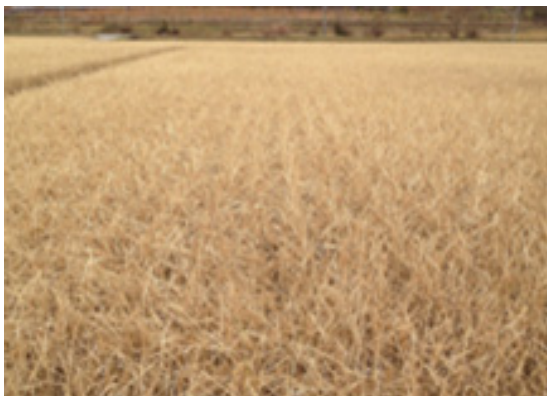
fluoride) 및 불산 (HA, Hydrofluoric acid)의 누출사고에 대한 사례연구를 통하여 정보공유 및 대처방안을 도출하기 위하여 수행되었다.

## Materials and Methods

본 연구에서는 2012년 불화수소 가스 누출사고가 발생한 지역에서 바람에 의한 가스 이동 방향으로 약 200 m 간격으로 3개 지점 벼 재배토양 (표토, 0–30 cm) 및 동일지점에서 벼 시료를 채취하였고, 이 외에 사고 지점 인근 2개 지점에서 벼 시료를 채취하였다. 2013년에도 동일지역에서 벼 재배토양 및 벼 시료를 채취하였고, 2012년과 2013년에 채취한 벼 시료는 현미로 조제하여 분석시료로 사용하였다. 또한, 2013년 불산이 함유된 폐수 방류 사고 지점을 대상으로 폐수의 흐름 방향을 감안하여 폐수가 유입된 7지점 논토양의 표토 (0–30 cm)를 채취하였고, 동일 지점에서 수확기 벼 시료를 채취하여 현미로 조제하여 분석시료로 사용하였다. 토양은 음건 후 고무망치를 이용해 뭉쳐진 부분을 분리시켜 2 mm로 체질한 후 토양오염공정시험법 (MOE, 2010)에 준하여 토양 중 불소를 정량하였다. 현미 중 불소 정량은 식품공전 (KFDA, 2012)에 의거하여 검체를 균질화 한 후, 이온세기조절액 (Orion TISAB II)을 첨가하고 불소이온 선택성 전극-전위차 측정기 (F ion selective electrode potentiometer) 전극을 사용하여 용액 내 불소이온을 측정하였다.

## Results and Discussion

2012년 불화수소 누출사고는 불산 20톤을 탱크로리에서 보호장비 없이 제조탱크로 옮기는 중 밸브 누출사고로 인명 및 물적 피해가 발생한 사건으로 당시 유출된 가스가 바람의 방향으로 급속히 확산되어 인축을 비롯해서 농작물의 피해가 크게 나타났다 (Fig. 1). 이는 유출된 불화수소 가스가 대기 이동을 통하여 빠르게 확산되는 과정에서 기공을 통해 작



Damaged paddy field



Non-damaged paddy field near the accident site

Fig. 1. Damaged and non-damaged paddy fields at the contaminated sites by hydrogen fluoride.



**Fig. 2.** Fluoride concentrations in paddy soil and husked rice at the contaminated sites by hydrogen fluoride. The arrows indicate wind direction.



Damaged rice seedling at the paddy field

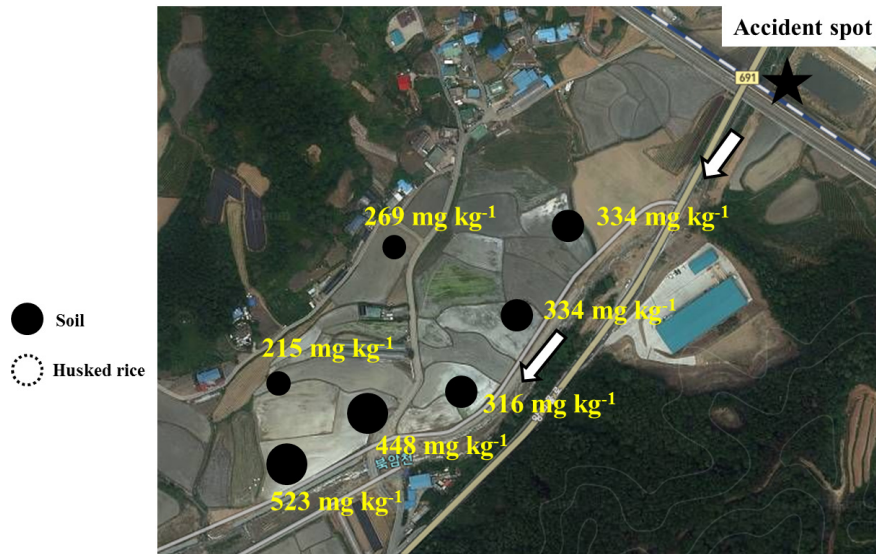


Damaged paddy field near the accident site

**Fig. 3.** Damaged rice seedling and paddy fields at the contaminated sites by hydrofluoric acid in the industrial wastewater.

물로 유입된 불화수소 가스가 작물 내 수분과 결합하여 빠르게 괴사시킨 결과로 사료된다. 사고 당시 채취한 현미 중 불소함량이 식용뿐 아니라 사료용으로 사용이 불가능한 농도인 33–1,395 mg kg<sup>-1</sup>으로 확인되어 농산물의 불소 검출한계이며 허용농도인 1 mg kg<sup>-1</sup>을 크게 초과하였다 (Fig. 2). 특히 사고 지점 200 m 이내 지역에서 채취한 현미의 불소함량은 1,395 mg kg<sup>-1</sup>로 전체 현미 시료 중 가장 높게 나타났다. 그러나 이와는 달리 2013년 동일지역에서 채취한 현미는 모든 시료에서 불소가 검출되지 않았다. 2012년 사고 당시 채취한 피해지역 토양 중 불소함량은 155–295 mg kg<sup>-1</sup>으로 토양오염 우려기준인 400 mg kg<sup>-1</sup> 이하로 확인되었다 (Fig. 2). 또한 동일지점에 대한 2013년 토양 중 불소함량 조사에서도 127–358 mg kg<sup>-1</sup>으로 조사되어 전년도와 동일하게 토양환경보전법에서 제시하는 토양오염우려기준을 초과하지 않았다. 2013년 불산이 함유된 공단폐수를 무단 방류하여 악취가

나고, 하루 논외 벼 뿌리 및 유묘가 고사하는 사고가 발생하였다 (Fig. 3). 이때 토양 중 불소 측정 농도는 215–523 mg kg<sup>-1</sup>으로 폐수가 방류된 하천에 상대적으로 가까운 지역 토양의 불소 함량 (316–523 mg kg<sup>-1</sup>)이 상대적으로 먼 지역 토양의 불소 함량 (215–269 mg kg<sup>-1</sup>)보다 높았으며, 일부 필지에서 토양오염우려기준인 400 mg kg<sup>-1</sup>을 초과하는 농도가 검출되었다 (Fig. 4). 그러나 벼 수확기에 조사한 현미의 불소 함량은 검출한계 이하로 나타나 식물체로의 전이는 확인되지 않았다. 이는 토양 중 가용성 불소는 갈습 등에 의해 쉽게 불활성 화합물로 고정되고 식물체로의 전이가 제한적이라는 기존의 결과와도 유사하였다 (Kim et al., 1981b). 실제 FGD (flue gas desulphurisation) 석고를 토양에 처리 시 알파파와 라이그라스 지상부의 불소 함량이 감소하였는데, 이는 석고를 통해 공급된 갈습에 의한 것으로 나타났다 (Alvarez-Ayuso et al., 2011).



**Fig. 4. Fluoride concentrations in paddy soil and husked rice at the contaminated sites by hydrofluoric acid in the industrial wastewater. Fluoride concentrations in husked rice were detected under detection limit ( $1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and hence not marked. The arrows indicate stream flow direction.**

## Conclusions

2012년 불화수소 누출사고 당시 채취한 현미의 불소 함량은 허용기준보다 최대 1,400배 높은 것으로 나타났지만, 이듬해 (2013) 채취한 현미의 불소함량은 허용농도 미만으로 나타났다. 또한 2013년 불산 함유 공단폐수 방류사고 당시 불산에 직접적으로 노출된 주변 작물은 고사되고 일부 토양의 불소 함량은 토양오염우려기준을 초과했지만 벼 수확기에 조사한 현미의 불소 함량은 허용기준 미만이었다. 결론적으로 불화수소 및 불산은 가스나 용액 상태에서는 작물에 직접적인 피해를 유발하고 있으나 일단 토양에 축적되면 농작물로의 전이는 나타나지 않았다.

## References

- Álvarez-Ayuso, E., A. Giménez, and J.C. Ballesteros. 2011. Fluoride accumulation by plants grown in acid soils amended with flue gas desulphurisation gypsum. *J. Hazard. Mater.* 192:1659-1666.
- Fornasiero, R.B. 2001. Phytotoxic effects of fluorides. *Plant Sci.* 161:979-985.
- Gu, S.G., I.J. Choi, W. Kim, O.N. Sun, S.B. Kim, and Y.G. Lee. 2013. Study on the distribution of fluorides in plants and the estimation of ambient concentration of hydrogen fluoride around the area of the accidental release of hydrogen fluoride in Gumi. *J. Environ. Health.* 39:346-353.
- Han, H.J., K.H. Woo, S.Y. Choi, B.H. Jeon, and S.J. Choi. 2015. MCS/IEI prevalence rate of workers around an accidental release of hydrogen fluoride in Gumi industrial complex. *J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg.* 25:534-541.
- Jacson, R.D., E.J. Brizendine, S.A. Kelly, R. Hinesley, G.K. Stookey, and A.J. Dunipace. 2002. The fluoride content of foods and beverages from negligibly and optimally fluoridated communities. *Community Dent Oral Epidemiol.* 30:382-391.
- Jha, S.K., A.K. Nayak, Y.K. Sharma, V.K. Mishra, and D.K. Sharma. 2008. Fluoride accumulation in soil and vegetation in the vicinity of brick fields. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 80: 369-373.
- KFDA. 2012. Regulation and analytical methods of residual contaminants in Food. KFDA
- Kim, B.Y., K.H. Han, and J.J. Kim. 1981a. Studies on the reduction of hydrogen fluoride damage to rice plant I. Effect of soil improvement agents. *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.* 14(3): 157-162.
- Kim, B.Y., K.H. Han, and P.J. Kwag. 1981b. Studies on the reduction of hydrogen fluoride damage to rice plant II. Optimum application of lime and wollastonite. *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.* 14(3):163-168.
- Kwak, K.S., S.I. Kwon, W.I. Kim, J.H. Kim, J.K. Kim, J.H. Kim, J.D. Shin, W.H. Yang, S.G. Yun, J.S. Lee, G.B. Jung, N.J. Chung, Y.T. Jung, and K.J. Choi. 2002. Nutritional and physiological disorders of crops in Korea. Korean Publisher for Agriculture Information and Research.
- MOE, 2010. Standard test method for soil pollution. Ministry of Environment.
- Shin, H.S. 2012. Behavior in the environment of hydrogen fluoride. *J. Environ. Health Sci.* 38:448-449.
- Yim, B.B. and S.T. Kim. 2016. Estimation of the concentration of HF in the atmosphere using plant leaves exposed to HF in the site of the HF spill. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* 32:248-255.