구미 불산 누출사고로 인한 주변지역 환경영향권 설정에 관한 연구

고도현 · 김정수 · 최경호*[†]

(협)환경안전건강연구소, *서울대 보건대학원 환경보건학과

Defining Area of Damage of 2012 Hydrofluoric Acid Spill Accident in Gumi, Korea

Dohyun Koh, Jeongsoo Kim, and Kyungho Choi*[†]

Institute for Environmental Safety and Health

**Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University*

ABSTRACT

Objectives: On September 27, 2012, leakage of anhydrous hydrofluoric acid occurred in a chemical plant in the Gumi National Industrial Complex. Following the accident, local factory workers and residents complained of abnormal health conditions. In addition, visual discolorations were widely observed in crops and trees in surrounding areas. The main objectives of the present study were to identify the area that was affected by the spill using data obtained from plants, soil, and water samples after the accident.

Methods: Fluoride concentrations were analyzed in pine tree needles, soil, nearby streams, ponds and reservoirs collected from an area within a radius of three kilometers from the plant where the leak occurred. Fluoride concentrations in the air at the time of leakage were then estimated from fluoride concentrations that were measured in the pine tree needles. A Kriged map was developed to describe the spatial distribution of hydrofluoric acid at the time of the leakage and was compared with the area designated as a Special Disaster Zone by the government.

Results: The Special Disaster Zone did not include all the affected area that was estimated by the Kriged map. Analytical results of the environmental samples also supported this discrepancy.

Conclusion: Using plants, atmospheric concentrations of fluoride at the time of the leakage could be estimated. For the area that was identified as affected, further public health risk assessment and environmental risk assessment should be considered. Also, in the absence of air monitoring at the time of leakage, studies employing plants may be conducted in order to better understand the spatial extent and severity of the contamination.

Keywords: Environmental impact, Fluoride, Hydrofluoric acid, Hydrofluoric acid spill, Kriging

I. 서 론

2012년 9월 27일 경북 구미 4공단에 위치한 LCD 액정 세척제 제조공장인 (주)휴브글로벌에서 18톤의 무수 불산이 적재된 탱크로리에서 공장 저장탱크로 옮기던 과정에 약 8톤의 무수 불산이 누출되는 사

고가 발생하였다. 이 사고로 5명의 근로자가 사망했으며, 18명의 부상자가 발생했다. 또한 인근 공장 노동자와 지역주민의 건강 이상증상 호소, 가축 건강 이상 증세 및 농작물과 조경수 고사 및 건물과 차량 손상 등의 피해가 발생했다.¹⁾

불산(Hydrofluoric Acid)는 불화수소의 수용액으로

[†]Corresponding author: School of Public Health, Seoul National University, Gwanak, Seoul 151-742, Republic of Korea. Tel: +82-2-880-2738, Fax: +82-2-745-9104, E-mail: Kyungho@snu.ac.kr

Received: 3 February 2014, Revised: 17 February 2014, Accepted: 27 February 2014

약산이다. 불화수소(Hydrogen Fluoride: HF)는 물에 매우 잘 녹으며, 강한 자극성 냄새가 나는 무색의 가스이다. 불화수소는 공기 중의 수분과 반응하여 흰색의 흙을 발생한다. 불화수소는 반도체 장치 가공이나 유리 세척 및 가공, 벽돌과 알루미늄 세척 또는 가죽 무두질 과정과 석유화학 공정과정에서 사용되며, 상업적으로 녹 제거용으로도 사용된다.^{2,3)}

불소화합물은 대기 중으로 가스상 또는 분자 형태로 배출된다. 대기 중 불소화합물(fluoride)은 토양과 수체 표면에 습식 또는 건식 침적 과정을 통해 이동될 수 있다.⁴⁾ HF처럼 비가역적으로 액체에 녹는 가스는 강우를 통해 씻겨 지표로 강하할 수 있다. 가스상 불소화합물의 경우 12시간 동안 대기 중 잔류하며, 입자상 불소화합물의 경우 50시간 가량 대기 중에 잔류하는 것으로 나타났다.^{5,6)} 식물의 경우 대기 중 불소화합물은 식물 잎 조직의 대부분에 흡수되며, 일부는 토양을 통해 뿌리로 흡수된다.⁴⁾ 식물 잎 조직의 경우 대부분 식물 잎 조직의 기공을 통해 흡수되어 식물 내 수액에 불소화합물이 용해되고 증산류(Transpirational stream)를 통해 이동하여 식물 잎의 끝과 가장자리에 불소화합물이 축적되어 식물 피사가 생긴다. 수용성 불소화합물은 일부 수생과 육상 생물군 생체 내에 축적되나, 수생과 육상 생물군의 먹이사슬을 통한 불소화합물의 생체 내 축적에 대한 자료는 알려져 있지 않다.⁷⁾ 사람의 경우 강한 자극성 때문에 불산은 인체에 심각한 위해를 초래한다. 실제로 성인 남성이 0.5 ppm에 1시간 동안 노출되었을 경우 매우 경미하거나 중간 정도의 상부 호흡기 자극이 나타났으나, HF 4.2~4.5 ppm에 1시간 동안 노출된 경우에는 심각한 상부 호흡기 자극과 비강 내 염증반응이 나타났다. HF 1.9 ppm에 1시간 동안 노출된 경우에는 하부 호흡기 자극(기관지 염증) 증상도 나타났다.⁸⁾

1987년 10월 미국 텍사스의 석유화학공장서 약 24톤의 무수 HF(Hydrofluoric acid)가 유출되는 사고가 있었다. 해당 공장은 7분 만에 가스 누출을 차단했으나, 41,000명의 주민이 살고 있는 마을로 불산 가스가 확산되었다. 응급실과 병원 내원 기록이 있는 939명의 대부분 주요 증상은 눈 자극(41.5%), 목화상(21%), 두통(20.6%), 호흡곤란(19.4%)인 것으로 나타났다. 이외에 목 화끈거림, 흉통, 기침, 오심, 구토, 어지러움, 피부화상, 두드러기 증상들이 있는

것으로 나타났다⁹⁾ 사고 발생 후 2년 동안에도 호흡 장애, 목과 코 등 호흡기의 이상 증상이 나타났다.¹⁰⁾ 한편 우리나라 노동부 산업안전보건법(제39조제2항 및 제42조, 시행규칙 제81조의2)은 화학물질 노출기준으로 시간가중평균치(TLV-TWA) 0.5 ppm, 천정값 허용농도(Ceiling) 3 ppm을 규정하고 있다.

이처럼 불산이 사람과 환경에 영향을 미치기 때문에 불산 누출 사고가 일어나면 신속하게 오염도 조사를 수행하고 이를 근거로 영향 지역을 파악하는 게 중요하다. 이러한 정보를 토대로 사람과 생태계에 초래될 수 있는 잠재적인 영향을 조사하고 관리 대책을 마련할 수 있기 때문이다. 그러나 2012년 구미 불산 누출사고의 경우는 이러한 절차가 적절히 수행되지 못했다. 사고 직후 정부는 해당 지역 주변의 대기 중 불산 오염 조사와 일정기간 동안 대기 잔류오염도 조사를 수행하지 못했다. 이로 인해 사고 주변 공장 노동자들과 지역주민들의 사고 대처 및 노출로 인한 건강피해를 기습하기 어려웠으며 대응책을 마련하는데도 어려움을 겪은 바 있다. 사고 이후 정부는 사고 지역 인근의 일부 지역을 특별재난지역으로 설정하고 관리에 착수하였다. 그러나 행정구역 중심으로 설정된 특별재난지역이 실제로 불산에 노출되어 피해가 우려되는 지역을 잘 반영하지 않았다는 지적이 있었다.

본 연구는 실제로 불산으로 인해 환경영향을 받은 지역을 확인하기 위한 목적으로 수행되었다. 이를 위해 사고 지역의 식물시료를 수집하여 불소이온 농도를 분석하였고 이를 토대로 사고 당시 대기 중 불화수소를 추정하였다. 이를 근거로 크리깅 기법을 적용한 등농도곡선을 만들어 불산 사고 피해 지역의 공간적 분포를 하였다. 국외에서는 이미 불화수소 혼중 실험에 의한 다양한 농작물, 수목과 꽃 등 식물 피해연구 사례가 있으며, 다년간 다양한 불화수소 노출을 통해 식물의 축적계수를 제시한 연구들이 있다. 이외에도 불소화합물을 배출하는 알루미늄 제련 공장 주변 지역의 식물 내 불소화합물 분석을 통해 거리 별 식물 피해 정도, 그리고 강우 노출 및 외부노출 여부에 따른 식물 내 불소화합물 축적계수를 연구한 사례들이 있다.^{4,11-12)} 국내의 경우 2012년 10월 불산누출사고 피해지역의 식용작물과 수목 등 총 13종 식물을 대상으로 불소화합물 농도 분석결과를 토대로 사고 당일 대기 중 불소화합물을 추정한 연구

Fig. 1. Sampling sites of pine tree needles, soil, pond and reservoir from the accident spot.

사례가 있다.¹³⁾ 그러나 다양한 식물종을 대상으로 분석한 자료이기 때문에 불산의 공간적 농도분포를 파악하기 어려운 점이 있다. 또한 대상지역이 사고지점에서 동남동 방향으로 1 km 거리의 지역으로 국한되어 있어 풍향과 풍속을 고려하여 동서남북 방향으로 좀 더 반경을 넓혀 검토할 필요가 있다. 본 연구에서는 또한 사고지역 인근 토양과 하천, 연못 등 수체의 시료 중 불소이온 농도를 측정하여 불산 누출사고로 인한 환경오염 피해범위를 추정하였다. 이 연구를 통하여 불산누출 사고로 인한 실제적인 환경영향범위를 추정하고 행정구역 중심으로 설정된 특별재난지역의 설정의 제한점을 보완하기 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 환경시료의 수집

식물, 물(연못, 저수지, 하천), 토양시료의 채취방법은 아래와 같으며, 각각의 시료 채취지점은 Fig.1과 같다.

1.1. 식물 시료

식물시료는 사고발생 2주 후인 2012년 10월 14

일~15일 사이에 채취했다. 소나무과(Pinaceae) 소나무속(Pinus)에 속하는 수종 중 육안으로 나뭇잎의 고사가 확인된 것만 골라 채취하였다. 시료 채취 지역은 사고발생지점을 중심으로 반경 3 km 이내로 한정하였다. 이 대상 범위는 2012년 10월 식품의약품안전처에서 조사한 사고 인근지역 불산 피해 농작물 조사 반경을 반영한 것이다. 소나무과(Pinaceae) 소나무속(Pinus)으로는 소나무, 잣나무, 섬잣나무, 눈잣나무, 곰솔이 있으며¹⁴⁾ 채취한 수종은 소나무, 리기다소나무, 잣나무였다. 나뭇잎은 1 지점당 3그루의 나무에서 지상 1.5~2 m 높이에서 채취했다. 나뭇잎의 연령은 가지의 마디별로 연령을 구분할 수 있으나, 특정 연령 고려 없이 골고루 잎을 채취했다. 채취된 소나무 잎은 PE(Polyethylene) 재질의 지퍼 백에 넣어 밀봉한 후 실험실 냉동고에 보관했다. 대조군 시료로서 2013년 2월 경기도 오산시 송영동에 위치한 소나무 잎을 같은 방법으로 채취했다.

1.2. 물 시료

연못과 저수지 같이 정체된 수역의 경우 사고 발생 지점 인근 반경 3 km 이내에 위치한 연못(인공 연못과 자연연못)과 주요 저수지(사창지, 학사지, 인

덕지)를 대상으로 총 7개 지점을 선정하여 시료를 채취했다. 하천의 경우 시간과 강우 여부에 따라서 불소화합물 오염 농도에 차이가 발생할 수 있으므로 강우 이후에 세차레에 걸쳐 시료를 수집하였다. 즉 누출 사고 이후 10월 17일(강우량 0.5 mm), 2012년 10월 22일(강우량 21 mm)을 시작으로 이후 두 번째 강우시기인 2012년 10월 27일(강우량 15.5 mm), 그리고 세 번째 강우기간인 2012년 11월 4일(강우량 8.5 mm)에 사고발생 지점 인근인 구미4공단을 가로 지르는 한천의 상류~하류 구간 6개 지점과 사고 발생 지점에 인접한 봉산리와 임천리 마을의 소하천 구간 2개 지점, 그리고 한천 하류와 합류되는 낙동강 2개의 지점 등, 총 10개 지점에서 시료를 채취했다. 시료는 수질오염공정시험기준에 준하여 채취하였다.¹⁵⁾

1.3. 토양 시료

단기간의 대기 중 불산 오염으로 인한 토양 오염 결과를 확인하기 위해 토양시료 채취 지점은 육안상 불산 노출로 인한 괴사로 의심되는 수목을 중심으로 1지점을 정하고, 인근 5 m 거리에서 추가로 4개 지점을 선정하여 모두 5개 지점에서 표토(1~5 cm) 시료를 채취한 후 혼합한 시료를 사용하였다. 사고 발생 지점을 중심으로 반경 3 km 이내의 총 12개 지점에서 강우 이전인 2012년 10월 14일~15일 사이에 토양 시료를 채취했다.

2. 분석방법

2.1. 식물 시료

소나무 잎 시료의 전처리 및 분석은 Jacobson & Heller(1972)¹⁶⁾의 방법을 따랐다. 전처리를 위해 소나무 잎 시료를 일차적으로 상온에서 24시간 이상 자연 건조시킨 후에 70°C 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조시킨 소나무 잎을 잘게 자르고 분쇄한 후 20 mesh의 표준체로 체걸음하였다. 체걸음한 시료 0.5 g을 취한 후 50 mL 시험관에 넣은 다음 0.05 M H₂SO₄ (ACS grade, Sigma-Aldrich, Germany) 10 mL를 첨가하였다. 시험관내 시료를 혼합한 후에 15분 동안 Shaker (SK-300, JEIO Tech)에서 추출한 후에 0.01 M NaOH (SAMCHUN Pure chemical, Japan) 10 mL를 첨가한 다음 동일한 처리를 하였다. 시료는 이온전극측정기인 Orion Star A214 (MA,

USA)로 분석하였다. 이온전극측정기는 농도 수준에 따라 1~10 ppm 또는 10~100 ppm의 불소 표준용액으로 보정하였고, 추출용액 2 mL에 동일한 양의 이온강도 조정 완충용액인 TISAB를 첨가하여 혼합한 다음 불소 이온을 측정하였다.

2.2. 물 시료

물 시료 중 불소이온 분석은 수질오염공정시험기준을 따랐다.¹⁵⁾ 시료에서 고체미립자를 제거한 후, 1 mL를 취한 다음 동일한 양의 TISAB 용액을 첨가하였다. 일정시간 동안 흔들여 준 다음, 이온 전극법으로 측정하였다. 이온전극측정기는 Orion Star A214를 이용하였다. 불소 검량선은 1~10 ppm 범위로 하였다.

2.3. 토양 시료

토양의 불소이온농도 분석은 흡광광도법(Zirconium-SPANDS법)을 이용하여 분석했다.¹⁷⁾ 정량범위는 0.02~1.4 mg/L이하이고 표준편차는 8~11%였다. 시료의 전처리 과정은 다음과 같다. 분석용 시료를 막자사발에서 갈아 0.075 mm(200 mesh)의 표준체로 체걸음한 토양시료를 105°C의 건조기에서 일정한 무게가 유지할 때까지 건조시켰다. 토양시료 1 g을 취해 50 mL 용량의 니켈도가니에 넣고 산화칼슘(생석회) 분말 5 g을 가하고 완전 혼합했다. 500°C의 전기로에서 5시간 회화한 다음 2시간 동안 800°C까지 온도를 높이면서 가열한 후 방냉했다.

전처리한 시료 50 mL를 100 mL 용량 플라스크에 취하여 산(酸) zirconyl-SPADNS 혼합액 10 mL를 가하여 잘 혼합했다. 이 용액의 일부를 증량 10 mm 흡수셀에 옮겨 검액으로 하고, 따로 물 50 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 했다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 검액의 흡광도를 570 nm에서 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 불소이온의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출했다.

2.4. 크리깅 기법을 적용한 등농도곡선

식물을 이용한 사고 주변지역의 사고 당시 대기 중 불화수소 추정 농도분포와 관련해서 이전의 여러 연구결과를 종합하면 식물 내 불소이온농도와 대기 중 비정상적인 불화수소 노출과의 관계식을 아래의

식과 같이 정의할 수 있다.¹⁸⁾

$$\Delta F = KCT \quad (1)$$

ΔF 는 식물 내 불소화합물 농도와 배경농도에서 식물 내 불소화합물 농도간 차이를 의미하며, C는 대기 중 불소화합물, T는 노출기간, K는 식물 내 불소화합물 축적 계수를 의미한다. 이전의 연구사례들을 통해 K값이 식물의 잎의 연령과 종류에 따라 불소화합물 축적 계수는 다르게 나타난다.⁴⁾

우리 연구에서는 불산 누출 인근지역에서 서식하는 소나무의 불소화합물 축적 계수를 구하기 위해 Guderian(1969)¹⁹⁾의 연구결과를 활용했다. 본 연구의 나뭇잎 연령분포와 유사한 1~3년생 구주 곰솔잎을 대상으로 한 HF 혼중실험 결과를 적용했다. 1~3년 사이의 다양한 연령분포를 고려하여 노출기간을 7.75일로 대입한 K의 평균값인 0.3을 도출하였다. 노출기간은 임의로 1일로 정하였다. 사고 발생 다음날 오전에도 사고지점 인근의 대기에서 1 ppm (0.82 mg/m³)가 검출되었으며, 고사된 식물은 더 이상의 불소화합물 축적 등의 대사활동을 하지 않는 것으로 간주하였기 때문에 노출기간을 1일로 설정하는 것이 무리하지 않다고 판단했다.

또한 크리깅(Kriging) 기법을 이용하여 불산 누출 사고로 인한 대기 중 불소화합물 분포에 대한 공간적 분포를 추정하기 위해 Golden Software사의 Surfer 8.0 프로그램을 활용했다. 9개 지점의 대기 중 불소화합물 추정값을 프로그램에 적용한 후, 크리깅 기법을 이용하여 등농도곡선을 작성하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 사고지역 인근 소나무 잎의 불소 이온 농도

9개의 소나무속에 해당되는 수종에서 채취한 나뭇잎 시료의 분석 결과는 Table 1과 같다. 사고 발생 지점과 가장 가까운 지점인 P1의 경우 불소이온농도가 759.44 mg/kg으로 가장 높게 나타났다. 사고발생지점으로부터 가장 멀리 떨어진 P9의 경우 8.66 mg/kg으로 나타났다. 자연상태에서 대부분의 식물 잎의 불소화합물 농도는 2~20 mg/kg로 알려져 있다.⁴⁾ 이를 참고로 P9의 불소이온농도를 배경농도로 비교한 결과 시료지점 거리 별로 소나무 잎의 불소이온 농도 차이를 보이고 있는 것으로 나타났다. 이와 유

Table 1. Fluoride concentrations measured in pine needles collected from each sampling site near the spill site

Sampling site	Species of pine tree	Distance from the accident spot (m)	F ⁻ (mg/kg)
P1	Nut Pine	125	759.44
P2	Pitch Pine	278	461.85
P3	Nut Pine	587	584.49
P4	Pine	676	477.14
P5	Pitch Pine	1,046	32.46
P6	Pine	1,530	21.44
P7	Pine	2,300	29.43
P8	Nut Pine	2,539	85.37
P9	Pine	2,578	8.66
Control	Pine	Osan, Gyeonggido	ND

사한 연구사례로 독일의 불소화합물을 배출하는 공장 주변의 식물 시료를 분석한 결과 공장으로부터 500 m 떨어진 거리 범위에서 거리 별 식물 내 불소화합물 농도차이가 있는 것으로 나타났다.²⁰⁾ 또한 거리상 2.5 km 내외에 위치한 P7, P8, P9의 경우 사고 발생지점으로부터 서쪽에 위치한 P8의 85.37 mg/kg가 사고지점에서 북쪽에 위치한 P7과 P9보다 높게 나타났다. 이는 사고 당시 대기 중 불소화합물이 풍향에 의해 영향을 받은 것으로 보여진다.

2. 사고지역 인근 수체의 불소 이온 농도

연못과 저수지 물 시료 분석 결과는 Table 2와 같다. 7개 지점의 시료들 중에서 사고 발생지점에서 가장 가까운 곳에 위치해 있으며 수체 면적이 가장 작은 공장 내부의 인공연못(W1)의 불소이온 농도가 7.2 mg/L로 가장 높게 나왔다. 반면 거리상으로 가장 멀리 떨어져 있으며, 수체 면적이 가장 큰 W4의 경우 0.14 mg/L로 가장 낮게 나타났다. 중학교 내부에 위치한 인공연못(W6) 지점은 거리상으로 2.5 km 정도 떨어져 있으나 불소이온농도는 0.36 mg/L로 나타났다. 그러나 수심 정보를 확인하기 어려워서 사고지점으로부터의 거리와 수체 내 불소이온농도와 상관성에 대한 추가 확인은 어려웠다.

강우시 사고발생지점 인근 불산 노출이 추정되는 지역 인근 수계의 불소이온농도 변화를 관찰하기 위해 사고 이후 10월 17일(강우량 0.5 mm) 강우 이후

Table 2. Fluoride concentrations measured in water samples collected from ponds and reservoirs near the spill site

Sampling site	Species	Area (m ²)	Depth (m)	Pondage (m ³)	Distance from the accident spot (m)	F ⁻ (mg/L)
W1	Artificial pond	1.1	0.3	N/A [‡]	278	7.20
W2	Reservoir (Sachangji)	5,774	6.0 [*]	930	407	0.26
W3	Natural pond	660	N/A [‡]	N/A [‡]	610	0.29
W4	Reservoir (Haksaji)	8,351	58.5 [†]	24,000	1,120	0.20
W5	Natural pond	1,288	N/A [‡]	N/A [‡]	2,155	1.80
W6	Artificial pond	54	0.2	N/A [‡]	2,539	0.36
W7	Reservoir (Indeokji)	68,756	67.9 [†]	322,000	2,758	0.14

* : Sandong-myeon office, Gumi

† : Reservoir surface water (EL.m): Korea Rural Community Corporation Gumi• Kimcheon branch

‡ : Not available.

Table 3. Fluoride concentrations detected in water samples collected from different locations of Han Cheon (stream) following three rainfall events after the spill

Sampling site	Sampling date	Concentration of F ⁻ (mg/L) following		
		1st rainfall after the accident (Oct. 22, 2012)	2nd rainfall after the accident (Oct. 27, 2012)	3rd rainfall after the accident (Nov. 4, 2012)
R1		N/A [†]	0.13	0.13
R2		N/A [†]	0.24	0.21
R3		N/A [†]	1.48	0.41
R4		N/A [†]	0.13	0.20
R5		1.20	0.19	0.15
R6 [*]		1.30	3.43	2.29
R7		1.18	1.53	1.25
R8		N/A [†]	1.02	1.24
R9		N/A [†]	0.13	N/A
R10		N/A [†]	0.13	N/A

* : Industrial wastewater outfall.

† : N/A: Not available.

2012년 10월 22일(강우량 21 mm)을 시작으로 이후 두 번째 강우시기인 2012년 10월 27일(강우량 15.5 mm)과 세 번째 강우기간인 2012년 11월 4일(강우량 8.5 mm) 세 차례에 걸쳐 10개 지점의 시료 분석 결과는 Table 3과 Fig. 2에 요약되어 있다.

한천의 상류지점인 R1과 낙동강 R9과 R10에서는 비교적 농도가 낮게 나타났다. 한천 상류 지점인 R1은 사고 발생지점으로부터 직선거리로 약 5.8 km 떨어진

어진 지점으로 불산 노출에 영향이 없다고 보여지며, 낙동강 R9과 R10지점은 낙동강 수체 면적이 커서 한천의 불소이온농도가 낙동강으로 유입되면서 희석되었다고 볼 수 있다. 반면 공단 내 방류수 R6 지점에서 다른 지점에 비해 비교적 높게 나타났다.

사고 발생 지점에 인접한 봉산리와 임천리 마을의 소하천 구간 2개 지점을 비교해 볼 때 봉산리 마을 지점(R3)이 임천리 마을지점(R2)보다 시기별 불소이온농도변화가 큰 것으로 나타났다. 이는 사고발생지점에서 가장 인접한 봉산리 마을이 임천리 마을보다 불화수소에 더 노출되었으며, 강우에 농작물과 수목 및 시설물에 부착되어 있던 불산이 물에 씻겨 인접한 수계로 이동한 것으로 보여진다. 10월 22일에 비해 11월 4일 수질측정결과가 더 높게 나온 지점인 R4의 경우 R2와 R3지점의 소하천과 한천이 만나는 합류지점으로 강우에 의해 봉산리와 임천리 불산 피해지역에서 남아 있는 불소화합물이 씻겨 내려와 하천에 영향을 주는 것으로 보여진다. 그리고 R8지점의 경우 R8지점으로부터 상류방향으로 약 1 km 지점에 구미산단 2단지가 위치하고 있어 공단으로부터의 불소화합물 유입으로 불소이온농도가 시간이 지나도 증가하는 것으로 추정된다.

강우 이전의 수계의 불소이온농도를 조사하지 못한 것은 이 연구의 한계점이다. 또한 사고로 인한 공단 내 영향을 조사하기 위해 10월 22일 측정지점을 공단 내 위치한 하천지점인 R5, R6, R7으로 한정해서 측정하였기 때문에 이후 10월 27일과 11월 4일 측정지점 결과와 비교하기 어려운 점이 있다.

Fig. 2. Fluoride concentrations in surface water detected from different location of Han Cheon (stream) following three rainfall events.

2012년 10월 1일 환경부는 사고 주변지역 인근 하천 4개 지점인 한천 3지점(상·중·하류)과 낙동강(구미대교) 하천수의 불소이온농도를 조사했다.²¹⁾ 구체적인 지점 위치는 본 연구의 R5으로부터 상류방향으로 약 1.0 km 떨어진 지점, 본 연구의 R5와 방류구 R6가 만나는 지점, 본 연구의 R8인근으로 낙동강 합류 전 지점, 본 연구의 R10와 같은 낙동강 합류 후 1.5 km인 구미대교 지점, 본 연구의 방류수 채수 지점인 R6 인근 방류구 지점이다.

현재 불소화합물 관련 수질기준으로 하천수 기준은 없으며, 수돗물의 경우 1.5 mg/L, 배출허용기준의 경우 청정지역은 3 mg/L, 가지역나지역특례지역의 경우 15 mg/L이다. 하천수 내 불소이온농도 기준이 없는 관계로 수질기준 비교가 어렵지만, 본 연구 대상 모든 지점에서 측정값이 확보된 10월 27일 측정값과 10월 1일 환경부 측정값을 비교한 결과 본 연구의 한천 상류지점인 R1(0.13 mg/L)은 환경부 측정값(0.13 mg/L)과 같게 나왔다. 본 연구의 R5의 측정값(0.19 mg/L)로 환경부 측정값(1.02 mg/L)보다 낮게 나타났다. 이는 본 연구의 R5는 방류수의 영향을 받지 않는 지점이기 때문에 방류수의 영향을 받는 환

경부의 측정지점 차이로 나타난 차이로 판단된다. 본 연구의 R8 측정값(1.02 mg/L)은 환경부 측정값(0.30 mg/L)보다 다소 높게 나왔다. 본 연구의 R10 측정값(0.13 mg/L)은 환경부 측정값(0.08 mg/L) 보다 다소 높게 검출되었다. 본 연구의 R6 측정값(3.43 mg/L)은 환경부 측정값(2.27 mg/L)보다 높게 나타났다. 이러한 결과는 사고 이후 강우에 의해 사고 인근 지역의 불소화합물이 씻겨 내려와 사고 인근 수계에도 영향을 미쳤음을 보여준다.

3. 사고지역 인근 토양의 불소 이온 농도

토양 시료 분석결과 가장 불소이온농도가 높게 나온 지점은 S10지점으로 603.25 mg/kg였으며, 가장 낮은 농도로 검출된 지점은 S6로 198.5 mg/kg으로 나타났다. 사고지점 주변지역의 토양시료의 구체적인 분석결과는 Table 4와 같다.

토양시료 분석결과를 비교하기 위해 구미지역의 배경농도는 2011년 대구환경청 토양측정망구미지역 5개 지점의 평균 불소이온농도 수치를 적용했다. 구미지역 토양의 평균 불소이온농도는 275.5 mg/kg였다.²¹⁾ 분석결과 토양환경보전법 시행규칙 내 토양오

Table 4. Fluoride concentrations measured in soil samples collected from each soil sampling site near the spill site

Sampling site	Land category*	Distance from the spill spot (m)	F ⁻ (mg/kg)
S1	Zone 1	125	565.4
S2	Zone 1	129	292.5
S3	Zone 1	278	392.0
S4	Zone 1	298	384.5
S5	Zone 1	369	392.3
S6	Zone 1	627	198.5
S7	Zone 1	1,046	209.0
S8	Zone 1	1,530	271.0
S9	Zone 2	2,300	395.8
S10	Zone 1	2,426	603.3
S11	Zone 1	2,539	356.0
S12	Zone 2	2,578	204.7

* : Classification by Soil Environment Conservation Act.

염우려기준에서 ‘1지역’(전·답·과수원·목장용지·광천지·대(주거용도)·학교용지·구거·양어장·공원·사적지·묘지·어린이놀이시설부지)에 해당하는 시료지점 총 11 지점과 ‘2지역’(임야임전대(1지역 이외)·창고용지·하천유지·수도용지·체육용지·유원지·종교용지 및 잡종지 등)의 시료지점인 총 2 지점 중에서 우려기준인 400 mg/kg을 넘는 지점은 2곳이었다. 총 12개 토양 시료 중에서 가장 높은 농도의 불소화합물이 검출된 지점은 S1과 S10지점의 565.38 mg/kg과 603.25 mg/kg이었다. S1지점의 경우 사고 발생지점에서 125 m 떨어진 지점인 것으로 보아 불산 누출 사고로 인한 영향으로 판단된다. 이와 비슷한 거리에 존재하는 S2지점이 S1지점보다 낮은 이유는 아마도 사고 시 풍향이나 풍속 또는 주변 장애물의 영향으로 인한 것으로 추정된다. S10지점의 경우 2.5 km 내외에 위치한 S9, S11, S12지점의 측정결과와 달리 뚜렷하게 높은 것으로 보아 누출사고 이외의 다른 요인에 의한 국부적인 오염일 것으로 추정된다. 이와 관련해서 불소가 함유된 인산염 비료가 토양 내 불소화합물 농도를 높이는 요인 중의 하나로 알려져 있다.²²⁾ 토양 내 불소이온농도 분석 시 이에 대한 고려가 필요하다고 본다.

토양 중 불소화합물은 토양 중 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 등과 반응성이 매우 강해 이들

성분과 안정적인 화합물을 형성한다.⁴⁾ 이러한 토양 특성을 고려하여 토양 내 불소이온농도 뿐만 아니라 추가적으로 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 등의 성분들을 추가로 분석하여 비교할 필요가 있다. 한편 산성 토양에서 식물의 불소화합물 축적 농도가 다소 높은 것으로 알려졌다.²²⁾ 위와 같은 토양 중 불소화합물 농도에 영향을 줄 수 있는 요인에 대한 고려가 보완되어야 할 필요가 있다. 또한 토양시료의 수가 제한적인 점은 연구의 한계로 볼 수 있다.

4. 식물을 이용한 사고 주변지역의 대기 중 불화수소 추정 농도 분포

식물에 축적된 오염물질의 농도로부터 대기오염 수준을 추정하는 것은 새로운 시도가 아니다. 천만영(2012)²³⁾은 소나무 잎을 passive air sampler(PAS)를 이용하여 그 농도를 분석하여 대기 중 PCBs 농도를 추정하였다. 6월 초 새순이 나온 이후 다 자라는 시기인 3개월 뒤인 8월 말과 12월 말의 소나무 잎을 채취하여 대기 중 PCBs 평균농도와 소나무 잎에 침착된 PCBs 누적농도를 동시에 측정하고 소나무 잎에 침착된 PCBs 농도를 이용하여 대기 중 PCBs 농도를 추정하는 모델을 제시했다.

앞서 연구방법에서 제시한 관계식 $\Delta F = KCT$ 에 대기 중 불소화합물 농도 (C)와 불소 축적 상수 (K) 및 노출기간 (T)을 대입한 결과는 Table 5와 같다. 그러나 본 연구대상인 소나무 속에 해당하는 수목을 대상으로 비닐하우스에서 훈증실험을 한 연구사례가 Guderian(1969)으로 제한되어 있어 이 연구에서 사용한 축적상수의 정확도에 대한 검증이 향후 요구된다. 또한 1일 노출기간을 정확히 추정하는 것은 쉽지 않으며 많은 불확실성이 있다.

위의 대기 중 불소화합물 추정치를 대기오염원의 공간추정 기법 중 하나인 크리깅기법을 적용하여 불산 누출 사고로 인한 대기 중 불화수소 농도 분포에 대한 공간적 분포를 추정해 보았다. 크리깅 기법을 활용하여 행정구역별로 표시한 등농도곡선은 Fig. 3과 같다.

Fig. 3의 결과 사고발생지점을 중심으로 반경 2.5 km 이내에서 거리의 정도에 따라 농도분포에 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다. 사고 지점인 (주)휴브글로벌과 불과 100 m 떨어진 거리에 위치한 마을과 구미4공단 일부가 포함된 구미시 산동면 봉산리 지

Table 5. Estimation of fluoride concentration in the atmosphere at the time of the spill

Sampling site	F ⁻ (mg/kg)	F	K [*]	Exposure duration (days)	Estimates of F ⁻ (μg/m ³)	Estimates of F ⁻ (ppm)
P1	759.44	750.78	0.3	1	2502.6	3.06
P1	461.85	453.19	0.3	1	1510.6	1.85
P3	584.49	575.83	0.3	1	1919.4	2.35
P4	477.14	468.48	0.3	1	1561.6	1.91
P5	32.46	23.80	0.3	1	79.3	0.10
P6	21.44	12.78	0.3	1	42.6	0.05
P7	29.43	20.77	0.3	1	69.2	0.08
P8	85.37	76.71	0.3	1	255.7	0.31
P9 [†]	8.66	0.00	0.3	1	0.0	0.00

* : K value is the accumulation coefficient

† : Background level

Fig. 3. Spatial distribution of fluoride concentration in the atmosphere of the affected region. (A) Area that was not included in the Special Disaster Area, but was identified as affected area by kriging.

역이 상대적으로 다른 구미시 산동면 지역에 비하여 대기 중 불화수소 농도가 높게 나타났다. 추정된 불화수소 농도는 1.2~3.0 ppm 범위였다. 아파트 등 주거지역이 밀집해 있는 구미시 옥계동과 구미4공단이 있는 구미시 구포동 및 금전동에서는 0.3~1.2 ppm의 불화수소 농도 분포가 추정되었다. 정부는 2012년 10월 8일 구미시 산동면 일원을 특별재난지역으로 지정했다. 그러나 본 연구의 사고 주변지역의 대기 중 불화수소의 등농도곡선을 통해 행정구역 중심으로 지정된 특별재난지역이 불산오염에 노출된 지역

과 차이를 보이고 있었다. 특별재난지역에 속하지 않는 지역 중 주거 밀집지역인 구미시 옥계동과 구미4공단 일부지역인 구미시 구포동과 금전동 지역이 상대적으로 높은 농도의 불화수소에 노출되었을 것으로 추정되었다. 피해지역 주민과 근로자 대상 건강영향 조사 등에 이 연구 성과를 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

크리깅 기법은 미조사 지점의 특성값을 알기 위해 이미 값을 알고 있는 주위 값들을 가중치를 이용하여 추정하는 것으로 지점간의 거리뿐만 아니라 거리

함수로 정의되는 지점간의 특성값 변이에 따라 결정하여 미조사 지점의 값을 예측하기 때문에 크리깅 방법의 결과에 대한 불확실성 검증 절차가 필요하다.²⁴⁾ 그러나 이러한 검증을 수행하지 못했기 때문에 연구의 한계점이라고 볼 수 있다. 그리고 반경별로 충분한 식물시료가 확보되지 못한 점과 불소화합물 축적요인인 나뭇잎 연령, 풍향과 풍속 등의 기상요인들이 고려되지 못한 점은 제한점으로 지적된다. 천만영(2012)¹⁶⁾의 연구사례처럼 공단 인근 지역의 대기 중 불소화합물을 측정하여 연령별 식물 내 불소화합물 농도를 비교하는 연구가 추가로 필요하며, 지형요건과 풍향과 풍속 등 기상요건을 고려한 추가 연구가 필요하다.

식물시료 분석결과에 의한 대기 중 불화수소 추정에는 많은 불확실성이 존재한다. 식물의 연령과 종류 등 생물학적 요인과 온도, 강우, 풍속 등 기상조건 같은 다양한 요인들의 통제가 어려운 제한점이 있다. 또한 정확한 노출기간을 추정하는 것이 쉽지 않다. 그러나 위와 같은 여러 제한점에도 불구하고 본 연구결과에서 기존의 대기, 토양, 수질조사와 더불어 식물 시료 분석을 통한 대기 중 불산 오염 추정이 가능한 것으로 나타났다. 더욱이 2012년 구미의 불산 누출 사고와 같은 경우처럼 즉각적인 대기 오염 모니터링 등이 적절히 수행되지 않았을 때 후향적인 오염 추정 방법으로 식생시료를 활용한 분석을 시도할 수 있을 것이다.

IV. 결 론

2012년 구미 (주)휴브로글로벌사의 불산 누출사고로 인한 피해지역의 지역적 범위를 파악하기 위해 식물시료 중 불소농도를 토대로 누출 사고 당시의 대기 중 불소화합물을 추정하였다. 이를 토대로 크리깅 기법을 적용하여 불산의 등농도곡선을 만들어 불산 누출 사고로 인한 대기 중 불소화합물 분포에 대한 공간적 분포를 추정할 수 있었다. 행정구역 중심으로 지정된 특별재난지역과 이 연구결과 추정된 영향 지역은 일치하지 않았다. 이러한 불일치는 사고 현장으로부터 동서남북 방향으로 반경 3 km 내의 거리별 토양과 인근 하천·연못·저수지 물의 불소농도 분석결과에서도 유사하게 확인되었다.

정부의 행정구역상의 재난지역 설정이 실제 화학

사고 피해지역과 차이가 있는 것으로 나타나 향후 정부 재난지역 설정에 실제로 환경피해지역을 반영할 수 있도록 다각적인 환경모니터링 개발이 필요하다고 본다. 이에 식물 시료의 불소 농도 측정을 통한 대기 중 불소 농도 추정 방법은 많은 불확실성이 있음에도 불구하고, 사고 이후 즉각적인 대기오염 모니터링 등이 수행되지 않은 경우 후향적으로 영향지역을 추정하기 위한 목적으로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. BAI. Gumi Hydrofluoric Acid Spill Accident Response and Countermeasure Audit Report. Seoul: The Board of Audit and Inspection Press; 2013. p.3-19.
2. Upfal M, Doyle C. Medical management of hydrofluoric acid exposure. *J Occup Med.* 1990; 32(8): 726-731.
3. WHO. Early Detection of Occupational Diseases. Geneva: World Health Organization Press; 1986. p.91-96.
4. Committee on biological effects of atmospheric pollutants, Fluorides. Washington, D.C: National Academy of Sciences Press; 1971. p.77-132.
5. Sloof W, Eerens HC, James JA, Rose J. Janssen JRM. Integrated Criteria Document Fluorides. The Netherlands: National Institute of Public Health and Environmental Protection Press; 1989.
6. WHO. Environment Health Criteria 227, Fluorides. Geneva: World Health Organization Press; 2002. p.2-176.
7. Real C, Aboal JR, Fernández JA, Carballeira A. The use of native mosses to monitor fluorine levels and associated temporal variations – in the vicinity of an aluminum smelter. *Atmos Environ.* 2003; 37(22): 3091-3102.
8. ATSDR. Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride and Fluorines. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry Press; 2003. p.190.
9. Wing JS, Sanderson LM, Brender JD, Perrotta DM, Beauchamp RA. Acute health effects in a community after a release of hydrofluoric acid. *Arch Environ Health.* 1991; 46(3): 155-160.
10. Dayal HH, Brodwick M, Morris R, Baronowski T, Trieff N, Harrison JA, et al. A community-based epidemiologic study of health sequelae of exposure

- to hydrofluoric acid. *Ann Epidemiol.* 1992; 2(3): 213-230.
11. Vike E. Air-pollutant dispersal patterns and vegetation damage in the vicinity of three aluminum smelters in Norway. *Sci Total Environ.* 1999; 236(1): 75-90.
12. Vike EV. Uptake, deposition and wash off of fluoride and aluminum in plant foliage in the vicinity of an aluminum smelter in Norway. *Water Air Soil Poll.* 2005; 160(1-4): 145-159.
13. Gu SG, Choi IJ, Kim W, Sun ON, Kim SB, Lee YG. 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 Sci.* 2013; 39(4): 346-353.
14. Kong WC. Species composition and distribution of native Korean conifers. *J Kor Geogr Soc.* 2004; 39(4): 528-543.
15. Ministry of Environment. Standard Method of Water Pollution Analysis. Sejong: Ministry of Environment Press; 2008.
16. Jacobson JS, Heller LI. A simple, rapid potentiometric method for the estimation of fluoride in vegetation. *Environ Lett.* 1971; 1(1): 43-47.
17. Ministry of Environment. Standard Method of Soil Pollution Analysis. Ministry of Environment Press; 2008.
18. McCune D, Hitchcock AE. Fluoride in forage: factors determining its accumulations from the atmosphere and concentration in the plant, 2nd ed. Washington, DC: International Clean Air Congress Press; 1971. p.289-292.
19. Guderian R, van Haut H, Stratmann H. Experimentelle Untersuchungen über Pflanzenschädigende Fluorwasserstoff-Konzentrationen. Landes Nordrhein-Westfalen: Westdeutscher Verlag Press; 1969. p.17.
20. Franzaring J, Hrenn H, Schumm C, Klumpp A, Fangmeier A. Environmental monitoring of fluoride emissions using precipitation, dust, plant and soil samples. *Environ Poll.* 2006; 144(1): 158-165.
21. Ministry of Environment. Environmental Investigation for Hydrofluoric Acid Spill in Gumi. Sejong: Ministry of Environment Press; 2012.
22. Weinstein LH. Fluoride and plant life. *J Occup Med.* 1977; 19(1): 49-78.
23. Chun MY. Estimation of atmospheric PCBs concentrations of several sites using pine needles as passive air sampler (PAS). *J Environ Health Sci.* 2012; 38(4): 360-368.
24. Kim KM. Spatially Explicit Estimation and the Uncertainty Analysis of Carbon Stocks in Pine Forest using Growth Model and GIS, 2011 [dissertation]. [Seoul]: Seoul National University; 2012.