

亞鉛鑛山 隣近畚의 土壤中 重金屬含量과 玄米中 含量과의 關係

柳 順 昊* · 朴 武 彦** · 盧 熙 明*

(1983년 6월 24일 접수)

Cadmium, Lead, and Zinc Accumulation in Rice Grown at Paddy Soils near Old Zinc-Mining Sites

Sun-Ho Yoo*, Moo-Eon Park** and Hee-Myoung Ro*

Abstract

Effect of Cd, Pb, and Zn content in soil on their accumulation in rice was studied by analyzing brown rice(93) and soil samples(180) collected from paddy soils near old zinc-mining sites in 1979 and 1980.

Ratio of Cd, Pb, and Zn in brown rice to soil decreased with the increase of their contents in soil and found to be linear function of the inversed values of their contents in soil. Contents of Cd, Pb, and Zn in brown rice harvested in 1980 were lower than those in 1979. The significant difference in contents of Pb and Zn between two years might be attributed to weather. Air temperature and duration of sunshine in 1980 were significantly lower than those in 1979.

緒 論

工業化가 進展되고 都市化가 加重됨에 따라 自然의 自淨能力을 超過하는 多量의 汚染物質이 特定地域의 大氣나 물 또는 土壤에 流入되어 深刻한 公害問題를 惹起시키는 일이 나날이 增加되고 있다. 特別히 土壤에 對한 汚染은 作物自體의 生育阻害現象과 같은 直接的인 被害뿐만 아니라 이들 土壤에서 栽培된 作物을 攝取한 人畜에게 致命的인 病害를 일으키게 하는 等連 鎖中毒現象을 惹起시킬 수 있기 때문에 注目되고 있다. 最近 亞鉛鑛山地域의 重金屬에 의한 汚染은 심각한 問題로 등장되고 있으며⁽⁸⁾ 特別히 “이따이 이따이 病”과

같은 무서운 病을 일으킬 수 있는 카드뮴이나 神經系의 血液活動에 障害을 일으키는 납과 같은 物質이 多量 含有되고 있음이 報告되고 있다.

水稻의 重金屬 吸收는 一般의으로 石灰나 堆肥 施用^(2,9,11,16) 또는 磷酸施肥^(12~14) 등과 같은 肥培管理狀態에 따라 달라지며 氣溫, 日照量 또는 日射量 등과 같은 氣象條件에 依해서 크게 影響을 받을 수 있다.

本 研究는 亞鉛鑛山地域의 畚土壤에서 栽培된 벼의 重金屬 汚染實態를 究明코자 1979~1980年 2年동안 調査 分析한 바 그 結果를 報告한다.

*서울大學校 農科大學 (College of Agriculture, Seoul National University, Suweon, Korea)

**麥類研究所 (Wheat and Barley Research Institute, ORD, Suweon, Korea)

材料 및 方法

試料採取는 1979년부터 1980년까지 2年間に 걸쳐 시흥, 의창, 성주, 울진 및 칠곡군에 散在해 있는 亞鉛鑛山中 가장 규모가 큰 鑛山隣近에서 1個所씩 選定하여 個所當 9~10筆地를 基準으로 하여 土壤과 벼를 同時에 採取하여 供試材料로 使用하였다. 土壤試料는 表土(0~15 cm)와 心土(15~30 cm)로 區分하여 總 180點을 採取하여 風乾後 2 mm 체를 通過시켜 分析用으로 하였으며 玄米試料는 土壤採取筆地에서 總 93點의 벼를 採取하여 搗精後 玄米로 만든뒤 이를 粉粹하여 60 mesh 체를 通過하도록 調製하여 玄米粉을 만들어 分析用으로 使用하였다.

土壤中 重金屬含量은 風乾細土 5g을 採取하여 0.1 N -HCl 浸出液 50 ml 를 加하고 20±1°C 항온실에서 왕

복진탕기로 1時間간탕한 후 여과하여 濾液中の Cd, Pb, Zn 濃度를 Shimadzu 610 S 型 原子吸光分析計로 測定하였다.⁽⁴⁾

玄米中 重金屬含量은 玄米粉 40g을 電氣爐에서 乾式灰化⁽⁴⁾시키고 HClO₄와 HNO₃의 處理를 거쳐 1 N HCl 溶液 25 ml 로 溶解後 濾液을 供試液으로 하여 原子吸光法으로 定量하였다.

結果 및 考察

1. 玄米中 Cd, Pb, Zn 의 含量

2年間に 걸쳐 의창, 칠곡, 성주, 울진 및 시흥군에 散在해 있는 亞鉛鑛山の 隣近畝에서 生産된 玄米中 Cd, Pb, Zn 의 含量과 國際的으로 認定되고 있는 食品汚染判斷基準值 濃度以上の 含量을 나타낼 수 있는 發生頻度를 調査한 結果는 表 1 과 같다.

Table 1. Cd, Zn, and Pb content in brown rice grown at paddy fields near zinc-mining sites and probability of occurrence in excess of critical concentration in food contamination

Element	Heavy metal content in brown rice (ppm)		Probability of occurrence in excess of critical concentration (%)		Critical concentration in food contamination
	1979 (45 samples)	1980 (48 samples)	1979	1980	
Cd	0.489±0.394	0.350±0.377	46.6	34.0	0.4
Zn	27.896±4.425	24.137±5.550	—	—	—
Pb	1.284±0.697	0.488±0.193	11.1	0	2

表 1에서 玄米中 Cd 含量은 '79年度產玄米에서 平均 0.49 ppm, '80年度產玄米에서 0.35 ppm 을 含有하는 것으로 나타났는데 이는 우리나라의 玄米中 平均 Cd 含量 0.21 ppm⁽⁷⁾ 보다 무려 10倍以上 많은 양이며 日本食糧廳 收去對象 濃度인 0.4 ppm 以上을 含有하고 있는 筆地의 發生頻度도 34~47%에 이르러 亞鉛鑛山 隣近畝의 相當수가 危險水準에 達하고 있음을 알 수 있다. 또 玄米中 亞鉛含量은 1979年이 平均 27.9 ppm, 1980年이 24.1 ppm으로 韓國產 平均 亞鉛含量 12.5 ppm⁽⁸⁾ 보다 2倍以上을 나타냈다. 亞鉛은 뼈의 形成이나 酵素活動等 動物의 代謝에 必要한 必須元素이기 때문에 이 程度의 濃度는 別問題될 것이 없을 줄로 생각되나 30 ppm 以上の 高濃度의 發生頻도가 24.4~33.3%나 되는 點을 감안할 때 亞鉛이 많이 축적된 玄米를 食用으로 할때 他 代謝作用에 미치는 影響은 앞으로 研究되어야 할 것으로 생각된다.

玄米中 납의 含量은 '79年이 平均 1.28 ppm '80年이 0.49 ppm으로 孫等⁽⁶⁾이 調査한 韓國產玄米中 平均 납 含量 0.42 ppm 보다는 많은 傾向이며 特히 國際食品規

格上 糖類中 납 許容量 2 ppm⁽¹⁾을 초과하는 發生頻도가 11.1%로 一部地域에서 生産된 玄米의 납 過含有現象이 뚜렷하다. 납의 過度한 攝取는 神經系나 血液活動의 障礙를 誘發할 수 있기 때문에 Can食品이 법밖하고 있는 現食品消費傾向으로 크게 注目을 받고 있다.

2. 土壤中 重金屬含量과 玄米中 含量과의 關係

玄米中 重金屬含量은 作物의 吸收能力에 依하여 一次的으로 支配되는 것으로서 伊藤⁽¹⁰⁾에 依하면 作物體의 部位別로 蓄積程度가 달라 카드뮴의 경우 뿌리>줄기>잎>현미의 순으로 蓄積이 減少된다고 하였다. 따라서 玄米中 重金屬含量이 높을 경우 作物全體의 含量도 높을 것으로 생각된다. 土壤中 重金屬濃度에 對한 玄米中 重金屬 蓄積程度를 알기 爲하여 土壤中 重金屬含量 對 玄米中 含量比를 土壤濃度에 對한 函數로 圖示한 結果는 그림 1 과 같다.

그림 1에서 土壤濃度에 對한 玄米中 重金屬含量程度를 보면 카드뮴이나 아연은 玄米中 含量이 土壤中 含量보다 높은 경우가 많으나 납은 土壤中 含量보다 10倍以下로 적은 傾向을 나타냈다. 또 玄米中 蓄積程度

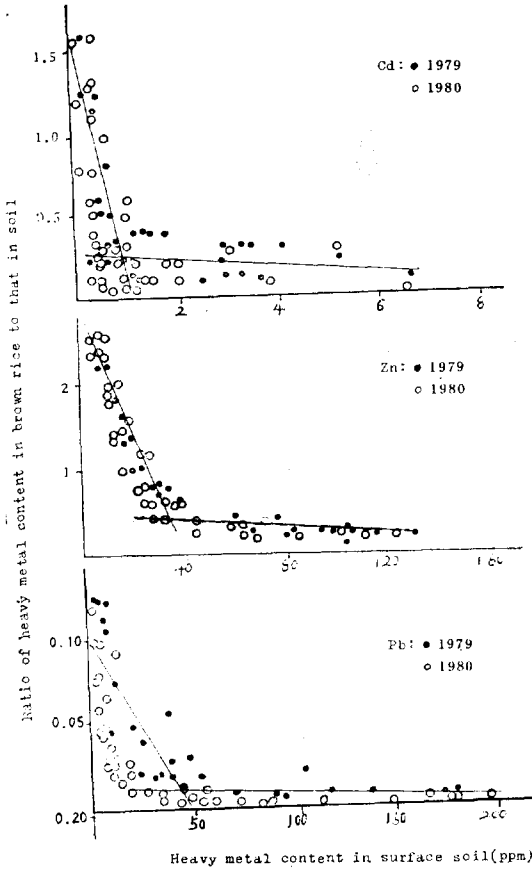


Fig. 1. Changes in the ratio of cadmium, zinc and lead content in brown rice to those in surface soil

는 高濃度帶와 低濃度帶에서 서로 틀린 傾向을 나타내 低濃度帶에서는 土壤中 濃度가 增加할수록 急速度로 減少하는 反面 高濃度帶에서는 緩慢한 減少 또는 거의 一定한 값을 나타냈다. 低濃度帶와 高濃度帶의 分岐點은 카드뮴의 경우 土壤濃度 1~2 ppm, 亞鉛은 土壤濃度 30~40 ppm, 납은 土壤濃度 40~50 ppm 程度로 생각된다.

3. 1979年과 1980年의 水稻 重金屬 吸收比較

土壤中 重金屬含量에 對한 玄米中 重金屬含量의 比는 水稻의 重金屬吸收 및 蓄積能力과 直結된다고 생각되며 多數의 地域에 對한 年間變異를 同時 比較함에 있어 含量보다는 土壤對 玄米의 含量比를 比較하는 것이 吸收蓄積關係를 類堆함에 더 容易할 것으로 생각된다.

그림 2, 3, 4는 土壤中 Cd, Pb, 및 Zn의 含量의 逆數에 對한 土壤對 玄米의 含量比와의 函數關係로 나타낸 것이다.

그림 2, 3, 4에서 土壤對玄米의 Cd, Pb, Zn 含量比는 土壤中 濃度を 逆數로 한 값에 高度의 直線回線歸關係

가 成立되며 回歸程度는 亞鉛이 가장 높고 다음이 납이고 카드뮴이 가장 낮았다. 1979年과 1980年 2年間의 差異에 對한 統計的 有意性을 檢定하기 위하여 Two-tailed method⁽¹⁷⁾로 1979年의 回歸式과 1980年의 回歸式에 對한 不一檢定을 한 結果는 表 2와 같다.

表 2와 그림 2를 보면 Cd은 調查地域의 土壤中 平均濃度 0.5 ppm 程度에서는 1979年이 1980年에 比하여 土壤對 玄米比가 높은 傾向을 나타냈으나 1/Cds 값이 3 즉 土壤濃度 0.33 ppm 以下에서는 오히려 1980年이 더 높은 傾向을 나타냄으로써 두 回歸式間에는 slope 과 elevation 모두 有意差가 없었다. 그러나 그림 3에서 Zn을 slope와 elevation 모두 有意差를 나타냈는데 이는 1979年이 1980年 보다 전체적으로 土壤에 對한 玄米中 Zn 含量比가 클 뿐만아니라 土壤濃度가 增加함에 따라 土壤對 玄米比가 急速度로 減少함을 뜻한다. 이러한 傾向은 납에서 더욱 뚜렷하여 1979年과 1980年의 두 回歸直線間에 slope 과 elevation 모두 高度의 有意差가 있으며 그 程度는 土壤對 玄米比의 差가 현저히 클 뿐만 아니라 土壤濃度의 變化에 따른 土壤對 玄米比의 變化도 1980年에 比하여 1979年이 더 뚜렷

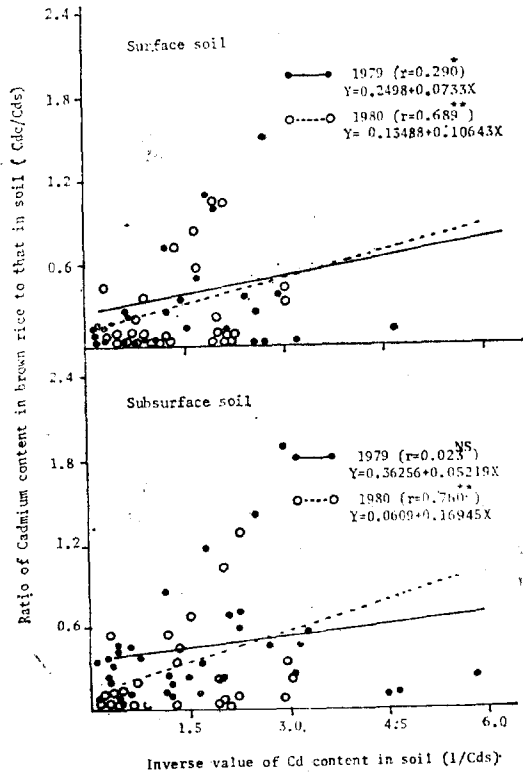


Fig. 2. Relationship between the ratio of cadmium content in brown rice to that in soil and the inverse value of Cd content in soil.

Table 2. Comparison of regression lines between 1979 and 1980 by the two-tailed F-test

Soil	Element	Slope			Elevation		
		d.f	F ratio	significance	d.f	F ratio	significance
Surface soil	Cd	1.88	0.734	NS	1.89	0.878	NS
	Zn	1.88	5.530	*	1.89	7.809	**
	Pb	1.88	67.250	**	1.89	53.950	**
Subsurface soil	Cd	1.82	3.606	NS	1.83	0.947	NS
	Zn	1.82	2.399	NS	1.83	4.767	*
	Pb	1.82	58.051	**	1.83	0.032	NS

함을 뜻한다. 따라서 土壤濃度에 對한 玄米中重金屬 蓄積程度는 1979年이 1980年보다 더욱 뚜렷하였다고 생각할 수 있다. 이러한 差異는 表 2 및 그림 2, 3, 4에서 心土에서보다 表土에서 더 뚜렷한 傾向이었다. 이와 같이 1979年과 1980年의 亞鉛 및 납의 吸收 · 蓄積 樣相에 있어 큰 差異를 나타내는 것은 栽培技術의 變化나 혹은 氣溫, 日照時間, 降雨量等과 같은 氣象要因의 差異에서 오는 結果로 생각된다. 近來 亞鉛鑛山地

帶의 畚土壤에 있어 카드뮴 汚染을 輕減시킬 目的으로 石灰施用^(2,11,13), 퇴비施用^(9,16) 또는 磷酸肥料의 多量施用⁽⁹⁾이 권장되고 있다. 金⁽²⁾에 依하면 石灰施用에 依한 玄米의 카드뮴 汚染輕減策은 Ca 成分 自體에 基因 되기 보다 pH의 矯正力 때문이라고 報告하였다. 表 3은 土壤 pH가 玄米中 Cd, Pb, Zn 含量 또는 土壤濃度에 對한 玄米中 含量比에 어떤 關係를 나타내는 가를 調査하기 위하여 相關關係를 求한 것이다.

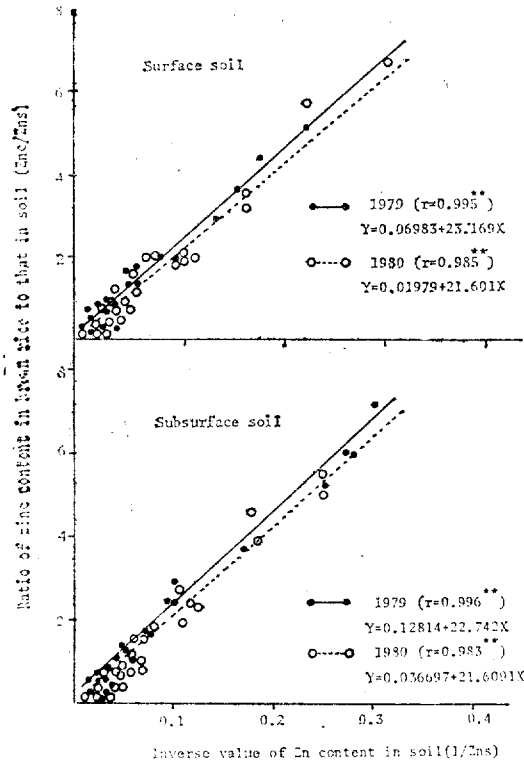


Fig. 3. Relationship between the ratio of zinc content in brown rice to that in soil and the inverse value of Zn content in soil

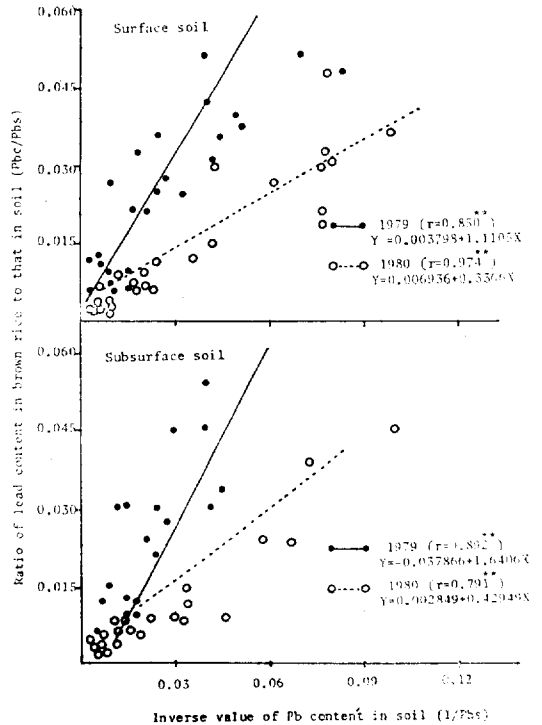


Fig. 4. Relationship between the ratio of lead content in brown rice to that in soil and the inverse value of Pb content in soil

Table 3. Correlation coefficient of Cd, Zn, and Pb content in brown rice and its ratio to surface soil with soil pH

Year	Cadmium		Zinc		Lead	
	Cdc	Cd _c /Cd _s	Znc	Zn _c /Zn _s	Pbc	Pb _c /Pb _s
1979	0.586**	-0.304*	0.310*	-0.293*	0.283	-0.240
1980	0.173	-0.276	0.233	-0.188	0.282	-0.102

Remark : Suffix C and S of Cd, Zn and Pb expressed their content in brown rice and soil, respectively.

表 3에서 土壤 pH는 1979년의 경우 Cd, Pb, Zn의 吸收·蓄積에 큰 影響을 주었으나 1980년에는 전혀 影響을 주지 못한 것으로 나타났다. 그러나 本調査地域에 對한 石灰, 퇴비 및 磷酸肥料의 施用量에 對한 調査成績이 없어 이들이 玄米中 Cd, Pb, Zn의 蓄積에 어느 程度 影響을 주었는지는 알수 없다.

또 1979년과 1980년의 氣象資料와 1980년 冷害分析 報告(9)을 보면 1979년은 平均氣溫이 平年과 거의 같거나 약간 높은 反面 1980년은 平年氣溫에 比하여 크게 낮으며 日照時間에 있어서도 큰 差異가 있다. Ellis 등(14)과 Martin 등(15)이 低溫下에서의 亞鉛 吸收低下를 報告하였으며 Bauer 등(12)은 低溫에서의 成長制限要素는 Zn이라고 하였는데 우리나라 山間地域, 高冷地에서도 水稻 亞鉛缺乏症이 報告된 점으로 보아 1980년의 異常 低溫이 亞鉛의 吸收·蓄積에 큰 影響을 주었을 것으로 생각된다. 또 1979년과 1980年間에 日照時間이 懸隔하게 差異가 남에 따라 蒸散量이 달라 水稻의 受動吸收作用에 影響을 주어 玄米中 Cd, Pb, Zn의 含量에 差異를 誘發하였을 可能性도 있을 것으로 생각된다.

要 約

亞鉛鑛山 隣近畚의 土壤中 Cd, Pb, 및 Zn의 含量이 玄米中 集積에 미치는 影響을 究明하기 위하여 1979년과 1980년에 玄米試料 93點과 土壤試料 180點을 採取 分析한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1) 土壤中 Cd, Pb 및 Zn 含量에 對한 玄米中 含量比(相對吸收能)은 土壤濃度の 逆數值에 高度의 直線回歸關係가 成立되었으며 年次間 差異의 有意性은 남이 가장 크고 다음이 亞鉛이었으나 카드뮴은 有意性이 認定되지 않았다.

2) Cd, Pb, Zn의 相對吸收能은 土壤 pH와 負의 相關關係를 가지나, 有意性은 1979년에는 Cd, Zn에서 認定됨에 反하여 1980년에는 認定되지 않았다.

3) 年次間 相對吸收能의 差異는 栽培技術의 差異보다

氣象要因(平均氣溫, 日照時間等)의 差異에서 오는 것이 더 컸을 것으로 推定되었다.

4) 玄米中 카드뮴含量이 日本食糧廳 規制濃度인 0.4 ppm을 超過할 수 있는 發生頻度는 34~47%이며, 玄米中 남의 含量이 國際食品規格上 許容限界濃度인 2 ppm을 超過할 수 있는 發生頻度는 0~11%이었다.

參 考 文 獻

1. 國際食糧農業協會 (1977) : 國際食品規格(1), 產學社, 東京.
2. 金奎植 (1980) : 畚土壤에 있어서 石灰施用이 水稻의 Cadmium 吸收에 미치는 影響, 忠北大學校 大學院 論文集, 6, 179.
3. 金明燦, 沈奇煥, 河永來 (1978) : 米穀中の 重金屬含量에 關하여, 韓國食品科學會誌, 10, 299.
4. 農林水産 技術會議事務局 (1972) : 土壤および作物體中の 重金屬의 分析法(3) 日本土壤肥料科學會誌, 43, 264, 349.
5. 農村振興廳 (1981) : 水稻冷害 實態分析과 綜合技術對策, pp.115~119.
6. 孫東憲, 許仁會 (1974) : 中央大學 論文集, 19, 75.
7. 梁在昇, 李瑞來, 盧在植 (1979) : 國內產 玄米中 午은 및 카드뮴의 濃度, 韓國食品科學會誌, 11, 176.
8. 柳順吳, 李春寧 (1981) : 亞鉛鑛山地域의 畚土壤과 玄米中の 카드뮴 및 亞鉛含量, 學術院 論文集(自然科學編), 19, 225.
9. 李敏孝 (1979) : 有機物 유황施用에 따른 Cd 吸收輕減 效果 試驗, 農技研 1979試驗研究報告, pp.63~68.
10. 伊藤秀文, 飯村康二 (1976) : Cd 濃度を 一定レベルに保つた 水耕栽培における 水稻の Cd 吸收, 日本土壤肥料科學會誌, 47, 482.
11. Allaway, W. H. (1968) : Agronomic control over the environmental cycling of trace elements, *Advan. Agron.*, 20, 235.
12. Bauer, A., and Lindsay, W. L. (1965) : The effect of soil temperature on the availability of indigenous soil zinc, *Soil Sci. Amer.Proc.* 29, 413.
13. Bingham, F. T., Page, A. L. and Strong, J. E. (1980) : Yield and cadmium, copper, nickel, and zinc with sewage sludge and liming, *Soil Sci.*, 130(1), 32.
14. Ellis, R, Davis, J. F. and Thurlow, D. L. (1964) : Zinc availability in calcareous Michigan soil as

- influenced by phosphorus level and temperature, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **28**, 83.
15. Martin, W. E., McLean, J. G. and Quick, J. (1968) : Effect of temperature on phosphorus induced zinc deficiency, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **29**, 411.
16. Meek, B. D., Mackenzic, A. J. and Gras, L. B. (1968) : Effects of organic matter, flooding time and temperature on the dissolution of iron and manganese in soil, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32**, 634.
17. Snedecor, G. W., and Cochran, W. G. (1967) : *Statistical methods*, Iowa State Univ., pp.432~436.