

玄米中 重金屬 含量豫測을 위한 土壤浸出液의 比較

II. 土壤分析에 依한 玄米中 重金屬 含量 豫測

柳 順 昊* · 朴 武 彦**

(1985년 5월 21일 접수)

Comparison of Soil Extractants for Estimation of Cadmium, Zinc and Lead in Brown Rice Collected from Paddy Soils near Old Zinc-Mining Sites

II. A Prediction Model for Cadmium, Zinc and Lead Contents in Brown Rice Based on Some Chemical Properties of Soils

Sun-Ho Yoo* and Moo-Eon Park**

Abstract

In order to choose a suitable soil extractant for the prediction model of heavy metal content in brown rice, four extractants-0.1 M HCl, 0.1 M HNO₃, 0.1 M NH₄-oxalate and 0.001 M 2Na-EDTA, were compared by analyzing 84 soil and 45 brown rice samples collected from paddy fields adjacent to five old zinc-mining sites.

Content of cadmium and zinc in brown rice had the highest correlation coefficient to 0.001 M 2Na-EDTA and 0.1 M HCl extractants, respectively. However, the lead content in brown rice was significantly correlated with only 0.1 M NH₄oxalate solution. For the simultaneous prediction of zinc, cadmium and lead in brown rice, 0.1 M NH₄-oxalate solution was the most effective.

On the multiple analysis by using various chemical characteristics of soils, pH and calcium content of soils were effective variables for the estimation of cadmium content in brown rice, while CEC and magnesium content were more effective for the estimation of zinc content in brown rice. Furthermore, for the estimation of lead content in brown rice, factors such as pH, CEC, calcium, magnesium, potassium and organic matter content were important variables in the multiple regression equation.

緒 論

土壤의 重金屬 汚染實態를 把握하기 위해서는 強力

한 浸出力을 가진 土壤浸出液을 使用하는 것이 바람직
하나 作物의 吸收와 關聯시켜 생각하면 強力한 浸出力
을 가진 溶液은 作物이 吸收할 수 없는 不溶性 또는

* 서울대학교 農科大學 (College of Agriculture, Seoul National University, Suwon, Korea)

** 農村振興廳 麥類研究所 (Wheat and Barley Research Institute, RDA, Suwon, Korea)

難溶性 重金屬까지도 浸出시키므로 作物의 重金屬汚染을 豫測할 目的으로 使用하기에는 不適合한 경우가 많다. 玄米中 重金屬 含量과 聯關지워 土壤浸出液을 比較 檢討한 報告는 카드뮴을 對象으로 하여 數個土壤浸出液을 比較한 것⁽¹⁾밖에 없으며 二種以上の 重金屬을 對象으로 한 浸出液比較나 또는 作物의 重金屬汚染豫測을 위한 模型設定에 適合한 土壤浸出液 選拔을 試圖한 報告는 없다. 筆者들은 數個 土壤浸出液의 浸出能과 土壤特性과의 相關性을 調査한 結果를 土臺로 하여 玄米中 重金屬 含量과 各 土壤浸出液間의 相關性 및 模型設定에 適合한 土壤浸出液을 選拔하여 汚染豫測模型式을 만들고자 試圖한 바 그 結果를 報告코자 한다.

材料 및 方法

前報의 土壤試料 採取場所의 同一 點에서 벼를 採取하여 玄米로 搗精한 뒤 이를 다시 粉碎하여 60 mesh 체를 全量通過시켜 玄米粉을 만든 뒤 plastic병에 저장하여 供試材料로 使用하였다.

玄米中 重金屬 含量은 玄米粉 40g을 電氣爐에서 乾灰化시킨뒤 HClO₄와 HNO₃의 處理를 거쳐 1 N-HCl

25 ml로 溶解 濾過한 濾液을 使用하여 Simadzu 610 S 型 原子吸光分析計로 Cd, Zn, Pb 濃度를 測定한 뒤 玄米中含量으로 換算하여 구하였으며 其他는 前報와 同一한 方法으로 調査하였다.

結果 및 考察

1. 地域別 玄米中 重金屬 含量

5個 亞鉛鑛山의 鑛口로부터 每 50~100 m 거리에서 採取한 玄米試料의 카드뮴, 亞鉛 및 鉛의 含量을 分析 調査한 結果는 表 1과 같다.

表 1에서 카드뮴 含量은 光明市, 星州, 義昌, 蔚珍, 漆谷의 順으로 많았으며 梁等⁽²⁾이 調査한 우리나라의 玄米中 平均 카드뮴含量 0.021 ppm보다 2~75倍 程度 많은 것으로 나타나고 있는데 日本 食糧廳 交換對象 渡度인 0.4 ppm을 초과하는 頻度도 最下 40%였으며 특히 光明市 광산 주변의 논에서 生産된 玄米는 全試料가 0.4 ppm 以上이었다. 또 玄米中 亞鉛含量을 보면 카드뮴과 같이 光明市가 가장 많았고 含量 順位도 同一하였다. 그러나 鉛은 星州에서 가장 많아 平均 1.9 ppm을 나타냈으며 다음이 光明, 漆谷, 蔚珍, 義昌의 順이었으며 모든 試料가 孫等⁽³⁾이 調査한 韓國產 玄米

Table 1. Contents of cadmium, zinc and lead in brown rice collected from paddy fields near old zinc-mining sites and probability of occurrence in excess of threshold concentration for food contamination

(ppm)

	Gwangmyung	Uljin	Chilgog	Seongju	Uichang	
No. of samples	6	9	10	12	8	
Distance (km)*	1	1	2	2	1	
Cd	Minimum	0.41	0.12	0.04	0.13	0.19
	Maximum	1.63	1.13	1.11	1.31	1.57
	Mean	0.87	0.43	0.31	0.60	0.57
	Probability(%)**	100	44	40	58	63
Zn	Minimum	28.8	23.0	21.8	20.6	24.4
	Maximum	40.6	35.0	28.3	55.0	33.8
	Mean	34.1	29.0	24.1	31.3	29.6
Pb	Minimum	0.6	0.7	0.6	1.0	0.5
	Maximum	4.0	1.9	2.4	3.0	1.6
	Mean	1.4	1.0	1.1	1.9	1.0
	Probability(%)**	17	11	10	50	13

* Distance is estimated on map from mining site to the farthest field sampled

** Probability is expressed as frequency occurred in excess of threshold concentration (Cd: 0.4, Pb: 2 ppm) for food contamination

中 平均 鉛含量 0.42 ppm을 초과하는 높은 값을 나타냈으며 國際食品規格上⁽⁴⁾ 糖類中 鉛 許容 限界濃度인 2 ppm을 초과하는 頻度도 最下 10%에서 最高 50%을 나타냈다.

2. 土壤浸出液과 玄米中 Cd, Zn, Pb 의 含量 과의 關係

0.1 M HCl, 0.1 M HNO₃, 0.001 M 2Na-EDTA 및 0.1 M NH₄ oxalate 등 4종의 浸出液으로 分析한 浸出性 Cd, Zn 및 Pb와 玄米中 이들 重金屬의 含量과의 相關關係를 調査한 結果 表 2에서 土深別 相關程度는 卡

드름이 表土보다 心土에서 相關係數가 높은 반면 亞鉛과 鉛은 表土에서 높았으며 全體적으로 볼때 表土가 心土보다 더 높은 有意性을 나타냈는데 이는 벼의 뿌리가 대부분 上部의 20 cm 表土에 分布하기 때문에 基因된 것으로 생각된다. 土壤浸出液別로 보면 카드뮴은 0.001 M 2Na EDTA에서 가장 높고 0.1 M NH₄-oxalate에서 가장 낮은 相關係數를 보였으며 亞鉛은 表土에서 0.1 M HCl이 가장 높은 相關係數를 보인 반면에 0.1 M HNO₃에서 가장 낮은 값을 보였고 鉛은 心土에서 有意性있는 結果를 나타낸 浸出液은 없고 다만 0.1 M NH₄-oxalate가 表土에서 有意性을 나타냈다. 따라서 카드뮴, 亞鉛 및 鉛等 3種金屬을 同時에 豫測할 目的으로 土

Table 2. Simple correlation coefficients between heavy metal contents in brown rice and those in soils extracted by various solution

Soil	Heavy metal	Total content	Solution(pH)			
			0.1 M HCl (1.4)	0.1 M HNO ₃ (1.5)	0.1 M NH ₄ Ox (6.6)	0.001 M 2Na-EDTA (4.9)
Surface soil	Cadmium	0.287	0.428**	0.499**	0.348**	0.615**
	Zinc	0.571**	0.648**	0.559**	0.643**	0.567**
	Lead	0.249	0.132	0.190	0.339*	0.065
Subsurface soil	Cadmium	0.617**	0.648**	0.665**	0.494**	0.653**
	Zinc	0.317*	0.254	0.381*	0.453**	0.378*
	Lead	0.065	0.062	0.073	0.092	0.155

*, **: Significant at 5% and 1% probability levels, respectively.

壤浸出液을 提取할 경우 0.1 M NH₄Ox가 가장 適當할 것으로 생각된다. 그러나 前報에서 0.1 M NH₄Ox는 土壤中 含量이 낮을 경우 trace로 定量되기 때문에 汚染度가 낮은 地域에서는 使用하기 어려우며 다만 高濃度로 汚染된 地域에서 適用할 경우 좋을 것으로 생각된다. 또 表 2에서 土壤中 카드뮴, 亞鉛 및 鉛의 全含量은 玄米中 이들 重金屬含量과의 相關係數가 供試浸出液보다 낮은 값을 보였는데 이는 作物의 有効度面에서 全含量보다는 浸出性 重金屬含量으로 推定하는 것이 精密度가 높음을 나타낸다고 생각된다. 또 一般적으로 카드뮴 分析에 많이 使用하고 있는 0.1 M HCl은 表 2에서 亞鉛에서도 高度의 有意性을 보임으로서 土壤中 亞鉛 및 카드뮴 含量과 玄米中 이들의 含量豫測을 同時에 만족시킬 수 있는 浸出液으로 생각된다. 이상의 結果에서 0.1 M NH₄Ox가 카드뮴, 亞鉛 및 鉛의 含量豫測을 가능케 하는 높은 相關係數를 보인 것은 同浸出液의 pH가 6.6으로서 他浸出液에 비하여 는 土壤

Table 3. Correlation coefficients between Cd, Zn, and Pb contents in brown rice and their recovery rate of various solutions

		Surface	Sub-surface
		Cd	0.1 M HCl
	0.1 M HNO ₃	-0.0998	0.3542*
	0.1 M NH ₄ -oxalate	-0.2392	-0.0585
	0.001M 2Na EDTA	-0.1327	0.2443
Zn	0.1 M HCl	0.0351	0.0727
	0.1 M HNO ₃	0.0741	0.4011*
	0.1 M NH ₄ -oxalate	-0.0624	0.3801*
	0.001M 2Na EDTA	-0.1513	0.2969
Pb	0.1 M HCl	-0.0812	0.0030
	0.1 M HNO ₃	-0.0829	0.0238
	0.1 M NH ₄ -oxalate	0.1071	0.1339
	0.001M 2Na-EDTA	-0.0685	0.1001

* : Significant at 5% probability level.

pH⁽⁶⁾에 가장 가까운데 기인된 것으로 생각되며 李⁽¹⁾가 1 M NH₄-acetate를 使用하여 pH 4.8과 7.0으로 調節하여 土壤을 浸出시킨 結果 pH 7의 浸出液으로 分析된 土壤中 카드뮴 含量이 玄米中 含量과 더 높은 相關程度를 보였다고 보고한 것과 유사한 結果로 생각되며 各 浸出液의 浸出率과의 關係를 表 3에서 보면 表土보다 心土에서 높은 相關程度를 나타냈는데 이는 柳等⁽⁷⁾이 土壤中 重金屬含量이 높을수록 玄米中 重金屬含量은 많으나 그 比率이 현저히 낮았다고 報告한 점과 비교할 때 表土보다 心土가 重金屬含量이 적기 때문에 오히려 吸收率이 높아 心土에서 높은 相關係數로 表現된 것으로 생각되며 各 重金屬의 作物吸收 有効度와 各 溶液의 浸出率과는 밀접한 關係가 있을 것으로 생각되었다.

3. 土壤特性和 玄米中 Cd, Zn, Pb 含量과의 關係

表 4에서 玄米中 Cd, Zn, Pb는 土壤 pH와 正의 相關關係를 나타냈으나 表 5에서 各 溶液의 浸出率과 土壤 pH의 關係를 보면 負의 相關關係를 보였다. 따라서 土壤 pH가 높을수록 土壤溶液으로 溶出되는 率이 낮은 反面 pH가 높은 경우 土壤의 重金屬 잔존량을 증가시켜 含量과는 正의 相關關係를 나타냈는 것으로 생각된다. 그러므로 金⁽⁶⁾이 同一濃度의 카드뮴을 處理한 후 土壤 pH를 여러 수준으로 調整하였을 경우 作物에 吸收된 카드뮴은 土壤의 pH와 負의 相關關係를 나타냈다고 보고한 것과 비교할때 根本的인 差異는 없는 것으로 생각할 수 있으며 柳等⁽⁷⁾이 土壤의 pH를 높일 경우 吸收率은 떨어지지만 玄米中 重金屬含量은 根本

Table 4. Simple correlation coefficients between heavy metal contents in brown rice and some soil characteristics of surface soil

Characteristics	Heavy metals in brown rice		
	Cd	Zn	Pb
pH	0.521**	0.348*	0.211
OM	-0.226	-0.422**	-0.177
CEC	-0.071	-0.654**	-0.224
Ca	0.275	-0.256	0.336*
Mg	0.115	-0.475**	0.210
K	0.182	-0.063	-0.045
Na	0.128	-0.211	-0.012

*, **: Significant at 5% and 1% probability levels, respectively.

Table 5. Correlation coefficients between recovery rates of Cd, Zn and Pb extracted by solutions and soil pH

Solution	Cd	Zn	Pb
0.1 N HCl	-0.3728*	-0.0359	-0.4568**
0.1 N HNO ₃	-0.4003**	-0.0150	-0.4437**
0.1 M NH ₄ -oxalate	-0.3140*	-0.3708*	-0.1530
0.001 M 2Na-EDTA	-0.3881**	-0.4286**	-0.4873**

*, **: Significant at 5% and 1% probability levels, respectively.

의으로 土壤內의 重金屬含量에 支配를 받는다고 報告한 것과 일치하는 結果로 생각된다. 또 表 4에서 土壤 有機物과 CEC는 玄米中 重金屬含量과 負의 相關을 나타냈으며 특히 亞鉛은 高度의 統計的 有意性을 가졌다. 置換性 陽이온과의 關係를 보면 亞鉛은 Mg含量, 鉛은 Ca含量과 고도의 有意性을 나타냈으나 카드뮴은 어떤 陽이온과도 有意性 있는 關係를 나타내지 않았다.

4. 玄米中 重金屬 含量豫測을 위한 多重回歸 模型式

土壤分析을 통한 玄米中 重金屬 含量豫測은 玄米試料 採取分析의 變數를 利用하고 一般的으로 行하여 지는 汚染地土壤의 特性分析 成績을 利用하여 土壤 및 土壤에서 栽培된 벼의 玄米中 重金屬 汚染程度를 同時에 판단할 수 있는 模型式을 유도하기 위하여 土壤中 重金屬 含量을 根幹으로 하여 土壤特性因子를 變數로 하여 相關程度가 높은 順序로 多重回歸式을 求한 結果는 表 6, 7, 8과 같다. 이때 土壤中 重金屬含量은 表 2에서 單純相關係數가 높은 土壤浸出液을 適用하였다.

表 6에서 玄米中 카드뮴 含量은 土壤中 含量만을 適用한 單純回歸式의 的中率은 38% 程度이지만 土壤特性因子를 하나씩 첨가할 때 마다 的中率이 增加하여 8個의 變數를 使用한 경우 58%까지 的中率이 增加되었으며 이때의 玄米中 카드뮴 含量(Y)에 對하 回歸式은 다음과 같다.

$$Y = -0.726 + 0.243x_1 + 0.061x_2 + 0.027x_3 - 0.064x_4 - 0.184x_5 + 2.921x_6 - 0.03x_7 + 0.051x_8$$

그러나 變數가 많을수록 계산의 복잡성이 加重되므로 1% 以上의 中率이 연속증가한 變數 3個 즉 土壤中 Cd, pH, Ca만을 고려하면

$$Y = -0.298 + 0.185x_1 + 0.051x_2 + 0.051x_3$$

이며 이때의 的中率은 45%이다.

表 7에서 玄米中 亞鉛含量(Y)은 土壤中 亞鉛含量만을 變數로한 單純回歸式의 경우 的中率이 41%이나 8

Table 6. Stepwise multiple correlation coefficients between cadmium content in brown rice and some soil characteristics including 0.001 M 2Na-EDTA extractable Cd

Variables	Variable included	Multiple		r ²	F
		r	r ²	increased	ratio
Extractable Cd	1	0.6155	0.3788	0.3788	26.2179**
pH	2	0.6360	0.4044	0.0256	14.2612**
Ca	3	0.6703	0.4493	0.0449	11.1489**
OM	4	0.6750	0.4557	0.0064	8.3712**
K	5	0.6822	0.4653	0.0096	6.7886**
Na	6	0.7222	0.5216	0.0563	6.9053**
Mg	7	0.7289	0.5313	0.0097	5.9924**
CEC	8	0.7600	0.5776	0.5679	6.1537**

** : Significant at 1% probability level

Table 7. Stepwise multiple correlation coefficients between zinc content in brown rice and some soil characteristics including 0.1 M HCl extractable Zn

Variables	Variables included	Multiple		r ²	F
		r	r ²	increased	ratio
Extractable Zn	1	0.6475	0.4193	0.4193	31.0436**
CEC	2	0.7068	0.4996	0.0803	20.9665**
Mg	3	0.7198	0.5182	0.0186	14.6999**
OM	4	0.7210	0.5199	0.0017	10.8287**
pH	5	0.7345	0.5394	0.0195	9.1363**
Ca	6	0.7357	0.5412	0.0018	7.4718**
Na	7	0.7449	0.5549	0.0137	6.5886**
K	8	0.7549	0.5699	0.0150	5.9627**

** : Significant at 1% probability level

Table 8. Stepwise multiple correlation coefficients between lead content in brown rice and some soil characteristics including 0.1 M NH₄-oxalate extractable Pb

Variables	Variables included	Multiple		r ²	F
		r	r ²	increased	ratio
Extractable Pb	1	0.3393	0.1151	0.1151	5.5930*
Ca	2	0.5646	0.3188	0.2037	9.8266**
CEC	3	0.5783	0.3344	0.0156	6.8656**
pH	4	0.6400	0.4097	0.0753	6.9393**
Mg	5	0.6858	0.4703	0.0606	6.9256**
OM	6	0.6928	0.4799	0.0096	5.8443**
K	7	0.7398	0.5473	0.0674	6.3899**
Na	8	0.7402	0.5479	0.0006	5.4537**

** : Significant at 1% probability level

個特性 모두를 變數로 할 경우 的中率이 57%까지 增加되며 이때의 回歸式은 다음과 같다.

$$Y = 36.584 + 0.006x_1 - 0.288x_2 - 1.554x_3 - 0.251x_4 - 0.367x_5 + 0.0037x_6 - 11.606x_7 - 6.069x_8$$

또 연속 1%이상 的中率이 增加된 3個變數 즉 토양중 Zn, CEC 및 Mg만을 적용할 경우

$$Y = 33.038 + 0.005x_1 - 0.379x_2 - 1.449x_3$$

로서 52%의 的中率을 가진다.

表 8에서 鉛을 보던 土壤中 鉛含量만을 適用한 單純 回歸式의 경우 的中率이 12% 밖에 되지 않으나 8個特性 全部를 使用할 경우 的中率이 55%까지 증가되는데 이때의 玄米中 鉛含量(Y)에 대한 回歸式은

$$Y = 5.104 + 0.168x_1 + 0.229x_2 - 0.151x_3 - 0.744x_4 + 0.772x_5 - 0.0889x_6 + 1.881x_7 + 0.501x_8$$

였으며 Na를 除外한 變數 7個까지 거의 每段階마다 1% 以上 的中率이 增加되는 傾向을 보였다. 以上の 結果로 볼 때 單純相關係數가 낮더라도 土壤의 各特性들을 分析하여 變數로 利用할 경우 的中率은 크게 增加되는 것으로 생각된다. 따라서 土壤의 重金屬含量 하나만으로 오염된 토양의 벼중 중금속 오염정도를 推定하기 보다는 諸토양 特性을 분석 적용하는 것이 的中率이 增加될 것으로 생각되었다.

要 約

玄米中 카드뮴, 亞鉛 및 鉛의 含量推定에 適合한 土壤 浸出液을 選拔하여 土壤分析值를 利用한 豫測模型式을 多段階式으로 分析 誘導해 본 結果, 供試된 浸出液 0.1 M HCl, 0.1 M HNO₃, 0.001 M 2Na-EDTA 및 0.1 M NH₄-oxalate 中 玄米中 카드뮴과 가장 높은 相關을

나타낸 浸出液은 0.001 M 2Na-EDTA였고, 亞鉛은 0.1 N HCl, 鉛은 0.1 M NH₄-oxalate였으며 3種金屬 모두와 높은 相關程度를 나타낸 浸出液은 0.1 M NH₄-oxalate였다. 또 土壤特性을 利用한 多重回歸分析結果 玄米中 카드뮴含量推定에는 pH와 Ca 含量이 가장 重要한 變數로 作用하였고, 玄米中 亞鉛은 CEC 및 Mg 含量이었으며, 玄米中 鉛含量은 Na含量을 除外한 Ca, CEC, pH, Mg, OM, K 등 모든 特性이 重要한 變數였다.

參 考 文 獻

1. 李敏孝 (1980) : 畚土壤中 cadmium의 分析方法에 關한 研究, 慶尙大學校 大學院碩士學位論文.
2. 梁在昇, 李瑞來, 盧在植 (1979) : 國內產 玄米中 수은 및 카드뮴의 濃度, 韓國食品科學會誌, 11, 176.
3. 孫東憲, 許仁會 (1974) : 中央大學 論文集 19, 75.
4. 國際食糧農業協會 (1977) : 國際食品規格 (I), 產學社, 東京.
5. 朴英善, 朴天緒, 朴來正, 尹錫權 (1969) : 畚裏作의 理化學的 性質과 湛水時 이들의 經時的 變化에 關한 調查研究 {高位生産畚 및 低位生産畚인 特殊成分 缺乏畚과 重粘土(畚)를 中心으로}, 農試研報, 12 (3), 1.
6. 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.
7. 柳順昊, 朴武彥, 盧熙明 (1983) : 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, 韓國 環境農學會誌, 2, 18.