

## 玄米中 카드뮴의 分析方法에 關한 比較研究

金福榮\* · 李敏孝\*\*

### Comparison of the analytical methods for Cd in brown rice

Bok-Young Kim\* and Min-Hyo Lee\*\*

#### Abstract

The wet ash method has been used as an official standard procedure for the analysis of Cd in brown rice in Korea, but this method involves several disadvantages. Thus, four analytical methods were compared in this experiment in order to find a more efficient method for the Cd analysis in brown rice.

Evaluation was made based on both the Cd recovery percentages from the Cd-spiked samples and the relationships between Cd contents obtained by the official procedure and other methods.

Results showed that ashing 50g brown rice at 600°C (dry ash method) recovered nearly 80% of the spiked Cd. This recovery percentage was a little lower than that of the wet ash method (87%) but higher than those of other methods.

The dry ash method had the lowest standard deviations and revealed the highest correlation coefficient ( $r=0.98^{**}$ ) in Cd contents with the standard wet ash method.

These results demonstrated that the dry ash method, ashing 50g brown rice at 600°C, would be as efficient as the wet ash method and could be employed as a recommended procedure for the Cd analysis of brown rice.

Key words : cadmium analysis, wet ash method, dry ash method, brown rice

#### 서 론

카드뮴은 중금속중에서 유해한 원소의 하나이며 1968년 일본의 神通川 유역 주민들로 부터 발생한 집단 괴질병은 수년간의 역학조사결과 상류지역에 위치한 금속광산에서 유출된 카드뮴이 주변 농경지 및 식수를 오염시켰고 이들 지역에서 생산된 오염된 쌀과 식수를

장기간 섭취한 결과 발생한 카드뮴에 기인된 만성중독 증상이라는 사실이 밝혀지므로서<sup>1)</sup> 카드뮴에 의한 토양 오염이 사회적으로 비상한 관심을 갖게 되었다.

이에 따라 일본은 1972년에 카드뮴에 의한 토양오염 방지를 위해 농경지 토양오염 방지법이 제정되었고 현미중 카드뮴함량이 1.0ppm을 초과시에는 농작물의 재배를 제한하도록 규정하였다<sup>2)</sup>. 우리나라에서도 1980년

\* 농업과학기술원(National Agricultural Science and Technology Institute, RDA, Suwon, 441-707)

\*\* 국립환경연구원(National Institute of Environmental Research, 120-040)

에 환경청이 발족하면서 수질환경보전법에 농경지 토양오염 방지를 위한 규정이 포함되었고 카드뮴에 대한 기준치도 일본과 같이 현미중 1.0ppm으로 규정하고 있다<sup>3)</sup>.

식물체중 카드뮴의 분석방법은 습식분해 방법과 건식분해 방법이 알려져 있으며<sup>4,5,6)</sup> 우리나라에서 현미중 카드뮴의 분석방법은 습식분해방법을 공정시험 방법으로 채택하고 있다<sup>4)</sup>.

현미중에는 카드뮴이 미량 함유되어 있기때문에 측정을 가능하게 하기 위해서는 다량의 시료를 취하거나, 또는 농축시켜야 하는 어려움이 있고, 분해액을 농축한다는 것은 농축방법과 조건에 따라서 정밀도가 달라지고 공정이 복잡하고 까다롭다. 또한 시료량을 많이 취할 경우 다량의 분해시약과 장시간의 분해시간이 소요된다. 분해용 시약에는 각종 중금속성분이 부산물로 상당량 함유되어 있어서 중금속분석에는 중금속분해용 시약이나 특급 시약을 사용하여야 하고 이를 사용하더라도 시약의 사용량을 가능한한 줄이는 것이 분석의 정밀도를 높이고 시약의 낭비를 막는 방법이다.

한편 카드뮴분석을 위한 건식분해방법은 시료량을 많이 취하면서도 적은 량의 시약을 사용하여 식물체나 현미의 분석에 널리 이용되고 있다. 그러나 본 방법은 중금속의 휘산을 방지하기 위하여 회화온도는 500℃이하로 규정되어 있어 다량의 현미시료의 회화시에는 24시간 이상이 소요되는 어려운 점이 있다.

따라서 본 연구는 현미중 카드뮴의 분석을 위한 보다 효율적이고 정밀한 분석방법을 찾기 위해 습식분해방법(현 공정시험방법)<sup>4)</sup>과 시료의 분해력이 강한 혼합산분해방법<sup>5)</sup>, 건식분해방법으로 시료 10g을 회화후 용액중의 Cd를 메칠이소부틸케톤으로 추출하는 방법<sup>5)</sup>과 시료를 50g취하여 회화후 용액중의 Cd를 직접 측정하는 방법등 4종의 분석방법을 선정하여 분석법 상호간에 회수율, 반복간 표준편차 및 공정시험법과 타 분석법에 의해 분석된 카드뮴 농도간의 상관성을 비교하였다. 한편 건식방법에서는 회화온도에 따른 카드뮴의 휘산의 영향을 보기위해 수개의 온도수준을 두었다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료조제 및 현미중 카드뮴처리

비오염 농경지에서 수확한 벼를 현미기로 도정하여 105℃에서 건조시킨후 분쇄하여 60mesh에 통과시켰다. 현미중 카드뮴의 처리 농도는 시료 일정량에 CdCl<sub>2</sub> 2.1/2 H<sub>2</sub>O 용액을 가하여 카드뮴의 농도가 증량비로 0.12, 0.42, 0.65, 1.42mg/kg이 되게 하였다. 이때 가해진 용액은 현미시료가 충분히 젖도록 처리 하였고 시료중 카드뮴의 농도가 평형상태를 이루도록 2일간 상온상태에서 방치하였다. 열판상에서 시료를 증발건고한 후 방냉하고 시료를 충분히 혼합하여 분석용 시료로 사용하였다. 한편 현미중 카드뮴의 실제 농도는 처리농도에 처리전의 농도를 합한 값이 되어야 하나 분석에 사용된 처리전농도는 수질오염공정시험법<sup>4)</sup>에 준하여 측정된 결과 0.02 mg/kg으로 그 함량이 낮아 포함시키지 않았다.

### 2. 현미중 카드뮴 분석방법

현미중 카드뮴분석 방법은 습식분해법으로 표준방법으로 사용되고 있는 수질오염 공정시험방법과 질산 : 과염소산 : 황산 등 분해액을 사용하는 방법<sup>4,6)</sup>, 건식회화법으로는 시료 10g을 회화한 후 methyl isobutyl ketone으로 추출하는 방법과 시료 50g을 회화한 후 카드뮴을 직접 측정하는 방법<sup>5)</sup>등 4종의 분석방법을 사용하였다. 건식회화법에서는 회화온도에 따른 카드뮴휘산의 영향을 보기위해 회화온도의 처리수준을 카드뮴의 비점인 766℃<sup>7)</sup>을 감안하여 500, 600, 700℃의 3개수준으로 처리 하였다.

#### 가. 습식분해방법 1(수질오염공정시험방법)

현미시료 10g을 삼각플라스크에 취하여 증류수 30ml, 질산 40ml를 넣고 가열후 방냉하고 황산 20ml를 넣어 가열을 계속한 다음 질산을 소량씩 넣어주고 액의 색이 담황색 내지 무색투명할때 까지 가열분해하고 방냉한 후 여과하여 증류수로 100ml로 하였다. 이 여액 50ml를 삼각플라스크에 취하고 25% potassium sodium tartarate용액 5ml와 bromphenol blue 에틸알콜용액 2방울을

넣고 색이 청자색이 될때까지 암모니아수(1+1)을 넣는다. 여기에 1% diethyldithiocarbamic acid sodium 5ml를 넣어 진탕한 다음 방치하였다가 methyl isobutyl ketone 10ml를 정확히 넣어 시료중의 카드뮴이 methyl isobutyl ketone층에 추출이 잘되게 진탕하였다가 정치한후 methyl isobutyl ketone층의 카드뮴함량을 원자흡수분광광도계로 측정하였다.

#### 나. 습식분해방법 2

현미시료 10g을 취하여 삼각플라스크에 넣고 질산 : 과염소산 : 황산(10 : 4 : 1)의 혼합산용액 50ml를 가하고 하룻밤 방치하였다. 열판상에서 천천히 가열하면서 액의 색이 담황색 내지 무색투명 할때 까지 가열하였다가 방냉후 분해액에 증류수를 일정량 가하여 여과하고 전량을 50ml로 하여 공시액으로 하였으며 공시액중의 카드뮴함량을 원자흡수분광광도계로 측정하였다.

#### 다. 건식분해방법 1

현미시료 10g을 자체증발접시에 넣고 열판상에서 서서히 가온하여 탄화시킨후 500, 600, 700°C로 조절된 전기로에 넣어 시료가 회백색의 빛갈이 될때 까지 일정시간(15시간~8시간) 회화시켰다. 시료를 방냉후 과염소산과 질산을 각각 5ml씩 가하고 시계접시를 덮은 상태에서 열판상에서 증발건고시키고 냉각시킨다음 1N-HCl 25ml를 가하여 건고된 카드뮴이 용해될때 까지 가열한 후에 여과하여 전량을 50ml로 한 다음 습식분석법1과 같이 pH를 조절한후에 1% diethyldithio-carbamic acid sodium액을 가하여 충분히 진탕하고 여기에 methyl isobutyl ketone 10ml를 정확히 넣은 다음 진탕하였다가 정치한후 methyl isobutyl ketone층의 카드뮴함량을 원자흡수분광광도계로 측정하였다.

#### 라. 건식분해방법 2

현미시료 50g을 자체증발접시에 넣고 열판상에서 서서히 가온하여 탄화시킨후 500, 600, 700°C로 조절된 전기로에 넣어 시료가 회백색의 빛갈이 될때까지 일정시간(15시간~8시간) 회화시켰다. 시료를 방냉후 과염

소산과 질산을 각각 5ml씩 가하고 시계접시를 덮은 상태에서 열판상에서 증발건고시키고 냉각시켰다. 여기에 1N-HCl 25ml를 가하여 건고된 카드뮴이 용해될때까지 가열하고 여과하여 전량을 50ml로 한 다음 그 여액의 카드뮴함량을 원자흡수분광광도계로 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 회수율

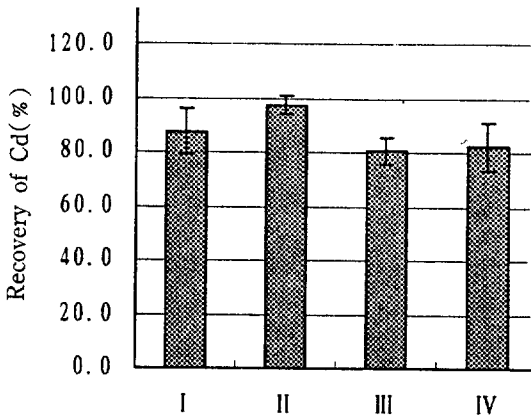
수질환경보전법에서 공정시험방법으로 사용하고 있는 습식방법을 표준으로 하여 다른 분석방법과의 관계를 비교 검토한 결과는 다음과 같다.

습식분해방법 1(수질오염공정시험방법) : 표준 습식방법에 의하여 측정된 현미중 카드뮴의 평균회수율은 87.2% 였고 이를 처리농도별로 보면 I (Cd 1.42ppm), II (Cd 0.65ppm), III (Cd 0.42ppm), IV (Cd 0.12ppm)은 87.9%, 97.6%, 80.7%, 82.7%의 높은 회수율을 나타냈다. 시료별 표준편차는  $\pm 3.3 \sim \pm 9.1$  (평균  $\pm 6.4$ )로 나타났다(그림 1).

습식분해방법 2 : 혼합산 분해방법에 의해 측정된 현미중 카드뮴의 평균회수율은 63.5% 였고 이를 처리농도별로 보면 I, II, III는 카드뮴의 회수율이 75.8%, 95.7%, 69.4%로 비교적 높은 반면 저농도인 IV (Cd 0.12 mg/kg)는 회수율이 13%로 극히 낮았다. 각 시료에 대한 표준편차는  $\pm 8.7 \sim \pm 18.0$  (평균  $\pm 14.2$ )으로 표준방법에 비해 크게 나타났다(그림2). 이와같이 저농도 처리구에서 회수율이 크게 낮은 것은 첨가된 카드뮴의 손실 양이 같을 경우에 손실비율이 높게 나타나기 때문으로 생각된다.

건식분해방법 1 : 현미 시료량을 10g으로 하고 회화온도를 500°C~700°C로 하여 현미를 건식방법으로 회화한후 습식방법으로 용액중의 카드뮴을 methyl isobutyl ketone 로 추출하여 얻어진 카드뮴처리 농도별 회수율과 편차는 그림은 3과 같다.

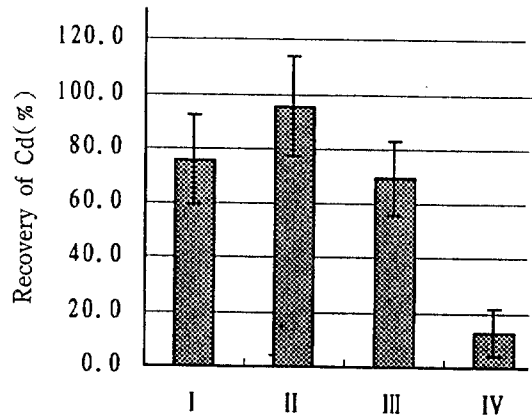
500°C 에서 현미중 카드뮴의 평균 회수율은 68.8% 였고 이를 처리농도별로 보면 I, II는 80.4%, 96.2%로 높은 반면 III, IV는 54.9%, 43.5%로 낮았다. 또한 표



Spiked Cd concentration to brown rice(ppm)

I Cd 1.42ppm	III Cd 0.42ppm
II Cd 0.65ppm	IV Cd 0.12ppm

Fig. 1 Recovery of Cd from the Cd-spiked brown rice by wet ash method 1 (standard method)



Spiked Cd concentration to brown rice

I Cd 1.42ppm	III Cd 0.42ppm
II Cd 0.65ppm	IV Cd 0.12ppm

Fig. 2 Recovery of Cd from the Cd-spiked brown rice by wet ash method 2 (use of mixed acid)

준편차는  $\pm 9.0 \sim \pm 31.8$ 로, 저농도인 IV에서는 회수율이 낮을 뿐만 아니라 표준편차도 매우 크게 나타났다. 또한 600°C 에서 현미중 카드뮴의 평균 회수율은 65.6%였고 이를 처리농도별로 보면 I, II, III은 76.1%, 78.2%, 77.5%로 높은 반면 IV는 30.7%로 매우 낮았다. 처리농도별 표준편차는  $\pm 7.9 \sim \pm 31.8$ 로 표준분석방법에 비해 매우 컸다. 한편 700°C 에서는 처리별 카드뮴의 평균 회수율은 70.7%였고 이를 처리농도별로 보면 I, II, III은 90.0%, 76.7%, 82.5%로 높은 반면 IV 시료는 33.4%로 매우 낮았다. 처리농도별 표준편차는 12.9~24.6으로 표준분석방법에 비해 매우 컸다. 이와같이 본 방법은 카드뮴 저농도처리구에서는 회화온도에 관계없이 회수율이 매우 낮고, 특히 카드뮴 저농도구인 IV에서는 회수율이 낮을 뿐만 아니라 표준편차도 매우 컸다. 이와같이 카드뮴 저농도처리구에서 회화온도가 높아질수록 회수율이 매우 낮은 것은 카드뮴이 저농도로 함유한 시료에서는 카드뮴의 분석과정에서 휘산의 영향을 받는 것으로 판단된다.

건식분해방법 2 : 현미 시료량을 50g으로 하고 회화

온도를 500°C~700°C 로 하여 현미를 건식방법으로 분해후 얻어진 카드뮴 회수율과 편차는 그림4와 같다.

회화온도 500°C 에서 현미중 카드뮴의 평균 회수율은 76.9%였고 이를 처리농도별로 보면 I, II는 82.1%, 87.7%로 높은 반면 III, IV 시료는 63.9%, 73.9%로 다소 낮았다. 처리농도별 표준편차는  $\pm 0.5 \sim \pm 7.8$ (평균  $\pm 3.3$ )로 표준분석방법에 비해 약간 작았다. 또한 회화온도 600°C에서 카드뮴의 평균 회수율은 79.6%였고 이를 처리농도별로 보면 I, II, IV는 87.3%, 86.4%, 80.6%로 높은 반면 III은 64.0%로 다소 낮았다. 처리농도별 표준편차는  $\pm 0.2 \sim \pm 7.7$ (평균  $\pm 2.6$ )로 표준방법에 비해 약간 작았다. 한편 회화온도 700°C 에서 카드뮴의 평균 회수율은 77.5%였고 이를 처리농도별로 보면 I, II, IV는 82.7%, 80.1%, 83.3%로 회수율이 높은 반면 IV는 63.7%로 다소 작았다. 처리농도별 표준편차는  $0 \sim \pm 4.3$ (평균  $\pm 2.2$ )로 표준분석방법에 매우 작았다.

이와같이 본 방법은 카드뮴의 회수율이 76.9~79.6%로 표준분석방법의 87.2%에 비해 다소 낮으나 시료의 반복간의 표준편차는  $\pm 2.2 \sim \pm 3.3$ 으로 표준분석방법의

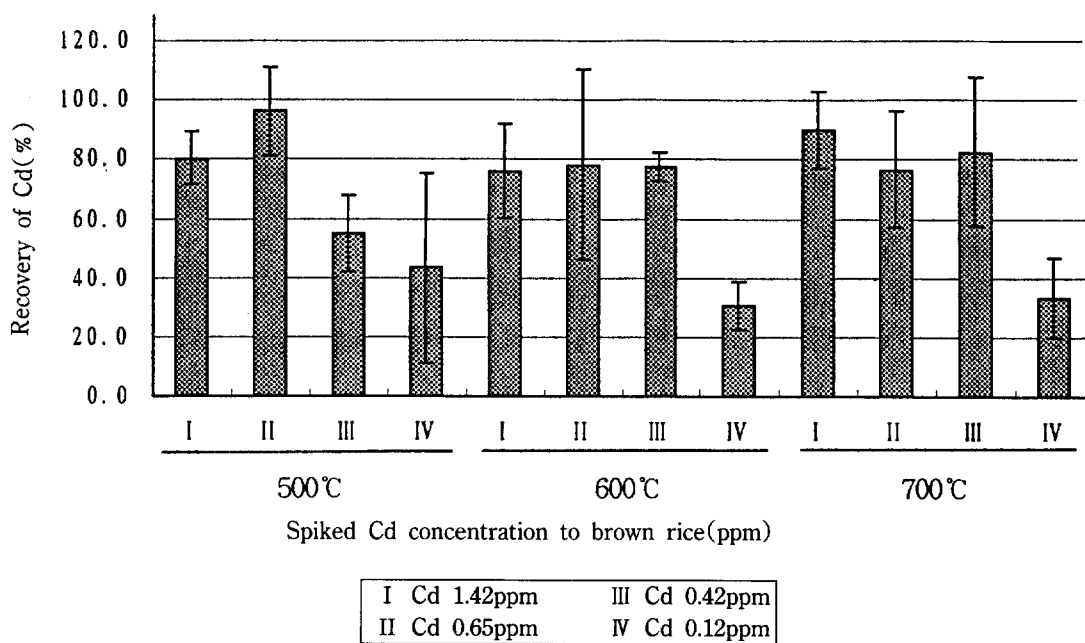


Fig. 3 Recovery of Cd from the Cd-spiked brown rice by wet ash method 1(MIBK extraction of Cd after dry ash of 10g of sample in each temperature)

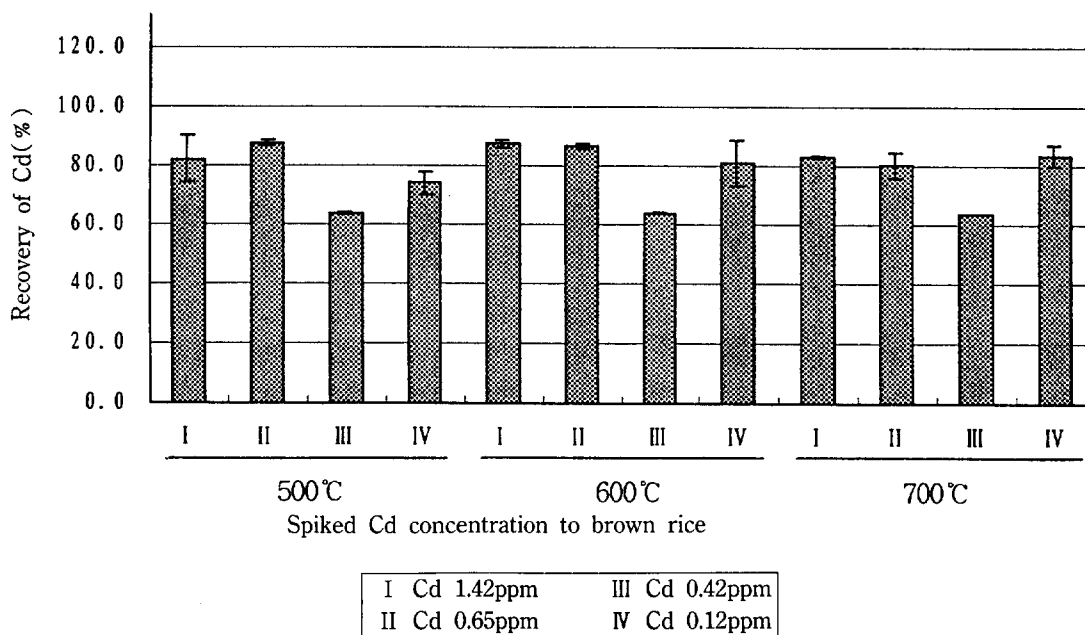


Fig. 4 Recovery of Cd from the Cd-spiked brown rice by wet ash method 2 (acid digestion after dry ash of 50g sample in each temperature)

6.4에 비해 오히려 작았다. 특히 회화온도 600°C에서는 카드뮴의 회수율이 표준분석방법을 제외한 타 분석방법보다 높았고 표준편차는 표준분석방법을 포함한 대부분의 타 분석방법보다 작게 나타나 반복간의 차이로 적었다.

2. 분석방법간 현미중 카드뮴의 상관성 비교

표준방법인 습식분해법과 타 분석방법에 의해 분석된 현미중 카드뮴함량간의 상관관계는 표1과 같이 공시된 분석방법 모두 표준분석방법과 높은 상관성을 보이고 있었으며 이중 분석방법 2의 시료 10g을 500°C에서 회화후 산으로 용해하여 MIBK로 추출한 방법이 r=0.978\*\*로 가장 높았고 이들 방법간에 얻어진 회귀식의 기울기는 0.98이었으며, 다음이 분석방법 6의 시료 50g을 회화온도 600°C로 건식회화한 방법이 표준분석방법과 상관성(r=0.977\*\*)이 높았고, 이들 방법간에 얻어진 회귀식의 기울기를 보면 1.0으로 나타나 이들간에 상관성 및 기울기 등을 해볼때 600°C에서 건식회화하는 방법이 가장 정밀도가 높은 것으로 판단된다(그림 5, 6).

이상의 결과를 종합해보면 표준분석방법인 습식분해 방법은 회수율이 87.2% (80.7~97.6%)로 본 시험에 공시된 타 분석방법에 비해 높고 시료의 반복간 표준

편차도 ±6.4(±3.3~±9.1)로 낮은 편이었다. 그러나 혼합산으로 분해한 습식분해방법은 회수율이 63.5% (13.1~95.7%)로 특히 카드뮴 저농도 시료에서는 회수율이 13.1%로 극히 낮고 표준편차도 ±14.2(±8.7~±18.0)으로 커서 현미중 카드뮴 분석방법으로는 부적합한 것으로 나타났다.

한편 시료량을 10g, 회화온도를 500°C~700°C로 하여 건식방법으로 회화한후 카드뮴을 MIBK로 추출한 것은 평균 회수율은 68.8~70.7%이나 카드뮴 저농도 시료에서는 각 회화온도 모두 회수율이 30.7~43.5%로 매우 낮았고 표준편차도 ±15.8~±17.6으로 표준분석방법보다 크게 나타나 현미중 카드뮴 분석방법으로는 적합치 않는 것으로 판단된다.

반면 시료량을 50g, 회화온도를 500°C~700°C로 하여 건식방법으로 회화한후 얻어진 카드뮴의 평균 회수율은 76.9~79.6%로 표준분석방법을 제외한 타 분석방법보다 높고 표준 편차는 ±2.2~±3.3으로 표준분석방법보다 약간 작아 정밀도가 높은 것으로 판단된다.

특히 600°C에서는 500°C, 700°C에 비해 카드뮴의 평균회수율이 높고 표준편차도 낮은 뿐 아니라 표준 분석방법과 현미중의 카드뮴의 상관성도 아주 높아(표1, 그림 6) 현미 시료량 50g, 회화온도 600°C로 하는 본 건식방법은 습식으로 분해하는 현행 수질오염 공정시

Table1. Regression equations and correlation coefficients between Cd contents in brown rice analyzed by the official method and other analytical methods

Method	Regression equation	Correlation coefficients
Wet ash method <sup>a)</sup> ①	y=0.88x+0.005	0.905**
Dry ash method 1 <sup>b)</sup> at 500°C ②	y=0.98x-0.05	0.978**
600°C ③	y=0.92x-0.03	0.962**
700°C ④	y=1.02x-0.04	0.921**
Dry ash method 2 <sup>c)</sup> at 500°C ⑤	y=0.99x-0.03	0.973**
600°C ⑥	y=1.0x-0.03	0.977**
700°C ⑦	y=0.94x-0.02	0.975**

a) : use of mixed acid for wet ash of 10g sample

b) : MIBK extraction of Cd after dry ash of 10g sample

c) : dry ash of 50g sample

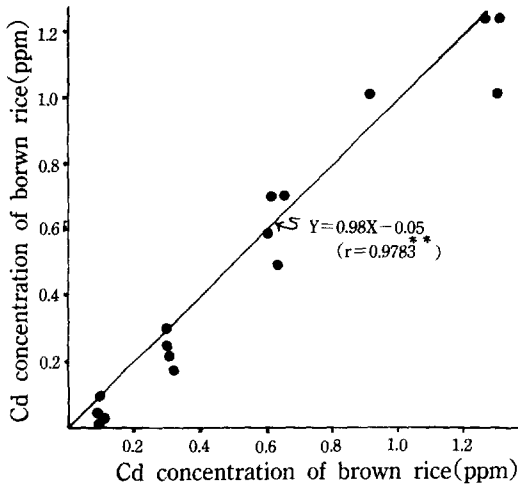


Fig. 5 Relationship between Cd content in brown rice analyzed by official method and dry ash method 1(MIBK extraction of Cd after dry ash of 10g of sample at (500°C)

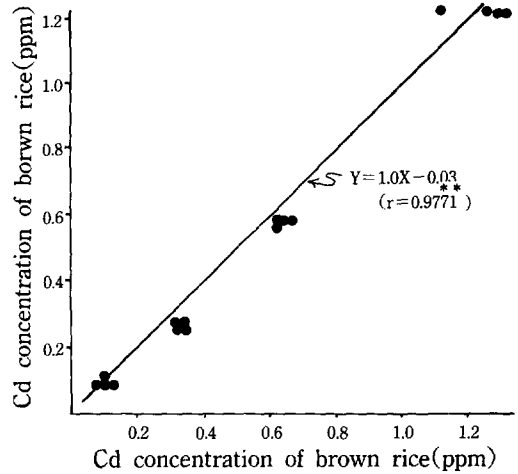


Fig. 6 Relationship between Cd content in brown rice analyzed by official method and dry ash method 2(dry ash of 50g of sample at 600°C)

현방법과 함께 현미중 카드뮴 분석방법으로 사용하여도 좋을 것으로 판단된다.

요 약

현미중 카드뮴의 분석을 위한 보다 효율적인 방법을 찾기위해 현미중 카드뮴의 공정시험방법을 표준으로 수종의 습식 및 건식방법에 대해 카드뮴의 회수율, 표준편차 및 표준방법과의 상관성등을 비교, 검토한 결과 현미 시료량 50g, 회화온도 600°C의 건식방법은 회수율이 79.6%로 표준분석방법(87.2%)을 제외한 타 분석방법 보다 높고, 표준편차도 평균± 2.6으로 표준분석방법의 평균+6.4 보다 약간 작았으며, 표준분석방법으로 분석된 카드뮴함량과의 상관성(r=0.977\*\*)도 크게 높아 본 방법은 습식으로 분해하는 현행 수질오염 공정시험 방법과 함께 현미중 카드뮴 분석방법으로 사용하여도 좋을 것으로 판단된다.

인용문헌

1. 宮島信夫 . 1983. 日本에 있어서의 公害의 歷史와 環境計量 證明事業의 現 狀에 대하여. 技術士. 16(4) : 74-77
2. 日本 環境廳. 1978. 環境六法. 53 : 621-627.
3. 環境처. 1991. 환경법령집 : p.894
4. 環境처. 1991. 수질오염공정시험방법, 토양편 : p. 347
5. 農林水産技術會の事務局. 1972. 土壤および 植物體の 分析法(2), 日本土壤肥料 學雜誌, 43(9) : 349-356.
6. 농업기술연구소. 1988. 토양화학분석법-토양, 식물체, 토양미생물 - p. 222.
7. 理化學辭典. 1985. 岩波書店