

## 광산인근 논토양의 카드뮴 존재형태와 쌀의 카드뮴의 함량과의 관계

김원일\* · 박병준 · 박상원 · 김진경 · 권오경 · 정구복<sup>1</sup> · 이종근<sup>2</sup> · 김정규<sup>2</sup>

농업과학기술원 유해물질과, <sup>1</sup>농촌진흥청 연구개발과, <sup>2</sup>고려대학교 환경생태공학부

### Relationship between Fraction of Cd in Paddy Soils near Closed Mine and Cd in Polished Rice Cultivated on the same Fields

Won-Il Kim,\* Byung-Jun Park, Sang-Won Park, Jin-Kyoung Kim, Oh-Kyung Kwon,  
Goo-Bok Jung<sup>1</sup>, Jong-Keun Lee<sup>2</sup>, and Jeong-Gyu Kim<sup>2</sup>

Hazardous Substance Division, NIAST, RDA, Suwon 441-707, Korea,

<sup>1</sup>Division of Research Development., RDA, Suwon 441-707, Korea,

<sup>2</sup>Division of Environ. Sci. & Engineer., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

To assess the relationship between Cd fraction in paddy soils and Cd in polished rice, soils and rice were analyzed at the 3 Cd contaminated paddy fields near closed mines. Major Cd fractions of A field were organically bound (62.6%) and Fe-Mn oxide bound (25.3%) forms. In case of B field, major Cd fractions of B1 field were carbonate bound (46.3%) and Fe-Mn oxide bound (31.6%) form whereas B2 field were residual (54.3%) and carbonate bound (21.8%) form, respectively. It showed a huge difference of Cd fraction each other. 0.1M HCl extractable Cd in soil was positively correlated with Cd in rice. Specially, the ratios of 0.1M HCl extractable Cd against total Cd content in soils were 13.7%, 2.6%, and 0.45% in A, B1, and B2 fields, respectively. These ratio were largely affected with Cd uptake to rice grain. Also, exchangable, Fe-Mn oxide bound, and carbonate bound form, which are partially bioavailable Cd fraction to the plant, were positively correlated with Cd in rice while organically bound and residual form was not correlated. Multiple regression equation was developed with Rice Cd = -0.02861 + 0.07456 FR 1(exchangeable) + 0.00252 FR 2(carbonate bound) + 0.001075 FR 3(Fe Mn oxide bound) - 0.00095 FR 4(organically bound) - 0.00348 FR 5(residual) ( $R^2 = 0.7893^{***}$ ) considering Cd fraction in soils.

**Key words:** Rice, Cadmium, Fraction, Closed mine

## 서 언

최근 농경지, 용수 등 농업환경에서의 오염물질의 증가는 농산물 안전성과 관련하여 사회적 관심사로 되고 있으며, 각국은 이들에 대한 오염물질의 허용기준을 강화하고 있는 추세이다. 이에 우리나라도 1996년 환경부의 토양환경보전법에서 농경지의 중금속 함량에 대한 토양오염 우려 및 대책기준을 설정하였고, 식의약청은 고시를 통해 쌀의 카드뮴 및 납 함량의 허용기준을 0.2 mg kg<sup>-1</sup>으로 설정하였다(MOE, 1996; KFDA, 2000).

중금속 중 카드뮴은 축적성 유해물질로 일본에서 1960년대 초반 카드뮴이 오염된 농업용수로 재배된 쌀로 인한 일본 진즈강 유역의 이따이 이따이병 발생

으로 사회의 관심을 끌었다. 국내에서는 아직 카드뮴에 의한 집단피해가 보고되지 않았으나, 농경지 토양의 오염도가 증가함에 따라 농산물 및 식품에 의한 카드뮴 섭취가 크게 우려되고 있다(Kabata-Pendias and Pendias, 1984; Fergusson, 1990). 농업환경에서 카드뮴은 금속광산, 제련소, 유리제품 관련공장, 사진재료 공장 및 연료소각 등 광범위한 오염원으로부터 농경지 토양에 유입되고, 토양중 카드뮴은 식물로 흡수되면 체내의 단백질 등과 금속 유기 복합체를 형성하여 쉽게 이행되어 체내에 축적되며, 식물의 생장억제, 잎의 황백화 등 여러가지 생육 장애를 일으킨다(茅野 充男, 齋藤 寛, 1988). 또한, 인축에 대한 영향으로 칼슘과 인대사 장애 및 고혈압 등 비교적 강한 독성을 가지고 있다.

우리나라의 주곡 작물인 벼에 대한 카드뮴의 작물흡수 연구가 수행되었는데, Kim et al. (1983)은 토양중

접수 : 2008. 5. 8 수리 : 2008. 5. 28

\*연락처 : Phone: +82312900525,

E-mail: wikim@rda.go.kr

카드뮴과 수도생육과의 관계를 구명하여 피해한계농도를 설정하였다. Jung et al. (2000)은 우리나라 5개 광산인근 논토양의 형태별 중금속 함량과 유효도에 대한 보고하였고, Ryu et al. (1996)은 아연광산 인근 논토양에서 석회 시용시 형태별 중금속 함량의 변화를 확인하였다. 그러나 우리나라 농경지 중금속 오염은 주 요인인 휴·폐광산의 폐석, 광미사 및 침출수의 특성이 다양하고, 이에 따른 토양의 중금속 오염 및 토양의 이화학 요인에 따른 행동 특성에 따라 카드뮴의 벼에 대한 흡수형태가 다양하다.

따라서, 본 연구는 광산 인근 오염 논토양과 벼를 채취하여 지역특성, 토양의 이화학적 특성 및 카드뮴 함량에 따른 토양의 형태별 함량과 쌀중의 카드뮴 함량과의 관계를 구명하여 안전한 농산물을 생산하기 위한 기초 자료를 확보하기 위하여 수행되었다.

## 재료 및 방법

본 연구는 2006~2007년까지 카드뮴으로 오염된 광산 A 인근 1개 논토양(A field) 및 광산 B 인근 논토양 2곳(B1 field and B2 field) 등 3곳에서 수행하였다 (Fig. 1). 이들 포장은 토양환경보전법에서 제시된 토양오염 대책기준을 초과하여 현재 영농활동이 제한된 농경지로 실험 목적으로 사용하였다. 토양시료 채취는 표토 0~15 cm에서 벼 이앙 전에 채취하여 토양 및 식물체 분석법(NIAST, 2000)에 의해 시료를 조제

하고 일반성분을 분석하였고, 토양중의 카드뮴 함량은 토양오염공정시험법(MOE, 1999)에 준하여 실시하였다. 토양중 카드뮴 전함량과 벼 재배후 수확한 백미중의 카드뮴 함량은 산분해법에 의거 왕수(HCl:HNO<sub>3</sub> = 3:1) 분해한 후 여과하여 분석용 시료로 사용하였다.

논토양의 카드뮴 형태별 함량분석을 위하여 표토(0~15 cm)의 토양시료를 연속침출방법(sequential extraction procedure)에 의거하여 exchangeable, carbonate bound, Fe-Mn oxides bound, organic matter bound, residual 형태로 분획 후 정량하였다(Tessier, et al., 1979). 조제된 토양시료 1 g에 1 M MgCl<sub>2</sub> (pH7 adjusted by 0.1N NaOH) 8 ml를 시료에 첨가하고 1시간 교반 후, 원심분리하여 상층액을 얻었고, 다시 증류수 5 ml를 첨가하여 동일한 방법으로 상층액을 합하였다(FR1 : 치환태). 연속 침출로서 1 M NaOAc (pH 5 adjusted by Acetic acid) 8 ml를 앞의 과정에서 나온 시료에 첨가하여 5시간동안 shaking, 원심분리하여 상층액을 얻었고, 다시 증류수 5 ml를 첨가하여 동일한 방법으로 얻어진 상층액을 합하였다(FR2 : 탄산염 결합태). 0.04 M NH<sub>2</sub>OH:HCl (in 25%(v/v) HOAc) 20 ml를 FR2 끝낸 후 나온 시료에 첨가하여 6시간 동안 96±3°C에서 shaking, 원심분리하여 상층액을 얻었고, 다시 증류수 5 ml를 첨가하여 동일한 방법으로 상층액을 합하였다(FR3 : Fe-Mn 결합환원태). 0.02 M HNO<sub>3</sub> 3 ml에(85±2°C에서 2시간 동안

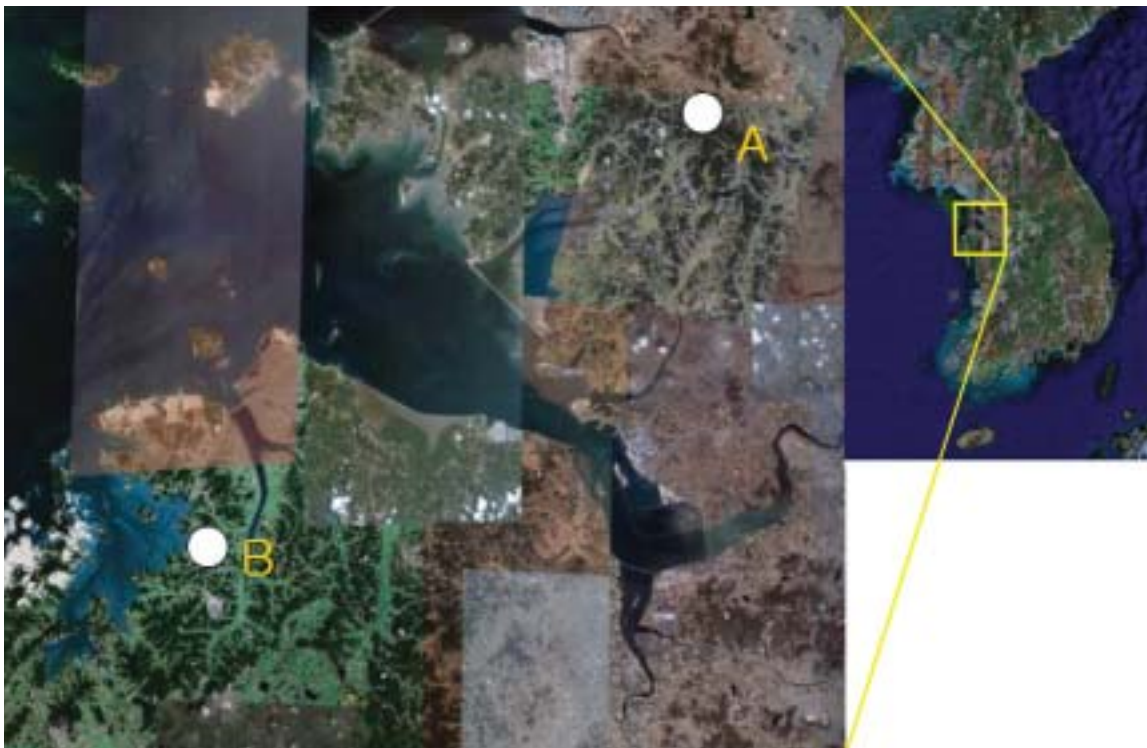


Fig. 1. Location of experimental sites at the western part of the middle Korea.

shaking) 30%(v/v) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(pH2 adjusted by HNO<sub>3</sub>) 5 ml을 약 10-15분 간격으로 1 ml씩 넣어준 다음, 2시간 경과 후 다시 30%(v/v) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH2 adjusted by HNO<sub>3</sub>) 3 ml을 10분 간격으로 1 ml씩 넣어주고 다시 85±2°C에서 3시간 동안 shaking, 3시간 경과 후 3.2 M NH<sub>4</sub>OAc 5 ml을 첨가하여 30분 동안 shaking, 원심분리하여 상층액을 얻었고, 다시 증류수 5 ml을 첨가하여 동일한 방법으로 상층액을 합하였다(FR4 : 유기태). 마지막으로 잔사를 1:3(v/v) HNO<sub>3</sub> : HCl의 비율로 왕수분해 후 여과하여 50 ml로 mass-up하였다(FR5 : 잔사태). 토양 및 백미의 분석용 시료는 ICP-OES(GBC Integra XMP) 및 ICP-MS(GBC Optima 8000)로 정량 분석하였다.

## 결과 및 고찰

시험에 사용된 A 광산 인근 논토양의 토양산도는 5.9, B 광산 논토양은 7.3~7.4로 차이가 있으며, 시험 토양의 EC, 유기물함량, 유효인산 함량 및 양이온의 함량은 A 광산에 비해 B광산에서 높은 경향을 보였다. B 광산의 포장에서는 B1 포장의 유기물함량, 유효인산 함량 및 양이온의 함량이 B2 포장보다 높은 경향을 보였다(Table 1). 이는 기존에 조사된 휴·폐 광 인근 농경지의 화학성 범위내의 농도로 나타났다(정 등, 2003). A광산 논토양의 침출성 카드뮴 함량은 4.26 mg kg<sup>-1</sup>, B 광산 2포장은 각각 25.77 (B1)과 7.35 (B2) mg kg<sup>-1</sup>으로 토양환경보전법에서 제시하는 토양오염 대책기준인 4.0 mg kg<sup>-1</sup>을 상회하고 있어 카드뮴 오염 논토양 시험포장으로 선정하였다(Table 2). A, B1 및 B2 포장의 카드뮴 전함량은 각각 6.67, 42.30 및 40.54 mg kg<sup>-1</sup>으로 조사되었다. 토양 카드뮴

총함량에 대한 침출성함량의 백분율은 A와 B1에서 각각 60.8과 63.9%를 보임으로서 Jung et al. (2001)이 보고한 4개 폐금속광산 주변 논토양 중 카드뮴 평균 함량비 57%와 유사한 결과를 보였으나, B2의 경우 18.1%로 앞의 두 포장에 비해 낮게 나타났다. 이는 토양 카드뮴의 침출성에 영향을 미치는 토양의 다른 이화학성의 영향이나 본 연구에서는 확인되지 않은 다른 요인에 의해 영향을 미치는 것으로 추정된다.

벼의 카드뮴 흡수에서 토양의 0.1M HCl 침출성 카드뮴 농도가 각각 4.26과 7.35 mg kg<sup>-1</sup>인 A 및 B2 포장의 경우 백미의 카드뮴 함량이 각각 0.003~0.048과 0.001~0.155 mg kg<sup>-1</sup>의 범위를 보여 식품의약품안전청(2000)에서 제시한 허용기준인 0.2 mg kg<sup>-1</sup>을 초과하지 않았다. 그러나 카드뮴 함량이 25.77 mg kg<sup>-1</sup>인 B1 포장에서는 백미의 카드뮴 함량이 0.173~1.188의 범위를 보여 대부분 기준을 훨씬 초과하였다(Table 3). 이는 백미의 카드뮴 함량에 영향을 미치는 주요인은 토양 중에 존재하는 각종 형태의 카드뮴 함량을 보인다.

시험포장 토양의 카드뮴에 대한 작물로의 유효도를 평가하기 위하여, 시험이 완료된 포장 표토토양의 형태별 카드뮴 함량을 조사 하였는데 분포별 비율은 Fig. 2와 같다. A 포장은 유기물 복합태 (62.4%) > Fe-Mn 결합환원태 (25.2%) > 잔사태 (8.1%) > 탄산염 결합태 (3.9%) > 치환태 (0.5%)순으로, B1 포장의 시험구에서 탄산염 결합태 (46.3%) > Fe-Mn 결합환원태 (31.6%) > 치환태 (13.7%) > 잔사태 (6.9%) > 유기물복합태 (1.4%) 형태 순으로, B2 포장은 잔사태 (53.9%) > 탄산염 결합태 (22.4%) > Fe-Mn 결합환원태 (20.1%) > 치환태 (2.6%) > 유기물복합태 (1.0%) 순으로 각각 존재하여 포장에 따라 형태별 함

**Table 1. Chemical composition of paddy soil used in the experiment.**

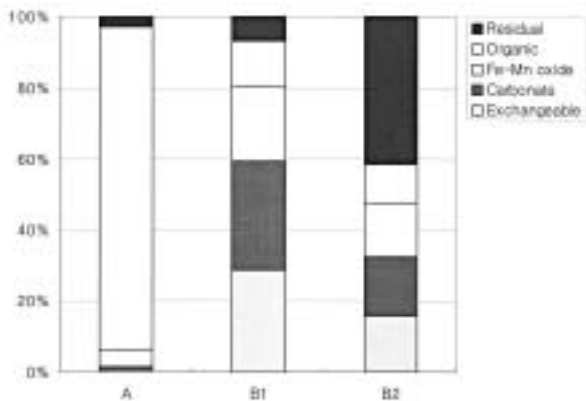
Soils	pH	EC	O.M	Av-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ex.-cations			
					Ca	Mg	K	Na
	1:5	ds m <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	----- cmolc kg <sup>-1</sup> -----			
A field	5.9	0.67	17.2	8.3	2.02	0.35	0.07	0.11
B1 field	7.4	1.12	34.9	10.1	4.93	1.43	0.12	0.10
B2 field	7.3	1.73	28.3	16.7	3.54	0.85	0.05	0.09

**Table 2. Cadmium content of paddy soil used in the experiment.**

Soils	0.1 M HCl Extractable Cd	Total Cd	Ext./Total ratio
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----		----- % -----
A field	4.26	6.67	63.9
B1 field	25.77	42.30	60.8
B2 field	7.35	40.54	18.1

**Table 3. Cd content in polished rice grown at the three experimental fields which were contaminated by cadmium.**

Varieties	A field	B1 field	B2 field
Kwangan	0.013a	0.725a	0.058abc
Daeon	0.010a	0.715a	0.073abc
Dongan	0.009a	0.537a	0.023c
Dongjin1	0.011a	0.753a	0.098ab
Sampyung	0.008a	0.915a	0.110a
Saegyewha	0.017a	0.693a	0.116a
Sura	0.005a	0.751a	0.034bc
Shindongjin	0.021a	0.749a	0.097ab
Taebong	0.018a	0.628a	0.115a
Whabong	0.007a	0.813a	0.053abc

**Fig. 2. The distribution of cadmium fractions extracted by sequential extraction procedure in experimented paddy soils near 2 closed mines.**

량이 크게 상이함을 보였다. 이러한 결과는 기존의 많은 연구 결과(Jung et al., 2000; Jung et al., 2005)에서 보여준 광산인근 농토양의 카드뮴 형태별 함량과도 차이가 있는데, 이는 주 오염원인 휴·폐광산의 폐석, 광미사, 침출수 뿐만 아니라 토양중에 유입되어 다양한 토양의 이화학성 요인과의 형태 변환을 통하여 기인된다고 판단된다.

토양의 카드뮴 형태별 함량과 백미중에 흡수 이행된 카드뮴함량과의 관계는 Table 4와 같다. 토양의 치환태 카드뮴 함량은 백미중 함량과 정의 상관을 보여 토양 중 치환태 함량이 증가함에 따라 백미 중 카드뮴 함량이 증가함을 보였다. 특히 포장간 치환태 카드뮴 함량비율 비교에서 A 포장의 0.45%, B1 포장의 13.7%, B2 포장의 2.6%로 이들 함량비가 벼의 카드뮴 흡수에 크게 영향을 미치는 것으로 사료된다. 또한

탄산염 결합태 함량비율도 B1 > B2 > A 순으로 치환태 함량비율과 유사한 경향을 보였다. 백미중에 흡수 이행된 카드뮴함량은 일정 부분 작물 유효태로 구분되는 치환태, 탄산염 결합태 및 Fe-Mn 결합환원태와 정의 상관을 보였으나, 유기물복합태 및 잔사태와는 유의성이 없었다. 이는 모든 형태별 함량과 정의 상관을 보인 정 등(Jung et al, 2000)의 보고와 다소 차이가 있었다. 또한 토양 중 카드뮴 형태별 함량을 고려한 다중 회귀식에 의한 백미의 카드뮴 흡수 예측식  $Rice\ Cd = -0.02861 + 0.07456\ FR\ 1(exchangeable) + 0.00252\ FR\ 2(carbonate\ bound) + 0.001075\ FR\ 3(Fe\ Mn\ oxide\ bound) - 0.00095\ FR\ 4(organoically\ bound) - 0.00348\ FR\ 5(residual)$  ( $R^2 = 0.7893^{***}$ )로 유의적인 관계를 보였다. 또한, Fig. 3은 포장 토양시료 추출제별 카드뮴 농도를 비교 하였는데, A 포장에서는 FR 3, 4, 5, B1 포장에서는 FR 1, 2, 3이, B2 포장에서는 FR 2, 3, 5가 대부분의 비율을 차지하고 있다. Fig. 4는 A 포장에서의 0.1M HCl 침출성 카드뮴 함량은 동일 토양의 연속침출법에 의한 분별정량 Fe-Mn 결합환원태와 유의적인 정의 상관을 가지며, B1 포장에서의 경우 치환태(FR 1), 탄산염 결합태(FR 2) 및 FR1 + FR2함량과 B2 포장의 경우 FR1 + FR2 함량과 유의적인 정의 상관을 가진다(Fig. 5, Fig. 6). 결과적으로 벼의 카드뮴 흡수 이행에 미치는 요인 중 가장 큰 요인은 토양 중 치환태 카드뮴 함량이라고 볼 수 있다. Adriano (1986)의 보고에서 토양내 중금속의 작물에 대한 유효도는 여러 인자에 의하여 영향을 받는데 그중에서 토양 pH, Eh, CEC, 점토 함량 등 이화학성과 Fe/Mn oxides 및 토양온도 등의

**Table 4. Relationships between Cd fractions in the tested soils and Cd concentration in polished rice harvested on the same fields .**

Soil fraction				
Exchangeable (FR 1)	Carbonate bound (FR 2)	Fe-Mn oxides bound (FR 3)	Organically bound (FR 4)	Residual (FR 5)
0.885**	0.842**	0.840**	-0.446 <sup>n.s.</sup>	-0.280 <sup>n.s.</sup>

\*\* : Significant at P = 1%. <sup>n.s.</sup> : not significant



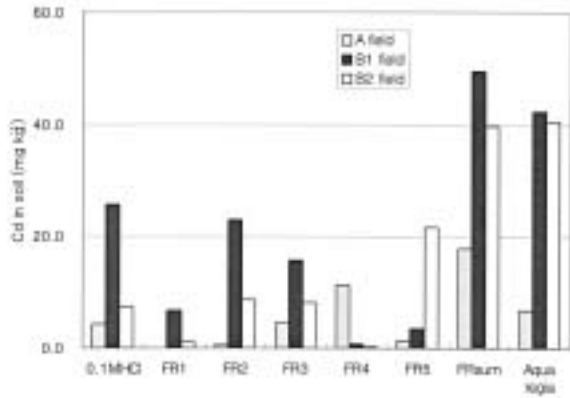


Fig. 3. Comparison of extractants for soil cadmium content. FR 1 : Exchangeable, FR 2 : Carbonate bound, FR 3 : Fe-Mn oxides bound, FR 4 : Organically bound, FR 5 : Residual, FRsum : Sum of each fraction.

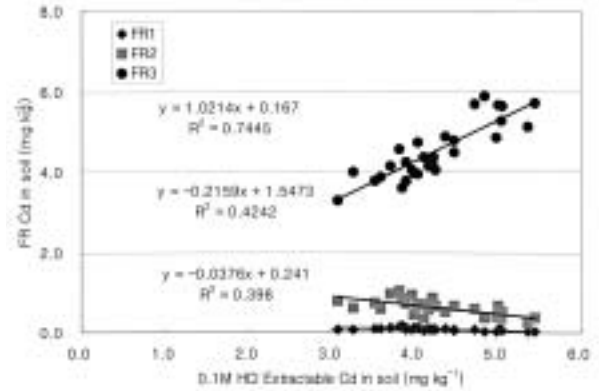


Fig. 4. Relationship between 0.1M HCl extractable Cd content and Cd fraction in paddy soil(A field).

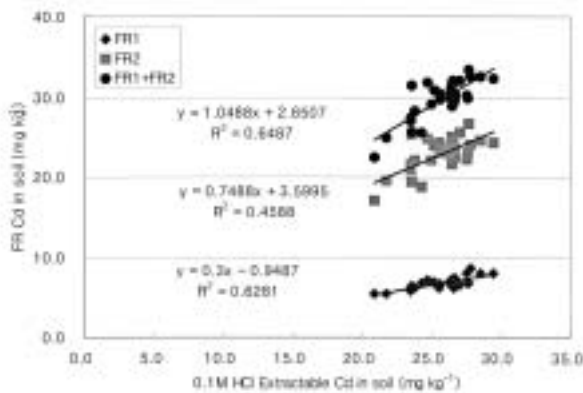


Fig. 5. Relationship between 0.1M HCl extractable Cd content and Cd fraction in paddy soil(B1 field).

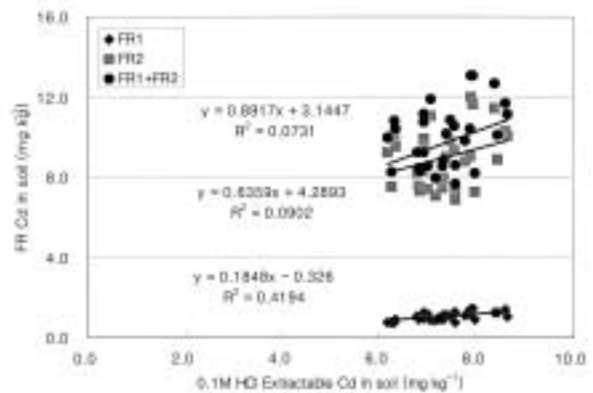


Fig. 6. Relationship between 0.1M HCl extractable Cd content and Cd fraction in paddy soil(B2 field).

영향이 보고되고 있다. Singh과 Pandeya (1998)는 작물에 의한 중금속의 흡수 예측에서 토양내 중금속의 유효도와 관련하여 유효태 함량비율과 영향인자로서 토양pH, EC, CEC, 점토함량 및 유기물함량 등을 고려하여 평가하였으나, 본 시험에서는 백미의 카드뮴 함량에 영향을 미치는 주요 요인으로 치환태 카드뮴 함량으로 추정할 수 있겠다.

### 결론

광산인근 논토양의 카드뮴 존재형태와 쌀로 전이된 카드뮴과의 관련성을 평가하기 위하여 3개 지점 광산인근 논토양과 동일포장에서 재배된 쌀을 채취하여 분석 검토하였다. A 포장의 시험구에서 카드뮴의 주형태는 유기물 복합태와 Fe-Mn 결합환원태이고, B1 포장의 시험구는 탄산염 결합태와 Fe-Mn 결합환원태이며, B2 포장은 잔사태와 탄산염 결합태로서 포장에 따라 존재하는 형태별 함량이 크게 상이함을 보였다.

토양의 치환태 카드뮴 함량은 백미중 함량과 정의 상관을 보여 토양 중 치환태 함량이 증가함에 따라

백미 중 카드뮴 함량이 증가함을 보였다. 특히 포장간 치환태 카드뮴 함량비율 비교에서 A 포장의 0.45%, B1 포장의 13.7%, B2 포장의 2.6%로 이들 함량비가 벼의 카드뮴 흡수에 크게 영향을 미치는 것으로 사료된다. 또한 일정 부분 작물 유효태로 구분되는 치환태, Fe-Mn 결합환원태 및 탄산염 결합태와도 정의 상관을 보였으나, 유기물복합태 및 잔사태와는 유의성이 없었다.

이러한 토양의 카드뮴 형태별 함량에 따른 벼의 카드뮴 흡수는 품종 또는 토양의 다른 이화학성에 따라 차이를 보이며, 특히 A 및 B2 포장의 경우 토양환경 보전법에서 제시하는 토양오염 대책기준을 초과한 논토양에서 생산한 백미의 카드뮴 함량이 식품의약품안전청(2000)에서 제시한 허용기준인 0.2 mg kg<sup>-1</sup>을 초과하지 않음을 보여 토양기준과 농산물기준의 영농현장에 적용여부에 따라 논란이 예상되며 이에 따라 오염농경지와 작물흡수와의 관계 정립에 좀 더 세밀한 검토가 필요하며, 이에 따른 작물간, 품종간 카드뮴 흡수 연구가 광범위하게 추진되어야 한다.

## 사 사

본 논문은 농림기술개발연구과제로 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

- Adriano, D. C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag.
- Fergusson, J. E. 1990. The heavy elements ; Chemistry, environmental impact and health effects, Pergamon Press.
- KFDA(Korean Food and Drug Administration). 2000. The criteria of Cadmium in polished rice.
- Jung, G. B., Kim, W. I., and Ryu, I. S. 2000. Fractionation and availability of heavy metals in paddy soils near abandoned mining areas, Korean J. Environ. Agric., 19(4):319-323.
- Jung, G. B., Kim, W. I., Park, K. L., and Yun, S. G. 2001. Vertical distribution of heavy metals in paddy soil near abandoned metal mines, Korean J. Environ. Agric., 20(4):297-302.
- Jung, G. B., Lee, S. B., Lee, J. S., Kim, W. I., Yun, S. G., and Koh, M. H. 2003. Survey on the change of heavy metal contents and chemical properties in the vulnerable agricultural fields for environmental contamination, Proceeding of monitoring project on agri-environment quality in Korea. 59-108.
- Jung, G. B., Lee, J. S., Kim, W. I., Kim, J. H., Shin, J. D., and Yun, S. G. 2005. Fractionation and potential mobility of heavy metals in tailing and paddy soils near abandoned metalliferous mines, Korean J. Soil Sci. Fert., 38(5):259-268.
- Kabata-Pendias, A., and Pendias, H. 1984. Trace elements in soils and plants, CRC Press, Inc.
- MOE(Minister of Environment). 1996. Soil Environment Conservation Act.
- MOE(Minister of Environment). 1996. Standard test method for soil pollution.
- NIAST(National Institute of Agricultural Science and Technology). 2000. Analytical methods of soil and plant.
- Ryu, S. H., Ro, K. J., Lee, S. M., Park, M. E., and Kim, K. H. 1996. Characterization of heavy metals in the stream sediment around an old zinc mine. J. Korean Soc. Soil Sci. Fert. 29(4):432~438.
- Singh, A. K. and Pandeya, S. B. 1998. Modelling uptake of cadmium by plants in sludge-treated soils. Bioresource Tech., 66:51-58.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analytical Chemistry, 51(7):844.
- 芽野 充男, 齋藤 寛 (1988) 重金屬と生物. 博友社.