J. Fd Hyg. Safety
Vol. 23, No. 3, pp. 239~247 (2008)

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

탑라이스 생산지역 논토양 중 중금속 함량과 쌀의 안전성

박상원* · 윤미연 · 김진경 · 박병준 · 김원일 · 신중두 · 권오경 · 정덕화[1]
농업과학기술원 유해물질과, [1]경상대학교 식품공학과

Rice Safety and Heavy Metal Contents in the Soil on "Top-Rice" Cultivation Area

Sang-Won Park*, Mi-Yeon Yoon, Jin-Kyoung Kim, Byung-Jun Park, Won-Il Kim, Joung-Du Shin, Oh-Kyung Kwon, and Duck-Hwa Chung[1]
National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea
[1]Dept. of Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam 660-701, South Korea
(Received August 3, 2008/Revised August 25, 2008/Accepted September 2, 2008)

ABSTRACT – Objective of this study was to investigate residual the levels of heavy metals in rice grain and soils of "Top-Rice" and common rice cultivation areas from 2005 to 2007. Soil and rice grain samples were taken from 33 "Top-rice" areas and neighboring paddies, and analyzed for the elements using ICP-OES and ICP-TOF-MS after acid digestion. A concentration of arsenic in paddy soil was 1.33 mg/kg which was below 1/5-1/11 fold of the threshold levels (concern: 4 mg/kg, action: 10 mg/kg), and paddy soil was 0.06 mg/kg of Cd (cadmium) being below 1/25-1/67 fold of the limits (concern: 1.5 mg/kg, action: 4 mg/kg). A level of Cu (copper) in paddy soil was 4.57 mg/kg which was below 1/11-1/27 fold of the threshold levels (concern: 50 mg/kg, action: 125 mg/kg), and Pb (lead) concentration in paddy soil was found to be a 4.68 mg/kg. In addition, Hg (mercury) concentration in paddy soil was to be a 0.03 mg/kg, which was below 1/131-1/328 fold of the threshold levels (concern: 4 mg/kg, action: 10 mg/kg). The average concentrations of As, Cd, Cu, Pb and Hg in the polished rice samples were 0.037, 0.043, 0.280, 0.048 and 0.002 mg/kg, respectively. These levels are lower than those of other countries in rice grains. Assuming the rice consumption of 205.7 g/day by total dietary supplements in Korea, the amount of total weekly metal intake of As, Cd, Cu, Pb and Hg by polished rice were estimated to be 0.0892, 1.035, 6.712, 1.161 and 0.054 μg/kg body weigh/week, respectively. The PTWI(%) of As, Cd, Cu, Pb and Hg were 5.95 (inorganic arsenic), 0.26 (total arsenic), 14.79, 0.19, 4.65 and 1.07% estimated to be 0.0892, 1.035, 6.712, 1.161 and 0.054 μg/kg body weigh/week, respectively. In conclusion, it was appeared that the heavy metals contamination in the brown and polished rice should not be worried in Korea.

Key words: "Top-rice" brand, Heavy metals, Arsenic, Cadmium, Copper, Lead, Mercury, ICP-OES, ICP-TOF-MS

최근 급속한 산업발달과 생활수준의 향상으로 공기, 물, 토양 등의 오염이 심화되고 있으며, 중금속 등 오염원이 하천으로 유입되고 오염된 하천이 농경지의 용수로 사용됨에 따라 유해물질이 농작물로 이행될 가능성이 높아지고 있다. 농산물의 유해 중금속 오염은 재배, 수확, 수집, 가공, 포장, 유통, 조리 등 전 과정에서 비의도적으로 일어나기도 하지만 대부분의 경우 물, 토양 및 농자재 등이 오염된 조건에서 재배되는 농작물에서 일어나게 된다[1]. 수용성 및 이동성이 적은 유해 중금속류는 일단 토양에 유입되면 인위적으로 제거하지 않는 한 거의 반영구적으로 토양 및 토양수에 잔류하여 2차적인 오염과 위해가 우려된다[2].

일본의 후지야마 현에 있는 진츠가와(神統川)에서 발생한 집단적 중독증세 이타이이타이병의 원인은 후생성의 공식적인 발표(1968년 5월)에 따르면 미쯔이(三井) 그룹의 카미오카 광산(Kamioka mine)에서 배출한 폐수 중 카드뮴에 의한 만성중독으로 밝혀졌다. 병에 걸린 환자와 그 유가족, 농경지 오염 피해자들은 회사와 정부를 상대로 집단 소송을 제기하였고, 1972년 나고야 고등법원의 카나자와 지원의 최종 판결에 의해 소송을 승리로 이끌었다[3]. 이를 계기로 카드뮴에 의한 토양오염에 관하여 사회적으로

*Correspondence to: Sang-Won Park, Faculty of National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon 441-707, Korea
Tel: +82-31-290-0526, Fax: +82-31-290-0506
E-mail: swpark@rda.go.kr

비상한 관심을 갖게 되었다. 이에 따라 일본에서는 1972년에 “농경지 토양오염 방지법”을 제정하였고, 현미중 카드뮴 함량이 1.0 mg/kg(현재 白米 0.4 mg/kg)을 초과시에는 농작물의 재배를 제한하도록 규정하였다[4].

우리나라에서도 1980년에 환경청이 발족하면서 “수질환경보전법”에 농경지 토양오염 방지를 위한 규정을 포함시켜 일본과 같이 현미중 1.0 mg/kg(현재 白米 0.2 mg/kg)으로 규정하였으나[5], 1998년 식품의약품안전청이 신설되고 시대적 요구에 대응하기 위해 식품위생법(일부개정 2000. 1. 12 법률 제6154호)에 포함시켜 백미중 카드뮴 함량 0.2 mg/kg으로 개정하였다. 또한 2006년 개정(고시 제2006-62호)을 통해 다소비 농산물 10종에 대하여 납(Pb)과 카드뮴(Cd)의 허용기준과 규격을 신설 또는 확대하여 현재에 이르고 있다[6]. 그러나 CODEX(국제식품규격위원회)가 제29차 총회(‘06. 7. 3-7. 8 스위스 제네바)의 결정에 따라 백미중(polished rice) 카드뮴 함량을 0.2 mg/kg에서 0.4 mg/kg으로 변경함에 따라 외국산 쌀 수입시 통상 마찰의 소지를 내포하게 되었다.

1995년 우루과이라운드(UR) 협상이 타결됨에 따라 세계무역기구(WTO, 1995 1.1, 현재 148 회원국)가 출범하였고, WTO의 SPS 조약(the Agreement on the Application of Sanitation and Phytosanitary Measure)은 각 국의 식품위생 관련 기준 규격을 국가간에 일치시키거나, 일치시킬 수 없는 경우 과학적 근거 제시를 요구하고 있다. WTO 출범과 동시에 발효된 SPS 조약은 회원국들이 식품안전 분야의 경우 국제식품규격위원회(CODEX Alimentarius Commission)의 기준을, 동물검역 분야는 국제수역사무국(IOE, International Office of Epizootics)의 기준을, 식물검역 분야는 국제식물보호협약(IPPC, International Plant Protection Convention)의 기준을 준수하도록 요구하고 있고, 이와 같은 국제적인 기준과 규격을 만족시킬 경우 식품의 교역을 거부할 수 없도록 규정하였다. 따라서 SPS 조약이 부분적으로 강제성을 포함하고 있다고 해석되어지고 있다.

쌀 시장의 개방이 이루어져 우리나라의 의무수입 물량이 2005년 225천톤에서 2014년에는 408천톤으로 늘어나게 됨에 따라, 외국 쌀과의 경쟁이 불가피한 실정이다. 또한, 국가간 식품 및 농산물의 교역이 급격히 증가하고 있으며, 이로 인한 국가간 통상마찰이 빈번히 발생하고 있는 상황에서 우리나라도 예외는 아니므로 철저하고 지속적인 대응방안을 수립해야 할 상황이다[7]. 농촌진흥청은 세계 최고 수준의 쌀 생산기술을 보급하고, 고급 쌀 시장에서 경쟁력을 확보함과 동시에 농업인에게는 우리 쌀 산업의 비전과 희망을 제시하고 소비자에게는 우리 쌀에 대한 신뢰와 자부심을 부여하기 위해 일명 “탑라이스(Top-rice) 프로젝트”를 2004년부터 추진하고 있다[8].

본 연구는 “탑라이스” 생산단지 농업인들을 위한 기술지원 기초자료로 활용하고, 소비자들에게 우리나라 쌀의 안전성을 널리 알리고자 수행하였고, 본 보에서는 “탑라이스” 생산지역 논토양 중 중금속 함량을 조사한 다음 쌀의 안전성과 비교 검토하여 그 결과를 보고하는 바이다.

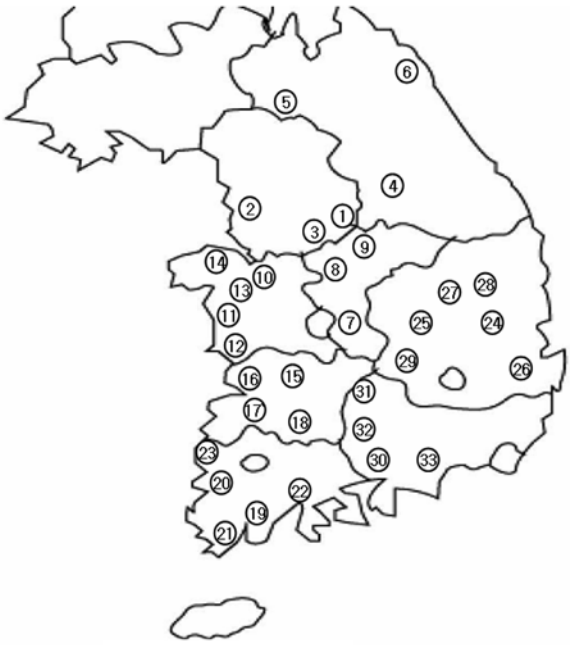

Fig. 1. Sampling locations which were produced the “Top-rice” brand from 2005 to 2007.

재료 및 방법

1) 시료채취

본 연구에서는 2005년-2007년 탑라이스 생산단지 토양 및 생산된 쌀에 함유된 중금속 함량을 조사하였다. 분석용 토양 및 쌀은 전국 33개단지의 탑라이스 생산단지와 인근 관행재배 대조지역에서 관할지역 농업기술센타 및 대표농가들의 도움을 받아 시료를 채취하였다. 2005년에 생산된 쌀 시료는 해당지역의 농협에서 포장된 규격품을 구매하였고, 재배지 토양은 농가를 방문하여 직접 채취하였다. 또한, 2006-2007년 생산단지 토양과 쌀 시료는 단지별 대표 농가를 방문하여 직접 채취하였다(Fig. 1).

2) 시료조제

토양시료는 모종삽을 이용하여 작토층 10 cm 이내의 토양을 20여개 지점에서 채취 후 혼합하여 복합시료로 만들었다. 분석시료의 조제는 토양 및 식물체 분석법(농업과학기술원, 2000)과 토양오염공정시험법(환경부, 1999)에 준하여 실시하였다[9]. 채취된 토양시료는 음건시킨 후 막자와 유발을 이용해 뭉쳐진 부분을 분리시킨 다음 10 mesh (<2 mm)로 체질한 후 축분법을 이용하여 4분의 1을 취한 시료를 소량정밀분쇄기(Micro Hammer-Cutter Mill, Culatti

AG Co. Swiss)를 이용하여 곱게 분쇄한 뒤, 다시 200 mesh(<0.074 mm) 입도로 체질하여 분석시료로 사용하였다.

한편, 건조 후 벼는 현미기(SYTH88, Ssang-yong Instrument, Korea)를 이용하여 현미와 왕겨로 분리하였다. 분리된 현미는 McGill miller (HT McGill Inc., USA)를 이용하여 백미로 만들고 분쇄기(Cyclone Sample Mill, UDY Co. USA)를 이용하여 0.5 mm의 screen을 통과한 분말로 만든 다음 산분해 후 분석을 실시하였다.

3) 토양중 중금속 분석

조제한 분석용 토양시료 10 g을 100 ml 삼각플라스크에 넣고 비소의 경우는 1N 염산용액 50 ml를, 카드뮴, 납 및 구리의 경우는 0.1N 염산용액 50 ml를 첨가하여 항온수평진탕기(100 rpm, 진폭 10 cm)를 사용하여 30°C를 유지하면서 30분간 진탕한 다음 여과하였다. 용액중 중금속 함량이 높을 경우는 염산용액으로 희석하여 기기분석을 수행하였다. 여과된 시료는 ICP-OES(Integra XL Dual, GBC Scientific Equipment, Australia)로 분석하였다. 비소의 경우 수소화물 생성장치(Hydride generator)를 부착하여 arsine (AsH_3) 가스를 생성한 뒤 ICP-OES에 도입하여 Table 1과 같은 조건에서 분석을 수행하였다.

Table 1. The operation conditions of ICP-OES

Parameters	Conditions
Generator frequency (Hz)	27.12
RF power (W)	1,100
Observation height (mm)	9
Nebulizer	Meinhard concentric type
Spray Chamber	Cyclonic type
Washing liquid	Distilled deionized water
Detector	Dual type monochrometor
Argon gas flow (L/min)	
- Sample gas	0.6
- Plasma gas	10
- Auxiliary gas	0.6
Hydride generation (mL/min.)	
- Sample injection	0.7
- 3 N HCl injection	0.7
- 0.2% NaBH4 in 0.2% NaOH injection	0.7
Wavelength (nm)	
- As	188.979
- Cd	228.802
- Cu	324.754
- Pb	220.353

4) 식물체중 중금속 분석

조제한 분석용 시료 0.25 g을 microwave (Mars5, CEM, USA) 용기(XP1500 vessel)에 넣고 진한 질산(HNO_3) 9 ml와 과산화수소(H_2O_2) 1 ml을 첨가한 뒤 vessel을 후드 안에서 1일간 정치시켜 발생하는 가스를 제거하였다. 가스 제거 후 vessel의 마개와 밸브를 조인 후 microwave 회전판에 장치시키고 온도와 압력을 Table 2와 같이 설정한 뒤 분해를 시작하였다. 휘발성 중금속들의 회수율을 높이기 위해 분해가 끝난 vessel은 상온으로 식힌 뒤 바로 밸브를 열지 않고 –20°C에서 1시간 얼려 녹스(NOx) 가스 속에 있는 성분을 분해액 속으로 침강시켰다. 분해액의 산농도를 낮추기 위하여 MicroVap(Mars5, CEM, USA) 장치를 이용하여 분해액을 1 ml 이하로 농축하고 탈이온수를 이용하여 25-50 ml로 희석한 뒤 ICP-TOF-MS (Optimass 8000, GBC Scientific Equipment, Australia)를 이용하여 분석을 하였다.

비소(As)의 경우 수소화물 생성장치(Hydride generator)를 부착하여 arsine(AsH_3) 가스를 생성한 뒤 ICP-TOF-MS에 도입하여 Table 2과 같은 조건에서 분석을 수행하였다.

Table 3. The operation conditions of ICP-TOF-MS

Parameters	Conditions
Generator frequency (Hz)	40
RF power (W)	1,300
Nebulizer	Meinhard concentric type
Spray Chamber	Cyclonic type
Washing liquid	Distilled deionized water
Detector	TOF type MS detector
Argon gas flow (L/min)	
- Sample gas	0.95
- Plasma gas	10.00
- Auxiliary gas	0.50
Hydride generation (mL/min.)	
- Sample injection	0.7
- 3 N HCl injection	0.7
- 0.2% NaBH4 in 0.2% NaOH injection	0.7
Monitored (m/z)	
- As	75 (77, 82)
- Cd	114 (108, 118)
- Cu	63, 65
- Pb	206, 207, 208

Table 2. The operating conditions for microwave digestion and nitric acid removal with MicroVap

Status	Stage	Power (max)	Power (%)	Ramp (min)	Pressure (psi)	Temp (°C)	Delta T (°C)	Hold (min)
Digestion	1	1,600W	100	2:00	300	160	-	0:00
	2	1,600W	100	3:00	300	175	-	5:00
MicroVap	1	800W	100	2:00	300	85	10	-

비소(As)는 다른 동위체(Isotope)가 존재하지 않으며 자연적 존재비가 100%인 ^{75}As 뿐이다. 따라서 비소를 정량할 때 $^{40}Ar^{35}Cl+$의 polyatomic 방해와 $^{75}Se+$의 isobaric 방해를 받을 수 있고, 또한 카드뮴(Cd)의 경우는 $^{114}Sn+$ 또는 $^{114}MoO+$의 방해를 받을 수 있어 EPA method 6020a에 준하여 식 (1)과 (2)를 이용하여 필요한 경우 보정하였다[10].

$$\text{Corrected } i(^{75}As^{+}) = i(^{75}m/z) - 3.13 \times i(^{77}m/z) - 2.73 \times i(^{82}m/z) \quad (1)$$

$$\text{Corrected } i(^{114}Cd^{+}) = i(^{114}m/z) - 0.027 \times i(^{118}m/z) - 1.63 \times i(^{108}m/z) \quad (2)$$

5) 수은분석

수은분석의 경우는 미국 EPA method 7473을 만족시키는 자동수은분석기(Direct Mercury Analyzer, DMA80, Milestone, Italy)에 조제된 토양, 볏짚, 정조, 왕겨, 쌀겨, 현미, 및 백미 시료를 직접 주입하여 수은함량을 분석하였다[11]. 기기분석시 자료의 정확도와 정밀도를 확보하기 위하여 10개 시료마다 중복시료를 분석하였고, 미연방표준국(NIST, National Institute of Standards and Technology)에서 보증 판매하는 국제표준시료 SRM 1568a (rice flour)와 캐나다의 NRC-CNRC에서 보증하는 MESS-3 (marine sediment) 등을 사용하여 회수율 검정을 실시하였다.(Table 4)

결과 및 고찰

1) 비소(As) 함량

우리나라는 농경지토양 대부분이 화강암 내지는 화강편마암에서 유래된 충적토가 많고, 일본의 경우보다 금속광산이 적기 때문에 일본에 비해 토양오염의 우려가 적은 것으로 알려져 있다. 1970년대부터 우리나라 논토양 중 중금속의 함량에 대한 조사가 지속적으로 이루어져 왔으나, 국가기관의 본격적인 연구는 1996년 토양환경보전법에 농경지중 중금속 함량에 대한 토양오염 우려 및 대책기준과 2000년 식약청 고시에 따른 쌀의 카드뮴 함량의 허용기준 0.2 mg/kg의 설정으로 시작되었다. 우리나라의 논토양 중 비소(As)의 자연함유량은 각각 0.98 (0.56~2.21) mg/kg으로 보고되었다.(Table 5)

2005-2007년 탑라이스 생산단지 및 인근의 관행재배지에서 토양과 벼(백미)를 채취하여 중금속 함량을 분석한 결과 2005년 탑라이스 생산단지 토양 중 비소(As)함량은 평균 1.07 (0.39-2.72) mg/kg 이었고, 2006년에는 평균 1.31 (0.41-3.27) mg/kg, 2007년에는 1.72 (1.18-2.63) mg/kg 이었다. 그리고 관행재배지 토양 중 비소함량은 평균 1.08 (0.42-2.52) mg/kg으로 나타났다. 전체적으로 탑라이스 생

Table 4. Recovery test of mercury in SRM 1568a (rice flour, NIST, USA) and MESS-3 (marine sediment, NRC-CNRC, Canada)

Standard reference materials	Heavy metals	Certified value (mg/kg)	Measured value (mg/kg)	Recovery* (%)
SRM 1568a	As	0.29 ± 0.03	0.2813	97.0
	Cd	0.022 ± 0.002	0.02167	98.5
	Cu	2.4 ± 0.3	2.34	97.5
	Pb	<0.010**	0.009	-
	Hg	0.0058 ± 0.0005	0.0056	96.6
MESS-3	As	21.2 ± 1.1	20.564	97.0
	Cd	0.24 ± 0.01	0.23856	99.4
	Cu	33.9 ± 1.6	33.1542	97.8
	Pb	21.1 ± 0.7	20.2349	95.9
	Hg	0.091 ± 0.009	0.0886	97.4

$$*\text{Recovery}(\%) = \frac{\text{Measured Value}}{\text{Cerified Value}} \times 100$$

**Noncertified value

Table 5. Heavy metal contents of paddy soil in Korea (Unit: mg/kg)

Heavy metals	'74[12]	'82[13]	'88[14]	'95[15]	'99[16]	'02[17]	'03[18]	'07[19]	Concern level	Action level
As	0.56	0.560	-	-	0.59	2.21	0.66	0.87	6	15
Cd	-	0.127	0.135	0.133	0.11	0.24	0.08	0.08	1.5	4
Cu	1.59	4.151	3.995	4.52	4.70	5.00	3.83	3.33	50	125
Pb	-	4.673	5.38	4.62	4.84	3.70	4.82	4.95	100	300
Hg	-	-	-	-	-	0.07	-	-	4	10
Ni	-	-	0.82	1.38	0.67	-	0.59	1.19	40	100
Zn	16.3	3.952	4.36	3.90	4.47	-	4.33	4.67	300	700
Cr	-	0.493	0.49	0.362	-	0.46	-	-	4	10
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

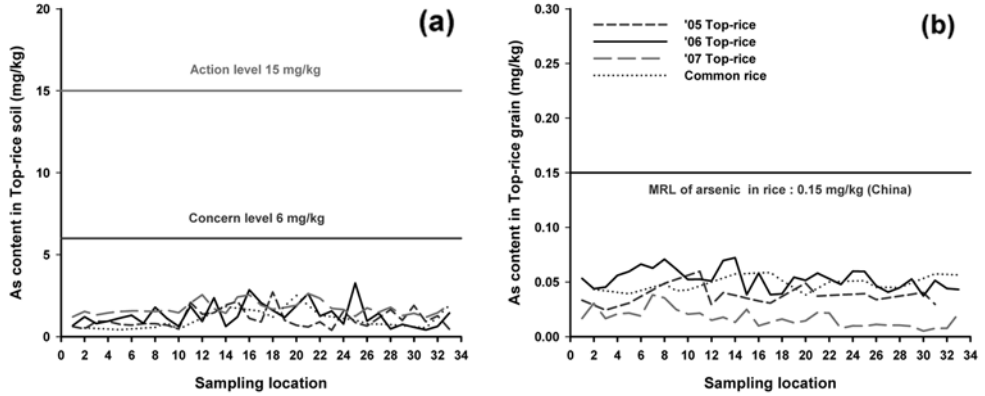

Fig. 2. Distribution of arsenic concentration in paddy soil and polished rice.

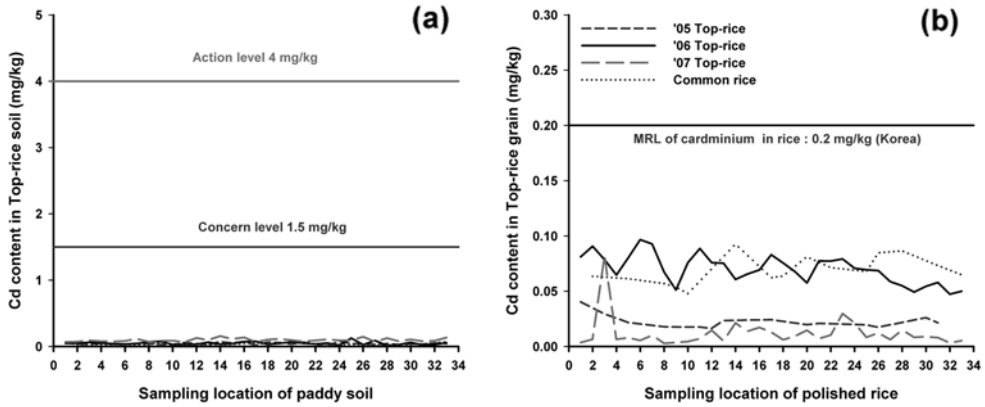

Fig. 3. Distribution of cadmium concentrations in paddy soil and polished rice.

산단지 및 인근 관행재배 논토양 중 비소 함량은 평균 1.33 (0.39-3.27) mg/kg 수준으로 토양환경보전법상 우려기준(4 mg/kg)과 대책기준(10 mg/kg)의 1/5-1/11 이하로 매우 낮은 수준이었다. 논토양 중 평균 비소함량이 기존의 보고 0.98 (0.56~2.21) mg/kg 보다 다소 높았는데, 이는 비소의 검출 감도를 좋게하고 matrix 효과를 없애주는 수소화물 생성장치(Hydride generator)를 이용하였기 때문으로 판단된다.(Fig. 2a)

한편, 쌀의 경우 2005년에 생산된 해당지역의 농협 등 시판용 쌀과 2006-2007년 탑라이스 생산단지 및 인근 관행재배 농가의 논을 직접 방문하여 채취한 쌀(백미) 중 비소 함량을 분석한 결과는 Fig. 2b와 같았다. 즉, 2005년 탑라이스 백미 중 비소(As)함량은 평균 0.04 (0.02-0.06) mg/kg 이었고, 2006년에는 평균 0.05 (0.04-0.07) mg/kg, 2007년에는 0.02 (0.01-0.04) mg/kg 이었다. 그리고 관행재배 백미 중 비소함량은 평균 0.05 (0.04-0.06) mg/kg으로 나타났다. (Fig. 2b)

전체적으로 탑라이스 및 관행재배 백미 중 비소 함량은 평균 0.037 (0.01-0.07) mg/kg 수준으로 Table 6의 현미 0.11 (0.09-0.126) mg/kg, 그리고 백미 0.08 (0.03-0.126) mg/kg 보다 낮은 수준이었다. 토양과 유사하게 2005년, 2006년에 생산된 백미 중 비소 함량은 관행재배와도 큰 차이가 없음을 알 수 있었고, 2007년 생산된 백미 중 비소 함량은 약간 감소하였다. 현재 쌀 중 비소의 잔류허용기준(MRL)은 전 세계적으로 중국만이 0.15 mg/kg[27]를 관리기준으로 삼고 있다. 탑라이스 및 관행재배 백미 중 비소함량을 중국의 잔류허용기준의 1/4 이하로 매우 적었으며, 중국의 잔류허용기준(MRL)을 초과하는 시료는 1건도 없었다. 따라서 쌀 섭취에 의한 비소중독 가능성은 없을 것으로 판단되었다.(Fig. 2b)

2) 카드뮴(Cd) 함량

우리나라의 논토양 중 카드뮴(Cd)의 자연함유량은 각각 0.13 (0.08-0.24) mg/kg으로 보고되었다.(Table 5) 2005년 탑라이스 생산단지 토양 중 카드뮴(Cd) 함량은 평균 0.04 (0.01-0.08) mg/kg 이었고, 2006년에는 평균 0.05 (0.01-0.12) mg/kg, 2007년에는 0.10 (0.07-0.16) mg/kg 이었다. 그리고 관행재배지 토양 중 카드뮴 함량은 평균 0.04 (0.01-0.07) mg/kg으로 나타났다. 전체적으로 탑라이스 생산단지 및 인근 관행재배 논토양 중 카드뮴 함량은 평균 0.06

Table 6. Heavy metal contents of brown and polished rices in Korea(Unit: mg/kg)

Heavy metals	Brown rice						Polished rice				MRL (mg/kg)
	'72[20]	'74[21]	'78[22]	'79[23]	'80[24]	'82[13]	'00[25]	'80[24]	'02[17]	'03[26]	
As	-	-	-	-	0.126	-	0.09	0.072	0.03	0.126	-
Cd	-	0.07	-	0.21	0.041	0.052	0.019	0.019	0.37	0.040	0.2
Cu	1.10	2.65	1.83	-	1.166	3.039	0.92	0.504	2.00	1.958	-
Pb	0.20	0.42	0.24	-	0.247	0.443	0.12	0.258	0.20	0.361	0.2
Hg	-	-	-	0.053	0.016	-	0.005	0.011	0.005	-	-
Ni	-	-	-	-	1.227	-	-	0.838	-	-	-
Zn	23.1	15.48	10.6	-	35.796	20.553	6.59	14.209	-	16.56	-
Cr	-	-	-	-	1.307	-	-	0.558	0.07	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	82.252	-	4.59	8.258	-	-	-
Fe	-	-	-	-	44.287		-	5.125	-	-	-

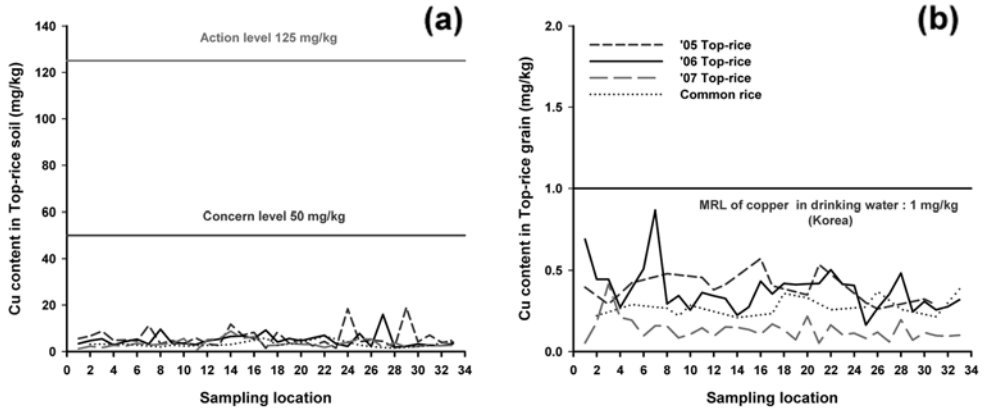

Fig. 4. Distribution of copper concentrations in paddy soil and polished rice.

(0.01-0.16) mg/kg 수준으로 토양환경보전법상 우려기준(1.5 mg/kg)과 대책기준(4 mg/kg)의 1/25-1/67 이하로 매우 낮은 수준이었다.(Fig. 3a)

한편, 탑라이스 생산단지 및 인근 관행재배 쌀(백미) 중 카드뮴(Cd) 함량을 분석한 결과는 Fig. 3b과 같았다. 2005년 탑라이스 백미 중 카드뮴(Cd) 함량은 평균 0.02 (0.02-0.04) mg/kg 이었고, 2006년에는 평균 0.07 (0.05-0.10) mg/kg, 2007년에는 0.02 (0.01-0.04) mg/kg 이었다. 그리고 관행재배 백미 중 카드뮴 함량은 평균 0.07 (0.05-0.11) mg/kg으로 나타났다. 전체적으로 탑라이스 및 관행재배 백미 중 비소 함량은 평균 0.043 (0.01-0.16) mg/kg 수준으로 Table 6의 현미 0.08 (0.019-0.21) mg/kg, 그리고 백미 0.14 (0.019-0.37) mg/kg와 비슷하거나 낮은 수준이었다.(Fig. 3b)

우리나라는 2000년부터 식약청 고시를 통하여 쌀(백미) 중 카드뮴(Cd)의 잔류허용기준(MRL)을 0.2 mg/kg으로 정하여 관리하고 있다. 그러나 CODEX는 백미중(polished rice) 카드뮴 함량을 0.2 mg/kg에서 0.4 mg/kg으로 변경함에 따라 외국산 쌀 교역시 통상 마찰의 소지를 내포하게 되어 이에 대한 전문가들의 검토 및 대응이 필요하다. 탑라이스 및 관행재배 백미 중 카드뮴 함량이 잔류허용기준(MRL) 0.2 mg/kg을 초과하는 시료는 1건도 없었으며, 잔류허용기준의 1/5 이하로 매우 안전하였다. 따라서 쌀 섭취에 의한 카드뮴 중독 가능성은 없을 것으로 판단되었다.(Fig. 3b)

3) 구리(Cu) 함량

우리나라의 논토양 중 구리(Cu)의 자연함유량은 각각 3.89 (1.59-5.00) mg/kg으로 보고되었다.(Table 5) 2005년 탑라이스 생산단지 토양 중 구리(Cd) 함량은 평균 5.88 (1.46-19.02) mg/kg 이었고, 2006년에는 평균 4.92 (1.48-16.01) mg/kg, 2007년에는 3.43 (0.02-8.786) mg/kg 이었다. 그리고 관행재배지 토양 중 구리 함량은 평균 3.29 (1.45-6.63) mg/kg으로 나타났다. 전체적으로 탑라이스 생산단지 및 인근 관행재배 논토양 중 구리 함량은 평균 4.57 (0.02-19.02) mg/kg 수준으로 토양환경보전법상 우려기준(50 mg/kg)과 대책기준(125 mg/kg)의 1/11-1/27 이하로 매우 낮은 수준이었다.(Fig. 4a)

한편, 탑라이스 생산단지 및 인근 관행재배 쌀(백미) 중 구리(Cu) 함량을 분석한 결과는 Fig. 4b와 같았다. 2005년

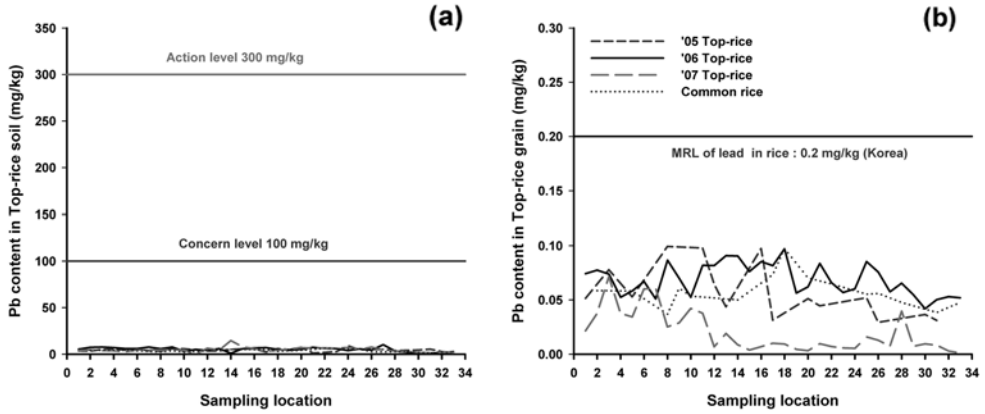

Fig. 5. Distribution of lead concentrations in paddy soil and polished rice.

탑라이스 백미 중 카드뮴(Cd) 함량은 평균 0.39 (0.26-0.57) mg/kg 이었고, 2006년에는 평균 0.38 (0.16-0.87) mg/kg, 2007년에는 0.13 (0.05-0.41) mg/kg 이었다. 그리고 관행재배 백미 중 구리 함량은 평균 0.28 (0.21-0.38) mg/kg으로 나타났다. 전체적으로 탑라이스 및 관행재배 백미 중 구리 함량은 평균 0.280 (0.05-0.87) mg/kg 수준으로 Table 6의 현미 1.17 (0.092-3.039) mg/kg, 그리고 백미 1.49 (0.504-2.00) mg/kg에 비해 매우 낮은 수준이었다.(Fig. 4b)

현재 쌀 중 구리(Cu)의 잔류허용기준(MRL)을 가지고 있는 나라는 없으나, CODEX는 82종의 식품에 0.1-50 mg/kg으로 정하고 있으며, 대만이 다수의 식품에 대하여 0.4-5 mg/kg의 기준을 정하여 농식품을 관리하고 있다[28]. 우리나라는 먹는 물에 대하여 1 mg/kg의 기준을 가지고 있다. 탑라이스 및 관행재배 백미 중 구리 함량을 먹는물 기준 1 mg/k의 1/4 이하로 나타났고 기준을 초과하는 시료는 1건도 없었다. 따라서 쌀 섭취에 의한 구리 중독 가능성은 없을 것으로 판단되지만 추후 지속적인 검토가 필요하다.(Fig. 4b)

4) 납(Pb) 함량

우리나라의 논토양 중 납(Pb)의 자연함유량은 각각 4.71 (3.70-5.38) mg/kg으로 보고되었다.(Table 5) 2005년 탑라이스 생산단지 토양 중 납(Pb) 함량은 평균 4.38 (1.28-9.01) mg/kg 이었고, 2006년에는 평균 5.21 (1.17-10.28) mg/kg, 2007년에는 4.83 (0.15-14.55) mg/k 이었다. 그리고 관행재배지 토양 중 납 함량은 평균 3.67 (1.51-6.39) mg/kg으로 나타났다. 전체적으로 탑라이스 생산단지 및 인근 관행재배 논토양 중 납 함량은 평균 4.68 (0.15-14.55) mg/kg 수준으로 토양환경보전법상 우려기준(100 mg/kg)과 대책기준(300 mg/kg)의 1/21-1/64 이하로 매우 낮은 수준이었다.(Fig. 5a)

한편, 탑라이스 생산단지 및 인근 관행재배 쌀(백미) 중 납(Pb) 함량을 분석한 결과는 Fig. 5b과 같았다. 2005년 탑라이스 백미 중 납(Pb) 함량은 평균 0.06 (0.03-0.10) mg/kg 이었고, 2006년에는 평균 0.07 (0.04-0.10) mg/kg, 2007년에는 0.02 (0.01-0.07) mg/kg 이었다. 그리고 관행재배 백미 중 납 함량은 평균 0.06 (0.04-0.10) mg/kg으로 나타났다. 전체적으로 탑라이스 및 관행재배 백미 중 납 함량은 평균 0.048 (0.003-0.10) mg/kg 수준으로 Table 6의 현미 0.28 (0.12-0.443) mg/kg, 그리고 백미 0.27 (0.20-0.361) mg/kg에 비해 매우 낮은 수준이었다.(Fig. 5b)

우리나라는 2006년에 식품위생법을 개정하여 다소비 농산물 10종에 대한 납, 카드뮴의 잔류허용기준(MRL)을 추가 및 확대하여 쌀(백미) 중 납(Pb)의 잔류허용기준(MRL)을 CODEX와 같이 0.2 mg/kg으로 정하여 관리하고 있다. 탑라이스 및 관행재배 백미 중 납 함량이 잔류허용기준(MRL) 0.2 mg/kg을 초과하는 시료는 1건도 없었으며, 잔류허용기준의 1/9 이하로 매우 안전하였다. 따라서 쌀 섭취에 의한 납 중독 가능성은 없을 것으로 판단되었다.(Fig. 5b)

5) 수은(Hg) 함량

2005-2006년 탑라이스 생산단지 및 인근 관행재배 지역 토양 및 쌀(백미) 중 중금속 함량은 한국식품위생학회지(23권 1호 p6-14)에 보고하였다[33]. 추가로 2007년 탑라이스 재배지역 토양중 수은(Hg) 함량은 0.03 (0.01-0.09) mg/kg 이었고, 전체적인 탑라이스 생산단지 및 인근 관행재배 논토양 중 수은 함량은 평균 0.03 (0.01-0.09) mg/kg 수준으로 토양환경보전법상 우려기준(4 mg/kg)과 대책기준(10 mg/kg)의 1/131-1/328 이하로 매우 낮은 수준이었다. 한편, 2007년 탑라이스 백미 중 수은(Hg) 함량은 평균 0.03 (0.01-0.09) mg/kg 이었고, 전체적인 백미 중 수은(Hg) 함량은 평균 0.0022 (0.0005-0.0062) mg/kg 수준으로 나타났다.

현재, 쌀 중 수은의 잔류허용기준(MRL)은 전 세계적으로 중국이 0.02 mg/kg[27], 대만이 0.05 mg/kg[28]으로 설정해 관리하고 있다. 탑라이스 및 관행재배지역 쌀 중 수은함량은 중국 및 대만 기준의 1/9-1/23 이하로 매우 적었으며, 본 연구에서 이용된 우리나라 쌀 시료들 중에 이들 국가의 잔류허용기준(MRL)을 초과하는 시료는 1건도 없었다.

Table 7. Average intake of heavy metals through Top-rice produced from 2005 to 2007

Foods	Daily intake (g/day)[1]	Metals	Mean values (mg/kg)	Total weekly metal intake[2] (μg/kg body weigh/week)	PTWI (μg/kg body weigh/week)	PTWI[3] (%)
Brown rice	4.3 ± 0.4	As	0.062	0.031	15[4]	0.21
			0.062	0.031	350[5]	0.01
		Cd	0.065	0.033	7	0.47
		Cu	0.481	0.241	3,500[6]	0.01
		Pb	0.050	0.025	25	0.10
		Hg	0.003	0.002	5	0.03
Polished rice	205.7 ± 2	As	0.037	0.892	15	5.95
			0.037	0.892	350	0.26
		Cd	0.043	1.035	7	14.79
		Cu	0.280	6.712	3,500	0.19
		Pb	0.048	1.161	25	4.65
		Hg	0.0022	0.054	5	1.07

1) KHIDI: The Third Korea National Health & Nutrition Examination Survey (KNHANES III), 2005-Nutrition (I), (2006)
2) Total weekly intake = Heavy metals (mg/kg)×Daily intake (g/day)×7day/body weight (60 kg)
3) PTWI(%) = Total weekly intake/ PTWI values × 100
4) JECFA established 15 μg/kg body weight for PTWI of inorganic arsenic (WHO/FAO JECFA, 1988)
5) JECFA established 350 μg/kg body weight for PTWI of total arsenic since (WHO/FAO JECFA, 1983)
6) JECFA reestablished 500 ß¹/kg body weight for PMTDI (Provisional Maximum Tolerable Daily Intake) of Cu (WHO/FAO JECFA, 1982)

6) 노출량 평가

FAO/WHO 합동 식품첨가물 및 오염물질 전문가 위원회(JECFA)는 수은, 납, 카드뮴이 식품 오염물질로 제기되자 1972년 부터 중금속에 대한 주간잠정섭취허용량(PTWI)이나 일일최대내용섭취량(PMTDI)를 설정하여 오염물질의 노출량을 비교평가 하도록 권장하고 있으며, 이런 오염물질의 실질적인 노출량이 ADI나 PTWI보다 낮으면 안전하다고 하였다[29]. 또한, CODEX에서도 식품중의 오염물질 평가를 하기 위해서는 실질적인 식이섭취량이 ADI나 PTWI를 넘지 않는지 측정하여야 한다고 하였다[30,31].

탑라이스의 중금속 모니터링 결과와 2005년 국민건강영양조사 제3기 결과보고서의 일일 식품 섭취량 자료를 토대로 우리나라 국민의 중금속 섭취량을 PTWI와 비교하여 안전성을 평가한 결과는 Table 7과 같았다[32].

2005년 국민건강영양조사 제3기 결과보고서에 의하면 우리나라 국민이 섭취하는 식품의 총량은 1인 1일 평균 1,291.4g(식물성 1,012.8g, 동물성 278.6g) 이었으며, 백미는 205.7g(15.93%), 현미 4.3g(0.33%)을 섭취하고 있다. 탑라이스(백미)의 섭취를 통한 우리나라 국민의 중금속의 주간 섭취량은 체중 kg당 As 0.892 μg, Cd 1.035 μg, Cu 6.712 μg, Pb 1.161 μg, 그리고 Hg 0.054 μg으로 이는 각각 중금속의 PTWI의 약 As 5.9%, Cd 14.79%, Cu 0.19%, Pb 4.65% 및 Hg 1.07%에 불과하였다. 무기비소의 경우 PTWI가 15 (μg/kg body weigh/week) 이지만, 총비소의 경우 PTWI가 350 (μg/kg body weigh/week)로 우리나라 국민의 무기비소 섭취율은 0.255%에 불과하였다. 그리고 현미의 경우는 일일 섭취량이 4.3 g 이내로 매우 적어 각 중금속들의 PTWI 대비 비율이 1% 이내로 안전하였다.

요 약

벼 재배 농업인들에게 기술지원을 하고, 소비자들에게 우리 쌀의 안전성을 널리 알리고자, '05-'07년 "탑라이스 생산단지" 및 인근 관행재배 지역에서 토양 및 쌀 시료를 채취하여 중금속을 분석한 결과 다음과 같았다.

탑라이스 생산단지 및 인근 관행재배 논토양 중 비소(As) 함량은 1.33 mg/kg으로 토양환경보전법상 우려기준(4 mg/kg)과 대책기준(10 mg/kg)의 1/5-1/11 이하로 매우 낮은 수준이었다. 백미 중 비소(As) 함량은 중국의 잔류허용기준 0.15 mg/kg의 1/4 이하로 매우 안전하였다. 논토양 중 카드뮴(Cd) 함량은 0.06 mg/kg으로 우려기준(1.5 mg/kg)과 대책기준(4 mg/kg)의 1/25-1/67 이하로 매우 낮은 수준이었다. 백미 중 카드뮴(Cd) 함량은 우리나라 잔류허용기준 0.2 mg/kg의 1/5 이하로 매우 안전하였다. 논토양 중 구리(Cu) 함량은 4.57 mg/kg으로 우려기준(50 mg/kg)과 대책기준(125 mg/kg)의 1/11-1/27 이하로 매우 낮은 수준이었다. 백미 중 구리(Cd) 함량은 우리나라 먹는물 기준 1 mg/kg의 1/4 이하로 매우 안전하였다. 논토양 중 납(Pb) 함량은 4.68 mg/kg으로 우려기준(100 mg/kg)과 대책기준(300 mg/kg)의 1/21-1/64 이하로 매우 낮은 수준이었다. 백미 중 납(Pb) 함량은 우리나라 잔류허용기준 0.2 mg/kg의 1/9 이하로 매우 안전하였다. 논토양 중 수은(Hg) 함량은

0.03 mg/kg으로 우려기준(4 mg/kg)과 대책기준(10 mg/kg)의 1/131-1/328 이하로 매우 낮은 수준이었다. 백미 중 수은(Hg) 함량은 평균 0.0022 mg/kg으로 나타났고, 중국 0.02 mg/kg 및 대만 0.05 mg/kg의 1/9-1/23 이하로 매우 적었다. 탑라이스의 중금속 함량과 2005년 국민건강영양조사 제3기 결과보고서의 일일 식품 섭취량 자료를 토대로 우리나라 국민의 중금속 섭취량을 PTWI와 비교하여 안전성을 평가한 결과, 탑라이스(백미) 섭취를 통한 우리나라 국민의 중금속의 주간 섭취량은 체중 kg당 As 0.892 μg, Cd 1.035 μg/Cu 6.712 μg, Pb 1.161 μg, 그리고 Hg 0.054 μg으로 이는 각각 중금속의 PTWI의 약 As 5.9%, Cd 14.79%, Cu 0.19%, Pb 4.65% 및 Hg 1.07%에 불과하였다. 한편, 현미를 통한 중금속 섭취량은 각 중금속들의 PTWI 대비 1% 이내로 안전하였다. 결론적으로 “탑라이스” 생산단지를 포함한 인근의 관행재배지역 토양은 중금속에 오염되지 않았으며, 여기에서 생산된 우리 쌀은 매우 안전하였다.

참고문헌

1. Kim, M.K., Kim, W.I., Jung, G.B., and Yun, S.G.: Safety Assessment of heavy Metals in Agricultural Products of Korea. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, **20**(3), 169-174 (2001).
2. WHO: Environmental Health Criteria (http://www.who.int/ipcs/publications /ehc/en/)
3. 宮島信夫: 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 (1983).
4. 日本 農林水產省中 (http://www.maff.go.jp/cd/)
5. 환경처. 환경법령집(수질환경보전법). 894 (1991).
6. 식품의약품안전청: 식품위생법 <고시 제2006-62호> (http://www.kfda.go.kr/)
7. Kim, M.H. Chang, M.I., Chung, S.Y., Sho, Y.S., and Hong, M.K.: Trace Metal Contents in Cereals, Pulses and Potatoes and Their Safety Evaluations. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**(3), 364-368 (2000).
8. 가형로: 한국농업의 새로운 희망 『탑라이스』. 월간 농경과 원예 1월호, 106 (2006).
9. 농업과학기술원: 토양 및 식물체 분석법. 삼미기획 (2000).
10. EPA Method 6020a Induced Coupled Plasma-Mass Spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency (Jan. 1998).
11. EPA Method 7473 Mercury in Solid and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry. U.S. Environmental Protection Agency (Jan. 1998).
12. 농업기술연구소: 우리나라 전 및 답토양의 Cu 및 Zn 함량 (1974) (미발표).
13. Kim, B.Y., Kim, K.S. Cho, J.K., Lee, M.H., Kim, S.K., Park, Y.S., and Kim, B.J.: Survey on Heavy Metals in Paddy Soil and Brown Rice in Korea. *Res. Rept. ORD*, **24**, 51-57 (1982).
14. 유홍일, 서윤수 등: 우리나라 논토양 및 현미중 중금속 자연함유량에 관한 연구조사. 국립환경연구원, 단행본 (1988).
15. Kim, B.Y. Jung, B.K., Coi, J.W., Yun, E.S., and Choi, S.: Heavy metals in Paddy Soil of Korea. *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert*., **28**(4), 295-300 (1995)
16. NIAST: 1999 Annual Report of the Monitoring Project on Agro-Environmental Quality (1999)
17. Kim, M.H., Sho, Y.S., Kim, E.J., Chung, S.Y., and Hong, M.K.: Studies on Heavy Metal Contamination of Agricultural Products Soil and Irrigation Waters in Abandoned Mines. *J. Fd Hyg. Safety*, **17**(4), 178-182 (2002)
18. NIAST: 2003 Annual Report of the Monitoring Project on Agro-Environmental Quality (2003)
19. NIAST: 2007 Annual Report of the Monitoring Project on Agro-Environmental Quality (2007)
20. Ko, I.S., Ro, C.B., Song, C., Kwon, H.H., Kim, K.S., Chung, K.H., and Joo, C.B.: Investigation on harmful trace elements in food(1). *The Report of NIH, Korea*, **9**, 389-406 (1972)
21. 손동헌, 허인회: 곡물 중의 중금속 함유량에 관한 연구 (I). *중앙대학교논문집*, **19**, 75-84 (1974)
22. Kim, M.C., Shim, K.H., and Ha., Y.R.: On the Contents of Heavy Metals in Rice. *Korean J. Food Sci. Technol*., **10**(3), 299-305 (1978)
23. Yang, J.S., Lee, S.R., and Rho, C.S.: Mercury and Cadmium Concentrations of Brown Rice Produced in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol*., **11**(3), 179-181 (1979)
24. Kim, M.C., Shim, K.H., Chung, D.H., and Cho, K.T.: Heavy Metal Contents in Different Bran Layers of Rice. *J. Korean Agricultural Chemical Society*, **23**(3), 141-149 (1980)
25. Kim, M.H., Chang, M.I., Chung, S.Y., Sho, Y.S., and Hong, M.K.: Trace Metal Contents in Cereals, Pulses and Potatoes and Their Safety Evaluations. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*., **29**(3), 364-368. (2000)
26. Jung, M.C.,: Background Levels and Daily Intake of As, Cd, Cu, Pb and Zn in White Rice. *Econ. Environ. Geol*., **36**(5), 357-363 (2003)
27. 中和人民共和國國家標準(GB 2763-2005), 食品中污染物限量. 1-7 (2005) (http://www.foodmate.com)
28. 臺灣食品資訊網英文網, (http://food.doh.gov.tw/chinese/ruler/hygiene_standed_e.asp)
29. WHO: Guidelines for the Study of Dietary Intakes of Chemical Contaminants. WHO Offset Publication No. 87, WHO, Geneva (1985)
30. FAO and WHO: Joint FAO/WHO Food Standards Programme: Contaminants, Codex Alimentarius. Rome, Italy (1984)
31. FAO and WHO: Summary of evaluations performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). ILSI, Geneva (1994)
32. KHIDI: The Third Korea National Health & Nutrition Examination Survey (KNHANES III), 2005 - Nutrition (I), (2006)
33. Park, S.W., Yang J.S., Kim, J.K., Park, B.J., Kim, W.I., Cho, J.H., Kwon, O.K., and Ryu, G.H.: Mercury Contents of Paddy Soil in Korea and its Uptake to Rice Plant. *J. Fd Hyg. Safety*, **23**(1), 6-14 (2008)