



Effect of soil stabilizer on the bioavailability of arsenic in paddy soil

Ji-Hyock Yoo¹ · Hui-Seon Kim¹ · Mi-jin Kim¹ · Jung-Ok Woo¹ ·
Ho-yang Choi¹ · Sung-Chul Kim²

안정화제가 논토양 내 비소의 생물유효도에 미치는 영향

류지혁¹ · 김희선¹ · 김미진¹ · 우정옥¹ · 최호양¹ · 김성철²

Received: 21 October 2022 / Accepted: 21 November 2022 / Published Online: 31 December 2022

© The Korean Society for Applied Biological Chemistry 2022

Abstract In this study, we sought to identify a soil stabilizer that can be applied to paddy fields vulnerable to arsenic (As) pollution. To this end, we conducted a pot experiment in which we evaluated the effects of different stabilizers on the bioavailability of As in paddy soil. As candidate stabilizers, we assessed calcium superphosphate (CSP), sulfur, and steel slag, which were applied at the rates of 0.7 and 1.4, 0.1 and 0.2, and 7.0 and 14.0 Ma ha⁻¹, respectively. On day 67 after rice transplantation, we detected significantly lower concentrations of As in the solutions of paddy soil treated with 1.4 Ma ha⁻¹ CSP (96.9 μg L⁻¹) and 0.2 Ma ha⁻¹ sulfur (207.2 μg L⁻¹) compared with the As concentrations in control (314.5 μg L⁻¹) and steel slag-treated (268.6-342.4 μg L⁻¹) soil. Compared with the As concentrations in control brown rice (0.16 mg kg⁻¹), concentrations in brown rice were lowest in the pots treated with 1.4 Ma ha⁻¹ CSP (0.09 mg kg⁻¹). Furthermore, in response to CSP treatments, we detected increases in the weight of rice grains (50.0-50.4 g/pot) compared with the control (40.4 g/

pot) and other treatments (26.9-48.1 g/pot), which we speculate could be attributed to the reduction in As toxicity to rice owing to a decline in soil solution As contents and the fertilization effect of the CSP treatment. Collectively, our findings indicate a high-level application of CSP (1.4 Ma ha⁻¹) to paddy soil has a comparatively beneficial effect in mitigating the bioavailability of As.

Keywords Arsenic · Bioavailability · Calcium superphosphate · Rice · Soil stabilizer

서론

비소는 인체발암물질로[1] 미국 독성물질 및 질병 등록국(Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR)에서는 빈도, 독성 및 인체 노출 우려에 근거하여 비소를 유해물질의 우선순위 목록에 첫 번째로 등재하였다[2]. 비소는 환경 중 무기, 또는 유기 형태로 존재하며 일반적인 산화 상태는 환원 및 산화 조건에서 각각 arsenite (As³⁺)와 arsenate (As⁵⁺)이다[1]. 비소 농도가 높은 논에서 벼 알곡은 무기비소(As⁵⁺ 및 As³⁺)를 90% 이상 함유하며 나머지는 무기비소보다 독성이 낮은 유기비소(dimethylarsinic acid 및 monomethylarsonic acid)이다[3]. 무기비소 섭취는 피부암, 폐암 및 방광암을 유발하며 호흡기 질환, 심혈관 질환 등 비발암성 질환의 잠재적인 원인이 되며[4] 태아 및 유아기의 비소 노출은 인지 발달 장애와 청소년의 사망률 증가와 관련이 있다[5].

이와 같이 독성이 높은 비소에 대한 인체 노출의 주요 경로 중 하나는 비소 오염도가 높은 논에서 쌀의 비소 전이이다[6]. 비소 노출을 줄이기 위해 폐금속 광산 인근 등지의 비소 오염에 취약한 농경지에 적용 가능한 객토, 식물정화, 토양세척

Ji-Hyock Yoo (✉)
E-mail: idisryu@korea.kr

Sung-Chul Kim (✉)
E-mail: sckim@cnu.ac.kr

¹Department of Agro-Food Safety, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju 55365, Korea

²Department of Bio-Environmental Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

등 다양한 토양개량법이 연구되고 시도되어 왔으나 정화 후 영농활동을 지속할 수 있는 장점이 있는 반면, 정화 비용이 과다하거나 환경적 회복 기간이 길다는 단점이 있다. 따라서, 경제적이면서 영농활동의 지속이 가능한 토양개량제, 산업부산물 등의 안정화제를 이용한 비소 저감에 관한 다수의 연구가 수행되었다.

Yun 등[7]은 제강슬래그를 처리한 논토양에서 토양 pH 증가와 제강슬래그에 함유된 다량의 금속산화물에 의해 비소의 용출농도가 대조구에 비해 80% 이상 감소한다고 하였다. Son 등[8]은 토양 내 철이 많을수록 비소의 안정화는 증가한다고 하였으며 그 기작으로 호기성 토양에서는 비소가 주로 AsO_4^{3-} 의 형태로 존재하며, 이때 Ca^{2+} 과 반응하여 $CaAsO_4^+$ 가 생성되고, Fe^{3+} 과 반응하여 불용성의 $FeAsO_4$ 로 침전한다고 하였다. Lim 등[9]은 토양개량제로서 제강슬래그의 처리량이 증가할수록 비정조수량이 증가하고 Ca, Fe, Si 공급 및 산성토양을 개량한다고 하였다. Dixit 등[10]은 황을 처리하면 비 뿌리에 비소가 부동화되고 줄기로의 이행이 감소하며, 과량의 황은 항산화 효소의 활성을 높여 비소의 독성을 감소시킨다고 하였다. Tang 등[11]은 황산나트륨(Na_2SO_4)을 비에 처리 시 등속기에 토양 공극수의 3가 무기비소($As(III)$) 농도가 77% 감소하고 비 뿌리에서 지상부로의 비소 이행은 39-59% 감소하며 이러한 저감 효과는 황(sulfur) 처리에 비해 황산나트륨이 더 효과적이라고 하였다. 한편, 황산염(sulfate) 환원 미생물에 의해 생성된 황화물(sulfide)은 비소와의 침전 반응을 통해 비소의 부동화를 촉진할 수 있으며 황화철(FeS)의 형성으로 공극수의 철 $Fe(II)$ 농도는 낮아지고 비소는 황화철에 격리되게 된다[12]. 토양 중 인산염(PO_4^{3-})은 5가 무기비소(arsenate, AsO_4^{3-})를 치환하며[13] Wasay 등[14]은 비소 오염 토양에 인을 처리하여 결합 비소의 80%를 제거하였다. 이러한 기작에 의해 담수 혐기 상태의 오염 토양에 인을 사용하면 비에 비소가 축적될 수 있다[15]. 반면, 인산염과 5가 무기비소(arsenate)는 식물체 내 흡수 경로를 공유[16,17]하며 식물 흡수에 대해 서로 경쟁하므로 인을 처리할 경우 비소의 흡수는 감소할 수 있다. 또한, 인산질비료 처리는 Ca-phosphate-arsenate 미네랄 형성을 통해 인산에 의한 비소의 용해도 증가를 억제하는 한편 인산과 비소의 흡수 경쟁을 유발한다[18].

안정화제를 이용한 비소 저감과 관련한 기존의 연구는 제강슬래그 등 단일 안정화제에 관한 연구가 대부분으로 논토양 조건에서 안정화제의 종류에 따른 비교에는 한계가 있으며, 인의 경우 환경조건에 따라 비소의 용해도 변화에 상반되는 영향을 미칠 수 있으므로 추가적인 연구가 필요하다. 따라서, 비소의 생물유효도 저감에 효과가 있을 것으로 예상되는 과인산석회(과석), 황 및 제강슬래그를 논토양에 처리하여 그 효과를 비교, 검증하기 위한 포트실험을 수행하였으며 비소 오염에 취약한 농경지에 활용할 수 있는 안정화제를 선발하고자 한다.

재료 및 방법

안정화제 처리 및 포트실험

시험에 사용한 토양은 폐금속 광산 인근의 비소 오염에 취약한 논에서 채취하여 그늘에서 풍건 후 4 mm 체로 거른 다음 포트

Table 1 Rates of soil stabilizer application to pot soil

Treatment	Application rate (Mg ha ⁻¹)
Calcium super phosphate 1×	0.71
Calcium super phosphate 2×	1.4
Sulfur 1×	0.10
Sulfur 2×	0.20
Steel slag 1×	7.0
Steel slag 2×	14.0

실험에 사용하였다. 과석, 입제 유탕 및 제강 슬래그를 1/2,000 a 와그너포트의 면적 기준으로 Table 1과 같이 안정화제 당 2 수준으로 각 처리구의 건조토양 12 kg에 처리하고 증류수로 포화시켰다. 포화된 토양을 포트에 충전하는 과정에서 토양용액 채취기(Macro rhizon sampler, rhizosphere, the Netherlands)를 각 포트의 토양표면으로부터 20 cm 깊이에 설치하였다 토양표면에서 3 cm 높이로 관수하고 보통답의 쌀 목표수량인 4.8 Mg ha⁻¹에 해당하는 시비량(N 4.5, P₂O₅ 4.5, K₂O 4 kg 10a⁻¹)을 요소, 용성인비 및 염화加里로 시비하였다[19]. 파종 후 3주 간 육묘한 황금누리벼를 포트 당 1주 3본 이상하였으며 실험 종료 시까지 담수위를 유지하였다.

토양과 제강슬래그의 화학성 및 중금속 농도 분석

토양시료는 토양화학분석법[20]에 따라 음건하여 2 mm 체에 거른 후 pH (1:5), 전기전도도, 유기물 함량, 유효인산 및 총 질소 함량을 분석하였다. 토양과 제강슬래그의 중금속 총 함량은 토양오염공정시험기준[21]에 따라 음건한 토양과 제강슬래그를 막자사발로 분쇄 후 0.15 mm (100 mesh)체를 통과한 시료 3.0 g을 환류냉각장치를 이용하여 전처리 후 ICP-MS (7700, Agilent Technologies, Tokyo, Japan)로 분석하였다. 중금속 분석의 신뢰도를 검증하기 위하여 토양 인증표준물질(BAM U112a, Berlin, Germany)로 분석 정확도를 검증하였으며 토양 오염공정시험기준을 만족하는 정확도 80-120% 조건에서 분석을 수행하였다. 토양 중 가용성 비소의 분석 전처리는 100 mL 삼각플라스크에 토양 5 g을 칭량하여 1 N HCl을 25 mL을 넣고 30 °C에서 30분 동안 진탕한 후 No. 5B 여과지(Advantec, Tokyo, Japan)로 여과하고 그 여액을 분석시료로 사용하였다. 비소를 제외한 다른 중금속은 0.1 N HCl을 사용하여 1시간 동안 진탕한 후 동일한 방법으로 전처리 하였으며[22] 기기분석에는 ICP-AES (Integra XL, GBC, Braeside, Australia)를 이용하였다. 공시토양과 제강슬래그의 화학성 및 중금속 농도는 Table 2 및 Table 3과 같다.

토양용액 분석

Macro rhizon sampler에 20 mL 주사기를 연결하여 주기적으로 토양용액을 채취 후 pH, 비소, 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC), 철 및 망간의 농도를 분석하였으며 비소, 철, 및 망간 분석은 ICP-AES (Integra XL, GBC, Braeside, Australia)를, 용존유기탄소는 TOC 분석기(LCPH, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하여 분석하였다.

Table 2 Physicochemical properties of the soil used in this study

pH (1:5)	EC ^a (dS m ⁻¹)	Total C	Total N (%)	Clay	Avail. P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	Ex. (cmol _c kg ⁻¹)			
						Ex. K	Ex. Ca	Ex. Mg	Ex. Na
6.4	0.5	1.7	0.1	12.2	54.5	0.03	6.2	1.5	0.3

^aElectrical conductivity

Table 3 The concentrations of heavy metal(loid) in the soil and steel slag used in this study

Element	As	Pb	Cd	Zn	
Extractable concentration ^a (mg kg ⁻¹)	4.3	25.2	2.1	60.8	
Total concentration (mg kg ⁻¹)	Soil	17.7	71.2	18.8	305.9
	Steel slag	1.6	1.5	0.08	203
Threshold value of soil contamination ^b	25	200	4	300	
Maximum tolerable value of soil contamination ^b	75	600	12	900	

^a0.1 N HCl was used for the extraction of Cd, Pb and Zn, and 1.0 N HCl was used for As extraction

^bTotal concentration in soil

현미의 비소 농도 분석

각 포트에서 채취한 벼를 자연 상태에서 건조 후 현미기를 이용하여 현미를 얻었고 분쇄기를 이용하여 분말 상태로 만들어 분석용 시료로 하였다. 농촌진흥청 농업과학기술 연구조사분석 기준[23]에 따라 microwave digestion system (ETHOS 1, Milestone IT, Sorisole, Italy)을 이용하여 시료를 전처리 후 ICP-MS (7700, Agilent Technologies, Tokyo, Japan)로 분석하였다. 시료의 비소 분석 과정에서의 신뢰도를 검증하기 위해 인증표준물질인 쌀 분말(ERM IRMM-804, Geel, Belgium)을 이용하여 분석 정확도를 검증하였으며 정확도 85-115%를 만족하는 조건에서 시료의 비소 분석을 수행하였다.

벼 뿌리 iron plaque의 비소 농도 분석

Taylor와 Crowder[24]의 분석법을 참고하여 분석하였다. 0.03 M sodium citrate (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O)와 0.125 M sodium bicarbonate (NaHCO₃)에 0.6 g sodium dithionite (Na₂S₂O₄)를 첨가한 용액 (dithionite-citrate-bicarbonate solution, DCB) 90 mL에 초음파세척기로 토양입자를 완전히 제거한 벼 뿌리를 담그고 25 °C, 280 rpm에서 3시간 교반 후 200 mL 용량 플라스크에 여과하였다. 증류수로 뿌리를 3번 헹구어 용량 플라스크에 합한 후 정용하여 ICP-AES (Integra XL, GBC, Braeside, Australia)로 분석하였다. 침출이 끝난 뿌리는 70 °C에서 24시간 건조 후 무게를 기록하였다.

생육 및 수량 조사

개량제 처리가 벼 생육 및 수량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 수확 후 벼 줄기와 잎의 건물중 및 정조수량을 처리구별로 조사하였다.

통계 분석

개량제 처리가 토양 중 비소의 용해도, 벼 생육 및 현미의 비소 농도 등에 미치는 영향을 분석하기 위하여 통계 패키지 SAS (ver. 7.1)를 이용하여 상관분석 및 분산분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

안정화제 처리에 따른 토양용액 중 비소의 농도 변화

벼 생육기간 중 pH 변화는 대조구와 비교하여 -0.24-0.48 범위로 안정화제 처리로 인해 벼 생육에 영향을 미칠 정도의 pH 변화는 나타나지 않았다. 벼 이앙 후 경과일수에 따른 토양용액 중 비소의 농도 변화는 안정화제 종류에 따라 다르게 나타났다. 무효분열기에서 유수형성기로 넘어가는 시기에 해당하는 이앙 후 56일의 과인산석회(과석) 2배량 처리구의 토양용액 중 비소의 평균 농도는 128.6 µg L⁻¹로 대조구(282.6 µg L⁻¹)의 45.5% 수준으로 유의하게 낮았고 황 및 제강슬래그 처리구의 228-334 µg L⁻¹와 비교하면 38.5-56.4% 수준의 낮은 농도를 나타내었다. 벼의 유수형성기에 해당하는 이앙 후 67일의 과석 2배량과 황 2배량 처리구의 토양용액 중 비소의 평균 농도는 각각 96.9 및 207.2 µg L⁻¹로 대조구(314.5 µg L⁻¹) 및 제강슬래그 처리구(268.6-342.4 µg L⁻¹)의 36.1-60.5% 수준으로 유의하게 낮았고, 과석 기준량 및 황 기준량 처리구의 비소 농도는 약 228 µg L⁻¹로 대조구의 72.5% 수준이었으며 과석 및 황의 처리량이 증가할수록 비소 농도는 감소하였다(Table 4). 수잉기-등숙기(이앙 후 81-95일)의 토양용액 중 비소 농도는 처리구 사이에 유의한 차이를 나타내지 않았다(Table 4).

Fe(III) 및 황산염 (SO₄²⁻) 환원 박테리아는 비소의 이동에 중요한 역할을 하며[25] 황산나트륨을 처리한 근권 토양에는 Fe(III) 및 황산염 환원 박테리아가 상대적으로 풍부하게 존재한다[11]. 본 실험이 안정화제 처리 후 약 4개월 간 담수 상태에서 진행되었음을 고려할 때 황 처리구의 토양용액 중 비소 농도 감소는 담수로 인한 환원 조건에서 황산염 환원으로 생성된 황화물이 비소와 공침[12,26]한 결과로 추측되며, 이 반응은 황 처리에 의해 촉진된 것으로 보인다.

한편, 벼의 비소 흡수에 미치는 인산(phosphate)의 영향은 토양 특성, 토양의 비소 농도, 토양의 인산 보유능 및 인산 시용량과 같은 다양한 인자에 따라 달라진다[18]. 알루미늄이 풍부한 토양에서 인은 수작된 비소와 쉽게 교환되는 반면, 철이 풍

Table 4 The concentration of arsenic in soil solution at selected timepoints after rice transplantation

Treatment	Application rate (Mgha ⁻¹)	As concentration in soil solution (µg L ⁻¹)									
		37 DAT		56 DAT		67 DAT		81 DAT		95 DAT	
Calcium superphosphate	0	83.0±64.4	a A	282.6±15.0	a A	314.5±15.2	a AB	215.1±1.1	a A	143.5±15.9	a A
	0.7	46.5±15.8	a A	254.2±17.2	a A	227.5±68.3	ab BC	163.1±91.2	a A	139.9±45.5	a A
	1.4	45.1±9.0	a A	128.6±33.0	b A	96.9±28.6	b D	171.2±17.8	a A	180.2±38.6	a A
Sulfur	0	83.0±64.4	a -	282.6±15.0	a -	314.5±15.2	a -	215.1±1.1	a -	143.5±15.9	a -
	0.1	118.1±36.1	a A	227.9±50.3	a A	227.8±9.2	b BC	213.6±16.5	a A	145.1±12.5	a A
	0.2	120.2±34.2	a A	263.8±62.0	a A	207.2±13.5	b C	187.3±9.7	a A	146.5±6.7	a A
Steel slag	0	83.0±64.4	a -	282.6±15.0	a -	314.5±15.2	a -	215.1±1.1	a -	143.5±15.9	a -
	7.0	69.8±5.2	a A	262.3±37.5	a A	268.6±43.8	a ABC	184.7±96.1	a A	190.7±12.5	a A
	14.0	126.2±12.3	a A	333.9±101.5	a A	342.4±48.0	a A	274.3±9.7	a A	200.4±21.8	a A

DAT: Days after transplantation

Values denoted by different letters are significantly different from each other (Duncan's multiple range test; $p < 0.05$). Different lowercase letters within the same column indicate significant differences for a given treatment and different uppercase letters within the same column indicate significant differences among treatments

Table 5 The concentration of arsenic in the stems, leaves, and brown rice of rice plants after the harvest

Treatment	Application rate (Mgha ⁻¹)	As in rice stems and leaves (mg kg ⁻¹)				As in brown rice (mg kg ⁻¹)			
Calcium superphosphate	0	1.61±0.59		a A		0.16±0.05		a A	
	0.7	1.68±0.23		a A		0.14±0.04		a A	
	1.4	1.47±0.59		a A		0.09±0.02		a A	
Sulfur	0	1.61±0.59		a -		0.16±0.05		a -	
	0.1	1.46±0.13		a A		0.13±0.02		a A	
	0.2	1.35±0.28		a A		0.10±0.02		a A	
Steel slag	0	1.61±0.59		a -		0.16±0.05		a -	
	7.0	1.24±0.05		a A		0.10±0.01		a A	
	14.0	1.51±0.41		a A		0.12±0.03		a A	

Values denoted by different letters are significantly different from each other (Duncan's multiple range test; $p < 0.05$). Different lowercase letters within the same column indicate significant differences for a given treatment and different uppercase letters within the same column indicate significant differences among treatments

부한 토양에서는 인과 수확된 비소의 교환이 어려우며[27], 알루미늄, 철과 더불어 칼슘도 인과 비소의 상호작용에 영향을 미친다[28]. 비소 농도가 높은 토양에 칼슘과 인을 동시에 처리하면 Ca-phosphate-arsenate 미네랄을 형성할 수 있으며 비소의 이동성 감소를 유발한다[29]. Lee 등(18)은 비소로 오염된 토양에 인산칼슘(Ca(H₂PO₄)₂)을 처리한 결과 비소 및 인산 흡착능이 큰 토양의 경우 토양용액의 비소 농도는 증가하지 않으며, 이는 인산 처리로 탈착된 비소가 Ca-phosphate-arsenate 미네랄로 재침전하였기 때문이며 인산은 벼 흡수에 대해 효과적으로 비소와 경쟁할 수 있다고 하였다. 본 연구에서 이양 후 37일부터 81일까지 무처리구 토양용액 중 비소의 농도는 83.0-314.5 µg L⁻¹로 같은 기간 과석 기준량 처리구의 46.5-254.2 µg L⁻¹ 및 2배량 처리구의 45.1-171.2 µg L⁻¹와 비교하여 1.2-1.8배 높았던 반면, 과석 처리구는 처리량이 증가할수록 비소의 농도가 감소하였다 (Table 4). 이와 같은 과석 처리구의 토양용액 중 비소의 낮은 농도는 담수환원 상태에서 용출된 비소가 과석 처리에 따른 Ca-phosphate-arsenate 미네랄 형성으로 재침전한 결과로 판단되었다.

벼의 비소 농도

안정화제 처리에 따른 토양용액의 비소 농도는 처리구 사이에 유의한 차이가 있었으나 벼 줄기와 잎 및 현미의 비소 농도에서는 뚜렷한 유의차가 나타나지 않았다. 유수형성기인 벼 이양 후 67일차의 처리구별 토양용액 중 비소 농도가 96.9-342.4 5 µg L⁻¹임을 고려할 때 이와 같은 결과는 벼에 흡수된 비소의 상당량이 뿌리에 존재하고[30] 줄기나 가식부로의 이행은 낮았기 때문[31]으로 추측된다. 한편, Panaullah 등[32]은 토양의 비소 오염도가 높을수록 벼의 비소는 증가하지만 백미 중 비소는 토양용액의 비소 오염도와는 상관성이 없다고 하였으며 Fan 등[33]은 과량의 황 처리는 토양과 벼 뿌리 내 비소의 알곡으로의 이행을 감소시켜 현미의 비소 농도가 낮아진다고 하였다.

처리구 사이에 유의한 차이는 없었으나 벼 줄기와 잎의 비소 평균 농도는 대조구의 1.61 mg kg⁻¹과 비교하여 제강 슬래그 기준량 처리에서 1.24 mg kg⁻¹으로 가장 낮았으며 황 처리구의 경우 처리량이 증가할수록 비소의 농도는 감소하는 경향이 있었다 (Table 5). 현미의 비소 평균 농도는 대조구의 0.16 mg kg⁻¹에

Table 6 Concentrations of arsenic in dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) extracts of the roots of rice plants from the pots treated with different soil stabilizers after the harvest of rice

Treatment	Application rate (Mg ha ⁻¹)	As in DCB extracts (mg kg ⁻¹)		
Calcium superphosphate	0	133.1±13.2	a	A
	0.7	108.7±46.9	a	A
	1.4	90.0±12.4	a	A
Sulfur	0	133.1±13.2	a	-
	0.1	78.3±3.4	a	A
	0.2	107.4±49.7	a	A
Steel slag	0	133.1±13.2	a	-
	7.0	123.4±17.0	a	A
	14.0	110.6±15.2	a	A

Values denoted by different letters are significantly different from each other (Duncan’s multiple range test; *p* < 0.05). Different lowercase letters within the same column indicate significant differences for a given treatment and different uppercase letters within the same column indicate significant differences among treatments

Table 7 Dry weights of rice grains and rice plants after the harvest

Treatment	Application rate (Mg ha ⁻¹)	Dry weight of grains (g/pot)			Dry weight of stems and leaves (g/pot)		
Calcium superphosphate	0	40.4±11	a	A	40.6±7.6	a	A
	0.7	50.4±17	a	A	46.5±13	a	A
	1.4	50.0±17	a	A	47.7±2.4	a	A
Sulfur	0	40.4±11	a	-	40.6±7.6	a	-
	0.1	29.3±15	a	A	43.6±2.3	a	A
	0.2	48.1±14	a	A	45.6±17	a	A
Steel slag	0	40.4±11	a	-	40.6±7.6	a	-
	7.0	26.9±0.5	a	A	32.9±1.2	a	A
	14.0	40.6±14	a	A	43.7±7.6	a	A

Values denoted by different letters are significantly different from each other (Duncan’s multiple range test; *p* < 0.05). Different lowercase letters within the same column indicate significant differences for a given treatment and different uppercase letters within the same column indicate significant differences among treatments

비해 안정화제 처리에 따라 0.09-0.10 mg kg⁻¹으로 감소하였다 (Table 5).

벼 뿌리의 철 껍질(iron plaque) 중 비소 농도

벼 뿌리에 형성되는 iron plaque는 벼의 비소 흡수를 효과적으로 억제할 수 있다[34]. 안정화제 처리에 따른 iron plaque 중 비소 농도의 통계적 유의차는 나타나지 않았으나 모든 처리구에서 대조구의 133.1 mg kg⁻¹에 비해 78.3-123.4 mg kg⁻¹ 범위로 감소하는 경향이였다(Table 6). 과석 및 제강슬래그의 처리량이 증가할수록 iron plaque 중 비소 농도는 감소하는 경향이였으며, 황 기준량 처리의 비소 농도는 대조구의 59% 수준으로 가장 낮았고 과석 2배량 처리도 대조구의 약 68% 수준으로 낮은 경향이였다. 황 처리구의 경우 대조구에 비해 iron plaque의 비소 농도가 감소하였음에도 벼 경엽과 현미의 비소 농도는 증가하지 않고 감소하는 경향으로 Hu 등[35]이 보고한 바와 같이 황 처리는 근권의 iron plaque 형성을 증가시켜 비소가 근권에 격리됨으로써 벼의 비소 흡수가 감소한다는 것과는 다른 결과를 나타내었다. 과석 및 제강슬래그 처리구의 경우도 iron plaque의 비소 농도가 감소하였음에도 벼 경엽과 현미의 비소 농도는 감소하였으며 이와 같은 결과로부터 본 실험 조건에서 뿌리의

iron plaque 형성에 따른 비소 격리는 비소의 생물유효도를 결정하는 주요 인자가 아닌 것으로 생각된다.

안정화제 처리에 따른 벼 생육

벼의 정조중 및 경엽중의 안정화제 처리에 따른 통계적 유의차는 나타나지 않았다(Table 7). 그러나, 과석 처리구에서 평균 정조중은 50.0-50.4 g으로 대조구의 40.4 g, 황 및 제강슬래그 처리구의 26.9-48.1 g과 비교하여 높은 경향이였으며 과석 처리구의 경엽중 또한 46.5-47.7 g으로 대조구의 40.6 g 및 다른 처리구의 32.9-45.6 g보다 높은 경향이였다. 벼의 무효분얼기-등숙기에 해당하는 이앙 후 37-95일 기간 중 과석 처리구의 토양용액 중 비소 농도는 황 및 제강슬래그 처리구의 경우와 비교하여 상대적으로 낮았고 특히, 이앙 후 67일(유수형성기)에 과석 처리구의 비소 농도는 처리량에 따라 96.9-227.5 µg L⁻¹로 황(207.2-227.8 µg L⁻¹) 및 제강슬래그(268.6-342.4 µg L⁻¹) 처리구의 46.8-66.4% 수준으로 유의하게 낮았음을 고려할 때(Table 4) 과석 처리구 벼의 생육 증가는 과석의 비료 효과 뿐만 아니라 비소의 생물유효도 감소에 따라 벼에 대한 비소의 독성이 감소하였기 때문으로 판단되었다. 한편, Panaullah 등[32]은 토양의 비소 농도가 높을수록 벼의 수량은 감소한다고 하여 벼의 생육이

토양 중 비소의 농도에 영향을 받는다고 하였다.

초 록

안정화제(과인산석회, 황 및 제강슬래그) 처리가 논토양 내 비소의 생물유효도에 미치는 영향을 비교, 검증하기 위한 포트실험을 수행하였으며 비소 오염에 취약한 농경지에 활용할 수 있는 안정화제를 선별하고자 하였다. 안정화제 처리는 0.71 Mg ha⁻¹ (과인산석회), 0.1 Mg ha⁻¹ (황) 및 7.0 Mg ha⁻¹(제강슬래그)를 기준량으로 각각 기준량과 2배량으로 처리하였다. 벼 이앙 67일 후(유수형성기)의 과석 2배량과 황 2배량 처리구의 토양 용액 중 비소의 평균 농도는 각각 96.9 및 207.2 µg L⁻¹로 대조구(314.5 µg L⁻¹) 및 제강슬래그 처리구(268.6-342.4 µg L⁻¹)의 36.1-60.5% 수준으로 유의하게 낮았다. 현미의 비소 평균 농도는 대조구의 0.16 mg kg⁻¹에 비해 과석 2배량 처리에서 0.09 mg kg⁻¹으로 가장 낮았으나 유의차는 나타나지 않았으며, 본 실험 조건에서 벼 뿌리의 iron plaque 내 비소 격리는 비소의 생물유효도를 결정하는 주요 인자가 아닌 것으로 판단되었다. 안정화제 처리에 따른 벼 생육의 통계적 유의차는 관찰되지 않았으나 과석 처리구 벼의 평균 정조중은 50.0-50.4 g/pot로 대조구의 40.4 g/pot, 황 및 제강슬래그 처리구의 26.9-48.1 g/pot에 비해 높은 경향이었다. 이는 과석 처리구의 유수형성기 토양용액 중 비소의 농도가 황 및 제강슬래그 처리구의 46.8-66.4% 수준으로 유의하게 낮았음을 고려할 때 과석의 비료 효과뿐만 아니라 비소의 생물유효도 감소에 따라 벼에 대한 비소의 독성이 감소한 결과로 판단되었다. 토양용액 중 비소의 농도, 벼 생육 등을 종합적으로 고려할 때 과석 과량 처리(1.4 Mg ha⁻¹)에서 상대적으로 양호한 비소의 생물유효도 감소 결과를 보였다.

Keywords 과인산석회 · 벼 · 비소 · 생물유효도 · 안정화제

감사의 글 This work was supported by the Rural Development Administration of Korea (Project-PJ 01597802).

References

- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (2012) Arsenic, metals, fibres, and dusts. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum 100: 11–465
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2019) ATSDR's substance priority list. <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html#2019spl> Assessed 14 September 2022
- Halder D, Biswas A, Šlejkoec Z, Chatterjee D, Nriagu J, Jacks G, Bhattacharya P (2014) Arsenic species in raw and cooked rice: implications for human health in rural Bengal. *Sci Total Environ* 497: 200–208. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.07.075
- Sanchez TR, Perzanowski M, Graziano JH (2016) Inorganic arsenic and respiratory health, from early life exposure to sex-specific effects: a systematic review. *Environ Res* 147: 537–555. doi: 10.1016/j.envres.2016.02.009
- Bhowmick S, Pramanik S, Singh P, Mondal P, Chatterjee D, Nriagu J (2018) Arsenic in groundwater of West Bengal, India: a review of human health risks and assessment of possible intervention options. *Sci Total Environ* 612: 148–169. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.216
- Jiang W, Hou Q, Yang Z, Zhong C, Zheng G, Yang Z, Li J (2014) Evaluation of potential effects of soil available phosphorus on soil arsenic availability and paddy rice inorganic arsenic content. *Environ Pollut* 188: 159–165. doi: 10.1016/j.envpol.2014.02.014
- Yun SW, Yu C, Yoon YC, Kang DH, Lee SY, Son J, Kim DH (2016) Leaching behavior of arsenic and heavy-metals and treatment effects of steel refining slag in a reducing environment of paddy soil. *J Korean Soc Agric Eng* 58: 29–38. doi: 10.5389/KSAE.2016.58.3.029
- Son JH, Roh H, Lee SY, Kim SK, Kim GH, Park JK, Yang JK, Chang YY (2009) Stabilization of heavy metal contaminated paddy soils near abandoned mine with steel slag and CaO. *J Soil Groundwater Environ* 14: 78–86
- Lim JT, Kim YS, Park JJ, Lee CI, Hyun KH, Kwon BS, Kim HJ (2000) Residual effects of basic oxygen furnace slag as soil conditioner in the rice paddy field. *Korean J Soil Sci Fert* 33: 205–211
- Dixit G, Singh AP, Kumar A, Singh PK, Kumar S, Dwivedi S, Trivedi PK, Pandey V, Norton GJ, Dhankher OP, Tripathi RD (2015) Sulfur mediated reduction of arsenic toxicity involves efficient thiol metabolism and the antioxidant defense system in rice. *J Hazard Mater* 29: 241–251. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.008
- Tang X, Li L, Wu C, Khan MI, Manzoor M, Zou L, Shi J (2020) The response of arsenic bioavailability and microbial community in paddy soil with the application of sulfur fertilizers. *Environ Pollut* 264: 114679. doi: 10.1016/j.envpol.2020.114679
- Burton ED, Johnston SG, Kocar BD (2014) Arsenic mobility during flooding of contaminated soil: the effect of microbial sulfate reduction. *Environ Sci Technol* 48: 13660–13667. doi: 10.1021/es503963k
- Mukhopadhyay S, Hashim MA, Allen M, Sen Gupta B (2015) Arsenic removal from soil with high iron content using a natural surfactant and phosphate. *Int J Environ Sci Technol* 12: 617–632. doi: 10.1007/s13762-013-0441-7
- Wasay SA, Parker W, Geel PV, Barrington S, Tokunaga S (2000) Arsenic pollution of a loam soil: retention form and decontamination. *Soil Sediment Contam* 9: 51–64. doi: 10.1080/10588330091134194
- Talukder ASMHM, Meisner CA, Sarkar MAR, Islam MS, Sayre KD, Duxbury JM, Lauren JG (2012) Effect of water management, arsenic and phosphorus levels on rice in a high-arsenic soil-water system: II. Arsenic uptake. *Ecotoxicol Environ Saf* 80: 145–151. doi: 10.1016/j.ecoenv.2012.02.020
- Abedin MJ, Feldmann J, Meharg AA (2002) Uptake kinetics of arsenic species in rice plants. *Plant Physiol* 128: 1120–1128. doi: 10.1104/pp.010733
- Tu S, Ma LQ (2003) Interactive effects of pH, arsenic and phosphorus on uptake of As and P and growth of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. under hydroponic conditions. *Environ Exp Bot* 50: 243–251. doi: 10.1016/S0098-8472(03)00040-6
- Lee CH, Wu CH, Syu CH, Jiang PY, Huang CC, Lee DY (2016) Effects of phosphorous application on arsenic toxicity to and uptake by rice seedlings in As-contaminated paddy soils. *Geoderma* 270: 60–67. doi: 10.1016/j.geoderma.2016.01.003
- National Institute of Agricultural Sciences (NIAS) (2017) Standard of fertilizer usage for crop. National Institute of Agricultural Sciences, Wanju, Korea
- National Institute of Agricultural Sciences (NIAS) (2010) Methods of soil chemical analysis. National Institute of Agricultural Sciences, Suwon, Korea
- Ministry of Environment (MOE) (2010) Official methods of soil analysis for polluted soils. Ministry of Environment, Gwacheon, Korea
- Ministry of Environment (MOE) (1999) Official methods of soil analysis for polluted soils. Ministry of Environment, Gwacheon, Korea
- Rural Development Administration (RDA) (2012) Research, survey and analysis standard for agricultural science and technology. Rural Development Administration, Suwon, Korea
- Taylor GJ, Crowder AA (1983) Use of the DCB technique for extraction of hydrous iron oxides from roots of wetland plants. *Am J Bot* 70: 1254–

1257. doi: 10.1002/j.1537-2197.1983.tb12474.x
25. Yang YP, Zhang HM, Yuan HY, Duan GL, Jin DC, Zhao FJ, Zhu YG (2018) Microbe mediated arsenic release from iron minerals and arsenic methylation in rhizosphere controls arsenic fate in soil-rice system after straw incorporation. *Environ Pollut* 236: 598–608. doi: 10.1016/j.envpol.2018.01.099
 26. Xu X, Wang P, Zhang J, Chen C, Wang, Z, Kopittke PM, Kretzschmar R, Zhao FJ (2019) Microbial sulfate reduction decreases arsenic mobilization in flooded paddy soils with high potential for microbial Fe reduction. *Environ Pollut* 251: 952–960. doi: 10.1016/j.envpol.2019.05.086
 27. Tiberg C, Sjostedt C, Eriksson AK, Klysubun W, Gustafsson JP (2020) Phosphate competition with arsenate on poorly crystalline iron and aluminum (hydr) oxide mixtures. *Chemosphere* 255: 126937. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126937
 28. Wu J, Liang J, Bjorn LO, Li J, Shu W, Wang Y (2022) Phosphorus-arsenic interaction in the ‘soil-plant-microbe’ system and its influence on arsenic pollution. *Sci Total Environ* 802: 149796. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149796
 29. Neupane G, Donahoe RJ (2013) Calcium–phosphate treatment of contaminated soil for arsenic immobilization. *Appl Geochem* 28: 145–154. doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.10.011
 30. Williams PN, Zhang H, Davison W, Meharg AA, Hossain M, Norton GJ, Islam MR (2011) Organic matter–solid phase interactions are critical for predicting arsenic release and plant uptake in Bangladesh paddy soils. *Environ Sci Technol* 45(14): 6080–6087. doi: 10.1021/es2003765
 31. Sahoo PK, Kim K (2013) A review of the arsenic concentration in paddy rice from the perspective of geoscience. *Geosciences Journal* 17(1): 107–122. doi: 10.1007/s12303-013-0004-4
 32. Panullah GM, Alam T, Hossain MB, Loeppert RH, Lauren JG, Meisner CA, Ahmed ZU, Duxbury JM (2009) Arsenic toxicity to rice (*Oryza sativa* L.) in Bangladesh. *Plant Soil* 317: 31–39. doi: 10.1007/s11104-008-9786-y
 33. Fan J, Xia X, Hu Z, Ziadi N, Liu C (2013) Excessive sulfur supply reduces arsenic accumulation in brown rice. *Plant Soil Environ* 59: 169–174
 34. Syu CH, Lee CH, Jiang PY, Chen MK, Lee DY (2014) Comparison of As sequestration in iron plaque and uptake by different genotypes of rice plants grown in As-contaminated paddy soils. *Plant Soil* 374: 411–422. doi: 10.1007/s11104-013-1893-8
 35. Hu ZY, Zhu YG, Li M, Zhang LG, Cao ZH, Smith FA (2007) Sulfur (S)-induced enhancement of iron plaque formation in the rhizosphere reduces arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings. *Environ Pollut* 147: 387–393. doi: 10.1016/j.envpol.2006.06.014