

연구논문

탄질비가 서로 다른 유기물 시용이 논토양 중 비소, 망간 및 철의 용해도와 비소의 식물 유효도에 미치는 영향

류지혁¹ · 이진우¹ · 윤지현¹ · 김명희¹ · 김세인¹ · 김성철^{2†}

¹국립농업과학원 농산물안전성부 잔류화학평가과

²충남대학교 농업생명과학대학 생물환경화학과

Effect of Organic Matter of Various C:N Ratios on the Solubility of Arsenic, Manganese, and Iron in Paddy Soil and on Arsenic Availability to Plants

Ji-Hyock Yoo¹, Jin-Woo Lee¹, Ji-Hyun Yoon¹, Myung-Hee Kim¹, Se-In Kim¹, and Sung-Chul Kim^{2†}

¹Residual Chemical Assessment Division, Department of Agro-Food Safety, National Institute of Agricultural Sciences, Wanju 55365, Korea

²College of Agriculture and Life Sciences, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

Received November 30, 2020 / Revised December 14, 2020 / Accepted December 18, 2020

A pot experiment was conducted to evaluate the effect of organic matter addition to paddy soil on the solubility of arsenic (As), iron (Fe), and manganese (Mn) in soil and on As uptake by rice. Organic matter (rice straw, cattle manure, fowls manure, and swine liquid manure), except for rice hull and rice bran (the highest C:N ratio) had no effect on As release from the soil until the middle of the growth period of rice. However, As concentration in soil solution after that time was relatively high for all treatments. This result was probably attributable to the organic matter induced reductive dissolution of Fe (hydr)oxides combined with As in soil. As concentration in soil solutions from rice hull, rice bran, and cattle manure treatments was about four times higher than that of the control, since the panicle formation stage and the As concentration in brown rice from the treatments was 0.68-0.82 mg kg⁻¹, which was about two times higher than that of the control. The As content in brown rice from swine liquid manure (the lowest C:N ratio) treatment was 0.33-0.36 mg kg⁻¹, similar to the control. Our study indicates that some organic matter addition to paddy soil with high As concentration could cause As release from the soil and consequently elevate its concentrations in rice grain. We recommend swine liquid manure among the studied organic matter to be added to paddy soil, where As concentration is high.

Key words: Arsenic, Organic matter, Paddy soil, Availability, Solubility

1. 서 론

환경에 존재하는 비소를 구성하는 비소 중 가운데 무기비소는 1군 발암물질¹⁾로 비소의 유효도가 상대적으로 높은 담수 환원조건의 벼에서 고농도로 축적되는 것으로 알려져 있으며,²⁾ 소비자의 건강보호와 식품교역 시 공정한 무역을 보장하기 위해 식품규격을 제정하는 국제기구인 코덱스 (CODEX, 국제식품규격위원회)에서 국제무역에서 쌀의 무기비소 안전관리를 위해 백미와 현

미의 무기비소 최대 허용기준을 각각 2014년과 2016년에 설정하였고^{3,4)} 우리나라는 2016년에 백미의 무기비소 기준을 설정하였다.⁵⁾ 또한, 코덱스는 생산단계에서의 안전성 확보를 위해 “쌀의 비소 오염 방지 및 저감화 실행규범”을 설정하였다.⁶⁾ 이 규범은 벼의 비소 흡수 저감을 위한 물 관리, 비소 저흡수 품종 재배 등 영농적 방법을 포함하며, 유기물 등 토양개량제 시용을 통한 비소 저감에 관한 추가 연구의 필요성을 언급하고 있다. 농촌진흥청에서는 쌀의 무기비소 안전성 문제가 국제적으로

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-42-821-6737, E-mail: sckim@cnu.ac.kr

대두⁷되기 전인 2004년, 비소 오염 농경지에 대한 토양 개량 대책으로 유기물 시용을 추천하였는데 이는, 토양 중 유기물은 비소와 가용성, 또는 불용성 복합체를 형성하므로 비소의 이동과정에 중요한 역할을 하며,^{8,9)} 비소와 유기 복합체를 형성하는 과정에서 비소를 수착(sorption, 흡수와 흡착이 동시에 진행)하므로¹⁰⁾ 유기물 함량이 높은 토양에서는 비소의 식물 유효도가 감소하는 기작에 따른 것이다.¹¹⁾ 또한, 유기물의 증가는 미생물 활동을 촉진하여 독성이 높은 무기비소 중의 독성이 낮은 유기비소 중으로의 대사가 증가할 수 있다.¹²⁾

한편, 유기물 시용은 환경조건에 따라 상반되는 영향을 미칠 수 있는데 논과 같은 담수 조건에서 비소의 용해도는 pH, 철·망간 (수)산화물 및 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC) 등의 영향을 받으며,^{13,14)} 철 (수)산화물의 경우 유기물 분해 미생물이 산소를 소비하여 토양 산화환원전위가 감소하면서 비소와 결합한 철 (수)산화물의 환원적 용해^{15,16)}로 인해 비소의 용해도가 증가하게 된다. 망간 (수)산화물도 담수 조건에서 철 (수)산화물과 같은 과정을 거쳐 수착되어 있던 비소가 토양 공극수로 용출되어 비소의 식물 유효도 증가를 유발한다.^{17,18)}

이와 같이 비소를 수착하고 있는 토양에 함유된 철·망간 (수)산화물은 담수 조건에서 비소, 철 및 망간을 함께 용출하므로 유기물 시용에 따른 공극수 중의 철과 망간의 농도 변화는 비소의 용해도에 대한 간접적인 정보를 제공하며, 이는 해당 토양의 철·망간 (수)산화물 함량 등 토양화학성의 영향도 받으므로 토양 중 비소 용해도 변화 연구에 필수적인 요소라고 할 수 있다.

비소의 용해도에 미치는 DOC와 관련된 기작으로는 환원상태의 산성토양에서 유기물이 분해되면서 DOC가 결합하고 있던 비소와 함께 공극수로 용출되며,^{14,19)} 용존유기물은 비소와 경쟁하는 토양 내 수착 반응 과정에서 비소의 이동성 증가를 유발하므로²⁰⁾ DOC는 가용성 비소의 거동을 결정하는 중요 인자가 될 수 있다.²¹⁾ 따라서, 유기물 시용은 토양 중 비소의 용출을 증가시켜 비의 비소 축적을 유발할 수 있으며²²⁾ 비소 농도가 높은 논에 유기물을 시용할 경우 쌀의 비소 농도가 증가하고 벼 생육을 저해할 수 있으므로 주의가 필요하다.¹²⁾

국내 폐금속 광산 지역의 중금속 오염 농경지는 논 의 경우 주로 비소로 오염되어 있어 유기물 시용이 벼 의 비소 흡수에 미치는 영향에 대한 구명이 필요하나, 유기물 시용이 토양 중 비소 용해도 및 작물 흡수에 미치는 영향에 관한 국내 연구는 미미한 실정이다. 또

한, 국외에서 수행된 기존의 연구들은 실험실 내 배치 실험(batch study)이 다수이며, 벼 재배 실험의 경우에도 유기물의 종류가 다양하지 않고 국내에서 사용되고 있는 유기물과는 차이가 있다는 한계가 있다. 따라서 다양한 유기물을 대상으로 하는 실험을 통해 기존의 연구를 보완하고 비소 오염지에서 유기물 시용의 문제점을 검토하여 영농 현장에서 활용할 수 있는 대안 마련이 요구된다. 본 연구에서는 토양개량과 양분 공급 및 유기물 함량 증진을 목적으로 국내 농경지에 주로 사용되는 탄질비가 서로 다른 7종의 유기물을 대상으로 비소로 오염된 논토양에 처리할 경우 토양 중 비소, 망간 및 철의 용해도와 비소의 작물 흡수에 미치는 영향 구명을 통해 쌀의 비소 안전성 확보를 위한 유기물 시용의 방향을 제시하기 위한 실험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 포트실험

실험에 사용한 토양은 충청남도 예산군에 위치한 HY 광산 인근의 비소 오염도가 높은 논에서 채취하여 그늘에서 건조하고 4 mm 체로 거른 후 사용하였고 토양과 혼합하기 위한 유기물은 논토양에 시용 가능한 유기물 중에서 왕겨, 미강, 볏짚, 볏짚퇴비, 우분퇴비, 계분퇴비 및 가축분뇨액비를 선정하였다. 유기물 처리량은 볏짚, 왕겨 및 부숙볏짚은 토양 건조중량의 1% 해당량을 처리하였고, 유기물의 처리량에 따른 차이를 보기 위하여 미강과 우분퇴비는 토양 건조중량의 1%와 3% 해당량, 계분퇴비는 토양 건조중량의 0.5%와 1.5%에 해당하는 양을 처리하였으며 가축분뇨액비는 토양 유기물 함량 기준으로 추천시용량과 추천시용량의 3배량을 각각 처리하였다 (Table 1). 각 유기물을 3.2 kg의 토양과 충분히 혼합 후 1/5,000 a 와그너포트에 17 cm 높이로 충전하였으며 벼 생육기간 중 토양용액을 채취하기 위해 토양용액 채취기 (Rhizon sampler, rhizosphere, the Netherlands)를 포트 당 2개씩 포트 바닥으로부터 9 cm 높이에 위치하도록 설치하였다. 비료 시비는 작물별 시비처방기준²³⁾에 따라 보통답의 쌀 목표수량인 4.8 Mg ha⁻¹에 해당하는 질소, 인산 및 칼리의 시비량을 각각 요소, 용과린 및 염화加里로 포트 충전 시에 사용하고 토양과 충분히 혼합하였다. 충진이 완료된 와그너포트에 토양표면으로부터 3 cm 높이로 물을 채우고 안정화 과정을 거친 다음 파종 후 3주 간 육묘한 호농벼를 1주 3본으로 포트 당 1주를 이앙하였다.

Table 1. Organic matter treatments to each pot soil

Treatment	Legend	Amount added ^a
Rice straw	RS	1%
Rice hull	RH	1%
Rice bran_low	RB 1X	1%
Rice bran_high	RB 3X	3%
Cattle manure_low	CM 1X	1%
Cattle manure_high	CM 3X	3%
Fowls manure_low	FM 1X	0.5%
Fowls manure_high	FM 3X	1.5%
Decomposed rice straw	DRS	1%
Swine liquid manure_low	SLM 1X	Recommended application rate ^b
Swine liquid manure_high	SLM 3X	3 times of recommended application rate

^a On the basis of soil dry weight; ^b On the basis of soil organic matter content

2.2. 토양 물리화학적 분석

토양시료는 토양화학분석법²⁴⁾에 따라 음건하여 2 mm 체에 거른 후 pH (1:5), 전기전도도 (EC, Electrical conductivity), 유기물 함량 (튜린법), 유효인산, 총 질소 함량 및 토성 (비중계법)을 분석하였다. 토양 중 중금속 총 함량 분석은 토양오염공정시험기준²⁵⁾에 따라 환류 냉각장치를 이용하여 전처리 후 초순수로 희석하여 ICP-MS (7700, Agilent, USA)로 중금속 농도를 분석하였다. 중금속 분석의 신뢰도를 검증하기 위해 토양 인증 표준물질 (BAM U112a, Germany)을 이용하여 분석 정확도를 검증하였으며, 토양오염공정시험기준을 만족하는 분석 정확도 85-110% 조건에서 토양시료중의 중금속 분석을 수행하였다. 시험토양의 물리화학적 및 중금속 함량은 Table 2 및 3과 같다.

2.3. 토양용액 채취 및 분석

토양용액은 와그너포트에 토양 충전 시 설치한 rhizon sampler와 주사기를 이용하여 주기적으로 채취 후 유기

물 처리에 따른 토양용액 중 pH 변화를 측정하고 비소, DOC, 철 및 망간의 농도를 분석하였으며, 기기분석에는 ICP-AES (Integra XL, GBC, Australia)를 이용하였다. DOC는 TOC 분석기 (LCPH, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석하였다.

2.4. 식물체 및 유기물 시료의 중금속, 탄소 및 질소 함량 분석

현미 중 비소 및 유기물의 중금속 함량 분석은 농촌진흥청 농업과학기술 연구조사분석기준²³⁾에 따라 microwave digestion system (ETHOS 1, Milestone IT, Italy)을 이용하여 전처리 후 ICP-MS (7700, Agilent, USA)로 분석하였다. 식물체 시료의 중금속 분석 과정에서의 신뢰도를 검증하기 위하여 인증표준물질인 쌀 분말을 이용하여 비소 (ERM IRMM-804, Belgium) 및 무기비소 (NIST 1568b, USA)의 분석 정확도를 검증하였으며 정확도 85-115%의 분석 조건에서 시료중의 중금속 분석을 수행하였다. 실험에 사용한 유기물의 탄

Table 2. Selected chemical properties of studied soil

pH (1:5)	EC ^a (dS m ⁻¹)	OM ^b (g kg ⁻¹)	Avail. P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	Total N (%)	Sand	Silt	Clay	Soil texture
					(%)			
5.7	0.16	18.5	39.6	0.07	49.6	35.4	15.0	loam

^a EC, Electrical conductivity; ^b OM, Organic matter

Table 3. Heavy metal(loid) content of studied soil

Element	Cd	Pb	Zn	Cu	As	Ni
Total content (mg kg ⁻¹)	0.1	55	63	25	126	29
Worrisome level ^a	4	200	300	150	25	100
Countermeasure standard ^b	12	600	900	450	75	300

^a Worrisome level of soil contamination; ^b Standard of countermeasures against soil contamination

Table 4. Heavy metal(loid) content of organic matter used in this study (mg kg⁻¹ dry weight)

Organic matter	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Rice hull	1.2	0.6	3.5	0.06	0.003	0.16
Rice bran	1.7	0.9	4.0	0.03	0.002	0.04
Rice straw	2.2	1.0	5.5	0.13	0.018	0.26
Decomposed rice straw	0.6	0.8	8.1	0.18	0.029	0.39
Cattle manure	2.3	12.0	48.5	0.35	0.037	0.93
Fowls manure	3.2	20.4	90.3	0.45	0.052	3.7
Swine liquid manure	0.4	2.3	23.6	0.13	0.020	0.05
Standard of compost	45	360-400	900-1000	45	5	130

Table 5. C:N ratios of organic matter used in this study

Organic matter	C:N ratio
Rice hull	131
Rice bran	130
Rice straw	80.3
Decomposed rice straw	56.5
Cattle manure	20.5
Fowls manure	14.4
Swine liquid manure	2.3

질비 (C:N ratio) 산출을 위한 탄소 및 질소 분석은 CN Analyzer (Vario Max, Elementar, Germany)를 이용하여 분석하였으며 유기물 종류에 따른 중금속 함량 및 탄질비는 Table 4 및 5와 같다.

2.5. 통계 분석

유기물 처리가 토양 중 비소 용출과 현미 중 비소 함량에 미치는 영향을 분석하기 위하여 통계 패키지 SAS EG (ver 7.1)를 이용하여 상관분석 및 분산분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 사용에 따른 토양용액 중 pH, 비소, 철, 망간 및 용존유기탄소 (DOC) 농도 변화

유기물 (볏짚, 왕겨, 미강, 우분퇴비, 계분퇴비, 볏짚퇴비) 0.5% 및 1% 처리와 가축분뇨액비 추천사용량 처리구에서 토양용액 중 pH, 비소, 철, 망간 및 용존유기탄소의 농도 변화를 조사한 결과 이양 후 경과일수에 따라 다른 경향을 보였다. 벼 이양 12일 후 토양용액 중 비소의 평균 농도는 대조구의 2.6 mg L⁻¹와 비교하여 3.3 (우분퇴비)-5.1 (미강) mg L⁻¹로 대조구보다 높거나 1.8 (볏짚퇴비)-2.7 (계분퇴비) mg L⁻¹로 대조구보다 낮은 농도를 보였다 (Fig. 1). 또한, 벼 이양 42일 후 토양용액 중 비소의 평균 농도는 왕겨와 미강을 제

외한 모든 처리에서 대조구의 0.6-2.6 mg L⁻¹보다 낮거나 유사한 0.3-2.7 mg L⁻¹로 나타나 볏짚퇴비 처리에서 1.8 mg L⁻¹에서 2.7 mg L⁻¹로 증가한 것을 제외하면 감소하는 경향이였다. 따라서, 탄질비가 상대적으로 높은 왕겨와 미강 (Table 5)을 제외한 유기물 사용은 담수 토양 중 비소 농도 변화에 영향을 미치지 못한 것으로 보이며, 유기물 처리에 따른 토양용액 중 비소 농도와 유기물의 탄질비 간 음의 상관성을 보고한 다른 연구 결과^{26,27)}와는 상반되는 결과를 보였다.

한편, 이양 후 42일까지의 토양용액 중 철의 평균 농도는 대조구의 99.9-155 mg L⁻¹와 비교하여 52.7 (계분퇴비)-278.6 (볏짚) mg L⁻¹로 처리구별 농도 차이가 크게 나타났다 (Fig. 1). 시기별 토양용액 중 철 농도 변화는 볏짚과 볏짚퇴비 처리를 제외하면 이양 6일 후 평균 65.2 (우분퇴비)-168.9 mg L⁻¹에서 이양 12일 후 평균 101 (우분퇴비)-183 (왕겨) mg L⁻¹로 증가하고, 이양 42일 후에는 52.7 (계분퇴비)-103.9 (미강) mg L⁻¹로 다시 감소하는 경향이였다. 같은 시기 토양용액 중 비소 농도는 볏짚과 볏짚퇴비 처리를 제외하면 각각 0.9 (우분퇴비)-3.7 (미강) mg L⁻¹에서 2.0 (가축분뇨액비)-5.1 (미강) mg L⁻¹로 증가하고 1.9 (가축분뇨액비)-3.3 (미강, 왕겨) mg L⁻¹로 다시 감소하여 비소와 철의 시기별 농도 변화 경향이 유사하게 나타났다. 이양 후 42일까지의 토양 용액 중 망간 농도는 대조구의 44.9-71.8 mg L⁻¹와 비교하여 22.5 (우분퇴비)-96.9 (볏짚) mg L⁻¹로 철과 마찬가지로 처리구별 농도 차이가 크게 나타났고 철의 약 50%에 해당하는 농도 범위를 보였으며, 이양 후 경과일수에 따른 농도 변화 경향은 철의 경우와 상당히 유사하였다 (Fig. 1).

벼 생육 중기 이후인 이양 후 67일과 91일 후의 유기물 처리구의 토양용액 중 비소 평균 농도는 모든 처리구에서 대조구의 0.2-1.0 mg L⁻¹에 비해 0.5-3.4 mg L⁻¹로 상대적으로 높았고, 이양 112일 후 (등숙기)에는 대

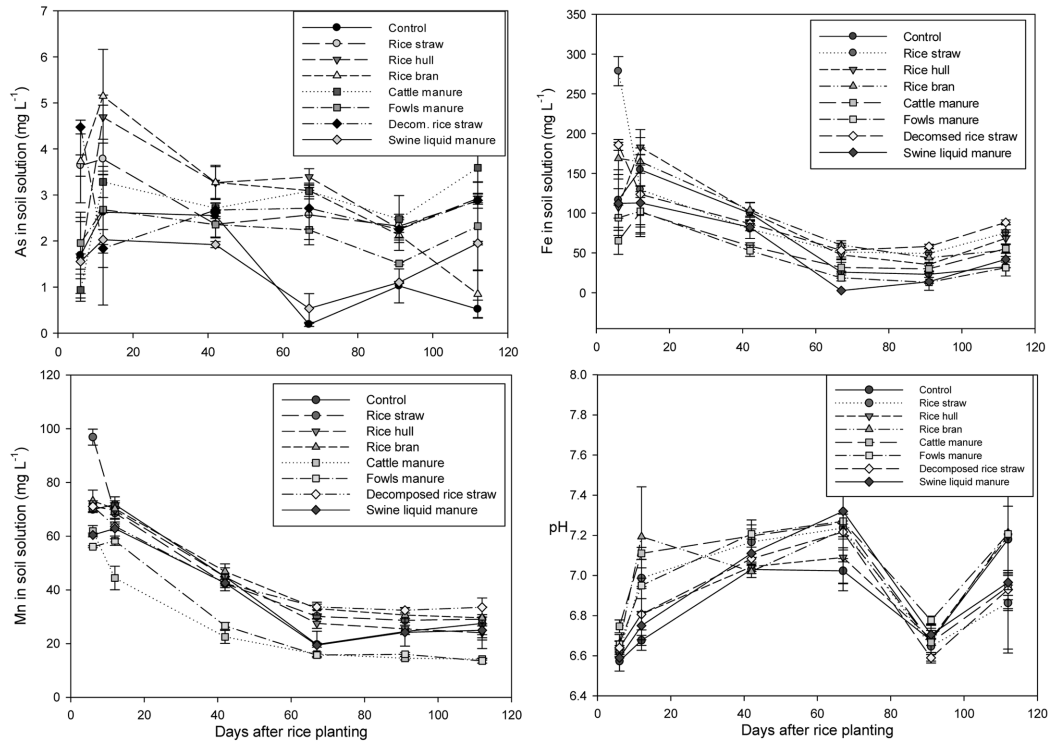


Fig. 1. Changes in As, Fe, Mn, and pH in soil solutions for each treatment after rice planting.

조구의 0.5 mg L⁻¹에 비해 0.8-3.6 mg L⁻¹로 높게 유지되어 이양 후 42일까지와는 다른 경향을 보였으며 (Fig. 1) 볏짚 사용에 따른 토양 중 비소의 용해도 증가를 보고한 Yan et al²²과 유사한 결과를 보였다. 가축분뇨액비 처리구의 경우 이양 후 67일과 91일의 비소 평균 농도는 각각 0.5 및 1.1 mg L⁻¹로 대조구의 0.2 및 1.0 mg L⁻¹와 큰 차이를 보이지 않았으나 이양 112일 후에는 2.0 mg L⁻¹로 대조구의 0.5 mg L⁻¹와 유의한 차이를 나타냈다 ($p = 0.0023$).

토양용액 중 철 농도는 탄질비가 2.3-14.4로 상대적으로 낮았던 계분퇴비와 가축분뇨액비 처리구의 경우 이양 후 91-112일까지 2.6-31.4 mg L⁻¹로 대조구의

23.2-32.8 mg L⁻¹에 비해 낮게 유지된 반면, 왕겨, 미강, 벗짚, 벗짚퇴비 및 우분퇴비 처리는 30.0-88.3 mg L⁻¹로 대조구에 비해 높은 농도를 보였다 (Fig. 1). 유기물을 처리한 토양의 용존 비소와 철 사이의 고도의 상관성을 보고한 다른 연구결과^{26,28,29}와 같이 본 연구에서도 이양 91일과 112일 후의 토양용액 중 비소와 철의 농도 사이에는 양의 상관성을 보였으며 비소와 망간 농도 사이에는 상관성이 없었다 (Table 6). 따라서, 이양 후 91일 전후로부터 112일 기간의 토양용액 중 비소 농도 증가는 처리한 유기물 (왕겨, 미강, 벗짚, 벗짚퇴비 및 우분퇴비)을 분해하는 미생물이 산소를 소비하는 과정에서 토양 산화환원전위가 감소하고, 그 결과 비소

Table 6. Pearson correlation coefficients between As in soil solution and soil solution constituents for each day after rice planting

DAP ^a	Fe	Mn	pH	DOC ^c
12	0.818***	ns ^b	ns	ns
42	ns	ns	ns	0.839***
67	ns	ns	ns	0.494**
91	0.627***	ns	ns	0.741***
112	0.448*	ns	-0.535**	0.624***

^a Days after rice planting; ^b Not significant; ^c Dissolved organic carbon. Asterisks indicate significant differences at * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$ levels, respectively.

와 결합 상태에 있던 철 (수)산화물의 환원적 용해^{15,16,30)}로 인한 결과로 판단되었다.

망간의 환원은 철의 환원보다 더 낮은 환원전위에서 일어나며³¹⁾ He et al³²⁾은 pH 약 6.9에서 MnO₂의 환원과 토양용액 중 망간의 완만한 농도 증가를 보고하였다. 본 연구에서 이앙 112일 후의 pH는 6.9-7.2 범위였고 이앙 후 91-112일 사이의 토양용액 중 망간의 농도 증가는 미미하였는데 벼짚, 벼짚퇴비 및 가축분뇨액비 처리구에서 pH가 6.86-6.97 범위일 때 망간의 농도가 0.21-0.34 mg L⁻¹ 증가한 반면, 다른 처리구 (pH 7.20-7.21)에서는 1.0-2.5 mg L⁻¹ 감소하였다 (Fig. 1). 그러나, 이 시기 토양용액 중 비소와 망간 농도 사이에 상관성이 없는 것으로 보아 (Table 6) 망간의 농도 증가는 MnO₂의 환원이 아닌 다른 요인에 의한 것으로 추측되었다. 한편, Marin et al³³⁾은 pH와 수용성 비소 간 음의 상관성을 보고하였는데, 본 실험에서는 벼 이앙 후 112일에 pH와 비소 간 음의 상관을 보였으며 (r = -0.535, p = 0.0057) 다른 시기에서는 유의한 상관성이 나타나지 않았다 (Table 6).

미강, 우분퇴비, 계분퇴비 및 가축분뇨액비에 대해 유기물 처리량 차이에 따른 벼의 전체 생육기간 중 토양

용액의 비소 농도를 분석한 결과, 기준량과 3배량 처리 각각에 대한 비소 평균농도 범위는 미강 0.8-5.1 및 0.9-5.0 mg L⁻¹, 우분퇴비 0.3-3.6 및 1.6-5.5 mg L⁻¹, 계분퇴비 0.6-2.7 및 1.0-3.5 mg L⁻¹, 가축분뇨액비 0.5-2.0 및 0.9-2.6 mg L⁻¹로 나타났으며 특히, 우분퇴비 처리구의 경우 이앙 후 대부분의 시기에서 기준량 처리구와 비교하여 3배량 처리구의 비소 농도가 통계적으로 유의미한 수준으로 차이가 있는 것으로 나타났다 (p < 0.05, Fig. 2 and 3). 미강 처리구는 이앙 후 42일까지는 기준량 처리구의 비소 농도가 다소 높았으나 그 이후로는 3배량 처리구의 비소 농도가 높게 유지되었고 이앙 후 91일에는 기준량 처리구와 비교하여 3배량 처리구의 비소 농도가 유의성 있는 농도 차이를 나타냈다 (p < 0.05). 계분퇴비와 가축분뇨액비 처리구의 토양용액 중 비소 농도는 3배량 처리구에서 기준량 처리구보다 다소 높은 경향이었으나 유의한 차이는 나타나지 않았다.

유기물 처리에 따른 토양 용액 중 DOC의 처리구별 평균 농도 범위는 이앙 후 42일까지는 가축분뇨액비 처리구를 제외한 모든 처리구에서 대조구의 109-146 mg L⁻¹와 비교하여 137-710 mg L⁻¹로 상대적으로 높은 농도를 보인 반면, 이앙 후 67-91일에는 우분퇴비 처리구

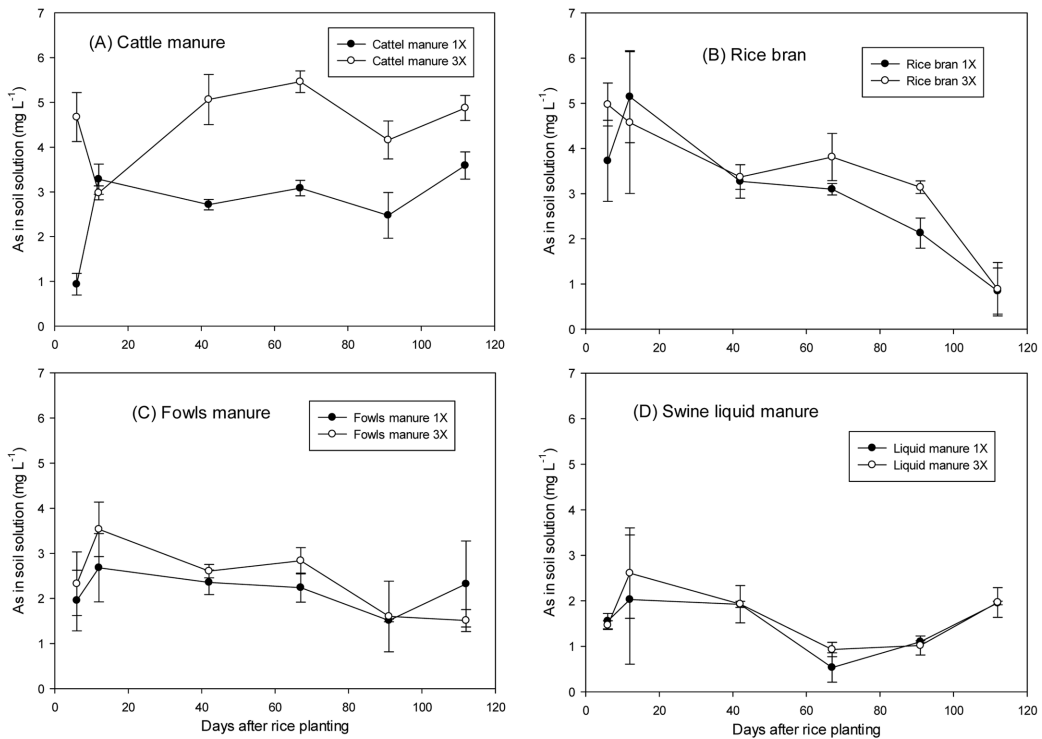
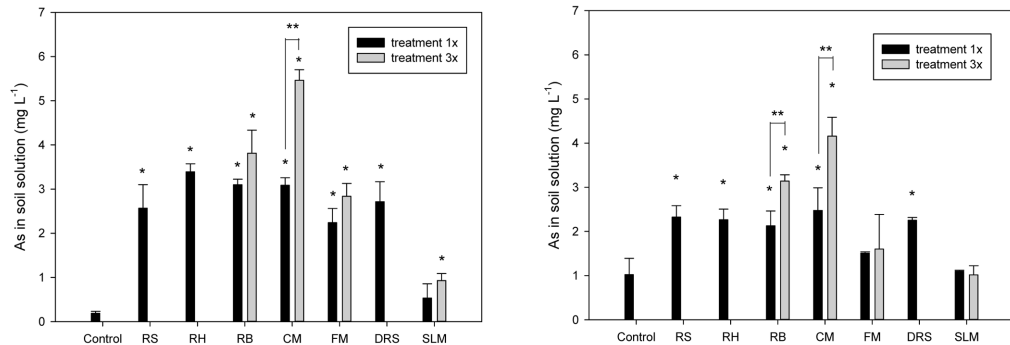
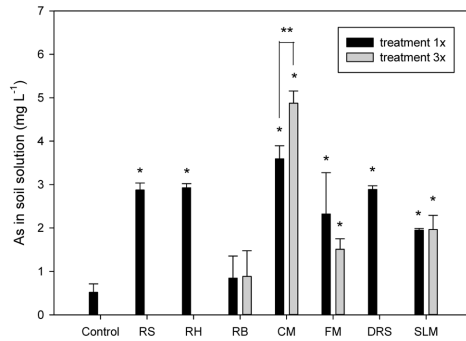


Fig. 2. Changes in As content in soil solutions for two different application rate of organic matter after rice planting.



(a) As content in soil solutions at 67 days after rice planting

(b) As content in soil solutions at 91 days after rice planting



(c) As content in soil solutions at 112 days after rice planting

Fig. 3. As content in soil solutions from each treatment after rice planting. Values are presented as the mean \pm SD ($n = 3$). Single asterisks indicate significant differences ($p < 0.05$) compared to the control value; double asterisks indicate significant differences ($p < 0.05$) upon comparison between 1% and 3% treatment for given groups.

를 제외한 모든 처리구에서 대조구의 $145\text{-}203 \text{ mg L}^{-1}$ 에 비해 $73\text{-}199 \text{ mg L}^{-1}$ 로 다소 낮은 농도를 보였다 (Fig. 4). 이양 112일 후에는 벧짚퇴비와 가축분뇨액비 처리구를 제외한 모든 처리구에서 대조구의 145 mg L^{-1} 에 비해 $149\text{-}261 \text{ mg L}^{-1}$ 로 높은 농도를 나타냈으며, 이양 후 42-112일 기간 중 토양용액의 비소와 DOC 농도 사이에는 고도의 상관관계를 보였다 (Table 6). 유기물 처리량에 따른 토양용액 중 DOC 농도는 우분퇴비, 미강 및 계분퇴비 처리구의 경우 3배량 처리에서 농도가 증가 (Fig. 5)함으로써 이들 처리구의 토양용액 중 비소 농도 증가에 영향을 준 것으로 보이며, Shaheen et al.²¹⁾은 비소로 오염된 토양을 이용한 라이시미터 실험에서 공극수의 DOC와 비소 농도 사이에 유의한 상관관계가 있음을 보고하였다. 따라서, 이와 같은 결과는 유기물이 분해되면서 DOC 및 DOC와 결합한 비소의 용해도가 증가하고,^{14,19)} DOC가 토양 내 수착 과정에서 비소와 경쟁함으로써 비소의 이동성이 증가²⁰⁾한 결과로 보인다. 한편, 가축분뇨액비의 경우 3배량 처리구의 토양용액 중 DOC 농도 증가는 거의 없었으며 비

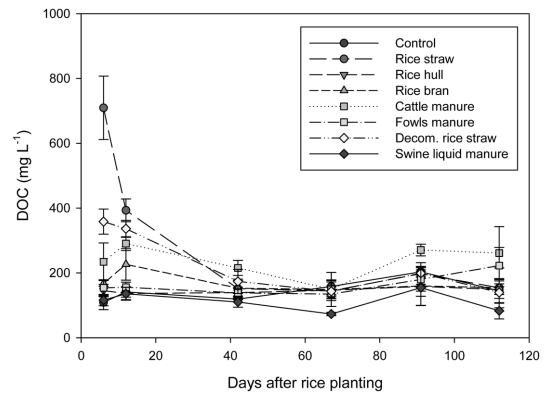


Fig. 4. Changes in DOC concentration in soil solutions for each treatment after rice planting.

소 농도의 증가도 관찰되지 않았다.

3.2. 유기물 처리에 따른 현미의 비소 농도 및 토양용액 성분과의 상관성

유기물 처리에 따른 현미 중 비소 평균 함량은 왕겨, 미강 및 우분퇴비 처리에서 $0.68\text{-}0.82 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 코텍

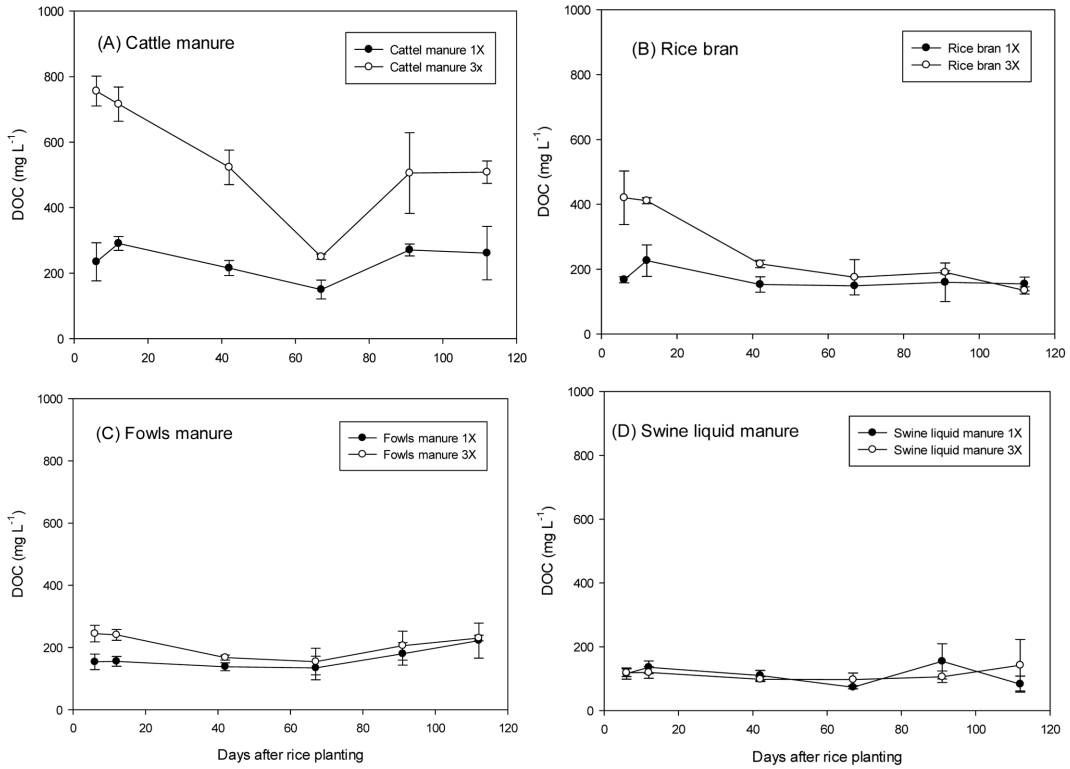


Fig. 5. Changes in DOC content in soil solutions for two different application rate of organic matter after rice planting.

스의 현미 중 무기비소 기준인 0.35 mg kg⁻¹)과 유사한 수준인 대조구의 0.34 mg kg⁻¹에 비해 약 2-2.4배 높았고 특히, 탄질비가 130으로 상대적으로 높은 왕겨와 미강 처리구에서 0.78-0.82 mg kg⁻¹으로 높게 나타났다 (Table 7). 이와 같은 결과는 왕겨, 미강 및 우분퇴비 처리의 영향으로 이앙 후 67일 (유수형성기) 이후 철 (수)산화물의 환원적 용해로 인하여 토양용액 중 비

Table 7. Mean As content in brown rice, and C:N ratios of organic matter added for each treatment

Treatment	rice As (mg kg ⁻¹)	C:N Ratio
Control	0.34	10.1 ^a
Rice hull	0.78**	131
Rice bran_L	0.82**	130
Cattle manure_L	0.68**	20.5
Fowls manure_L	0.55	14.4
Fowls manure_H	0.62	14.4
Swine liquid manure_L	0.33	2.3
Swine liquid manure_H	0.36	2.3

^a C:N ratio of control soil. Asterisks indicate significant differences at *p* < 0.01 level.

소 평균 농도가 대조구의 0.2-1.0 mg L⁻¹에 비해 0.8-3.6 mg L⁻¹로 약 4배 높은 조건에서 (Fig. 1) 다량의 비소가 비로 흡수 및 이행된 결과로 판단되었다. 한편, Norton et al.¹²⁾은 비소 농도가 10-50 mg kg⁻¹인 토양에 건중 기준으로 2.9-10%의 퇴비를 처리할 경우 현미 중 비소 농도가 품종에 따라 대조구의 0.3-0.4 mg kg⁻¹에 비해 0.5-1.0 mg kg⁻¹으로 유의한 차이가 나타남을 보고하여 본 연구와 유사한 결과를 보였다.

현미의 비소 농도는 토양용액 중 비소 및 철 농도와도 상관관계를 보였는데, 철의 경우 토양용액 중 비소의 경우처럼 이앙 후 67일-91일 시기에 현미 중 비소와 정의 상관성을 보였다 (Table 8). 유기물의 탄질비가 공시토양의 탄질비 10.1보다 낮거나 약간 높은 2.3-14.4인 계분퇴비와 가축분뇨액비의 경우 현미의 비소 농도는 0.33-0.62 mg kg⁻¹으로 왕겨, 미강 및 우분퇴비 처리에 비해 낮아 대조구와 비교하여 유의한 차이는 없었으며 특히, 탄질비가 가장 낮은 가축분뇨액비 처리구의 현미 중 비소 농도는 대조구와 유사하였다 (Table 7). 또한, 계분퇴비와 가축분뇨액비의 경우 유기물 처리량이 증가함에 따라 현미 중 비소 농도도 증가하는 경

Table 8. Correlations between brown rice As and soil solution constituents for each day after rice planting

DAP ^a	6	12	42	67	91	112
As	ns ^b	ns	ns	r = 0.868***	r = 0.738***	r = 0.483*
Fe	ns	ns	ns	r = 0.658**	r = 0.506*	ns
Mn	ns	ns	ns	ns	ns	ns

^a Days after rice planting; ^b Not significant. Asterisks indicate significant differences at * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$ levels, respectively

향이었으나, 처리량에 따른 토양용액 중 비소 농도 차이에서 나타난 통계적 유의성은 관찰되지 않았다. 유기물의 탄질비와 현미의 비소 농도와의 상관성을 분석한 결과 왕겨, 미강, 우분퇴비, 계분퇴비 및 가축분뇨액비의 탄질비와 해당 처리구의 현미 중 비소 농도는 정의 상관관을 보였다 ($r = 0.813^*$).

비소 중 가운데 유기비소인 dimethyl arsinic acid (DMA) 는 벼 개화 전에 알곡으로 이행되어 축적되고 무기비소는 주로 등숙기에 알곡에 축적된다.³⁴⁾ 본 연구에서 현미의 비소 농도는 유수형성기 (이앙 후 67일)-등숙기 (이앙 후 112일)의 토양용액 중 비소 농도와 상관성을 보였는데 이앙 후 67일과 91일 (등숙기 초기)의 경우 고도의 상관관을 보였다 ($p < 0.001$, Table 8). 이와 같은 결과로부터 주로 유수형성기부터 등숙기 초기에 걸쳐 토양용액으로부터 벼에 흡수된 비소가 이행 과정을 거쳐 현미에 축적되는 양이 수확기 현미의 비소 농도를 결정하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

비소 오염도가 높은 논토양에서 탄질비가 서로 다른 유기물 (볏짚, 왕겨, 미강, 우분퇴비, 계분퇴비, 볏짚퇴비 및 가축분뇨액비) 시용이 토양 내 비소의 용해도와 식물 유효도에 미치는 영향은 벼 생육시기와 유기물 종류에 따라 다르게 나타났다. 벼 생육 중기까지는 탄질비가 높은 왕겨와 미강을 제외하고 유기물 시용에 따라 토양 중 비소 용해도 증가가 나타나지 않은 반면, 중기 이후 토양용액 중 비소 농도는 모든 처리구에서 대조구의 0.2-1.0 mg L⁻¹에 비해 0.5-3.6 mg L⁻¹로 상대적으로 높았다. 유기물 처리량의 차이에 따른 토양용액 중 비소 농도는 우분퇴비 처리의 경우 3배량 처리구의 비소 농도는 1.6-5.5 mg L⁻¹로 기준량 처리의 0.3-3.6 mg L⁻¹에 비해 상대적으로 높았다. 이와 같은 결과는 유기물 시용의 영향으로 비소와 결합 상태에 있던 철 (수)산화물의 환원적 용해에 따른 결과로 판단되었다. 현미의 비소 농도는 왕겨, 미강 및 우분퇴비 처리에서 0.68-

0.82 mg kg⁻¹으로 대조구보다 약 2-2.4배 높았으며 코텍스의 현미 중 무기비소 기준인 0.35 mg kg⁻¹을 초과하였다. 이는 유기물 시용의 영향으로 유수형성기 이후 토양용액 중 비소 농도가 대조구에 비해 약 4배 높은 조건에서 다량의 비소가 벼로 흡수·이행된 결과로 판단되며, 탄질비가 가장 낮은 가축분뇨액비 처리구의 현미 중 비소 농도는 0.33-0.36 mg kg⁻¹으로 대조구와 유사하였다. 따라서, 폐금속 광산 지역의 중금속 오염지 등 비소 농도가 높은 논에 유기물을 시용할 경우 유기물 종류에 따라서는 토양 중 비소의 용해도 증가를 유발함으로써 쌀의 비소 농도 증가가 우려되므로 비소의 유효도 증가에 대한 영향이 미미한 가축분뇨액비를 선별적으로 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

본 연구는 비소로 오염된 토양을 이용하여 제한적 조건에서 수행하였으며 현장 적용을 위해서는 오염 수준 등 다양한 환경조건에서 유기물의 토양 내 반응 구명 및 포장시험을 포함한 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다. 또한, 유기물 시용이 요구되는 조건에서 쌀의 비소 안전성 확보를 위한 물 관리 지침 등 대체 방안 마련을 위한 연구도 요구된다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업 (과제번호: PJ013598, PJ010923)의 지원으로 이루어진 것입니다.

참고문헌

1. National Research Council, "Arsenic in Drinking Water-2001 Update", 2001. National Academy Press, Washington, D.C.
2. X. Y. Xu, S. P. McGrath, A. A. Meharg, and F. J. Zhao, "Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation", *Environmental Science and Technology*, 2008, 42, 5574-5579.
3. Codex Alimentarius Commission (CAC), "Report on

- thirty-seventh session of Codex Alimentarius Commission”, **2014**.
4. Codex Alimentarius Commission (CAC), “Report on thirty-ninth session of Codex Alimentarius Commission”, **2016**.
 5. Ministry of Food and Drug Safety (MFDS), “Korean Food Standards Codex”, **2016**.
 6. Codex Alimentarius Commission (CAC), 2017. “Report on fortieth session of Codex Alimentarius Commission”, **2017**.
 7. U. S. Food and Drug Administration, “FDA Looks for Answers on Arsenic in Rice”. FDA Consumer Health Information. 1-2, **2012**.
 8. P. Sharma, M. Rolle, B. Kocar, S. Fendorf, and A. Kappler, “Influence of natural organic matter on arsenic transport and retention” *Environmental Science and Technology*, **2011**, 45, 546-553.
 9. P. N. Williams, H. Zhang, W. Davison, A. A. Meharg, M. H. Sumon, G. J. Norton, H. Brammer, and M. R. Islam, “Organic matter- solid phase interactions are critical for predicting arsenic release and plant uptake in Bangladesh paddy soils”, *Environmental Science and Technology*, **2011**, 45, 6080-6087.
 10. S. Paikaraj, S. Banerjee, and S. Mukherji, “Sorption of arsenic onto Vindhyan shales: Role of pyrite and organic carbon”, *Current Science*, **2005**, 1580-1585.
 11. P. K. Sahoo and K. Kim, “A review of the arsenic concentration in paddy rice from the perspective of geo-science”, *Geosciences Journal*, **2013**, 17(1), 107-122.
 12. G. J. Norton, E. E. Adomako, C. M. Deacon, A. M. Carey, A. H. Price, and A. A. Meharg, “Effect of organic matter amendment, arsenic amendment and water management regime on rice grain arsenic species”, *Environmental Pollution*, **2013**, 177, 38-47.
 13. J. Rinklebe, and G. D. Laing, “Factors controlling the dynamics of trace metals in frequently flooded soils. In: Selim, H.M. (Ed.)”, **2011**, 245-270, Dynamics and Bio-availability of Heavy Metals in the Rootzone, Taylor & Francis Group, New York.
 14. H. Rupp, J. Rinklebe, S. Bolze, and R. Meissner, “A scale depended approach to study pollution control processes in wetland soils using three different techniques”, *Ecological Engineering*, **2010**, 36, 1439-1447.
 15. H. A. L. Rowland, C. Boothman, R. Pancost, A. G. Gault, D. A. Polya, and J. R. Lloyd, “The role of indigenous microorganisms in the biodegradation of naturally occurring petroleum, the reduction of iron, and the mobilization of arsenite from West Bengal aquifer sediments”, *Journal of Environmental Quality*, **2009**, 38, 1598-1607.
 16. A. van Geen, J. Rose, S. Thoraj, J. M. Garnier, Y. Zheng, and J. Y. Bottero, “Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part II: evidence from sediment incubations”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2004**, 68, 3475-3486.
 17. W. J. Fitz, and W. W. Wenzel, “Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation”, *Journal of Biotechnology*, **2002**, 99(3), 259-278.
 18. Y. Takahashi, R. Minamikawa, K. H. Hattori, K. Kurishima, N. Kihou, and K. Yuita, “Arsenic behavior in paddy elds during the cycle of flooded and non-flooded periods”, *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38, 1038-1044.
 19. M. Grybos, M. Davranche, G. Gruau, and P. Petitjean, “Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction?”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 314, 490-501.
 20. C. F. Lin, C. H. Wu, and H. T. Lai, “Dissolved organic matter and arsenic removal with coupled chitosan/UF operation”, *Separation and Purification Technology*, **2008**, 60, 292-298.
 21. S. M. Shaheen, J. Rinklebe, H. Rupp, and R. Meissner, “Lysimeter trials to assess the impact of different flood-dry-cycles on the dynamics of pore water concentrations of As, Cr, Mo and V in a contaminated floodplain soil”, *Geoderma*, **2014**, 228-229, 5-13.
 22. J. Yan, H. Huang, Z. Chen, and Y. G. Zhu, “Arsenic uptake by rice is influenced by microbe-mediated arsenic redox changes in the rhizosphere”, *Environmental Science and Technology*, **2014**, 48, 1001-1007.
 23. Rural Development Administration (RDA), “Research, survey and analysis standard for agricultural science and technology”, **2012**.
 24. National Institute of Agricultural Sciences (NIAS), “Methods of soil chemical analysis”, **2010**.
 25. Ministry of Environment (MOE), “Official methods of soil analysis for polluted soils”, **2010**.
 26. A. Suda, K. Baba, N. Yamaguchi, I. Akahane, and T. Makino, “The effects of soil amendments on arsenic concentrations in soil solutions after long-term flooded incubation”, *Soil Science and Plant Nutrition*, **2015**, 61(4), 1-11.
 27. A. R. M. Solaiman, A. A. Meharg, A. G. Gault, and J. M. Charnock, “Arsenic mobilization from iron oxyhydroxides is regulated by organic matter carbon to nitrogen (C:N) ratio”, *Environment International*, **2009**, 35(3), 480-484.
 28. F. A. Weber, A. F. Hofacker, A. Voegelin, and R. Kretzschmar, “Temperature dependence and coupling of iron and arsenic reduction and release during flooding of a contaminated soil”, *Environmental Science and Tech-*

- nology*, **2010**, 44, 116-122.
29. N. Yamaguchi, T. Nakamura, D. Dong, Y. Takahashi, S. Amachi, and T. Makino, "Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution", *Chemosphere*, **2011**, 83(7), 925-932.
 30. A. Signes-Pastor, F. Burló, K. Mitra, and A. A. Carbonell-Barrachina, "Arsenic biogeochemistry as affected by phosphorus fertilizer addition, redox potential and pH in a west Bengal (India) soil", *Geoderma*, **2007**, 137, 504-510.
 31. K. R. Reddy and R. D. DeLaune, "Biogeochemistry of wetlands: science and applications", **2008**, CRC Press, Boca Raton.
 32. Z. L. He, J. Shentu, and X. E. Yang, "Manganese and selenium. In: Hooda, P.S. (Ed.), Trace elements in soils", **2010**, 481-497, John Wiley & Sons Ltd., United Kingdom.
 33. A. R. Marin, P. H. Masscheleyn, and W. H. Patrick, "Soil redox/pH stability of arsenic species and its influence on arsenic uptake by rice", *Plant and Soil*, **1993**, 152, 245-253.
 34. M. Z. Zheng, C. Cai, Y. Hu, G. X. Sun, P. N. Williams, H. J. Cui, G. Li, F. J. Zhao, and Y. G. Zhu, "Spatial distribution of arsenic and temporal variation of its concentration in rice", *New Phytologist*, **2011**, 189, 200-209.