

Article

https://doi.org/10.7745/KJSSF.2018.51.2.101  
pISSN : 0367-6315 eISSN : 2288-2162

## Effect of Soil Amendments on Arsenic Reduction of Brown Rice in Paddy Fields

Dae-Won Kang<sup>1</sup>, Da-Young Kim<sup>2</sup>, Ji-Hyock Yoo<sup>1</sup>, Sang-Won Park<sup>1</sup>, Kyeong-Seok Oh<sup>1</sup>, Oh-Kyung Kwon<sup>3</sup>, Seung-Hwa Baek<sup>4</sup>, and Won-Il Kim<sup>1,3,\*</sup><sup>1</sup>Chemical Safety Division, National Institute of Agricultural Science, Wanju 55365, Korea<sup>2</sup>Department of Environmental Horticulture, University of Seoul, Seoul 02504, Korea<sup>3</sup>O-Jeong Eco-Resilience Institute, Korea University, Seoul 02841, Korea<sup>4</sup>Department of Biofood Science & Biotechnology, ChungBuk Provincial University, Okcheon 29046, Korea

\*Corresponding author: wikim0721@naver.com

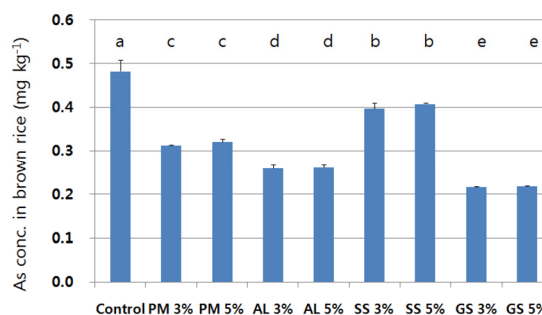
### ABSTRACT

Received: October 22, 2017

Revised: May 24, 2018

Accepted: May 24, 2018

There is an increasing concern over arsenic (As) contamination in rice since Codex Committee on Contaminants in Food (CCCF) discuss on maximum levels for As in rice in 2010. This study was conducted to reduce As concentration in rice by soil amendment treatments in paddy field soils contaminated by As. The selected four amendments were poultry manure, agri-lime, steel slag, and gypsum with the addition of 3% or 5% (w/w) on a dry basis. The As reduction effect could not be verified, as a result of the pot test by adding poultry manure to the paddy soil around the mine located in Yesan. Among the agri-lime treated rice cultivated pots, the As concentration increased up to 32.1%. On the other hand, the content of As in the sample pots treated with steel slag and gypsum decreased by 65.4% and 63.4%, respectively. On the basis of the results of these pot experiments, the field test was carried out in the As polluted rice field around the mine located in Yesan, and when the four amendments were treated, the As content in the brown rice reduced in all the amendment treatments compared with the control plot. The As reduction in brown rice of the amendment was confirmed to be higher efficiency by the order of gypsum > steel slag > poultry manure > agri-lime. As a result of pot experiments using paddy soil around the mine located in Seosan, As stabilization efficiency in rice and As reduction effect could not be determined by comparison to the control. From the rice cultivated from agri-lime treated pot, As concentration increased by 15.8% in rice. On the other hand, the As content of the pots treated with steel slag and gypsum decreased by 39.1% and 60.2%, respectively. In conclusion, distinguished As reducing effectiveness could be expected by soil amendment treatments for rice cultivation.

**Keywords:** Arsenic, Soil amendments, Brown rice, Paddy soil, Reduction

Total As concentrations of brown rice grown in Yesan soil treated with 4 different soil amendments.



## Introduction

비소는 맹독성 발암물질로 다양한 경로를 통하여 하천이나 농경지로 유입되어 오염을 발생시킨다. 특히 채광활동을 중단하면서 방치된 폐기물 내 비소가 다양한 경로로 유출되어 인근 하류 주변 농경지뿐만 아니라 재배 작물의 비소 오염원으로 작용할 가능성이 크다. 따라서 휴·폐광지 뿐만 아니라 인근 농경지에 이르기까지 광범위한 지역에 대해 효과적인 오염 복원 기술 개발이 요구되고 있다 (Bothe and Brown, 1999; Roman-Ross et al., 2006; Singh and Pant, 2006). 현재 대부분의 휴·폐광지 주변에 분포하는 오염된 농경지의 복원사업은 고형화보다는 비소의 용출을 억제하기 위한 안정화를 목적으로 하는 방법을 적용한 사례들이 증가하고 있다 (Kim, 2010; Lee and Jeon, 2010).

대표적인 안정화제인 가축분뇨와 이를 가공한 축분 퇴비와 같은 유기성 자원은 중금속과 비소의 오염농경지에 적용하여 함량을 감소시킨 사례가 있다. 이들 유기성 자원은 그 표면에 흡착 및 침전시키는 기작을 가지는 넓은 비표면적과 많은 작용기를 가지는 물질로서 작물로의 흡수 이행을 감소시키는 역할은 한다 (Ciccu et al., 2003; Kumpiene et al., 2008; Kim et al., 2010a; Oh et al., 2011). 농용석회는 토양 pH를 증가시키는 대표적인 안정제로 중금속의 유효도에 영향을 줄 수 있다. 토양 pH는 중금속의 유효도에 영향을 주어 작물로의 전이와 생육 저해에 영향을 줄 수 있다고 알려져 있다. 석회물질은 토양의 pH를 효율적으로 조절할 수 있기 때문에 중금속 또는 비소로 복합적으로 오염된 토양에 적용이 가능한 물질로 많이 알려져 있다. 현재 우리나라에서는 중금속 안정화 목적으로 철강부산물도 사용되고 있으며, 그 중 제강슬래그와 고로슬래그가 주로 이용되고 있다 (Yun et al., 2011). 제강슬래그의 경우 철광석의 제련과정 중 발생하는 물질 선철을 전로에서 제련하여 불순물인 탄소, 인, 유황을 제거하는 과정에서 생성되는 물질이고, 불순물을 제거하기 위하여 투입되는 코크스, 석회와 철광잔류물이 서로 결합된 복합체로 존재한다. 제강슬래그는 주로 도로기반재, 시멘트클링거, 토목용 기초 잡석으로 사용되며 최근에는 토양 중 중금속 안정화제 물질로 승인되어 그 활용도에 대해서 많은 연구가 진행되고 있다 (Lee et al., 2010; Lim et al., 2011). 철강 부산물의 비소 안정화 기작으로 다공성 특징을 이용한 표면 흡착, 물질에 함유된 황화물과의 침전물 형성, 다량으로 존재하는 Ca 및 Fe와 결합된 Ca-As-O 및 Fe-As-O 형태의 침전물 형성 등이 있다 (Kumpiene et al., 2008; Lee et al., 2011). 석고의 대부분은 시멘트원료, 석고보드, 자체활용 등으로 연간 약 90만톤을 재활용하고 있으나 이는 전체발생량의 약 58% 정도에 불과하다. 석고를 처리할 경우 칼슘 작용에 의해 토양 내 용존유기탄소의 응집체 형성을 증가시킬 수 있고 그 결과 유기물-중금속 복합체 형성에 영향을 주어 토양 내 중금속 이동성을 변화시킬 수 있다고 알려져 있다 (Kim et al., 2010a; Koo et al., 2011).

우리나라 비소 오염 농경지는 상당수가 폐광산 인근에 분포하고 있다. 작물 생산을 위한 영농활동이 지속적으로 이루어지고 있고, 이러한 지역에서 생산된 농산물의 안전성 문제가 제기되고 있어, 생산 단계에서 작물의 비소 흡수를 저감시키기 위한 관리방안이 필요한 실정이다. 본 연구는 폐광산 인근 농경지의 비소오염 농토양의 적절한 관리방안을 모색하기 위해 안정화제로 계분퇴비, 농용석회, 제강슬래그, 석고의 토양 내 비소의 안정화 및 쌀의 비소 흡수 저감 효과에 대해 시험하고자 하였다. 이를 통해 안전한 농산물 생산을 위하여 효율성, 경제성 및 2차적인 오염방지 측면을 고려한 비소의 토양 환경 내에서의 이동성과 생물유효도를 저감시키기 위한 안정화제 효율을 제시하고자 하였다.

## Materials and Methods

**연구대상 지역 및 토양 시료** 연구대상지역은 충청남도 예산과 서산에 위치한 폐광산 인근 지역으로 중금속 및

비소로 오염된 것으로 확인된 논토양을 대상으로 하였다. 시험을 위해 토양은 논토양의 표토층(0~20 cm)에서 채취하였고, 풍건 후 일반 화학성 분석을 위하여 2 mm 체로 통과된 시료를 균일하게 혼합하여 플라스틱 용기에 보관하였다. 또한 동일방법으로 채취하여 풍건한 토양은, 식물 뿌리 등을 제거하고 4 mm 체로 균일하게 체거름 한 뒤, 포트시험에 사용하였다.

**공시토양 분석** 채취한 토양의 일반 화학성 분석은 농촌진흥청 분석법(NAAS, 2010)에 근거하여 실시하였다. 토양 pH와 EC 분석은 토양에 3차 증류수를 1:5 비율로 혼합하여 한 시간 동안 교반하여 pH 및 EC 측정기(Orion 3 star, Thermo, England)로 측정하였다. 토양의 교환성 양이온 함량(Ca, Mg, K, Na)은 토양 시료를 1 M NH<sub>4</sub>OAc (pH 7.0)로 30분간 진탕한 후 Whatman No.42 여과지로 여과하여 ICP-OES (720, Agilent technologies, USA)로 분석하였다. 공시 토양의 중금속 전함량 분석은 토양오염공정시험법(MOE, 2010b)인 환류냉각장치(Kjeldatherm)(C. Gerhardt GmbH & Co., Northants, UK)를 이용하여 토양 3 g에 증류수 1 mL로 적신 후 염산 21 mL, 질산 7 mL를 가한 후 환류냉각장치를 이용하여 분해하였고 분해용액을 Whatman No. 42 여과지를 이용하여 여과한 후 여과액내 중금속에 대해 ICP-OES (720, Agilent technologies, USA)로 분석하였다.

**안정화제 선정** 본 실험에 사용된 안정화제로는 계분퇴비(poultry manure), 농용석회(agric-lime), 제강슬래그(steel slag), 석고(gypsum) 4종을 선정하여 사용하였다. 안정화제의 pH는 각각의 안정화제와 3차 증류수를 1:5 비율로 혼합하여 한 시간 동안 교반 후 pH 측정기(Orion 3 star, Thermo, England)로 측정하였다. 또한 안정화제의 중금속 전함량 분석은 안정화제 3 g에 증류수 1 mL로 적신 후 염산 21 mL, 질산 7 mL를 가한 후 환류냉각장치를 이용하여 분해하였고 분해용액을 Whatman No. 42 여과지를 이용하여 여과한 후 여과액내 중금속에 대해 ICP-OES (720, Agilent technologies, USA)로 분석하였다.

**포트 재배 실험** 안정화제 처리에 따른 비소 저감 효과를 확인하기 위해 포트 재배 실험을 수행하였다. 선정된 공시토양(예산, 서산) 3 kg에 계분퇴비, 농용석회, 제강슬래그, 석고를 3, 5% (w/w) 비율로 처리하여 잘 혼합한 후 와그너 포트(1/5000 a)에 담아주었다. 이후 일주일간 담수 상태로 안정화시킨 후 어린 모(신동진 벼)를 이앙하였다. 벼는 2015년 6월 1일에 이앙하여 11월 3일에 추수하여 자연건조 후 탈곡하였다. 탈곡한 벼는 현미기(FC2K, Kett, Japan)를 이용하여 현미로 만든 후 비닐 지퍼 팩에 담아 보관하였다.

**현장 포장 재배 실험** 안정화제의 현장 적용성과 효과를 파악하기 위해 오염 현장에서 포장 재배 실험을 진행하였다. 선정된 안정화제(계분퇴비, 농용석회, 제강슬래그, 석고)가 처리된 중금속 오염 농경지는 과거 채광활동으로 인하여 발생한 광산 폐기물 등으로 오염된 충남 예산 지역 논토양이다. 이 논토양은 비소, 카드뮴 및 다양한 중금속들이 복합적으로 오염되어 토양환경보전법의 오염 우려기준 및 대책기준을 초과하는 곳이었다. 각 시험구는 썬라이트를 이용하여 가로 1 m, 세로 1 m로 구획을 나눈 후 각각 안정화제를 토양깊이 15 cm의 무게를 대비하여 3, 5% (w/w)로 처리한 후 잘 혼합하여 충진하는 방법으로 진행하였다. 안정화제를 처리한 시험구에는 농업용수를 공급하여 일주일간 담수 상태로 안정화시킨 후 어린 모(신동진 벼)를 이앙하였다. 이앙한 벼는 관행 재배 방법으로 2015년 5월 29일에 이앙하여 10월 30일에 추수하여 자연건조 후 탈곡하였다. 탈곡한 벼는 현미기(FC2K, Kett, Japan)를 이용하여 현미

로 만든 후 비닐 지퍼 팩에 담아 보관하였다.

**식물체 분석** 현미로 조제하여 보관중인 시료를 마쇄한 후 시료 0.25 g, 7 mL의 질산(HNO<sub>3</sub>)과 1 mL 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 microwave 전용 vessel에 넣고 microwave (Mars5, CEM, USA)를 이용하여 분해하여 As 함량을 ICP-MS (7700e, Agilent technologies, USA)를 이용하여 측정하였다 (MFDS, 2016).

**현미의 비소 화학종 분석** 현미 중 비소화학종의 분리·분석을 위해 분말화한 건조 현미 시료 1 g을 50 mL conical tube에 넣어준 후 5 mM malonic acid (pH 5.6) 10 mL를 넣고 5분간 균질화하여 준 다음 85°C water bath에서 30분간 가열 추출 후 sonicator (Branson 8510, Branson, USA)를 이용하여 1분간 초음파 추출하였다. 앞의 추출방법을 총 4회 실시한 후 마지막에는 5분간 초음파 추출하였다. 이를 4°C 이하 냉장고에서 2시간동안 냉각 후 원심분리기 (COMBI-514R, Hanil Science Industrial, Incheon, Korea)를 이용하여 3000×g로 원심분리를 실시하였다. 원심분리된 시료의 상등액을 0.45 µm membrane filter (Laboratory water purification system, Pall Life Science, USA)로 여과하여 15 mL conical tube에 취하여 보관하였다. 분석 시료는 5 mM malonic acid, pH 5.6의 HPLC 조건으로 분석하였다 (MFDS, 2016). 현미 중 비소 종 추출을 위한 각각의 추출 세트에는 표준시료 (NIST 1568b)를 이용하여 회수율을 확인하였다.

**통계처리** 포트 및 포장 재배실험은 처리구 별 3반복으로 진행하였다. 분석 데이터에 대해서는 평균값과 표준편차를 이용하여 표와 그래프 등으로 나타내었으며, 처리별 유의성 분석은 SAS (SAS for Window v. 3.3, SAS Institute., Cary, NC)를 이용하여 ANOVA 검정으로 수행하였다.

## Results and Discussion

**토양안정화제 처리에 따른 포트 재배 현미 중 비소함량** 실험에 사용한 토양과 개량제 4종의 일반화학적성과 중금속 함량은 각각 Table 1, 2, 3과 같다. 본 실험에서 분석한 현미 시료의 총 비소 함량은 0.11~1.40 mg kg<sup>-1</sup>의 범위로 확인되었으며, 일반 비오염 농경지에서 재배된 쌀의 평균 총 비소 함량이 0.009~0.17 mg kg<sup>-1</sup>의 범위로 봤을 때 (Kim et al., 2000), 폐광산 인근 논토양에서 재배된 쌀의 비소 함량이 높은 것을 확인할 수 있다. 또한 광산 주변지역 쌀에 대해 분석한 총 비소 농도도 현재 우리나라가 적용하고 있는 Codex (국제식품규격회)의 백미 중 무기비소 허용 기준 농도인 0.2 mg kg<sup>-1</sup>보다 초과되는 것으로 확인되었다. 포트 실험 중 안정화제를 처리하지 않은 무처리구에서 현

**Table 1.** Chemical properties of the soils used in this study.

Area	pH (1:5)	EC <sup>†</sup> (ds m <sup>-1</sup> )	Available P (mg kg <sup>-1</sup> )	Organic matter (g kg <sup>-1</sup> )	Exchangeable cations (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )			
					Ca	Mg	Na	K
Yesan soil	6.3±0.06	0.15±0.01	63.97±4.17	38.9±0.7	8.4	18.9	0.2	0.27
Seosan soil	7.3±0.04	0.16±0.01	21.98±0.14	43.2±3.2	5.3	1.5	0.2	0.6
Optimal range <sup>‡</sup>	5.5~6.5	≤2.0	80~120	25~30	5.0~6.0	1.5~2.0	-	0.2~0.3

<sup>†</sup>Electrical conductivity.

<sup>‡</sup>Optimal range of chemical properties in the non-contaminated paddy soils (Kim et al., 2010b).

**Table 2.** Total heavy metal concentration of the soils used in this study.

Area	Heavy metal (mg kg <sup>-1</sup> )				
	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Yeasan soil	155.7±3.9 <sup>†</sup>	5.5±0.1	32.2±0.4	93.9±1.5	91.1±1.1
Seosan soil	209.1±8.4	49.2±1.4	142.9±1.9	5056.1±133.6	4291.6±111.0
Concern level <sup>†</sup>	25	4	150	200	300

<sup>†</sup>The Korean soil contamination concern level for agricultural land (MOE, 2010a).

<sup>‡</sup>Data are means ± standard deviation (n=3).

**Table 3.** Chemical properties of soil amendments used in this study.

Amendments <sup>†</sup>	pH (1:5)	Heavy metal (mg kg <sup>-1</sup> )				
		Cd	Pb	Cu	Zn	As
PM	7.2±0.4 <sup>‡</sup>	0.03±0.01	0.46±0.11	0.63±0.05	2.73±0.36	N.D.
AL	11.4±0.7	N.D.	0.06±0.01	0.16±0.01	1.09±0.07	N.D.
SS	9.5±0.5	0.29±0.06	0.25±0.06	0.48±0.14	4.07±0.68	N.D.
GS	5.7±0.3	N.D.	N.D.	0.01±0.02	N.D.	N.D.

<sup>†</sup>PM, Poultry manure; AL, Agri-Lime; SS, Steel slag; GS, Gypsum.

<sup>‡</sup>Data are means ± standard deviation (n=3).

미 중 비소 함량은 예산토양과 서산토양에서 각각 1.11±0.16, 0.28±0.01 mg kg<sup>-1</sup>로 토양 중 비소의 총 함량은 서산토양의 함량이 높았지만 현미 중 비소 함량은 예산토양에서 재배한 것이 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 토양 화학성 및 수질 등 다른 요인이 관여하는 것으로 추정된다 (Tables 4 and 5).

예산 지역 폐광산 인근 논토양을 이용한 포트 실험에서 현미의 비소 함량은 계분처리를 3% (w/w) 처리한 포트에서 무처리구보다 17.7% 저감하는 것을 확인하였고 서산토양에서는 계분퇴비 처리 시 5% (w/w) 처리구에서 무처리구보다 8.3% 증가하는 것을 확인할 수 있었다 (Tables 4 and 5). 농용석회 3, 5% (w/w) 처리 시 예산토양에서는 대조구에 비해 각각 20.4, 39.1% 비소의 함량이 높아지는 것을 확인할 수 있었고, 서산토양에서는 15.8, 4.7% 증가하는 것을 확인하였다 (Tables 4 and 5). 이러한 증가는 석회 처리에 의한 토양 pH 상승으로 식물 유효태 As 함량이 증가했기 때문으로 추정된다 (Kim et al., 2010a; Lim et al., 2011).

제강슬래그 3, 5% (w/w) 처리구에서 예산토양에서는 무처리구 대비 비소의 함량이 각각 30.5, 64.7% 저감하는 것을 확인할 수 있었고, 서산토양에서는 29.1, 39.2% 저감하는 것을 확인하였다. 이는 제강슬래그를 처리함으로써 토양 중 pH가 높아지면서 비소의 유효태 함량은 증가할 수 있지만 제강슬래그의 Fe과 토양의 비소의 결합 후 침전되어 비소 저감 효과가 나타난 것으로 추정된다. 현재까지 연구된 비소의 안정화제들 중 철산화물은 토양 내 비소와 반응하여 FeAsO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, FeAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, Fe<sub>3</sub> (AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 등의 불용성의 화합물이 생성되어 비소의 이동성을 매우 효과적으로 감소시켜 가장 좋은 비소 저감 물질로 보고되었다 (Carlson et al., 2002; Kumpiene et al., 2008). 또한 제강슬래그를 이용한 비소 오염 토양의 안정화 연구는 국내외적으로 현재까지 많이 없는 실정이다. 최근의 관련 연구들은 검토해보면 Lee and Jeon (2010)와 Lee et al. (2011)은 비소 오염토양에 대한 효과적인 제강슬래그의 처리 처리효과를 보고하였다. 비소는 토양의 pH에 상관없이 토양의 철 처리 시 안정화 효율이 가장 높게 나타났으며, 철이 다른 안정화제와 복합적으로 처리 되었을 때에도 비소의 안정화 효과가 나타났다. 이는 비소가 철 표면의 수산화기에서 흡착이 쉽게 일어나

안정화되었기 때문이다 (Koo et al., 2011). 따라서 본 연구에서 나타난 제강슬래그의 식물체 전이 비소 저감 효과는 입자 표면에 포함된 금속산화물에 의해 흡착되어 안정화되는 선행 연구결과와 일치하는 것으로 판단된다 (Lee et al., 2002; Oh et al., 2011). 석고 3,5% (w/w) 처리구는 무처리구 대비 현미 중 비소의 함량이 예산토양에서 49.7, 67.7% 저감되었고, 서산토양에서는 60.1, 57.6%로 저감되었다. 이 결과로 볼 때 석고는 석회와 같이 Ca을 공급하는 역할을 하지만 황산기가 있어 토양 pH를 높여주지 않지만, 석고시용으로 인해 공급된 Ca이온은 토양 중 공존유기탄소 (DOC, Dissolved organic carbon)의 응집제로 작용하며 DOC와 결합된 비소가 Ca과의 공침 (coprecipitation)으로 인한 안정화로 작물로의 비소의 저감 효과가 더욱 뚜렷하게 나타난 것으로 판단된다 (Kim et al., 2018).

**Table 4.** Concentrations of arsenic species in brown rice grown in pot with Yesan soil as affected by amendments.

Amendments <sup>†</sup>	Total As	As (III) <sup>‡</sup>	As (V)	DMA	MMA	Percent of inorganic As
						%
mg kg <sup>-1</sup>						
Control	1.113±0.160bc <sup>§</sup>	0.538±0.084a	0.013±0.001d	0.136±0.03a	0.005±0.001b	49.5
PM 3%	0.916±0.319cd	0.539±0.019a	0.027±0.006b	0.089±0.007b	0.002±0.000e	61.8
PM 5%	1.022±0.254bc	0.490±0.080ab	0.032±0.002a	0.158±0.050a	0.004±0.001c	51.1
AL 3%	1.340±0.162ab	0.513±0.020ab	0.015±0.002cd	0.158±0.008a	0.006±0.001b	39.4
AL 5%	1.548±0.303a	0.492±0.021ab	0.017±0.001c	0.156±0.009a	0.008±0.001a	32.9
SS 3%	0.773±0.226cd	0.477±0.030ab	0.012±0.001d	0.003±0.005b	0.003±0.000d	63.3
SS 5%	0.393±0.120e	0.232±0.007c	0.017±0.001c	0.029±0.003c	ND	63.4
GS 3%	0.560±0.116de	0.445±0.064b	0.017±0.001c	0.061±0.004bc	0.002±0.000e	82.5
GS 5%	0.360±0.060e	0.273±0.031c	0.017±0.001c	0.029±0.007c	0.002±0.000e	80.6

<sup>†</sup>PM, Poultry manure; AL, Agri-Lime; SS, Steel slag; GS, Gypsum; <sup>‡</sup>As (III), arsenite; As (V), arsenate; DMA, dimethylarsinate; MMA, monomethylarsinate; <sup>§</sup>Means in each column followed by the same letter are not significantly different at p<0.05.

**Table 5.** Concentrations of arsenic species in brown rice grown in pot with Seosan soil as affected by amendments.

Amendments <sup>†</sup>	Total As	As (III) <sup>‡</sup>	As (V)	DMA	MMA	Percent of inorganic As
						%
mg kg <sup>-1</sup>						
Control	0.278±0.013b <sup>§</sup>	0.116±0.018a	0.015±0.001b	0.002±0.000e	ND	47.1%
PM 3%	0.287±0.009b	0.118±0.012a	0.014±0.003b	0.003±0.000e	ND	46.0%
PM 5%	0.301±0.008ab	0.127±0.008a	0.026±0.018a	0.004±0.000c	0.001±0.001	50.8%
AL 3%	0.322±0.007a	0.114±0.008a	0.014±0.001b	0.007±0.000b	ND	39.8%
AL 5%	0.291±0.005b	0.119±0.016a	0.013±0.005b	0.008±0.000a	ND	45.4%
SS 3%	0.197±0.049c	0.089±0.004b	0.001±0.000c	0.002±0.000e	ND	45.7%
SS 5%	0.169±0.002c	0.086±0.009b	0.001±0.000c	0.002±0.000e	0.001±0.001	51.5%
GS 3%	0.111±0.002d	0.060±0.007bc	0.001±0.000c	0.003±0.000d	ND	55.0%
GS 5%	0.118±0.002d	0.072±0.006c	0.001±0.000c	0.001±0.000f	ND	69.1%

<sup>†</sup>PM, Poultry manure; AL, Agri-Lime; SS, Steel slag; GS, Gypsum; <sup>‡</sup>As (III), arsenite; As (V), arsenate; DMA, dimethylarsinate; MMA, monomethylarsinate; <sup>§</sup>Means in each column followed by the same letter are not significantly different at p<0.05.

포트 실험과 함께 진행한 포장 실험은 예산의 폐광산 인근 논토양에서 직접 재배 실험을 실시하였다. 포장에서의 실험은 포트실험과 달리 모든 안정화제 처리구에서 비소 저감 효과를 나타내었는데 안정화제를 처리하지 않고 재배한 현미에서는 비소의 총 함량이  $0.483 \pm 0.025 \text{ mg kg}^{-1}$ 로 확인되었다. 포트 실험에서의 현미 중 비소함량인  $1.113 \pm 0.160 \text{ mg kg}^{-1}$ 과 비교하여 크게 감소함을 보여주는데 이는 차단된 포트의 근권환경에서 뿌리의 분포가 크게 증가하고 이에 따른 뿌리 흡수의 차이로 추정된다. 계분퇴비를 3, 5% (w/w) 처리한 처리구에서는 현미 중 비소 함량이 각각  $0.313 \pm 0.001$ ,  $0.321 \pm 0.006 \text{ mg kg}^{-1}$ 로 대조구보다 35.2, 33.5% 저감되었고, 농용석회를 3, 5% (w/w) 처리하였을 때 비소의 함량은 각각  $0.26 \pm 0.008$ ,  $0.262 \pm 0.006 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 대조구 대비 46.2, 45.8% 저감되었다. 제강슬래그를 3, 5% (w/w) 처리하였을 때 현미 중 비소 함량은  $0.397 \pm 0.014$ ,  $0.408 \pm 0.002 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 대조구 대비 각각 17.8, 15.5% 저감되었다. 이 결과는 비소오염 논토양에 제강슬래그  $7.0 \text{ Mg kg}^{-1}$ 을 처리하여 무처리 대조구에 비해 40% 낮은 함량을 보인 Yoo et al. (2017)결과와 유사하였다. 이러한 결과는 제강슬래그를 처리한 토양에서 As는 대조구와 비교하여 약 80% 이상 용출농도가 저감되었고 이는 제강슬래그 내 다량 함유되어 있는 금속산화물들은 As의 용출농도를 저감시키는 것으로 보고한 Yun et al. (2011)의 결과와도 관련이 있음으로 판단되었다. 마지막으로 석고를 3, 5% (w/w) 처리하였을 때 현미 중 비소의 함량은 두 함량 처리구가 각각  $0.217 \pm 0.001$ ,  $0.218 \pm 0.001 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 대조구 대비 55.1, 54.9%가 저감되었다 (Table 6).

**Table 6.** Concentrations of arsenic species in brown rice grown in field with Yesan soil as affected by amendments.

Amendments <sup>†</sup>	Total As	As (III) <sup>‡</sup>	As (V)	DMA	MMA	Percent of
						inorganic As
						%
mg kg <sup>-1</sup>						
Control	0.483±0.025a <sup>§</sup>	0.167±0.010a	0.018±0.005a	0.055±0.004ab	0.004±0.00b	38.3
PM 3%	0.313±0.001c	0.135±0.010bc	0.002±0.000cde	0.046±0.002cd	0.005±0.00ab	43.8
PM 5%	0.321±0.006c	0.124±0.009c	0.002±0.000de	0.056±0.006a	ND	39.3
AL 3%	0.260±0.008d	0.123±0.003c	0.005±0.000bc	0.040±0.002d	ND	49.2
AL 5%	0.262±0.006d	0.149±0.002b	0.002±0.000de	0.048±0.008bcd	0.004±0.00b	57.6
SS 3%	0.397±0.014b	0.134±0.016bc	ND	0.055±0.004ab	0.006±0.00a	33.8
SS 5%	0.408±0.002b	0.123±0.015c	0.005±0.000b	0.051±0.001abc	0.006±0.00a	31.4
GS 3%	0.217±0.001e	0.096±0.005d	0.004±0.000bcd	0.032±0.002e	0.001±0.00c	46.1
GS 5%	0.218±0.001e	0.074±0.010e	0.003±0.002e	0.015±0.004f	ND	35.3

<sup>†</sup>PM, Poultry manure; AL, Agri-Lime; SS, Steel slag; GS, Gypsum; <sup>‡</sup>As (III), arsenite; As (V), arsenate; DMA, dimethylarsinate; MMA, monomethylarsinate; <sup>§</sup>Means in each column followed by the same letter are not significantly different at  $p < 0.05$ .

**토양안정화제 처리에 따른 현미 중 비소화학종 함량 분석** 광산인근 두 지역(예산, 서산)을 선정하여 비소 오염된 논토양에서 비소의 저감을 목적으로 안정화제를 처리하여 재배한 현미를 대상으로 비소화학종(유기비소, 무기비소)을 분리하여 분석하였다. 각 분석시료 중 검출한계 이하인 값에 대해서는 ND (not detected)로 표기하였다. 예산의 광산 인근 논토양을 이용한 포트실험에서 재배한 현미의 As (III), As (V), DMA, MMA의 4가지 비소 화학종을 분석 실험의 결과 무기비소인 As (III), As (V)의 함량이 각각  $0.538$ ,  $0.013 \text{ mg kg}^{-1}$ 로 총함량 대비 49.5%를 차지하는 결과를 보였다. 또한 비소 저감 목적으로 처리한 개량제 처리구의 경우 농용석회 5% 처리구에서 비소 함량은 무처리

구 대비 39.1% 증가하였지만 비소 화학종 중 무기비소 As (III), As (V)의 함량이 각각 0.492, 0.017 mg kg<sup>-1</sup>로 오히려 독성이 강한 As (III)의 함량은 조금 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 비소 화학종 분석 결과 제강슬래그 3%, 5% 처리구에서는 무기비소 As (III)의 함량이 각각 0.477, 0.232 mg kg<sup>-1</sup>로 제강슬래그 5% 처리구에서 3% 처리구보다 43.1% 낮아졌고 유기비소 중 DMA는 무처리구 대비 78.6% 저감하는 것으로 확인되었다. 석고 3, 5% 처리구에서는 무기비소인 As (III)의 함량이 각각 0.445, 0.237 mg kg<sup>-1</sup>로 특히, 석고 5% 처리구에서 무처리구 대비 49.3% 낮아졌고 유기비소인 DMA 역시 78.7% 저감되었다 (Table 4).

서산광산 인근 논토양을 이용한 포트실험에서 재배한 벼를 가지고 분석한 현미의 총 비소 함량은 0.278 mg kg<sup>-1</sup>이었고 비소 화학종 As (III), As (V), DMA는 각각 0.116, 0.015, 0.002 mg kg<sup>-1</sup>이었으며 MMA는 검출되지 않았다. 서산 폐광산 인근 논토양으로 포트에서 재배한 벼의 경우 총 비소 대비 무기비소의 함량은 38.3%를 차지하였다. 안정화제를 처리한 후 재배한 벼의 비소 화학종을 분석한 결과 계분퇴비와 농용석회를 처리하였을 경우 무처리구와 비슷한 함량을 보였고, 제강슬래그 5%를 처리에서 벼의 As (III)와 As (V) 함량은 각각 0.086, 0.001 mg kg<sup>-1</sup>로 무처리구에 비해 25.9, 93.3% 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 석고를 처리구의 경우 3% 처리하였을 때 As (III)와 As (V)의 함량이 각각 0.06, 0.001 mg kg<sup>-1</sup>로 무처리구에 비해 48.3, 93.3% 저감되었다 (Table 5). 이는 앞의 예산의 광산 인근 논토양으로 포트에서 재배한 쌀의 총비소 함량과 비소 화학종 함량의 경향과 비슷한 것을 확인할 수 있었다.

안정화제를 예산 광산 인근 논에 직접 처리한 후 벼를 재배하였고, 수확 후 현미 중 비소 화학종을 분석한 결과, 대조구의 As (III), As (V), DMA, MMA의 함량은 각각 0.167, 0.018, 0.055, 0.004 mg kg<sup>-1</sup>로 총비소 대비 무기비소의 비율은 38.3%를 차지하였다. 안정화제 처리구에서 18.4~58.4% 저감하는 효과를 확인하였다. 현미 중 주요 비소화학종인 As (III)는 무처리구 대비 안정화제 처리구별 10.8~55.7% 저감하였는데 특히 석고 5% 처리구의 경우 무처리구에 비해 55.7%의 가장 높은 저감 효율을 보였다. As (V)는 모든 처리구에서 무처리구 대비 72.2~97.2% 저감하는 효과를 나타내었다. 유기비소인 DMA와 MMA는 안정화제 처리구에서 대체적으로 뚜렷한 저감 효과는 보이지 않았으나 석고 5% 처리구에서는 DMA가 72.7%까지 저감되었다 (Table 6). 앞서 실행하였던 포트실험에서 재배한 쌀의 총비소 함량과 포장실험의 총비소 함량은 차이가 있었지만 안정화제 처리구의 비소 저감 효과의 양상은 서로 비슷한 경향이 있음을 확인하였고, 비소 화학종의 저감 효과도 비슷한 양상을 보이는 것을 확인하였다.

## Conclusion

쌀 (현미)의 비소 저감을 목적으로 비소오염 논토양에 선정된 안정화제를 처리한 포트와 포장에서 각각 벼를 재배하였고 쌀 중 총비소와 비소 화학종을 분석하여 쌀 비소 저감을 확인하였다. 계분퇴비, 농용석회, 제강슬래그 및 석고 등 선정된 4개의 안정화제 중 동일 농도로 처리하였을 경우 포트 및 포장실험을 통한 결과로서 석고와 제강슬래그의 효과가 계분퇴비 및 농용석회보다 우수한 것으로 확인되었다. 포장시험의 경우에도 석고를 처리하였을 때 비소의 저감 효율이 가장 높았다. 이는 석고 처리 시 공급되는 Ca과 토양용액 중 As화학종과의 공침, DOC의 감소로 인한 비소 이동성 감소 등 복합적인 기작으로 As의 식물 유효도가 낮아진 것이 원인인 것으로 사료되며 토양 중 이들 안정화제 처리에 따른 토양비소의 생물학적 유효태의 형태전환과 더불어 작물의 흡수이행에 영향을 미치는 토양 산도, 산화환원전위 변화 및 토양의 물리화학적 성 등 관련인자들의 영향에 관하여 보다 세밀한 연구가 지속되어야 할 것이다.



## Acknowledgement

This study was financially supported by “Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ013392 and PJ010923)” National Institute of Agricultural Science, Rural Development Administration, Korea.

## References

- Bothe, J.V. and P.W. Brown. 1999. The stabilities of calcium arsenates at  $23\pm 1$  degree C. *J. Hazard. Mater.* 69(2): 197-207.
- Carlson, L., J.M. Bigham, U. Schwertmann, A. Kyek, and F. Wagner. 2002. Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. *Environ. Sci. Technol.* 36(8): 1712-1719.
- Ciccu, R., M. Ghiani, A. Serci, S. Fadda, R. Peretti, and A. Zucca. 2003. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Miner. Eng.* 16(3):187-192.
- Kim, K.R., J.S. Park, M.S. Kim, N.I. Koo, S.H. Lee, J.S. Lee, and J.G. Kim. 2010a. Changes in heavy metal phytoavailability by application of immobilizing agents and soil cover in the upland soil nearby abandoned mining area and subsequent metal uptake by red pepper. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43(6):864-871.
- Kim, M. H., M.I. Chang, S.Y. Chung, Y.S. Sho, and M.K. Hong. 2000. Trace metal contents in cereals, pulses and potatoes and their safety evaluations, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 29(3):364-368.
- Kim, M.S., W.I. Kim, J.S. Lee, G.J. Lee, G.L. Jo, M.S. Ahn, S.C. Choi, H.J. Kim, Y.S. Kim, M.T. Choi, Y.H. Moon, B.K. Ahn, H.W. Kim, Y.J. Seo, Y.H. Lee, J.J. Hwang, Y.H. Kim, and S.K. Ha. 2010b. Long-term monitoring study of soil chemical contents and quality in paddy soils. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43(6):930-936.
- Kim, T.H. 2010. Efficiency of chemical remediation technology and stabilization mechanism in heavy metal contaminated soil. Kangwon National University Graduate School Master’s degree collection of dissertations.
- Kim, H.S., B.H. Seo, S. Kuppusamy, Y.B. Lee, J.H. Lee, J.E. Yang, G. Owens, and K.R. Kim. 2018. A DOC coagulant, gypsum treatment can simultaneously reduce As, Cd, and Pb uptake by medicinal plants grown in contaminated soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148:615-619.
- Koo, N., H.J. Jo, S.H. Lee, and J.G. Kim. 2011. Using response surface methodology to assess the effects of iron and spent mushroom substrate on arsenic phytotoxicity in lettuce (*Lactuca sativa L.*). *J. Hazard. Mater.* 192(1):381-387.
- Kumpiene, J., A. Lagerkvist, and C. Maurice. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Manage.* 28(1):215-225.
- Lee, H.K., H.S. Jin, I.S. Hwang, and J.Y. Park. 2002. Prediction of leaching behavior of steel slag using a chemical equilibrium model. *J. Waste Manage.* 19:79-87.
- Lee, J.H., W.I. Kim, E.J. Jeong, J.H. Yoo, J.Y. Kim, M.K. Paik, and M.K. Hong. 2011. Arsenic contamination of polished rice produced in abandoned mine areas and its potential human risk assessment using probabilistic techniques. *Korean J. Environ. Agric.* 30(1):43-51.
- Lee, M.H. and J.H. Jeon. 2010. Study for the stabilization of arsenic in the farmland soil by using steel making slag and limestone. *Econ. Environ. Geol.* 43(4):305-314.
- Lee, W.C., J.O. Jeong, J.Y. Kim, and S.O. Kim. 2010. Characterization of arsenic immobilization in the Myungbong mine tailing. *Econ. Environ. Geol.* 43(2):137-148.

- Lim, C.H., S.Y. Kim, and P.J. Kim. 2011. Effect of gypsum application on reducing methane (CH<sub>4</sub>) emission in a reclaimed coastal paddy soil. *Korean J. Environ. Agric.* 30(3):243-251.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). 2016. Korean Food Standard Codex. Cheongju, Korea.
- MOE (Minister of Environment). 2010a. Soil environment conservation Act. Ministry of Environment. Korea.
- MOE (Minister of Environment). 2010b. Standard test method for soil pollution. Ministry of Environment. Korea.
- NAAS (National Academy of Agricultural Science). 2010. Analysis methods for soil chemical properties. Publication No. 11-1390802-000282-01, NAAS. Korea.
- Oh, S.J., S.C. Kim, T.H. Kim, K.H. Yeon, J.S. Lee, and J.E. Yang. 2011. Determining kinetic parameters and stabilization efficiency of heavy metals with various chemical amendment. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 44(6):1063-1070.
- Roman-Ross, G., G.J. Cuello, X. Turrillas, A. Fernandez-Martinez, and L. Charlet. 2006. Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chem. Geol.* 233(3):328-336.
- Singh, T.S. and K.K. Pant. 2006. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *J. Hazard. Mater.* 131(1):29-36.
- Yoo, J.H., S.W. Park, W.I. Kim, S.B. Lee, K.S. Oh, B.C. Moon, and S.C. Kim. 2017. Effects of soil amendments application on growth of rice cultivated in soils polluted with heavy metal (loid) and on the As and Cd content in brown rice. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 50(6):663-673.
- Yun, S.W., S.I. Kang, H.G. Jin, H.J. Kim, and C. Yu. 2011. Leaching characteristics of arsenic and heavy metals and stabilization effects of limestone and steel refining slag in a reducing environment of flooded paddy soil. *Korean J. Agric. Life Sci.* 45(6):251-263.