Factors of Soil Properties and Elements in Tissues Influencing on Extent of Arsenic Accumulation in Brown Rice

Da-Young Kim, Kye-Hoon Kim, Danbi Lee, Mina Lee¹, and Kwon-Rae Kim^{1*}

Department of Environmental Horticulture, University of Seoul, Seoul 02504, Korea

¹Department of Agronomy & Medicinal Plant Resources, Gyeongsang National University of Science and Technology, Jinju 52725, Korea

*Corresponding author: kimkr419@gntech.ac.kr

ABSTRACT

Received: February 5, 2020

Revised: February 20, 2020

Accepted: March 2, 2020

Recently, As-contaminated soil management has started dealing with phytoavailable As content instead of total As content in soils. Phytoavailable As content is known to consider food safety more than the management of the environment. This study aims to predict As content in brown rice using phytoavailable As concentration in soil and soil properties and to see the relationship between element contents in tissues and As in brown rice. As-contaminated soils were collected, and their total and phytoavailable As content and soil properties were analyzed. Mehlich3 extraction method was used for phytoavailable As analysis. After the analysis, correlations among total and phytoavailable As concentrations in soils, As content in rice and soil properties were analyzed. Then, a prediction model of As content in brown rice was developed through multiple stepwise regression. Also, correlation analysis between nutrients and As contents in rice was conducted to identify the factors affecting As accumulation in brown rice. The modelling equation for estimating As concentration in brown rice was $[\text{Log (As in brown rice)} = 2.45 + 0.13 \times \text{Log (As}_{\text{Mehlich3}}) - 0.99 \times \text{Log (CEC)} + 0.50 \times \text{Log (avail.-P)}]$ ($r = 0.49, p < 0.001$). Soil avail.P concentration and CEC were valid variables for As accumulation in brown rice. In addition, Cu, Zn, Mo and Na in shoot were revealed to influence governing translocation of As from shoot to grain.

Keywords: Arsenic, Brown rice, Multiple stepwise regression, Prediction model

Regression models for estimating As concentration in brown rice using total and phytoavailable As content in paddy soils, combined with soil avail.-P and CEC values.

Parameter	r	p value
$\text{Log (As}_R^{\dagger}) = 2.98 - 0.08 \times \text{Log (Total As}_S^{\ddagger})$	0.13	0.318
$\text{Log (As}_R) = 2.15 - 0.06 \times \text{Log (Total As}_S) + 0.42 \times \text{Log (avail.-P)}$	0.31	0.041
$\text{Log (As}_R) = 2.63 + 0.01 \times \text{Log (Total As}_S) + 0.59 \times \text{Log (avail.-P)} - 1.00 \times \text{Log (CEC)}$	0.44	0.004
$\text{Log (As}_R) = 2.15 + 0.17 \times \text{Log (As}_{M3}^{\S})$	0.28	0.022
$\text{Log (As}_R) = 2.89 + 0.18 \times \text{Log (As}_{M3}) - 0.72 \times \text{Log (CEC)}$	0.38	0.008
$\text{Log (As}_R) = 2.45 + 0.13 \times \text{Log (As}_{M3}) - 0.99 \times \text{Log (CEC)} + 0.50 \times \text{Log (avail.-P)}$	0.49	0.001

[†]As concentration in brown rice

[‡]Total As concentration in soil

[§]Mehlich3 – extractable As concentration in soil

Introduction

비소는 국제암연구소 (IARC, International Agency for Research on Center)에서 1급 발암물질로 분류되며, 미국 독성 물질 질병 등록국 (ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry)에서 화학물질의 인체 독성 정도와 노출량을 고려한 화학물질 목록 중 관리대상 1위에 등록된 매우 위험한 물질이다 (IARC, 1995; ATSDR, 2017). 폐광산에서 유출되어 토양으로 흘러 들어간 비소는 주변 지하수와 농작물을 오염시켜 생태계에 심각한 해를 끼칠 수 있다. 또한, 비소로 오염된 토양에 피부가 노출되거나 토양입자를 섭취하면 비소가 인체에 직접적으로 유입될 수 있다. 비소가 급성으로 인체에 과다하게 노출되면 피부암, 폐암, 신장암, 간암 등이 발생할 수 있다. 비소로 오염된 토양에서 생산된 작물을 섭취하면 인체로 비소가 전이되기 때문에 안전한 농산물 생산을 위해서 농경지에 대한 안전관리 는 매우 중요하다 (Mandal and Suzuki, 2002).

토양 중 비소는 대기, 토양 등 다양한 매체를 통하여 이동하고 물리적, 화학적, 생물학적 상호작용을 통해 As^{5+} 와 As^{3+} , 유기태와 무기태, 결정형과 비결정형 등 다양한 형태로 존재하며 자연 생태계에 영향을 미치고 있다 (Mandal and Suzuki, 2002). 비소의 독성은 비소 형태와 산화 상태에 따라 다르다. 일반적으로 무기비소는 유기비소보다 훨씬 독성이 강하고 As^{3+} 가 As^{5+} 보다 독성이 강하다 (Smedley and Kinniburgh, 2002). As^{3+} 는 As^{5+} 보다 10배 이상의 독성을 가진다 (Rosas-Castor et al., 2014). 쌀이 비소에 취약한 이유 중 하나는 담수 상태로 혐기 조건을 갖는 논토양의 토양·물 시스템에서 비소가 이동성이 낮은 As^{5+} 에서 이동성이 높고 벼 뿌리가 생물학적으로 이용 가능한 As^{3+} 로 전환 되기 때문이다 (Kumarathilaka et al., 2018). 이는 담수 조건에서 재배한 쌀의 무기비소 함량이 비담수 조건에서 재배한 쌀보다 약 3배 높은 결과로 설명할 수 있다 (Xu et al., 2008). 이외에도, 벼 뿌리의 철 (Fe) 플라그 형성, Fe 및 Mn 금속의 Hydro 산화물, 유기물질, 점토광물, 경쟁 이온 및 화합물인 PO_4^{3-} 와 $Si(OH)_4$ 가 논토양의 토양·물 시스템에서 As^{5+} 와 As^{3+} 의 이동성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Kumarathilaka et al., 2018).

현재 우리나라 농림축산식품부는 중금속 오염 농경지에서 재배하는 농산물의 중금속 함량을 검사하고 지방자치단체는 중금속 잔류기준을 초과한 농산물을 폐기하는 등의 관리가 이루어지고 있다. 하지만 이는 작물 재배 후의 관리로 농산물을 폐기하는데 비용이 발생하는 단점이 있다. 그러므로 작물을 생산하는 단계부터 근본적으로 중금속 흡수를 줄이기 위한 노력이 필요하다. 이에 따라 최근 비소 등 중금속 오염 농경지 토양과 관련된 연구와 정책이 생태환경 관리 측면을 고려한 전함량 평가 개념에서 식품 안전성을 고려한 유효태 함량 개념으로 전환되고 있다.

식물유효태란 식물에 의해서 흡수될 수 있는 형태로 명확한 경계는 밝혀진 바 없지만 치환태를 포함한 농도로 알려져 있다 (Wang et al., 2002). 식물유효도를 측정하는 직접적인 방법은 해당 토양에서 재배된 식물의 비소 농도를 측정하는 것이다. 일반적으로 토양 내 비소의 전함량은 식물체 내 비소와 상관성이 낮고, 비소의 유효태 함량과 식물체 내 비소와의 상관성이 높게 나타난다 (Huang et al., 2006).

토양 중 식물유효태를 추출하는 방법은 일부 다른 나라에서 이미 농산물 안정성을 위한 법적 식물유효태 기준에 포함하여 지정하고 있다 (Prueb, 1997). 국가별로 토양환경을 관리하기 위해서 유효도에 기초한 측정법을 연구하고 있으며 다양한 화학적 추출법이 이용되고 있다. Lee et al. (2017)은 토양 중 비소의 식물 유효도를 평가하기 위해 쌀의 비소흡수와 상관성이 있는 것으로 보고된 단일추출법 4종 (1 M $NaHCO_3$, 0.01 M $Ca(NO_3)_2$, 0.1 N HCl, Mehlich3)으로 비소함량을 분석하였다. 그 결과 현미 중 비소 함량과 토양 중 비소 전함량 간에는 통계적으로 유의성을 보이지 않았고, 현미 중 비소 함량과 식물유효태 비소 농도와의 상관관계에는 0.1 N HCl이 가장 높은 양의 상관관계($r = 0.207$)를 나타냈다. Yoon et al. (2017)은 비소 오염 농경지 토양에 고추, 벼, 콩을 재배하여 식물 유효태 비소와 작물

의 가식부 비소의 상관관계를 분석한 결과 EDTA와 Mehlich3 추출법이 고추, 벼, 콩에서 모두 유의한 상관관계를 나타냈다. 그 중에 벼 재배토양에서는 Mehlich3 ($R^2 = 0.18$)가 유의한 상관관계를 보였다. Mehlich3는 여러 용액으로 혼합된 pH 2.5인 묽은 산성 용액으로 흡착 및 용해된 형태의 비소와 철/알루미늄과 결합된 형태의 비소를 추출한다. Mehlich3는 EDTA를 포함하기 때문에 비결정형 철/알루미늄 산화물에 결합한 비소를 용해시킬 수 있다 (Mehlich, 1984).

이에 본 연구에서는 토양 중 비소 전함량 및 Mehlich3 추출 유효태 비소 함량과 토양의 이화학적 특성을 이용한 다중 회귀분석을 통하여 현미 내 비소 함량 예측 모델을 개발하고 현미의 비소 축적에 영향을 미치는 토양의 이화학적 특성 인자를 알아내고자 하였다. 또한, 현미 및 벼짚의 무기원소 함량과 비소 함량 사이의 상관분석을 통하여 현미의 비소 축적에 영향을 주는 식물체내 무기원소를 확인하고자 한다.

Materials and Methods

재배실험 본 시험을 위해 국내 66개의 비소 오염 농경지 토양의 표토를 채취하여 식물 뿌리 등을 제거하고 경남 과학기술대학교 내 시험포장에서 포트실험을 진행하였다. 와그너포트 (1/2000 a)에 토양을 약 11 kg을 채운 후 N-P₂O₅-K₂O 성분 비료 110 - 45 - 57 kg ha⁻¹를 밑거름과 웃거름으로 분할하여 사용하였고, 관개용수로 포트 안 토양을 포화시킨 후 벼를 이양하였다. 식물체 시료 중 벼의 유효묘는 이양 후 5주 후에 채취하였고, 벼짚과 현미는 수확시기에 맞추어 채취하였다. 재배기간 동안 필요한 관수는 지하수를 이용하였다.

토양분석 전국의 비소 오염 농경지에서 채취한 토양 (n = 66)을 풍건하여 2 mm체로 거른 후 사용하였다. 토양의 pH는 체로 거른 토양 시료 5 g에 증류수 25 mL를 넣어 1시간 동안 진탕한 후 pH meter (S220, Mettler Toledo, Switzerland)로 측정하였다. Clay 함량은 micro-pipette 법 (Miller and Miller, 1987)으로 분석하였고, 유기물 함량은 강열감량법 (NAAS, 2010)으로 분석하였다. 또한, 양이온 교환 용량 (CEC, cation exchange capacity)은 1 N 초산 암모니아법 (Sumner and Miller, 1996), 토양의 유효인산 함량은 Bray NO. 1법 (Bray and Kurtz, 1945)으로 분석하였다. 철/알루미늄/망간 산화물 함량은 암모늄옥살산 추출법 (Schwertmann, 1964, 1973)을 이용하였다. 토양 시료 0.25 g에 추출액 10 mL (0.2 M ammonium oxalate + 0.2 M oxalic acid)를 넣고 4시간 동안 암실에서 진탕한 후 Whatman No. 42 여과지로 여과하여 ICP-OES (8300DV, Perkin Elmer, USA)로 분석하였다. 토양 중 비소 전함량을 측정하기 위해 토양 시료를 막자사발로 곱게 갈아 2 g을 흑연블록분해기 (OD-98-001, ODLAB, Korea)에 넣고 왕수 (3.5 mL HNO₃ + 10.5 mL HCl)를 가하여 130°C에서 2시간 동안 분해하였다. 분해액은 Whatman No. 42 여과지로 여과하여 50 mL 부피플라스크에 채운 뒤 0.5 N HNO₃로 부피를 맞추어 ICP-OES로 측정하였다. 토양 분해가 적절하게 완료되었는지 점검하기 위하여 표준시료 Montana soil SRM 2711 (National Institute of Standards & Technology)를 이용하여 회수율을 확인하였다.

토양 중 식물유효태 비소는 벼 재배 후 토양을 채취하여 Mehlich3 추출법으로 분석하였다. 토양 시료 2 g에 20 mL의 추출용액 (0.2 N acetic acid; 0.25 N NH₄NO₃; 0.015 N NH₄F; 0.013 N HNO₃; 0.001 M EDTA)을 가하여 5분간 진탕한 후 Whatman No. 42 여과지로 여과하여 (Mehlich, 1984), 여과액 중 비소 농도를 ICP-OES로 측정하였다.

식물체 분석 채취한 볏짚과 유묘 시료는 수돗물과 증류수로 씻고 60°C에서 72시간 동안 건조한 후 분쇄기로 분쇄하여 시료로 사용하였다. 현미는 60°C에서 72시간 동안 건조한 후 도정기로 도정하고, 도정한 현미를 분쇄기로 갈아 시료로 사용하였다. 식물체 시료 0.5 g과 진한 질산 10 mL를 흑연블록분해기 (OD-98-001, ODLAB, Korea)를 이용하여 완전히 분해한 후 Whatman No. 42 여과지로 여과하여 분해액 중의 비소를 ICP-OES로 측정하였다.

통계 분석 토양의 이화학적 특성, 비소의 전함량 및 유효태 함량, 벼의 부위별 비소 함량 간의 상관관계를 알아보기 위해서 피어슨 상관분석을 실시하였다. 또한, 현미 내 비소 함량을 예측할 수 있는 모델식을 도출하기 위해 SPSS (IBM, ver. 25)를 이용하여 단계적 다중 회귀분석을 실시하였다. 단계적 다중회귀분석은 각 단계마다 중요도에 따라 독립변수들의 진입과 탈락을 결정하여 다중 회귀식을 추정하는 방법이다. 본 연구에서는 ‘토양 중 비소 전함량 + 토양의 이화학적 특성’을 이용한 모델식과 ‘토양 중 식물유효태 비소 함량 + 토양의 이화학적 특성’을 이용한 모델식을 각각 도출하여 결정계수를 비교하였다. 데이터 분포를 일반화하기 위해서 토양 pH와 점토 함량을 제외한 독립변수의 데이터는 로그값 (log)으로 변환하여 분석에 이용하였다. 단계적 다중회귀분석으로 도출한 모델식의 적합성 및 타당성은 Normalized Mean Error (NME, Eq. 1)와 Normalized Root Mean Square Error (NRMSE, Eq. 2)를 통해 판단하였다 (De Vries et al., 2011).

$$NME = \frac{\bar{P} - \bar{O}}{\bar{O}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$NRMSE = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2}}{\bar{O}} \quad (\text{Eq. 2})$$

위 식에서 P는 모델식을 통한 예측값을 의미하고, O는 실험을 통해 얻은 실측값이다. NME가 양의 값이면 예측값이 실측값보다 높은 것이고 NME가 음의 값이면 예측값이 실측값보다 낮은 것이다. NME 값이 0에 가까울수록 모델식에서 도출된 예측값과 실측값이 비슷하다는 것을 의미한다. NRMSE는 실측값과 예측값 사이의 편차를 나타낸다. NRMSE 값이 크면 예측값과 실측값이 차이가 많이 나는 것이므로 모델식이 실측값을 예측하는데 적합하지 못한 것으로 판단한다 (Gronenberg et al., 2010; Lim et al., 2014).

Results and Discussion

본 연구에서 사용된 토양의 이화학적 특성과 비소 함량을 Table 1에 나타냈다. 채취한 비소 오염 농경지 토양 중 비소 전함량 평균은 55.8 mg kg⁻¹으로 환경부에서 제시하는 농경지 중 토양오염우려기준 (25 mg kg⁻¹)을 초과하였다. 토양 시료 66개 중 우려기준을 초과한 토양은 28개, 대책기준을 초과한 토양 13개였다. 이는 2017년에 보고된 비소 오염 농경지 토양의 비소 전함량 평균인 43.30 mg kg⁻¹보다 높았고 (Lee et al., 2017), Kim et al. (2010)이 보고한 5개의 폐광산 인근 논토양의 비소 농도 13.24 mg kg⁻¹보다 4배 이상 높았다. Mehlich3 추출법으로 추출한 토양 중 식물유효태 비소 함량 평균은 2.24 mg kg⁻¹이었다. 이는 Lee et al. (2017)이 보고한 Mehlich3 추출용매에 따른 토양 중 비소의 유효태 평균 함량인 2.29 mg kg⁻¹와 비슷한 농도로 나타났다.

재배된 벼의 부위별 비소 축적 농도는 Table 2에 나타났다. 벼가 흡수한 비소는 주로 뿌리에 많은 양이 축적되고 일부 비소만 지상부와 낟알로 전이된다 (Abedin et al., 2002). 본 실험에서는 벼짚의 비소 함량이 현미의 비소함량보다 높았다. 벼 유묘의 평균 비소 함량은 4.87 mg kg^{-1} , 벼짚의 평균 비소 함량은 7.69 mg kg^{-1} , 현미의 평균 비소 함량은 0.58 mg kg^{-1} 이었다. 이는 우리나라 중금속 비오염 일반 농토양의 현미 중 비소의 평균 농도 (0.15 mg kg^{-1})보다 높았으며 (Kunhikrishnan et al., 2015) 2017년에 보고된 비소 오염 취약 농경지에서 재배된 현미의 비소 농도 (0.25 mg kg^{-1})보다도 높았다 (Lee et al., 2017). 이는 실험에 사용된 토양이 인근 광산의 영향으로 비소 농도가 기존 연구에서 보다 높았기 때문으로 판단된다.

토양 특성, 비소 전함량, 유효태 함량 그리고 벼의 부위별 비소 함량 간의 상관관계는 Table 3에 나타났다. 토양 중 비소 전함량과 유효태 비소 농도는 고도로 유의하고 강한 상관관계가 있었다. Yoon et al. (2017)도 토양의 전함량 비소와 Mehlich3로 추출한 추출태 비소 간 유의한 상관관계가 있다고 보고한 바 있다. 현미의 비소 농도는 토양 중 식물

Table 1. Physicochemical properties and As concentration of the 66 soils collected from abandoned mining sites. Data indicate mean $\pm$ standard deviation.

pH	OM	Clay	Avail.-P	(Al+Fe+Mn) oxide	CEC	Total As _S	As _{M3} [†]
(1:5)	g kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	cmol kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
6.5 ± 0.8	54.3 ± 18.3	10.6 ± 5.4	68.7 ± 37.7	6.1 ± 3.5	12.7 ± 3.9	55.8 ± 3.9	2.24 ± 3.2

[†]Mehlich3 – extractable As concentration in soil.

Table 2. Arsenic content in rice straw, brown rice and rice seedling.

	Rice straw	Brown rice	Rice seedling
	mg kg ⁻¹		
Average	7.69	0.58	4.87
Minimum	0.23	0.04	0.02
Maximum	19.12	1.84	18.05

Table 3. Pearson correlation among chemical properties, content of total and extractable As in soil and As concentration in rice. Log-transformed values were used except soil pH and clay content.

	As _R [†]	As _S [‡]	As _{RS} [§]	Total As	As _{M3} [¶]	pH	Clay	OM	Avail.-P	CEC
Total As	-0.12	0.35**	0.48**							
As _{M3}	0.28*	0.65**	0.74**	0.66**						
pH	-0.21	-0.15	-0.11	0.03	0.12					
Clay	-0.13	-0.27*	-0.45**	-0.10	-0.37**	0.05				
OM	-0.18	-0.03	0.03	0.24	0.11	-0.05	-0.19			
Avail.-P	0.30*	0.22	0.18	-0.10	0.28*	-0.04	0.01	0.34**		
CEC	-0.22	-0.08	-0.12	0.30*	0.09	0.24	0.11	0.78**	0.29*	
Al+Fe+Mn	-0.26*	-0.14	-0.04	0.30*	-0.09	-0.20	-0.05	0.37**	-0.34**	0.28*

[†] As concentration in brown rice.

[‡] As concentration in rice straw.

[§] As concentration in rice seedling.

[¶] Mehlich3 – extractable As concentration in soil.

유효태 비소 함량과 유의한 상관관계가 있었다 ($p < 0.01$). 이는 현재 토양 중 비소 관리 기준인 전함량에 의한 관리보다는 유효태 함량 기반의 토양 관리가 안전한 작물 재배에 있어 적합하는 것을 시사한다. 또한 현미의 비소함량은 토양 중 유효인산, 알루미늄/철/망간 산화물함량과 유의한 상관관계가 있었다 ($p < 0.01$). 현미의 비소 농도가 토양 중 유효인산 함량과 상관관계를 보인 이유는 인산과 비소가 토양이나 철 플라그의 흡착점을 경쟁하기 때문으로 판단된다 (Smith et al., 2002). 토양 중 유효인산 함량이 높을수록 비소가 토양에 흡착되는 비율이 떨어지고 이동성이 증가하여 식물유효도가 증가하는 것이다. 벧짚과 유묘의 비소 농도는 토양 중 비소 전함량과 유효태 함량, 점토 함량과 유의한 상관관계가 있었다.

다중회귀분석을 통해 도출한 현미 중 비소 함량 예측모델식은 Table 4에 나타났다. 토양 중 비소 전함량을 독립변수로 설정했을 때보다 토양 중 식물유효태 비소 함량을 이용했을 때 결정계수가 더 높았다. 또한 토양 특성 인자가 변수로 추가되었을 때 회귀 모형식의 결정계수가 증가하였다. 식물유효태 비소 함량, 양이온교환용량, 유효인산함량을 이용한 모델식이 결정계수가 높아 현미 중 비소 함량을 예측하는데 가장 적합한 것으로 판단하였다. 반면에 Lee et al. (2017)이 1 N HCl 추출 유효태 비소 함량을 이용하여 현미 중 비소 예측 회귀식을 도출하였을 때는 알루미늄 산화물 함량, 유기물 함량, 유효인산함량, 토양 pH 등 4가지 인자가 주요인자로 나타났다.

Table 4에 제시한 현미 내 비소 함량 예측 모델식의 NME 값은 토양 중 비소 전함량을 이용하였을 때 -0.0011, 토양 중 식물유효태 비소 함량을 이용하였을 때 -0.0004로 0에 더 가까웠다. NRMSE 값은 각각 0.1219, 0.1186으로 예측값과 측정값의 변동성이 크게 차이가 나지 않았다. 따라서 비소로 오염된 농경지에서 현미 중 비소 함량 예측 모델식인 $[\text{Log (As}_R\text{)} = 2.45 + 0.13 \times \text{Log (As}_{M3}\text{)} - 0.99 \times \text{Log (CEC)} + 0.50 \times \text{Log (avail.-P)}]$ 을 적용할 수 있다고 판단된다.

Table 4. Multiple stepwise regression using total and Mehlich 3 extractable As concentration in paddy soils combined with avail.-P and CEC of the soils to predict As concentration in brown rice.

Parameter	r	p value
$\text{Log (As}_R\text{)}^\dagger = 2.98 - 0.08 \times \text{Log (Total As)}^\ddagger$	0.13	0.318
$\text{Log (As}_R\text{)} = 2.15 - 0.06 \times \text{Log (Total As)} + 0.42 \times \text{Log (avail.-P)}$	0.31	0.041
$\text{Log (As}_R\text{)} = 2.63 + 0.01 \times \text{Log (Total As)} + 0.59 \times \text{Log (avail.-P)} - 1.00 \times \text{Log (CEC)}$	0.44	0.004
$\text{Log (As}_R\text{)} = 2.15 + 0.17 \times \text{Log (As}_{M3}\text{)}^\S$	0.28	0.022
$\text{Log (As}_R\text{)} = 2.89 + 0.18 \times \text{Log (As}_{M3}\text{)} - 0.72 \times \text{Log (CEC)}$	0.38	0.008
$\text{Log (As}_R\text{)} = 2.45 + 0.13 \times \text{Log (As}_{M3}\text{)} - 0.99 \times \text{Log (CEC)} + 0.50 \times \text{Log (avail.-P)}$	0.49	0.001

[†] As concentration in brown rice.

[‡] Total As concentration in soil.

[§] Mehlich3 – extractable As concentration in soil.

Table 5. Pearson correlation between As in brown rice and mineral elements in rice straw.

	As _s [†]	Cd _s	Cu _s	Pb _s	Zn _s	B _s	Ca _s	Cr _s	Fe _s
As _R [‡]	0.64**	-0.12	-0.52**	-0.30*	-0.66**	-0.03	0.10	-0.04	0.12
	K _s	Mg _s	Mn _s	Mo _s	Na _s	Ni _s	P _s	S _s	
As _R	-0.09	0.16	-0.26*	0.34**	0.43**	-0.19	-0.10	-0.23	

[†] Concentration of each element in rice straw.

[‡] Concentration of each element in brown rice.

Table 6. Pearson correlation between As in brown rice and mineral elements in brown rice.

	Cd _R	Cu _R	Pb _R	Zn _R	B _R	Ca _R	Cr _R	Fe _R
As _R [†]	-0.18	-0.60**	-0.18	-0.52**	-0.11	-0.06	0.06	-0.07
	K _R	Mg _R	Mn _R	Mo _R	Na _R	Ni _R	P _R	S _R
As _R	0.10	0.23	-0.20*	0.44**	0.31**	0.05	-0.12	-0.16

[†]Concentration of each element in brown rice.

현미에 축적되는 비소의 농도를 최소화하고 섭취를 통한 위해성을 줄이기 위해서 섭취, 신진대사 및 식물체 내 전이의 메커니즘에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다 (Bastías and Beldarrain, 2016). 비소가 쌀의 미량원소 축적을 제한할 수도 있고 반대로 다른 무기원소들이 비소의 축적에 영향을 미칠 수 있으므로 쌀에서 미량원소와 비소의 상호작용에 대한 이해가 필요하다. 본 연구에서 현미 내 비소와 벼짚 내 무기원소 간의 상관관계는 Table 5에 나타났다. 현미의 비소 함량은 벼짚의 비소, 몰리브덴, 나트륨 함량과 고도로 유의한 양의 상관관계를 보였으며 구리, 아연 함량과 음의 상관관계를 보였다. Carey et al. (2010)은 줄기 환상박피 실험을 통해 벼짚 내 비소가 체관부수송에 의해 낱알로 전이된다고 보고하였다. 이는 벼짚과 현미의 비소 함량이 유의한 상관관계를 가진다는 본 연구 결과를 뒷받침한다.

현미의 비소 함량과 현미 내 무기 원소 간의 상관관계는 Table 6에 나타났다. 현미의 비소 함량은 현미의 구리, 아연 함량과 음의 상관관계를 보였고 몰리브덴, 나트륨과 양의 상관관계를 보였다. Smith et al. (2008)은 X선 형광분석기 (X-Ray fluorescence, XRF)를 이용한 비소 분포를 조사한 결과 쌀 표면의 비소 분포와 구리의 분포 및 배열이 유사하게 나타나 비소의 축적이 구리와 밀접한 관련이 있다고 보고하였다. 구리, 망간, 철, 아연은 비소와 유사하게 현미의 호분층 및 왕겨에 먼저 농축된다 (Meharg et al., 2008). 본 연구와 동일한 결과로 Norton et al. (2010)은 비소 오염 토양에서 낱알 내 구리와 아연의 농도가 감소하면 낱알의 비소가 증가한다고 보고했다. 이와 같이 비소 오염 농토양에서 생산된 쌀의 비소 함량은 미량원소의 영향을 받기 때문에 낱알로의 비소 전이에 관한 추후 연구가 필요하다. 또한 벼짚, 낱알 내 비소와 무기원소 간의 상관관계에 관한 연구는 아직 부족한 실정이기 때문에 식물체 내 원소 전이 메커니즘과 현미의 비소 축적에 영향을 주는 식물체 내 무기원소에 대한 추가 연구가 필요하다.

Conclusions

본 연구에서는 비소 오염 토양의 이화학적 특성과 식물유효태 단일추출법 중 하나인 Mehlich3 추출법을 이용하여 현미의 비소 함량 예측 모델식을 개발하였다. 그 결과 토양 중 식물유효태 비소 함량, 유효인산함량, 양이온교환용량이 현미에 축적되는 비소 함량에 영향을 미치는 주요 인자로 확인되었다. 토양 중 Mehlich3 유효태 비소함량을 고려한 현미 중 비소함량 예측 모델식은 $[\text{Log}(\text{As}_R) = 2.45 + 0.13 \times \text{Log}(\text{As}_{M3}) - 0.99 \times \text{Log}(\text{CEC}) + 0.50 \times \text{Log}(\text{avail.-P})]$ ($R = 0.49, p < 0.001$) 였다. 모델식에서 도출된 예측값과 본 연구의 측정값을 통해 산출한 NME, NRMSE 값은 각각 -0.0004, 0.1187로 이 모델식의 타당성이 높다고 판단되었다. 토양특성 인자 이외에 가식부인 현미의 비소 축적 농도에 영향을 미치는 벼의 무기원소는 구리, 아연, 몰리브덴, 나트륨 등으로 파악되었다. 따라서 향후 벼에서 쌀 낱알로의 비소 전이와 관련된 무기원소의 역할 및 관련 메커니즘 연구가 필요할 것으로 판단된다.

References

- Abedin, M.J., M.S. Cresser, A.A. Meharg, J. Ferdmann, and J. Cotter-howells. 2002. Arsenic accumulation and metabolism in rice (*Oryza sativa* L.). *Environ. Sci. Technol.* 36:962-968.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2007. Toxicological Profile for Arsenic. Atlanta, Georgia.
- Bastías, J.M., and T. Beldarrain. 2016. Arsenic translocation in rice cultivation and its implication for human health. *Chilean J. Agric. Res.* 76(1):114-122.
- Bray, R.H., and L.T. Kurtz. 1945. Determination of total organic and available forms of phosphorus in soils. *Soil Sci.* 59:39-46.
- Carey, A.M., K.G. Scheckel, E. Lombi, M. Newville, Y. Choi, G.J. Norton, J.M. Chamock, J. Feldmann, A.H. Price, and A.A. Meharg. 2010. Grain unloading of arsenic species in rice. *Plant Physiol.* 152:309-319.
- Craw, D., and R. Chappell. 2000. Metal redistribution in historic mine wastes, Coromandel Peninsula, New Zealand. *New Zeal. J. Geol. Geophys.* 43:187-198.
- Das, D. K., P. Sur, and K. Das. 2008. Mobilization of arsenic in soils and in rice (*Oryza sativa* L.) plant affected by organic matter and zinc application in irrigation water contaminated with arsenic. *Plant Soil Environ.* 54(1):30-37.
- Das, D.K., T.K., Garai, S. Sarkar, and P. Sur. 2005. Interaction of arsenic with zinc and organics in a rice (*Oryza sativa* L.) cultivated field in India. *The Scientific World J.* 5:646-651.
- De Vries, W., M.J. McLaughlin, and J.E. Groenenberg. 2011. Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium for Australian soils. *Environ. Pollut.* 159:3583-3594.
- Groenenberg, J.E., P.F.A.M. Römken, R.N.J. Comans, J. Luster, T. Pampura, L. Shotbolt, E. Tipping, and W. De Vries. 2010. Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in soils: derivation of relationships for free metal ion activities and validation with independent data. *Eur. J. Soil Sci.* 61(1):58-73.
- Huang, R.Q., S.F. Gao, W.L. Wang, S. Stanunton, and G. Wang. 2006. Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, southeast China. *Sci. Total Environ.* 368:531-541.
- IARC (International Agency for Research on Cancer). 1995. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of IARC monographs volumes 1-60. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- Kim, K.R., J.S. Park, M.S. Kim, N.I. Koo, S.H. Lee, J.S. Lee, S.C. Kim, J.E. Yang, and J.G. Kim. 2010. 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.
- Kumarathilaka, P., S. Seneweera, A. Meharg, and J. Bundschuh. 2018. Arsenic speciation dynamics in paddy soil-water environment: source, physico-chemical, and biological factors – A review. *Water Res.* 140:403-414.
- Kunhikrishnan, A., W.R. Go, J.H. Park, K.R. Kim, K.H. Kim, W.I. Kim, and N.J. Cho. 2015. Heavy metal(loid) levels in paddy soils and brown rice in Korea. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 48(5):515-521.
- Lee, S., D.W. Kang, H.S. Kim, J.H. Yoo, S.W. Park, K.S. Oh, I.K. Cho, B.C. Moon, and W.I. Kim. 2017. Prediction of arsenic uptake by rice in the paddy fields vulnerable to arsenic contamination. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 50(2):115-126.
- Lim, G.H., K.H. Kim, B.H. Seo, and K.R. Kim. 2014. Transfer function for phytoavailable heavy metals in contaminated agricultural soils: The case of the Korean agricultural soils affected by the abandoned mining sites. *Korean J. Environ. Agric.* 33(4):271-281.
- Mandal, B.K., and K.T. Suzuki. 2002. Arsenic round the world: A review. *Talanta.* 58(1):201-235.

- Meharg, A.A., E. Lombi, P.N. Williams, K.G. Scheckel, J. Feldmann, A. Raab, Y. Zhu, and R. Islam. 2008. Speciation and localization of arsenic in white and brown rice grains. *Environ. Sci. Technol.* 42(4):1051-1057.
- Mehlich, A. 1984. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 15(12):1409-1416.
- Miller, W.P., and D.M. Miller. 1987. A micro-pipette method for soil mechanical analysis. *Soil Sci. Plant Anal.* 18:1-15.
- National Academy of Agricultural Science (NAAS). 2010. Methods of soil chemical analysis. Korea.
- Norton, G.J., T. Dasgupta, M.R. Islam, S. Islam, C.M. Deacon, F.J. Zhao, J.L. Stroud, S.P. McGrath, J. Feldmann, A.H. Price, and A.A. Meharg. 2010. Arsenic influence on genetic variation in grain trace-element nutrient content in Bengal Delta grown rice. *Environ. Sci. Technol.* 44:8284-8288.
- Prueb, A. 1997. Action values mobile (NH_4NO_3 -extractable) trace elements in soils based on the German national standard DIN 19730. p. 415-423. In F. Arendt, G.J. Annokkee, R. Annokkee, W.J. Van den Brink (eds.) *Contaminated Soils, 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Paris. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Rosas-Castor, J.M., J.L. Guzmán-Mar, A. Hernández-Ramírez, M.T. Garza-González, and L. Hinojosa-Reyes. 2014. Arsenic accumulation in maize crop (*Zea mays*): a review. *Sci. Total Environ.* 488:176-187.
- Schwertmann, U. 1964. The differentiation of iron oxide in soils by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate. *Z. Pflanzenernähr. Dung. Bodenkd.* 105:194-201.
- Schwertmann, U. 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can. J. Soil Sci.* 53:244-246.
- Smedley, P.L., and D.G. Kinniburgh. 2002. A review of source, behavior and distribution of arsenic in natural water. *Appl. Geochem.* 17:517-568.
- Smith, E., R. Naidu, and A.M. Alston, 2002. Chemistry of arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium and calcium on arsenic sorption. *J. Environ. Qual.* 31:557-563.
- Smith, E., A.L. Juhasz, J. Weber, and R. Naidu. 2008. Arsenic uptake and speciation in rice plants grown under greenhouse conditions with arsenic contaminated irrigation water. *Sci. Total. Environ.* 393:277-283.
- Sumner, M.E., and W.P. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In D.L. Sparks, A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loeppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, C.T. Johnston and M.E. Sumner (ed.). *Methods of soil analysis*. 1201-1229. Part 3- Chemical method. SSSA and ASA, Madison, WI.
- Wang, Z., X.Q. Shan, S. Zhang. 2002. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. *Chemosphere* 46(8):1163-1171.
- Xu, X.Y., S.P. McGrath, A.A. Meharg, and F.J. Zhao. 2008. Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation. *Environ. Sci. Technol.* 42:5574-5579.
- Yoon, J.H., Y.N. Kim, D.B. Lee, K.R. Kim, W.I. Kim, and K.H. Kim. 2017. Identification of a proper phytoavailable arsenic extraction method associated with arsenic concentration in edible part of three crops in soils near abandoned mining areas. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 50(6):497-508.