

土壤內 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 行動에 관한 研究

第一報. 土壤內 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 吸着에 미치는 有機物處理의 影響

柳 順 昊 · 玄 海 男

서울대학교 農科大學 農化學科

(1985년 3월 4일 수리)

Behavior of Cadmium, Zinc, and Copper in soils.

I. Effect of Organic Matter Treatment on Adsorption of Cadmium, Zinc, and Copper in soils

Sun-Ho Yoo and Hae-Nam Hyun

Department of Agricultural Chemistry,
College of Agriculture, Seoul National University, Suwon 170, Korea

Abstract

Laboratory experiments were conducted to investigate the effect of compost and humic acid treatment on adsorption of Cd, Zn, and Cu in soils. Three soils differing in physical and chemical properties used in this experiments were Bonryang (Typic Udifluvents) SL, Gangseo (Aquatic Eutrochrepts) L, and Gyorae (Typic Distrandeps) SiL.

Adsorption of Cd, Zn, and Cu on the soils followed Langmuir isotherm up to 75 ppm of initial concentration. The adsorption maxima of Cd, Zn, and Cu for the Bonryang soil, the lowest in pH, organic matter content, and CEC, were the lowest of the three soils. Although the Gyorae soil derived from volcanic ash was the highest in organic matter content and CEC, the adsorption maxima of heavy metals for the Gyorae soil were lower than those for the Gangseo soil of which organic content and CEC were intermediate. The adsorption maxima/CEC ratios for the Bonryang, the Gangseo, the Gyorae soils were found to be in the range of 23~27%, 28~57%, and 11~14% respectively. The bonding energy constants of Cd, Zn, and Cu for the soils were in the order of Gangseo>Bonryang>Gyorae soils.

The adsorption maxima of Cd, Zn, and Cu for the Bonryang soil increased with compost treatment by 100~210%, 90~230%, and 130~290% respectively, while little difference was observed when the soil was treated with humic acid Bonding energy

constants of Cd, Zn, and Cu for the Bonryang soil increased significantly with compost treatment, and showed insignificant correlation with humic acid treatment.

緒 言

工團, 製鍊所 및 亞鉛鑛山 周邊에서 排出되는 廢水 또는 廢棄物에 包含된 카드뮴 亞鉛 等에 依한 土壤汚染은 地下水의 汚染을 誘發시키며, 植物의 生長을 阻害하거나 먹이連鎖로 들어가 人間 保健을 위협할 수도 있다.^{1,2)} 近來 우리나라에서 도 시흥, 성주, 울진 및 창원 地域 所在 亞鉛鑛山 周邊 畚土壤과 玄米에 相當한 量의 카드뮴과 亞鉛이 集積되어 있음이 報告된 바 있으며, 重金屬의 土壤 및 作物體中의 分布, 그리고 汚染源別 調査가 이루어지고 있다.^{3,4)} 그러나 대부분의 報告가 重金屬 汚染의 現況調査에 그치고 있을 뿐 이어서 土壤汚染의 防止 또는 被害 輕減 對策 樹立을 위해서는 土壤學의 側面에서 이들 重金屬의 吸着 및 移動에 관한 研究가 必要한 실정이다.

土壤溶液中에 存在하는 重金屬은 陰으로 荷電된 土壤粒子和 化學的, 物理的으로 結合하여 溶液中 濃度는 減少하게 되고 土壤粒자에 吸着되어 있던 다른 陽이온은 脫着이 되는 交換吸着現象이 일어나게 된다. 土壤中 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 吸着 現象을 밝히기 위해 주로 Langmuir 및 Freundlich 等溫吸着式이 利用되어 왔으며 植物體 吸收를 豫測하는데 有用하게 使用될 수 있음이 報告되었다.^{5,6,7,8,9)}

土壤이 카드뮴, 亞鉛 및 구리를 吸着하는 量과 植物이 이들을 吸收하는 量과는 逆相關關係를 갖고 있기 때문에 地下水 汚染을 減少시키고 植物吸收를 輕減시키기 위해서는 吸着에 關與하는 因子에 대한 研究가 先行되어야 할 것이다. 따라서 本 研究는 理化學的 特性이 相異한 土壤에서 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 吸着現象을 比較하고, 吸着量에

미치는 有機物の 영향을 보기위하여 堆肥와 堆肥에서 抽出한 humic acid를 處理하여 얻은 結果를 報告하고자 한다.

材料 및 方法

供試土壤

供試土壤으로는 西屯洞 所在 蠶業試驗場 南側農業技術研究所 試驗圃場의 本良砂壤土(coarse loamy over sandy, mixed, mesic family of Typic Udifluent), 서울大學校 農科大學 畚作圃場에 分布하고 있는 江西壤土(coarse loamy, mixed, nonacid family of Aquatic Eutrochrepts) 및 濟州道 東南部 中山間地域에 分布하고 있는 橋來微砂質壤土(fine silty, ash thermic of Typic Distrandepts)를 採取하였으며 風乾시킨 後 2mm체를 通過시켜 試料로 使用하였다. 本良土와 江西土의 主된 粘土鑛物은 Kaolinite이며 橋來土는 Allophane이었다. (表 1)

土壤에 處理하기 위하여 使用한 有機物은 堆肥 (pH : 7.1, CEC : 124ml/100g, Ca : 27.9ml/100g, Mg : 7.0ml/100g 및 K : 3.53ml/100g)와 堆肥中에서 抽出한 humic acid이며, 堆肥를 각각 3%, 7%, humic acid를 각각 0.2%, 0.4% 處理하여 圃場用水量의 80% 水分條件下에서 25°C로 30日間 恒溫시켰다. 堆肥와 humic acid 處理後 調査한 土壤의 化學的 特性은 表 2와 같다. 土壤의 pH는 土壤과 증류수의 比를 1 : 2.5로 하여 測定하였으며, 有機物은 Walkley-Black法으로, 置換性 염기는 IN-CH₃COONH₄ (pH 7.0)로 浸出하여 原子吸光法으로 定量하였고, 堆肥로부터 humic acid의 抽出은 Stevenson法에 의했다.¹⁰⁾

Table 1. Physical and chemical properties of soils.

Soil	pH	OM	Exch. cations			CEC	Sand	Silt	Clay	
			Ca	Mg	K					
		%	me/100g					%		
Gangseo	L	6.7	2.1	4.6	1.0	0.37	11.6	43.7	31.8	24.5
Gyoraе	SiL	4.0	18.8	0.5	0.1	0.14	23.7	27.0	53.3	19.7
Bonryang	SL	4.7	0.9	2.4	0.4	0.21	7.6	70.5	15.7	13.8

Table 2. Chemical properties of the Bonryang soil treated with compost and humic acid.

Treatment*	pH	OM	Exch. cations			CEC	
			Ca	Mg	K		
			me/100g				
Compost	A	5.7	1.8	5.5	1.4	1.22	10.8
Compost	B	6.8	2.2	6.7	2.1	1.40	11.8
Humic acid	A	4.4	1.1	2.3	1.4	0.21	8.2
Humic acid	B	4.3	1.2	2.3	1.4	0.20	8.7

*Compost A; Treated with 3g of compost/100g soil
 Compost B; Treated with 7g of compost/100g soil
 Humic acid A; Treated with 0.2g of humic acid/100g soil
 Humic acid B; Treated with 0.4g of humic acid/100g soil

實驗方法

100ml 삼각플라스크에 風乾土壤 0.5g을 넣고 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 濃度를 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 및 75ppm으로 한 溶液 25ml를 각각 가하여 12시간 震盪시켰다. 震盪이 끝난 試料를 즉시 5000rpm에서 20분간 遠心分離시켜 上澄液의 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 濃度를 原子吸光度計 (Shimadzu AA610S)를 使用하여 定量하였다. 처음 가한 溶液과 吸着平衡에 到達한 후 上澄液의 濃度差異로부터 土壤에 吸着된 重金屬의 量을 計算하였으며, 全 實驗을 通하여 液溫은 25±1°C로 維持하였다.

結果 및 考察

供試土壤에 의한 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 吸着은 75ppm 이하의 濃度에서 Langmuir等溫吸着式에 一致하였기 때문에 Langmuir式에 의해 整理하였다. Langmuir等溫吸着式은 다음 式으로 주어진다.

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{kb} + \frac{C}{b}$$

여기서,

C : 吸着平衡時 溶液中 重金屬의 濃度 (μg/ml)

x/m : 土壤에 吸着된 重金屬의 量(mg/g)

b : 土壤에 單分子層으로 吸着이 일어날 때의 最大吸着量(mg/g)

k : 土壤에 대한 重金屬의 結合에너지에 關係되는 常數(ppm⁻¹)이다.

그래프의 縱軸에 $\frac{C}{x/m}$, 橫軸에 C를 取하여 얻은

直線으로부터 기울기 ($\frac{1}{b}$)와 截片 ($-\frac{1}{kb}$)을 求하고, Langmuir常數인 最大吸着量 (1/直線의 기울기)과 結合에너지에 關係되는 常數(直線의 기울기/截片)를 計算하였다.

그림 1은 本良土에서 震盪時間이 重金屬의 吸着量에 미치는 影響을 나타낸 것으로 初期濃度 30ppm일 때 震盪時間 1시간 이내에서 吸着量은 급격히 增加하였으나 3시간 이후부터는 平衡狀態에 이르러 吸着量의 變化는 거의 없었다.

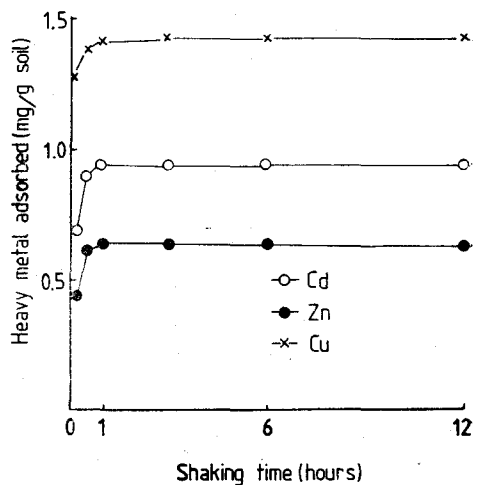


Fig. 1. Effect of shaking time on adsorption of Cd²⁺, Zn²⁺, and Cu²⁺ by the Bonryang soil. Initial concentration 30ppm.

供試土壤에 대한 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 吸着實驗의 結果는 그림 2에서 보는 바와 같이 本良土 江西土 및 橋來土의 單純相關係數가 平均 r=0.998로 세 土壤 모두 Langmuir式에 一致하였다. 이

는 카드뮴의 吸着이 Langmuir式에 의해 記述될 수 있다는 John⁶⁾과 Levi-minzi等⁵⁾의 報告와 같았다. 亞鉛의 경우도 Langmuir式에 一致하여 Warncke等,¹¹⁾ Udo等¹²⁾ 및 Shuman⁷⁾의 實驗結果와 같았다. 亞鉛의 吸着은 初期濃도가 낮을 때는 Langmuir式 혹은 Freundlich式에 一致하지만 高濃度에서는 단지 Freundlich式에 따르는데 本 實驗에서는 初期濃度 75ppm 이하에서만 Langmuir式으로 記述할 수 있었다. 구리의 吸着도 Carvallaro等¹⁴⁾의 報告를 뒷받침하는 結果이었다.

直線의 기울기로 미루어 볼 때, 重金屬의 最大

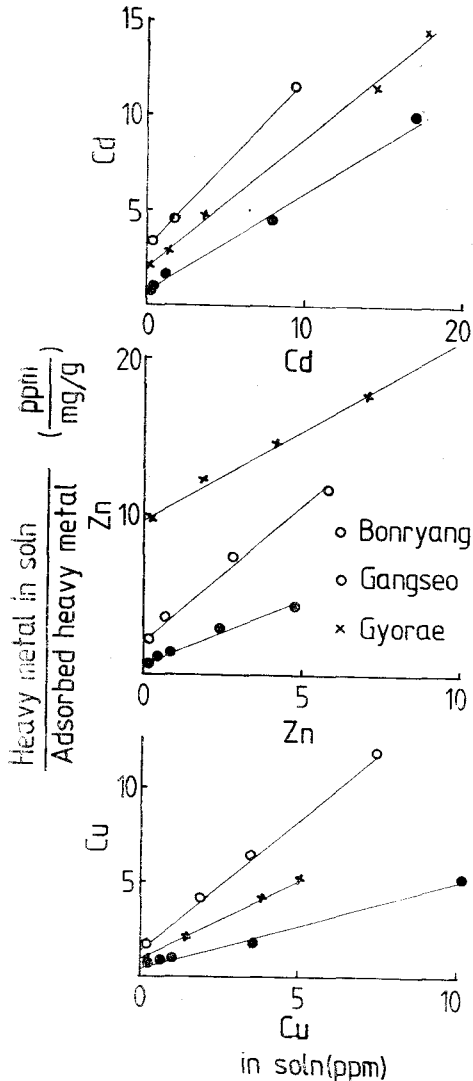


Fig. 2. Langmuir adsorption isotherms for Cd²⁺, Zn²⁺, and Cu²⁺ adsorption on the Bonryang, the Gangseo, and the Gyorae soils.

吸着量은 本良土<橋來土<江西土 順序로 높게 나타났다. 카드뮴의 吸着을 誘發하는 吸着部位는 주로 有機物含量, 粘土含量, pH 및 陽이온置換容量에 의해 支配를 받는데,⁶⁾ 이러한 성질이 낮은 本良土에서 最大吸着량이 낮아 이를 잘 뒷받침하고 있다. 그러나 橋來土의 경우 江西土에 비해 有機物含量 및 陽이온置換容量이 높지만 最大吸着量은 오히려 낮았다. 橋來土는 濟州道 中山間地方의 未耕作地 火山灰土¹⁵⁾이며 pH 依存電荷가 많은 土壤으로 낮은 pH에서 야기되는 吸着部位의 減少와 多量으로 存在하는 置換性 알루미늄이 有機物과 結合하여 重金屬의 吸着을 방해한 것으로 생각된다.

그림 2로부터 Langmuir常數를 計算하여 重金屬의 最大吸着량과 供試土壤의 陽이온置換容量과의 關係를 表 3에 나타내었다. 本良土에서 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 最大吸着量은 각각 1.01, 0.56, 및 0.64mg/g으로 試料 100g이 吸着한 重金屬의 量을 me로 換算하면 1.7, 1.8 및 2.0me로서 重金屬間 最大吸着量의 差異는 크지 않았다. 陽이온置換容量의 23~27%의 飽和率을 보여 주었다. 또한 結合에너지 常數는 각각 0.40, 0.79, 1.80 ppm⁻¹로 구리가 높은 傾向이었다. 江西土에서 카드뮴과 亞鉛의 最大吸着量은 1.82와 1.19mg/g으로 土壤 100g 當 3.2와 3.6me이 吸着되어 陽이온置換容量의 28%와 31%를 차지하였다. 그러나 구리의 最大吸. 量은 2.13mg/g으로 土壤 100g이 6.7me를 吸着하였으며, 陽이온置換容量의 58%를 차지하여 카드뮴과 亞鉛에 비해 훨씬 높았다. 結合에너지 常數는 카드뮴이 약간 높은 傾向이었다. 橋來土에서 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 最大吸着量은 각각 1.47, 0.87, 1.05mg/g으로 陽이온置換容量의 11~14%에 불과하였다.

土壤間 重金屬의 最大吸着量을 陽이온置換容量과 관련지어 볼 때, 橋來土<本良土<江西土 順序로 높게 나타났으며, 重金屬間陽이온 置換容量 飽和率은 카드뮴<亞鉛<구리였다.

pH 및 有機物含量이 낮은 本良土에 堆肥를 處理하여 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 最大吸着量에 미치는 堆肥 效果를 實驗한 結果는 그림 3과 같다. 堆肥 處理量이 增加할수록 重金屬의 最大吸着量도 현저히 增加하였다. 重金屬의 吸着은 pH와 密接한 關係를 갖고 있어서 pH가 높아질수록 그 量은 크게 增加하는데, 表 2에서 보면 堆肥 處理量이 增加할수록 恒溫 後 土壤의 pH는 높아졌다. 이는 堆肥 熟成時 添加한 石灰의 영향으로 重金屬의 吸

Table 3. Langmuir coefficients of Cd, Zn, and Cu on the Bonryang, the Gangseo and the Gyorae soil.

Soil		Slop	Intercept	Simple correlation coefficient	b	b/CEC	k
					mg/g	%	ppm ⁻¹
Cd							
Bonryang	SL	0.99	2.47	0.987	1.01	24	0.40
Gangseo	L	0.55	0.27	0.998	1.82	28	2.04
Gyorae	SiL	0.68	1.89	0.998	1.47	11	0.36
Zn							
Bonryang	SL	1.79	2.29	0.999	0.56	23	0.78
Gangseo	L	0.84	0.54	0.989	1.19	31	1.56
Gyorae	SiL	1.15	9.57	0.988	0.87	11	0.12
Cu							
Bonryang	SL	1.56	0.87	0.992	0.64	27	1.80
Gangseo	L	0.47	0.28	0.995	2.13	58	1.68
Gyorae	SiL	0.95	0.50	0.987	1.05	14	1.90

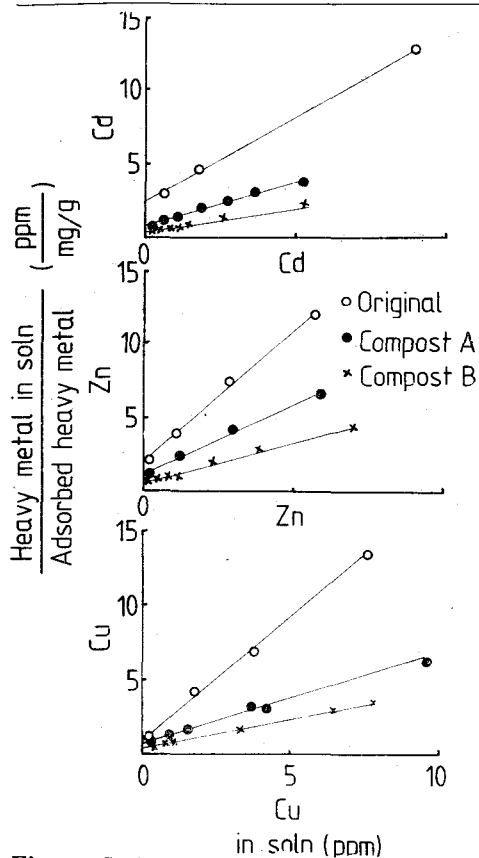


Fig. 3. Cd²⁺, Zn²⁺, and Cu²⁺ adsorption data of the Bonryang soil treated with compost plotted according to the Langmuir isotherm.

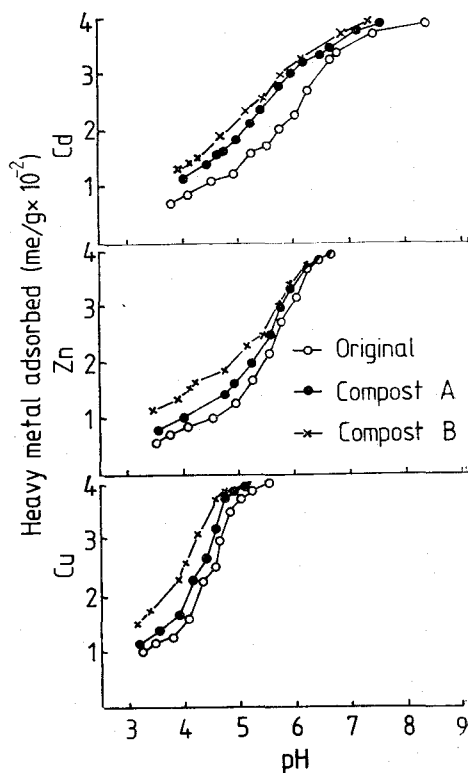


Fig. 4. Adsorption of Cd²⁺, Zn²⁺, and Cu²⁺ by the Bonryang soil with compost treatment as a function of pH using HCl-Ca(OH)₂ as titrants. Initial concentration was 1me/L.

착에 미치는 堆肥處理 효과가 有機物 效果뿐만 아니라 石灰에 의한 pH上昇 효과가 동시에 나타났다고 생각된다.

이를 檢討하기 위해서 HCl과 Ca(OH)₂를 사용하여 堆肥 處理 前 土壤과 處理 後 土壤 懸濁液의 pH를 變化시켜 重金屬의 吸着量에 미치는 pH效果를 살펴보았다(그림 4). 그림 4에서 보는 바와 같이 카드뮴의 경우 pH가 높아질수록 吸着量은 增加하여 pH 7~8에서 吸着飽和點에 이르렀다. 또한 同一 pH에서 堆肥處理量이 增加할수록 吸着量도 增加하였다. 亞鉛과 구리의 吸着量도 pH가 높아질수록 增加하여 亞鉛은 pH 6~7에서, 구리는 pH 5~6에서 吸着飽和에 이르렀다. 또한 同一한 pH에서 堆肥 處理量이 增加할수록 吸着量도 增加하였으며, 낮은 pH일수록 그 效果는 뚜렷하였다. 이는 그림 3에서 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 最大吸着量에 미치는 堆肥 處理 효과가 有機物뿐만 아니라 pH上昇 효과가 同時에 나타났음을 뒷받침하였다.

堆肥의 有機物로부터 抽出한 humic acid를 本良土에 處理하여 吸着實驗한 結果는 그림 5와 같다. 直線의 기울기로 미루어 보아 humic acid 處理量이 增加하여도 카드뮴의 最大吸着量은 거의 變化가 없었다. 이러한 傾向은 亞鉛과 구리도 마찬가지였다.

有機物이 重金屬을 固定하는 能力은 吸着 혹은 錯化合物 形成에 의해 誘發되는데, 주로 吸着에 의한 영향이 크며, 이는 有機物이 갖고 있는 높은 陽이온置換容量 때문이라고 알려져 있다. 그러나 表 2에서 보는 바와 같이 humic acid를 處理하여 恒溫시켰을 때, 土壤의 pH가 낮아졌다. 따라서 humic acid에 의한 重金屬 吸着量의 增加가 土壤 pH의 低下로 吸着量이 減少되어 相殺되기 때문에 吸着量의 變化가 작게 나타난 것으로 생각된다.

그림 4와 5로부터 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 Langmuir常數를 計算한 結果를 表 4에 나타내었다. 카드뮴의 最大吸着量은 3% 및 7% 處理하였을 때 處理前 土壤에 비해 100% 및 210% 增加하였으며 陽이온置換容量에 대한 飽和率도 9~23% 增加하였다. 結合에너지 常數도 역시 堆肥 處理時 각각 0.61 및 0.71ppm⁻¹로 增加하였다. 그러나 humic acid 處理는 最大吸着量과 結合에너지 常數에 아무런 영향을 주지 못했다.

3% 및 7% 堆肥 處理하였을 때, 亞鉛의 最大吸着量은 處理前 土壤에 비해 90% 및 230% 增加되

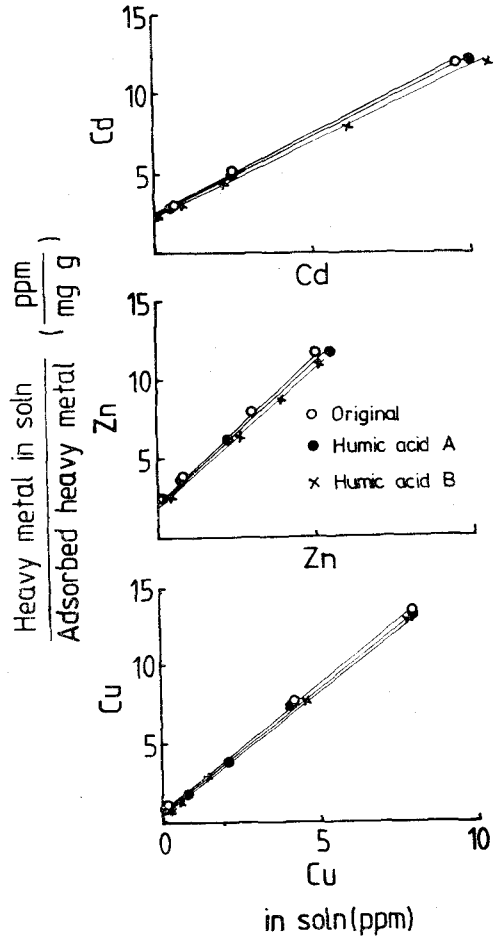


Fig. 5. Cd²⁺, Zn²⁺, and Cu²⁺ adsorption data of Bonryang soil treated with humic acid plotted according to the Langmuir isotherm.

있으며, 結合에너지 常數도 각각 0.85, 0.92ppm⁻¹로 增加되어 카드뮴에 대한 效果와 같은 傾向이었다. Humic acid處理가 亞鉛의 吸着에 미치는 效果는 거의 없었으나 結合에너지 常數는 0.90 및 0.89ppm⁻¹으로 약간 增加되었다. Zunino等¹⁰⁾은 polymer를 利用한 亞鉛의 吸着實驗에서 OH기만 있는 polymer 보다 carboxyl기와 phenolic 기를 갖고 있는 polymer가 亞鉛을 더 많이 吸着한다고 하였는데, 堆肥中 有機物이 갖고 있는 다양한 functional group과 pH 上昇效果가 같이 나타난 것으로 解釋된다.

구리의 경우 3% 및 7% 堆肥 處理하였을 때 最大吸着量은 130% 및 290% 增加하여 堆肥 處理 效果가 가장 크게 나타났다. 그러나 結合에너지

Table 4. Langmuir coefficients of Cd, Zn, and Cu on the Bonryang soil treated with compost and humic acid.

Treatment	Slop	Intercept	Simple correlation coefficient	b	b/CEC	k
				mg/g	%	ppm ⁻¹
Cd						
Original	0.99	2.47	0.987	1.01	24	0.40
Compost A	0.50	0.82	0.998	2.0	33	0.61
Compost B	0.32	0.45	0.995	3.13	47	0.71
Humic acid A	0.97	2.43	0.991	1.03	22	0.40
Humic acid B	0.91	2.22	0.992	1.10	22	0.41
Zn						
Original	1.79	2.29	0.999	0.56	23	0.78
Compost A	0.93	1.09	0.998	1.08	31	0.85
Compost B	0.54	0.59	0.998	1.85	41	0.92
Humic acid A	1.82	2.02	0.992	0.55	21	0.90
Humic acid B	1.75	1.97	0.998	0.57	20	0.89
Cu						
Original	1.56	0.87	0.992	0.64	27	1.80
Compost A	0.68	0.56	0.996	1.47	43	1.21
Compost B	0.40	0.46	0.998	2.50	67	0.87
Humic acid A	1.58	0.83	0.996	0.63	24	1.92
Humic acid B	1.56	0.89	0.993	0.64	23	1.75

常數는 1.21 및 0.87ppm⁻¹으로 오히려 減少하는 傾向을 보였다. 구리의 最大吸着量과 結合에너지 常數에 미치는 humic acid 效果는 거의 나타나지 않았다. 그러나 處理 效果가 나타나지 않은 것은 humic acid를 處理하였을 때, pH 低下로 인한 吸着量의 減少대문이라고 생각되며, 이를 勘案하면 humic acid의 效果를 豫測할 수 있을 것이다.

重金屬의 最大吸着量이 陽이온置換容量中 차지하는 比率은 humic acid 處理하였을 . 약간 減少하는 傾向이었으나, 3% 및 7% 堆肥 處理하였을 때 카드뮴이 9% 및 23%, 亞鉛이 8% 및 25%, 그리고 구리가 16% 및 40% 增加하여 구리가 가장 높았다.

要 約

理化學的 特性이 다른 本良土, 江西土 및 橋來土에 대하여 카드뮴, 亞鉛 및 구리의 吸着現象을 比較하였고, 本良土에 堆肥와 Humic acid를 各各 處理하여 이들의 吸着에 미치는 影響을 檢討하였

다.

카드뮴, 亞鉛 및 구리의 最大吸着量은 pH, 有機物含量 및 陽이온置換容量이 가장 낮은 本良土에서 가장 낮았으며, 江西土에 比하여 有機物含量과 陽이온置換容量이 높고 pH가 낮은 火山灰土인 橋來土에서 最大吸着量은 오히려 낮았다. 카드뮴 亞鉛 및 구리의 最大吸着量은 本良土에서 각각 陽이온置換容量의 23%, 23%, 27%, 江西土에서 각각 28%, 31%, 58%, 橋來土에서 각각 11%, 11%, 14%이었으며 結合에너지常數는 江西土>本良土>橋來土 順序이었다.

3% 및 7% 堆肥를 處理한 本良土에서 重金屬의 最大吸着量은 處理前 土壤에 比해 카드뮴이 100%, 210%, 亞鉛이 90%, 230%, 그리고 구리는 130%, 290% 增加하였으며, 結合에너지 常數도 增加하였다.

Humic acid 處理時 카드뮴과 구리의 最大吸着量 및 結合에너지 常數는 변하지 않았으며, 亞鉛의 最大吸着量은 변하지 않았으나 結合에너지 常數는 약간 增加하였다.

謝 意

本 研究는 한국과학재단의 연구지원(1983)에 의해 수행된 논문이다.

參 考 文 獻

1. Bingham, F.T., Page, A.L., Mahler R.T. and T.J. Ganje: J. Environ. Qua., 5 : 57~60 (1976)
2. Mitchell, G.A., Bingham, F.T. and A.L. Page: J. Environ. Qual., 7 : 165~171(1978)
3. 柳順昊, 李春寧: 學術院論文集, 自然科學篇 1 9 : 255~266 (1980)
4. 柳順昊, 朴武彥, 盧熙明: 韓國環境農學會誌, 2 : 18~23 (1983)
5. Levi-minzi, R., Soldatini, G.F. and R. Riffaldi: J. Soil Sci., 27 : 10~15 (1976)
6. John, M.K.: Can. J. Soil Sci., 52 : 343~350 (1972)
7. Shuman, L.M.: Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39 : 454~458 (1975)
8. Kuo, S. and D.S. Mikkelsen: Soil Sci., 12 8 : 274~279 (1979)
9. McLaren, R.G. and D.V. Crawford: J. Soil Sci., 24 : 443~452 (1973)
10. Black, C.A. (ed) Methods of soil analysis. Am. Soc. Agron. Monogr. No. 9., Madison. Wisconsin. (1965)
11. Warncke, D.D. and S.A. Barber: Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37 : 355~358 (1973)
12. Udo, E.J., Bohn, H.L. and T.C. Toker: Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34 : 405~407 (1970)
13. Kurdi, F. and H.E. Doner: Soil Sci. Soc. Am. J. 47 : 873~876 (1983)
14. Cavallaro, N. and M.B. McBride: Soil Sci. Soc. Am. J., 42 : 550~556 (1978)
15. 柳寅秀, 越成鎮, 陸昌洙: 韓土肥誌, 7 : 185~191 (1974)
16. Zunino, H., Caiozzi, M., P., Borie, F. and J.P. Martin: Soil Sci., 128 : 257~266 (1979)