

# 農作物에 對한 납(pb)의 吸收 및 被害輕減에 關한 研究

## II. 石灰와 磷酸物質施用이 土壤中 납(pb) 溶出量에 미치는 影響

金奎植 · 金福榮 · 韓基確

農業技術研究所

### Studies on Uptake by Crops of Lead and Reduction of it's Damage

#### II. Effect of application of calcium and phosphate materials on Pb Solubility in Soil

Kyu Sik Kim, Bok Young Kim and Ki Hak Han

Agricultural Sciences Institute, Suweon, Korea

#### SUMMARY

A column test was conducted to find out the effect of application of slaked lime, calcium sulfate, calcium superphosphate, and phosphoric acid on the solubility of lead in soil. The soil was adjusted to 310.8 ppm concentration of Pb and applied with amounts of calcium equivalent to 600, 1000, 2000 ppm as slaked lime; sulfate 144, 288, 432 ppm as calcium sulfate; phosphate 95, 190, 285 ppm as calcium superphosphate and phosphoric acid, respectively.

The results obtained are as follows:

1. The increasing application of improvement agents reduced the amounts of water soluble Pb in soil. Phosphoric acid was the most effect among to the treatments.
2. The slaked lime treatment has the highest pH of soil and the lowest at the phosphoric acid one. The soil Eh has a reverse tendency the soil pH.
3. Water soluble Ca, PO<sub>4</sub> and SO<sub>4</sub> contents increased with increasing application amounts of improvement agents in soil.
4. 1N-NH<sub>4</sub>OAC soluble Pb content in soil was a decreasing tendency in the order of calcium superphosphate, phosphoric acid, slaked lime, calcium sulfate and control after experiment.

#### 緒 言

우리나라 土壤中 납(Pb)의 自然賦存量은 15.4 ppm<sup>16)</sup>이나 可溶性 납含量은 4.67 ppm<sup>6)</sup>이라고 하며 都市 隣近土壤은 119.0—522 ppm<sup>10)</sup>, 鑛山隣近土壤은 109.8 ppm<sup>11)</sup>이라고 報告되고 있으며 이웃 日本土壤의 自然賦存量은 10.0 ppm<sup>2)</sup>, 鉛製鍊所隣近에서는 103 g/m<sup>2</sup><sup>5)</sup>, 혹은 500 m 以內에서 93—3.119 ppm<sup>1)</sup>이나 된다고 報告<sup>12)</sup>되고 있으며 土壤中에 汚染된 납은 여러가지 條件 또는 여他 成分에 따라서 土壤에 沈澱, 固定, 吸着, 置

換等に 依하여 不溶性 또는 難溶性으로 變化되기에 汚染된 납全體가 農作物에 被害를 주는 것이 아니라 水溶性이나 또는 農作物 뿌리에서 分비되는 有機酸에 依하여 可溶化되어 溶出되는 含量만이 主로 農作物에 吸收 또는 障害作用을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>17)</sup>

重金屬은 一般的으로 石灰物質이나 磷酸物質을 施用하거나 澆水로 因하여 土壤內에서 還元狀態로 維持되면 不溶性乃至 難溶性으로 變化되어 農作物에 吸收行이 적게되는 것으로 알려져 있다.<sup>1,3,7,8,9,14,15)</sup>

本 試驗에서는 납(Pb)이 汚染된 土壤에 消石灰, 石膏, 過石 및 磷酸을 施用量을 달리하여 납의 溶出量, 土壤의 pH 및 Eh變化, 칼슘, 黃酸根, 磷酸溶出量등을 室內試驗을 통하여 調査한 結果를 報告하는 바이다.

材料 및 方法

供試土壤은 表 1 과 같고, 試驗에 使用된 납化合物은 PbCl<sub>2</sub>이며 Pb로서 310.8ppm(0.3me/100g)을 土

壤에 充分히 混合하고 輕減劑로서 消石灰, 石膏, 磷酸을 表 2 와 같은 濃度 卽 Ca(OH)<sub>2</sub>는 Ca로 3.0, 5.0, 7.0me/100g, CaSO<sub>4</sub>는 SO<sub>4</sub>로 0.3, 0.6, 0.9me/100g, 過石 및 磷酸은 PO<sub>4</sub>로 0.3, 0.6, 0.9me/100g, 該當量을 土壤에 各各 處理하여 混合한 다음 500ml 들이 칼람에 充眞하고, 土壤과 물의 比率이 1:1 되게 하여 澆水後 室溫(18°C-20°C)에서 保管하면서 3, 9, 16, 28일에 土壤의 pH, Eh 및 칼람下部에서 溶液 50 ml 씩을 採取하여 Pb, Ca, PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>을 測定하였다.<sup>13)</sup>

Table 1. Chemical properties of soil used

Texture	pH (1:5)	O. M (%)	C. E. C. (mg/100 g)	Av-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)	Ex-Cations (me/100 g)			Av.-SiO <sub>2</sub> (ppm)	SO <sub>4</sub> (ppm)	Av.-Pb (ppm)
					K	Ca	Mg			
Sand Loam	5.4	1.2	6.3	67.0	0.34	2.95	0.78	57.0	200.0	1.0

Table 2. Treated concentration of calcium, sulfate, and phosphate in soil (Unit: ppm)

Material	Concentration				
Lime (Ca)	0	600	1,000	2,000	
Calcium sulfate (SO <sub>4</sub> )	-	144	288	432	
Calcium superphosphate (PO <sub>4</sub> )	-	95	190	285	
Phosphoric acid (PO <sub>4</sub> )	-	95	190	285	

結果 및 考察

1. 납 溶出量

消石灰 및 石膏處理에 依한 土壤中 납 溶出樣相을 調査한 結果는 表 3 과 같이 납의 溶出率이 對照區가 11%인데 比하여 消石灰 및 石膏處理 모두 施用量이 增加함에 따라서 減少하였으며 時日이 經過됨에 따라서 溶出率이 減少되었다. 消石灰는 납과 水酸基(OH)가 結合되어 Pb(OH)<sub>2</sub>의 形態로 되어 水不溶性으로

되거나 土壤의 pH가 높아져서 溶解度가 減少하기 때문에 납의 溶出率이 減少된 것으로 생각되며, 石膏施用的 경우 植物生長에 必要한 陰이온인 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 Pb<sup>2+</sup>와 沈澱反應을 나타낸다는 報告와 培養液中 黃酸이 없을 경우 납의 濃도가 10ppm에서 生育障害가 나타났으나 黃酸이 있을 경우는 PbSO<sub>4</sub>로 沈澱되기 때문에 50ppm에서 生育障害가 나타났다는 報告等으로 보아 石膏中 黃酸基가 납과 結合되어 PbSO<sub>4</sub>의 形態로 沈澱되므로서 溶解度가 떨어져서 납의 溶出率이 減少되는 것으로 생각된다. 그리고 消石灰와 石膏處理區에서 납의 溶出率減少效果는 類似하였다. 過石과 磷酸處理에 依한 土壤中 납의 溶出樣相은 表 4와같이 消石灰나 石膏處理와 마찬가지로 施用量이 增加함에 따라서 土壤中 납의 溶出率이 減少되며 時日의 經過에 따라서도 減少되었다. 過石과 磷酸은 이들중 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>이온이 납과 結合되어 Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 形態로 沈澱되므로서 溶出率이 減少되는 것으로 생각되며 過石과 磷酸間에는

Table 3. Water soluble lead concentration in the soil as application of lime and calcium sulfate (Unit: ppm)

Material	Concentration (ppm)	Days after application				Total	Water soluble rate (%)
		3	9	16	28		
Control	0	25.5	6.4	2.3	0.1	34.3	11.1
Lime (Ca)	600	16.8	4.8	1.7	0.5	23.8	7.6
	1,000	14.7	3.2	1.3	0.7	19.8	6.4
	2,000	10.6	1.1	1.2	0.5	13.4	4.3
Calcium sulfate (SO <sub>4</sub> )	144	14.3	6.3	2.8	0.3	23.7	7.6
	288	9.3	5.5	2.5	0.7	18.0	5.8
	432	6.8	3.4	2.4	1.1	13.8	4.4

**Table 4. Water soluble lead concentration in the soil as application of calcium superphosphate and phosphoric acid**

Material	Concentration (ppm)	Days after application				Total	Water soluble rate (%)
		3	9	16	28		
Control	0	25.5	6.4	2.3	0.1	34.3	11.1
Calcium Superphosphate	95	10.0	5.2	2.5	1.1	18.8	6.0
	190	8.8	4.4	2.4	0.9	16.5	5.3
	285	4.7	2.5	1.6	0.9	9.7	3.1
Phosphoric acid	95	12.4	4.1	2.0	1.0	19.5	6.2
	190	10.4	3.5	1.2	0.2	15.3	4.9
	285	5.1	2.3	1.1	0.7	9.2	3.0

용출률에 차이가 없었으나 過石과 磷酸이 消石灰나 石膏보다는 水溶性 Pb 용출減少 효과가 컸다.

**2. pH의 變化**

石灰 및 磷酸物質處理에 의한 土壤의 pH變化는 表 5와같이 消石灰는 施用量이 增加함에 따라서 5.5에서 8.2로 增加되었고, 時日이 經過함에 따라서 對照區에서는 0.1程度 增加하였으나 消石灰 600ppm區는 0.33, 1,000 ppm區는 0.27이 增加하였고 2,000 ppm區는 -

0.07程度로 增加幅이 減少되는 傾向이었다. 그러나 石膏, 過石 및 磷酸施用區는 施用量이 增加함에 따라서 pH가 減少하는 傾向을 나타내고 있으며 時日이 經過함에 따라서는 多少 增加하는 傾向이었다. 이들 化合物은  $SO_4^{--}$ 나  $PO_4^{--}$ 이온이 含有되어 이들이 土壤을 酸性으로 만드는 것으로 생각되며 特히 磷酸은 칼슘과 같은 陽이온이 없는 酸이기때문에 pH가 더 낮은 것으로 생각된다. 時日이 經過함에 따라서 pH가 多少增加

**Table 5. Changes of soil pH as application of lime, calcium sulfate, calcium superphosphate and phosphoric acid**

Days after application	Control (ppm)	Lime			Calcium sulfate			Calcium superphosphate			Phosphoric acid		
		600	1,000	2,000	144	288	432	95	190	285	95	190	285
3	5.50	6.90	7.50	8.20	5.50	5.40	5.10	5.40	5.23	5.23	5.00	4.50	4.30
9	5.77	7.03	7.57	7.90	5.73	5.57	5.50	5.70	5.57	5.50	5.37	4.90	4.57
16	5.83	7.07	7.57	7.80	5.80	5.73	5.63	5.87	5.73	5.80	5.47	5.27	4.87
28	5.60	7.23	7.77	8.13	5.77	5.57	5.43	5.70	5.63	5.53	5.60	5.13	4.73

하는 것은 土壤의 緩衝能때문에 이들의 隱이온이 土壤에 吸着되어 對照區와 類似한 쪽으로 pH를 나타내기 때문으로 생각된다.

**3. Eh의 變化**

石灰 및 磷酸物質處理에 의한 土壤의 Eh變化는 表 6과 같이 消石灰는 施用量이 增加함에 따라서 +291

mv에서 -22 mv 까지 減少되었으며 時日이 經過함에 따라서는 減少되며 處理後 28日에는 +206 mv에서 -62 mv 까지 低下되었다.

石膏, 過石, 磷酸處理에서는 對照區 +291 mv보다 增加되었고 施用量이 增加됨에 따라서는 增加되는 傾向이었으며, 時日이 經過함에 따라서는 減少하는 傾向을

**Table 6. Changes of Eh of the soil solution as the application of lime, calcium sulfate, calcium Superphosphate and phosphoric acid (Unit : mv)**

Days after application	Control (ppm)	Lime			Calcium sulfate			Calcium superphosphate			Phosphoric acid		
		600	1,000	2,000	144	288	432	95	190	285	95	190	285
3	+291	+288	+238	-22	+328	+378	+363	+383	+378	+328	+328	+348	+512
9	+247	+151	+117	+84	+351	+264	+364	+286	+361	+357	+377	+411	+427
16	+225	+128	+33	-37	+308	+294	+245	+287	+293	+284	+311	+354	+392
28	+206	+48	-32	-62	+229	+212	+187	+222	+248	+272	+261	+275	+368

나타내었다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 OH기가 水中에서 一電位를 나타내기 때문에 施用量增加에 따라서 Eh가 낮아지며 (標準電極電位:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}, -0.4 \text{ volt}$ )<sup>4)</sup>  $\text{CaSO}_4$ 는  $\text{SO}_4$ 기가 水中에서 +電位를 나타내기 때문에 施用量增加에 따라서 Eh가 높아지는 것으로 생각된다. (標準電極電位:  $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}, +0.17 \text{ volt}$ )<sup>4)</sup>

4. 水溶性 Ca,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4$  含量

石灰 및 磷酸物質施用에 의한 Ca,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ 含量은

表 7에서와 같이 Ca는 消石灰, 石膏, 過石의 施用量이 增加함에 따라서 增加하였으며 磷酸增施에 따라서는 減少되었다. 이는 磷酸이 Ca와 結合되어 水不溶性으로 되기 때문에 생각되며  $\text{SO}_4$ 含量은 石膏, 過石의 施用量增加에 따라서 增加되었으며 消石灰의 施用量 增加에 따라서는 多少增加하나 磷酸增施에 따라서는 減少되었다.  $\text{PO}_4$ 含量은 過石과 磷酸增施에 따라서 增加하나 其他는 別 影響이 없었다. 이들 成分들이 含有된 物質을 增施함에 따라서 各成分이 增加되는 것으로 생

Table 7. Contents of water soluble calcium, sulfate and phosphate as the application of lime, calcium sulfate, calcium superphosphate and phosphoric acid (Unit : ppm)

Elements	Control	Lime			Calcium sulfate			Calcium superphosphate			Phosphoric acid		
		600	1,000	2,000	144	288	432	95	190	285	95	190	285
Ca	465.6	694.1	915.0	1,102.2	703.6	852.1	981.1	518.0	881.8	1,201.3	730.6	503.6	398.7
$\text{SO}_4$	324.3	320.1	369.0	405.1	801.9	1,156.2	1,308.2	692.9	1,170.9	2,429.9	318.1	283.1	267.4
$\text{PO}_4$	3.8	4.8	5.5	5.0	4.4	4.7	4.4	5.1	9.1	22.2	11.0	17.3	61.3

각되어진다.

5. 試驗後 土壤의 Pb含量

試驗後 土壤의 1N- $\text{NH}_4\text{OAC}$ 可溶性 납含量은 그림 1과 같이 過石處理區가 가장 적고 石膏處理區가 가장 많은 것으로 나타났다. 水溶性으로 溶出된 含量은 磷酸이 가장 적고 消石灰가 가장 많았다. 그러므로 磷酸物質이 石灰物質보다 水溶性 및 1N- $\text{NH}_4\text{OAC}$ 可溶性 납含量이 적었는데 이는 Pb가  $\text{PO}_4^{3-}$ 와 結合될 때

$\text{SO}_4^{2-}$ 나  $\text{OH}^-$ 와 結合될 때 보다도 溶解度가 더 낮기 때문인 것으로 생각되며 土壤中 310.8 ppm 處理에서 135-167.2 ppm이 可溶性含量이므로 이는 處理量의 大部分을 차지하는 43.4~54%程度에 該當되며 水溶性으로 溶出된 含量은 9.2-34.3 ppm으로 處理量의 3.0~11.1%에 該當되었다. 따라서 土壤에 沈澱, 固定, 吸着, 置換 등에 의하여 不溶性 또는 難溶性으로 變化된 含量은 35~53.5%程度로 생각된다.

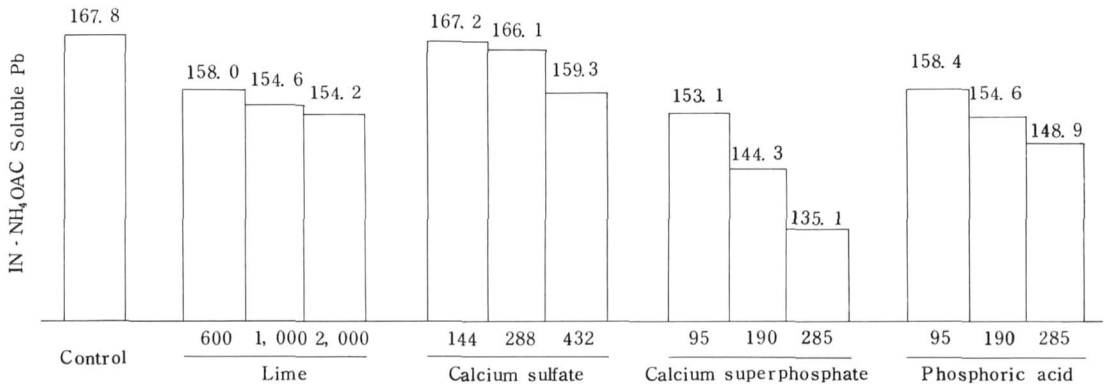


Fig. 1. 1N-NH<sub>4</sub>OAC Soluble Lead contents in soil after water Soluble Lead was extracted for 28 days.

摘 要

土壤中에서 납(Pb)의 溶出輕減效果를 究明하기 爲

하여 土壤에 납을  $\text{PbCl}_2$ 로 310.8 ppm 處理하고 輕減劑로서 消石灰, 石膏, 過石, 磷酸을 處理하여 澆水後 室溫에 保管하면서 溶出量 및 Ca,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ 와 pH,

Eh를 測定한 結果는 다음과 같다.

1. 납 溶出量은 輕減劑施用量이 增加할수록 減少되었으며  $H_3PO_4$  및 過石이 溶出抑制效果가 좋았다.
2. 土壤의 pH는 消石灰가 높고 磷酸區가 낮으며 土壤의 Eh는 反對의 傾向이었다.
3. 土壤中の 水溶性 Ca,  $PO_4$  및  $SO_4$  含量은 輕減劑 施用量이 增加할수록 增加되었다.
4. 試驗後 土壤의 可溶性 납含量은 過石, 磷酸, 消石灰, 石膏, 對照의 順으로 낮은 傾向이었다.

### 引用文獻

1. David E. Koeppe Raymond J. Miller. 1970. Lead Effects on Corn Mitochondrial Respiration. Science 167: 1376-1378.
2. 小林隆. 1975. 土壤中微量重金屬의 天然賦存量および 毒性等について. 公害と對策 11 (11): 82~94.
3. 石塚喜明, 田中明. 1962. 水稻の要素代謝に關する 研究(第8條) 鉛 水銀, 砒素, 特に これらの 害作用を中心として. 日本土壤肥科學雜誌 33(9): 421~423.
4. 全學濟. 1976. 理化學大事典. 創元社: 1560.
5. Jackson D.R. and A.P. Watson. 1977. Disruption of Nutrient Pools and Transport of Heavy Metals in a Forested Watershed Near a Lead Smelter. J. Environ. Qual. 6(4): 331-337.
6. 金福榮, 金奎植, 趙在規, 李敏孝, 金善寬, 朴英善, 金福鎮. 1982. 韓國는 土壤 및 玄米中 重金屬(Cd, Cu, Zn, Pb)의 天然賦存量에 關한 調查研究. 農試報告 24: 51~57.
7. 金奎植, 金福榮, 李敏孝, 韓基碩, 金萬壽. 1985. 水稻의 銅被害에 對한 水管理 및 石灰物質의 效果. 韓國環境農學會誌 4(2): 102~107.
8. 金奎植. 1980. 畚土壤에 있어서 石灰施用이 水稻의 카드뮴 吸收에 미치는 影響. 忠北大學校 大學院 論文集 6: 179~190.
9. 金正玉, 河永來, 金福鎮. 1978. 水稻品種別 重金屬抑制에 對한 水管理 및 石膏의 效果. 土壤肥科學會誌 11(2): 113~118.
10. 李圭男, 趙男俊, 李光國. 1981. 서울시내 일원의 高水敷地土壤汚染度調查. 서울綜合技研報 17: 264~274.
11. 문화회, 김언기, 전성환, 김학엽. 1981. 광산지역농경지土壤中 重金屬含有量. 국립환경연구소보 3: 175.
12. 武長宏, 吉羽雅昭. 1984. 群馬縣安中市의 亞鉛製鍊所週邊地域의 重金屬による 土壤汚染と その 經年變化. 日本土壤肥科學雜誌 55(3): 225~234.
13. 農村振興廳. 1980. 土壤化學分析法.
14. Reddy C.N., and W.H. Patrick, Jr. 1977. Effect of Redox Potential and pH on the uptake of cadmium and Lead by Rice Plants. J. Environ. Qual. Vol 6(3): 259-262.
15. 成敏雄. 1976. 鉛(pb) 이온의 泥濘과 植物生長의 抑制에 關한 研究. 韓國植物學會誌 19(1): 1~6.
16. 서윤수, 문화회, 김언기. 1981. 土壤重金屬 自然含有量에 關한 研究 - 논土壤을 中心으로 - 국립환경연구소보 3: 177.
17. 漆谷政夫. 1979. 土壤汚染의 機構と解析. 産業圖書: 232~241.