

굴 폐화석시용에 따른 토양 내 중금속 동태 변화

이주영 · 홍창오¹⁾ · 이창훈¹⁾ · 이도경²⁾ · 김필주^{1,3)*}

농업과학기술원 식물영양과, ¹⁾경상대학교 응용생명과학부,

²⁾South Dakota State University, Plant Science Department, ³⁾경상대학교 농업생명과학원

(2005년 11월 11일 접수, 2005년 12월 14일 수리)

Dynamics of Heavy Metals in Soil Amended with Oyster Shell Meal

Ju Young Lee, Chang Oh Hong¹⁾, Chang Hoon Lee¹⁾, Do Kyoung Lee²⁾, and Pil Joo Kim^{1,3)*} (Department of Plant Nutrition, National Institute of Agricultural Science and Technology (NIAST), ¹⁾Division of Applied Life Science, Graduate School, Gyeongsang National University, ²⁾Plant Science Department, South Dakota State University, ³⁾Institute of Agriculture and Life Sciences, Gyeongsang National University)

ABSTRACT: A large amount of oyster-shell waste has been illegally disposed at oyster farm sites along the southern coast of Korea, which already created serious environmental problems. Therefore, the study was undertaken to increase the consumption of oyster shell meal as a soil amendment. The effects of oyster shell meal on dynamics of heavy metals and uptake of heavy metals by spring Chinese cabbage were evaluated in silt loam soil (in Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam-do, Korea), where 0, 4, 8, 12 and 16 Mg ha⁻¹ oyster-shell meal fertilizer were added. Lime treatment (2 Mg ha⁻¹) was selected as a control. In the results of this study, cabbage yields were increased by increasing levels of oyster-shell meal fertilizer. With increasing levels of oyster-shell meal fertilizer, total heavy metals concentrations were not significant among treatments. However, 0.1N HCl extractable heavy metals concentration was significantly reduced due to increasing of soil pH. A lot of portion (ca. 80~90%) heavy metals fraction of all fractions was residual phase in soil after harvesting. The contents of Cu, Mo, Zn in cabbage were slightly increased by increasing levels of oyster shell meal fertilizer. However, there were no toxic symptoms of heavy metals during cultivation. Conclusively, it was estimated that oyster shell fertilizer could be a good amendment to increase productivity of crop and reduce uptake of heavy metals by crop and mobility of heavy metals in soil.

Key Words: Oyster-shell meal, heavy metals, heavy metal fraction, liming

서 론

굴양식이 가장 활발하게 진행되고 있는 경남지역에는 2000년에 약 3,599 ha 면적의 바다에 굴양식 면허가 발부되어 있으며, 굴 가공과정 중 매년 약 230천 톤~258천 톤의 굴 폐각이 발생되고 발생량의 대부분은 통영, 거제 및 고성과 같은 특정지역에 국한되고 있다. 발생 굴 폐각의 약 50%는 굴 채묘용으로 그리고 약 10% 정도만이 비료와 공업용원료로 재 활용되고 있으며, 40%는 해안지역 쓰레기로 야적 방치되고 있어 문제가 되고 있다. 굴 폐각이 해당지역 해안의 몇몇 인

근마을에 국한되어 발생이 제한된 지역 내 굴 폐각 처리장 확보 및 설치에 상당한 어려움을 겪고 있다^{1,2)}.

굴 폐각의 문제를 효과적으로 해결하기 위해 지금까지 굴 폐각을 소화 가공하여 생석회나 소석회로서 화력발전소의 탈황제, 도로포장제, 아스콘의 경화제, 폐수배출업소의 산성중화제 등으로 이용이 가능하며³⁻⁷⁾, 습담의 암거배수자제로 활용하거나⁸⁾ 분쇄 가공하여 산성토양의 산도교정제 등으로의 활용방안이 꾸준히 연구되어 왔다^{9-15,5)}. 폐화석비료의 사용 확대를 위해 2000년 9,183천 톤의 정부지원 시범공급 계획을 수립하였으나 공개입찰과정 중 동종업체간 과당경쟁에 의한 공급금액 하락 등의 원인이 복합적으로 발생하여 목표치의 약 36.5%(3358천 톤)밖에 공급하지 못하였다. 2002년 경남 지역 12개 굴 폐화석 생산등록업체 중 4개 업체가 GR(good recycle) 인증을 획득하여 굴 폐화석 비료의 품질향상을 통

*연락처:

Tel: +82-55-751-5466 Fax: +82-55-757-0178

E-mail: pjkim@nongae.gsnu.ac.kr

한 소비량 증대를 피하고 있으나¹⁶⁾, 아직까지 소비량이 증대되지 않고 있는 실정이다.

굴 폐화석의 수요증진을 위해서는 적절한 정책적 지원과 굴 폐화석의 효과를 정확히 평가하고 제품개량에 대한 연구가 필수적일 것이다. 지금까지 굴 폐화석 비료에 대한 연구의 대부분은 토양산도 교정능력을 기준으로 타 석회질 비료(소석회, 석회고토 등)와 처리효과를 상대 비교하여 왔다^{9,5,10-15)}. 이 과정에 폐화석의 시용수준에 따른 작물과 토양의 반응특성의 평가나 과량 시용 시 나타날 수 있는 토양의 미시환경 변화에 대한 깊은 조사는 미미하게 이루어져 왔다. 따라서 본 연구팀에서는 현재 남해안 지역에서 발생량이 날로 증가되어 지역적 문제가 되고 있는 굴 폐각으로 제조된 굴 폐화석 비료 시용에 따른 작물생육과 토양의 이화학적 특성에 미치는 영향⁷⁾과 토양 내 생물학적 활성에 미치는 영향¹⁸⁾을 보고하였다. 그러나 무엇보다도 폐기물의 재활용에 있어 가장 민감하고 세심한 주의를 요하는 부분이 중금속과 같은 유해물질의 혼입에 따른 토양 및 작물의 오염에 대한 우려일 것이다.

토양 내 중금속의 반응성 및 작물에 대한 이용도는 토양의 pH, CEC, 유기물 및 점토함량과 같은 이화학적 특성에 직접적 영향을 받는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 지금까지 대부분의 토양내 중금속 분포는 0.1 N HCl 용액으로 단순 침출방식으로 조사되어 왔다. 단순침출방식으로 조사된 중금속의 농도만으로 토양 내 중금속의 존재형태나 식물체로의 전이가능성을 평가하기에는 다소 한계가 있었다. 이러한 기술적 한계를 극복하기 위해 침출용액의 pH를 달리하여 연속침출기법(sequential extraction)으로 중금속의 존재형태를 조사하고 주변 환경에 대한 영향을 평가한 간접 평가하는 기법이 연구되어 활용되어오고 있다. 중금속의 연속침출법은 침출순서나 용액의 농도 및 pH 등의 차이에 따라 분획특성이 다소간 차이가 있으나, 일반적으로 연속침출법에서 중금속은 수용성(water soluble phase), 치환성 및 carbonate 결합태(Acidic phase), Fe/Mn oxide 결합태(Reducible phase), 유기물 결합태(Oxidizable phase)와 광물 내 고정태(Residual phase)의 5가지 유형으로 크게 분류하고 있다^{20,22)}.

굴폐화석 원료와 비료제품 중 중금속 농도는 대단히 낮은 수준이어서 폐화석 비료의 연용에 따른 토양 내 중금속의 오염 가능성은 대단히 낮을 것으로 판단된다. 그러나 혹시 있을 지도 모를 가능성을 조사하기위해 폐화석 비료가 과량의 시용된 토양에서 중금속의 총합량과 분획특성을 조사하여 중금속에 의한 환경오염가능성을 평가하였다.

재료 및 방법

굴폐화석 비료의 특성

전보¹⁷⁻¹⁸⁾에서 기술한바와 같이 공시 굴폐화석 비료는 경남 거제시 소재 C 회사의 제품을 이용하였다.

공시 재료의 pH는 9.2, 석회함량(CaO)이 41.9%, 알칼리분이 42.8% 이었으며, 유기물이 1.71%, 인산이 0.15%, 칼리(K₂O)와 고토(MgO)가 각각 0.08% 및 0.81% 함유되어 있는 입경 1.70 mm 이하의 분말형 제품이었다. 공시 재료는 Cu와 Zn를 제외하고 극히 미량의 중금속을 함유하고 있었다(Table 1).

본 시험은 경상대학교 연구시험포장의 미사질 양토(SiL)에서 수행되었다. 공시토양 pH는 5.8, 유기물 함량은 21.0 g kg⁻¹, 유효인산 함량은 117 mg kg⁻¹을 함유하는 토양에서 연구가 수행되었다. 처리구는 소석회 2 Mg ha⁻¹의 대조구와 굴폐화석 비료 0, 4, 8, 12, 16 Mg ha⁻¹의 5개 처리 등 총 6개 처리 설정하여 3반복으로 수행되었다. 이때 돈분퇴비를 배추정식 5일전에 15 Mg ha⁻¹을 처리하였으며, 화학비료는 작물별 시비처방기준²³⁾에 따라 N-P₂O₅-K₂O를 320-78-198 kg ha⁻¹ 사용하였다.

토양 내 중금속함량 조사 및 중금속 분획

배추 수확 후의 토양을 채취하여 자연건조 후 사분(<2 mm)하여 중금속조사에 이용하였다. 1차적으로 토양내 0.1N HCl

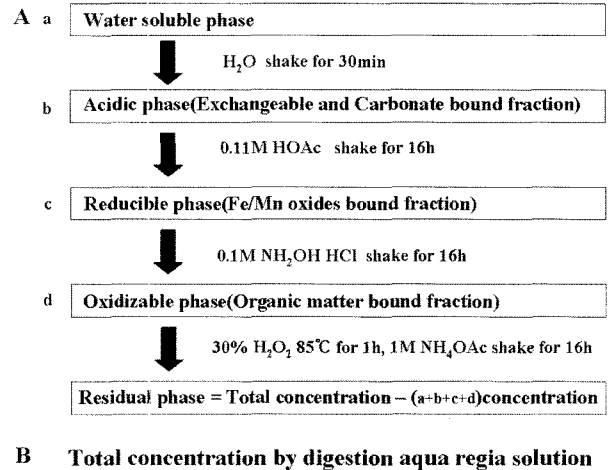


Fig. 1. Procedure for sequential extraction of heavy metals in soil. (Note: Total concentration of heavy metals was determined by digestion of aqua regia solution and residual phase was calculated by the difference from total and the sum (a+b+c+d)).

Table 1. Contents of heavy metals in oyster shell meal fertilizer used in the test

As	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
mg kg ⁻¹							
0.10	0.02	0.01	8.60	0.60	0.10	0.06	9.15

Note) Hg was not detected.

가용성 중금속과 왕수분해에 의해 중금속 총 함량을 조사하였다. 그리고 중금속 형태별 함량은 연속추출법에 의해 조사하였다²⁴⁾. 수용성 중금속은 토양에 증류수를 가하여 30분간 침출하였고, 침출 후 남은 토양에 0.11M acetic acid를 가하여 치환성 및 carbonate 결합태 중금속을 침출 하였다. 이어서 0.1M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 을 가하여 Fe/Mn oxide 결합태 중금속을 침출하였다. 침출 후 남은 토양에 30% H_2O_2 를 가하여 85°C에서 분해 후 1M NH_4OAc 용액을 가하여 유기물 결합태 중금속을 침출하였다. 광물내 고정태 중금속은 중금속 총 함량에서 위의 4가지 형태의 중금속 함량을 감하여 구하였다^{20,25)}. 각 형태의 중금속을 침출 후 상등액을 0.2 μm cellulose acetate membrane filter로 여과한 후 ICP로 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn의 함량을 측정하였다.

결과 및 고찰

수량특성

전보¹⁷⁾에서 보고한바와 같이, 봄배추 수량은 굴폐화석 비료가 8 Mg ha^{-1} 까지 시용량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 그 이상의 시용수준에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 수량반응식을 이용하여 배추 최고수량은 굴폐화석 8.9 Mg ha^{-1} 처리 시 가능하였다. 소석회 2 Mg ha^{-1} 을 시용한 대조구의 배추수량은 굴폐화석 비료 2 Mg ha^{-1} 시용시에 비해 다소 높았으며, 굴폐화석을 약 4.1 Mg ha^{-1} 시용시 비슷한 수준의 수량획득이 가능한 것으로 산정되었다.

토양의 이화학적 특성

전보¹⁷⁾에서 보고한바와 같이 굴폐화석 시용량이 증가함에 따라 토양 pH가 일정하게 증가하였다. 무처리구의 토양 pH가 봄배추 생육중기와 후기에 각각 5.8과 6.0이었으며 대조구인 소석회 2 Mg ha^{-1} 처리구는 각각 6.3과 6.6으로 상승하였다. 이는 굴폐화석을 약 4 Mg ha^{-1} 처리 때와 비슷한 값으로 굴폐화석의 산성토양 개량효과는 소석회에 비해 다소 양적인 측면에서 낮은 것으로 조사되었다. 동일시기에 굴폐화석 무처리구의 치환성 칼슘 함량은 각각 8.0과 7.7 $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ 이었으

며 대조구인 소석회 처리구의 치환성 칼슘 함량은 각각 8.3과 8.1 $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ 이었다. 이는 굴폐화석 4 Mg ha^{-1} 처리시 생육중기와 수확기 치환성 칼슘 함량 8.4와 8.3 $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ 에 비해 다소 낮은 값이었다. 결과적으로 굴폐화석 비료의 토양 pH 개량효과와 칼슘공급 효과는 소석회에 비해 다소 떨어지는 것으로 조사되었으며, 대조구와 동일한 수준의 토양 개량 및 칼슘공급 효과를 얻기 위해서는 약 4 Mg ha^{-1} 을 시용이 필요 할 것으로 평가되었다.

중금속의 총 함량

배추 수확 후 조사된 토양 내 주요 중금속 중 수은은 검출되지 않았으며, 거의 대부분의 중금속 함량은 굴폐화석 시용량이 증가함에 따라 약간 씩 증가하는 경향을 보였다. 그러나 처리 간 통계적 유의차는 인정되지 않았다(Table 2). 이는 본 시험에 사용된 굴폐화석 중에 중금속성분이 대단히 미량으로 함유되어 있기 때문으로 판단된다. 이 등⁵⁾이 조사한 결과에 따르면 굴폐각 중 중금속성분은 거의 검출되지 않았으며, 4 Mg ha^{-1} 의 굴폐각을 사용하여 벼를 재배한 결과 수확 후 토양 내 비소가 무처리구(29.6 mg kg^{-1})에 비해 굴폐각 처리구(41.8 mg kg^{-1})에서 약간 증가하였으며, 기타 중금속 함량 증가는 없었다고 보고 하였다. 그러나 본 시험에서 굴폐화석 비료를 과량(16 Mg ha^{-1})으로 시용했음에도 불구하고 비소를 포함한 중금속 총 함량 증가의 뚜렷한 경향은 찾을 수 없었다. 산업 부산물의 농업적 활용에 있어 가장 조심스럽게 취급되고 있는 부분이 중금속과 같은 유해성분의 유입 가능성 부분에 있어 굴폐화석은 안전한 석회물질로 분류할 수 있다고 판단된다.

0.1N HCl 가용성 중금속

배추 수확 후 토양 내 0.1N HCl 가용성 중금속성분의 함량은 모든 처리구에서 토양오염 우려기준 이하의 미미한 수준으로 분포하였다(Table 3). 토양 내 중금속의 총 함량은 굴폐화석 비료의 시용량이 증가함에 따라 다소 증가하는 경향이 있었으나(Table 2), 0.1 N HCl 가용성 비소, 크롬, 구리, 납의 함량은 오히려 다소 감소하는 경향을 보였다. 이는 Fig.

Table 2. Changes of total heavy metal contents in soil amended oyster shell meal fertilizer with different levels

Liming materials	Application rate (Mg ha^{-1})	As	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
		mg kg^{-1}							
Lime	2	18.5	0.73	16.9	18.0	4.3	23.4	38.9	55.0
	0	18.3	0.72	16.1	17.7	4.2	23.2	38.7	54.9
	4	18.8	0.88	19.9	20.9	4.7	25.7	39.0	55.5
	8	19.3	0.76	20.3	21.8	4.5	26.1	36.4	57.5
	12	19.8	0.71	21.1	22.6	4.3	26.4	38.6	60.2
Oyster shell meal	16	20.3	0.64	23.1	23.1	4.6	28.8	42.4	62.8
	LSD 0.05	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns

Note) Hg was not detected.

Table 3. Changes of 0.1N HCl extractable heavy metals in soil after harvesting

Lime materials	Application level (Mg ha ⁻¹)	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
		mg kg ⁻¹						
Warning Criteria		6.00	1.50	4.00	50	40	100	300
Lime	2	1.07	0.07	0.30	2.23	1.34	1.77	7.95
	0	1.22	0.06	0.33	2.77	1.35	3.03	8.00
Shell meal	4	1.09	0.07	0.32	2.00	1.49	1.87	8.50
	8	0.75	0.06	0.18	1.05	1.38	1.19	8.96
	12	0.68	0.07	0.19	1.02	1.37	1.03	9.75
	16	0.49	0.06	0.09	0.54	1.12	0.60	9.23
LSD 0.05		0.33	ns	0.15	0.63	ns	0.67	ns

Note) Hg and Mo were not detected.

2에서처럼 굴폐회석의 시용수준이 증가함에 따라 토양 pH가 크게 증가하여 비소, 크롬, 구리, 납과 같은 중금속의 가용성 함량을 감소시킨 것으로 판단된다.

일반적으로 대부분 중금속성분의 토양 내 용해도와 가용성은 토양의 pH 변화에 크게 달라질 수 있다. 토양 pH가 산성 쪽으로 낮아질수록 중금속 용해도는 크게 증가하는 반면, 토양의 pH가 중성범위 이상의 알칼리 쪽으로 높아질수록 중금속의 용해도는 크게 낮아지는 것으로 알려져 있다²⁶⁾. 토양 pH가 증가함에 따라 중금속의 용해도는 감소되고, 토양교질의 음하전도가 증가하고 양이온성의 중금속의 흡착량은 증가하여 용액에 대한 가용화율과 작물에 의한 흡수이용율이 크게 감소되는 것으로 알려져 있다²⁷⁾.

결과적으로 굴폐회석은 제재 자체내 중금속성분 함량이 매우 낮을 뿐 아니라 토양의 pH를 증대시켜 토양 내 중금속의 가용화를 크게 저감시킬 수 있어서 안전농산물 생산을 위한 친환경소재로 농업적 활용가치가 높을 것으로 생각되었다.

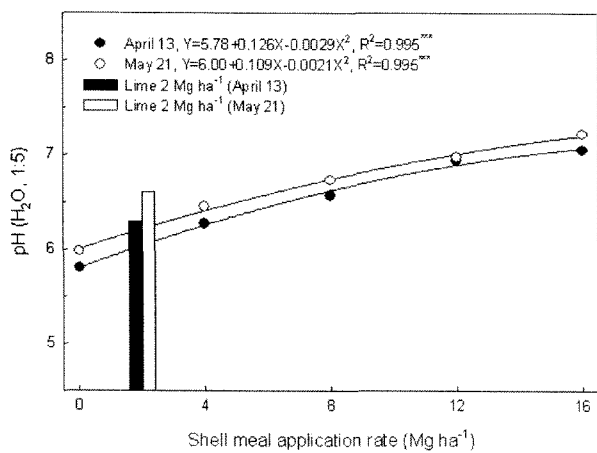


Fig. 2. Changes of pHs of soil amended oyster shell meal with different rates during spring Chinese cabbage cultivation in 2004.

침출형태별 중금속성분의 함량변화

중금속의 연속추출법에 의한 분류된 5가지 유형의 중금속 성분(Fig. 1) 중, 수용성과 치환성 및 탄산염 결합태 중금속 성분은 식물에 의해 비교적 쉽게 흡수할 수 있는 형태로 분류되고 있다. 중금속성분의 분획특성은 pH에 대단히 의존적이어서 토양 pH의 변화에 따라 결합형태가 변화할 수 있다.

봄배추 수확 후 굴폐회석 시용에 따른 As, Cr, Cu, Pb 등 중금속성분의 분획특성 변화를 조사한 결과(Fig. 3), As, Cr, Cu, Pb의 수용성 함량, 치환성과 carbonate 결합태 중금속

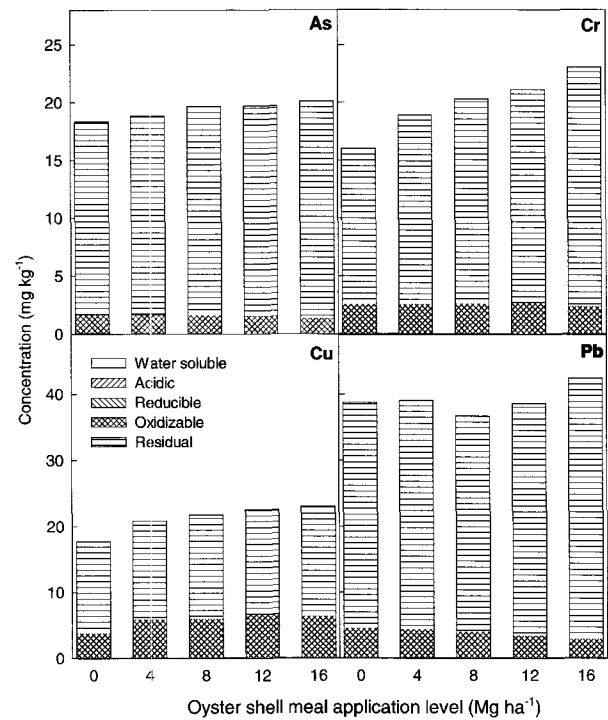


Fig. 3. Fractionation characteristics of heavy metals in soil amended oyster shell meal fertilizer with different rates.

속성분 및 Fe/Mn oxide 결합태 중금속성분은 거의 존재하지 않아 주변 환경으로 유출되거나 식물에 의하여 흡수되기 때문에 축적가능성은 거의 없는 것으로 조사되었다. 각 중금속의 전 함량 중 약 10% 내외가 유기물과 결합된 형태로 분포하였다. 나머지 약 80~90%는 광물 내 고정형태인 residual phase로 존재하였다. 굴폐회석 사용량이 증가에 따라 각 중금속의 총 함량은 다소 증가하였으며, 토양유실에 의한 생활 환경으로 유출되거나 생물에 의해 흡수이용이 불가능한 형태의 residual phase의 함량만이 증가하였다. 이와 같은 결과에 대한 원인 해석은 굴폐회석의 사용으로 토양 pH가 증대되고 대부분의 양이온성 중금속이 토양교질 내 증진된 음하전에 강하게 흡착될 뿐만 아니라 일부는 인산 등과 침전물을 형성하였기 때문으로 판단된다.

토양의 pH가 상승하면 토양의 음하전도는 증가하고 양이온성 중금속성분의 대부분은 토양교질에 더욱 강하게 흡착되어 불용화되는 것으로 알려져 있다²⁶⁾. 식물에 흡수될 수 있는 형태의 수용성과 치환성 및 탄산염 결합태 중금속성분은 굴폐회석 사용량이 증가 할수록 토양 pH가 증가하여 안정한 결합형태로 전환하게 된다. 그리고 토양에 인산이 첨가되면 토양교질에 특이적 흡착하여 음이온 기를 제공하면서 토양교질의 음하전도를 증대시켜 양이온성 중금속의 흡착능을 증대시키는 것으로 알려져 있다²⁸⁾. 중금속으로 오염된 토양에 pH를 높여 주고 인산과 같은 음이온 기를 제공하게 되면 양이온성 중금속은 쉽게 침전물을 형성하여 가용화율이 크게 저감될 수 있다²⁷⁾.

공시재료인 굴폐회석은 자체가 강한 알칼리성 자재일 뿐만 아니라 인산을 약 0.15% 함유하고 있어 토양의 음하전을 증대시켜 양이온성 중금속의 토양 내 흡착량을 증대시키고, 화학비료와 퇴비를 통해 공급된 인산과 같은 음이온과 반응하여 불용성으로 침전되어 안정화되는 것으로 판단된다.

식물체의 중금속 흡수

수확기 배추 식물체내 중금속의 흡수특성(Table 4) 중 굴 폐회석 사용량 증가에 따라 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 아연(Zn)의 함량이 다소 증가하는 경향을 보였다.

일반적으로 토양 내 중금속성분(Cu, Co, Fe, Mn, Zn)의 식물에 대한 유효도는 토양 pH가 상승할 수 록 감소하는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 그러나 폐회석 사용량의 증대로 인해 토

양 pH가 상승하였음에도 불구하고 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 아연(Zn)의 흡수량은 다소 증대한 경향을 보였다. 이는 시험에 사용된 폐회석이 다른 중금속 보다 상대적으로 많은 양의 Cu, Mo, Zn을 함유하고 있기 때문에 사용량의 증가에 따라 흡수량이 증대되어진 것으로 판단된다(Table 1). Cu, Mo, Zn은 작물의 생육에 필요한 미량원소이며 배추 생육기간 중이 세 가지 원소의 흡수 증대에 의한 육안적인 특정 이온 과다증상은 나타나지 않았다.

요 약

굴 폐회석은 남해안의 굴양식 지역을 중심으로 발생량이 매년 증가되고 있으나 재활용율이 낮아 지역적으로 문제가 되므로 토양개량제로서 재활용하고자, 굴 폐회석에 소량 포함되어 있는 중금속이 배추의 수량 및 중금속흡수 특성과 토양 내 중금속의 이동성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

굴 폐회석 사용에 따른 토양 내 0.1N HCl 가용 중금속 함량은 토양오염 우려기준 이하로 굴 폐회석을 다량사용 함에 따른 중금속성분의 토양 내 축적은 없었다. 굴 폐회석 사용량 증가에 따라 토양 내 중금속성분의 총 함량은 미미한 수준에서 증가하는 경향을 보였으나, 대부분의 중금속성분은 생물체 흡수가 불가능한 광물 내 고정된 중금속성분의 형태(residual phase)로 존재하였다. 폐회석의 사용량을 증가시키면 배추 체내 Cu, Mo, Zn의 흡수량은 다소 증가하는 경향을 보였으나 우려할 만한 수준은 아니었으며 생육기간 동안 육안적으로 특정 이온과다에 의한 독성증상은 나타나지 않았다.

이상의 결과를 통해 굴 폐회석 사용은 토양의 pH 개선, 중금속 축적의 배제는 물론, 작물 수량증대에 효과가 현저하므로 양질의 토양개량제로서 활용이 가능한 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. No, N. H. (1979) Plan for disposal of oyster shell meal. *Report of research estimate in province*. p. 402-426.
2. Gyeongnam-province. (1991) Countermeasure for

Table 4. Heavy metal contents of spring Chinese cabbage after harvesting

Liming materials	Application rate (Mg ha ⁻¹)	Heavy metal contents (mg kg ⁻¹)				
		Cu	Fe	Mn	Mo	Zn
Lime	2	36.2	455	35.9	4.8	33.2
	0	28.6	405	27.1	2.4	32.0
Oyster shell meal	4	35.8	504	38.4	5.2	35.7
	8	36.5	458	35.7	7.4	36.7
	12	47.6	410	34.5	9.4	38.2
	16	69.1	478	33.3	8.7	45.9
LSD 0.05		6.7	ns	ns	2.1	4.7

- disposal of oyster shell meal. *Report of research estimate in province*. Changwon.
3. Hashidate, Y. T. (1993a) Engineering characteristics of sand mixed with crushed oyster-shell. In *29th Proceeding of Japan Geotechnical Society*. p. 869-872.
 4. Hashidate (1993b) Application to sand compaction pile and characteristics of sand mixed with crushed oyster-shell. In *29th Proceeding of Japan Geotechnical Society*. p. 717-720.
 5. Lee, Y. H., Kim, J. G., Lee, H. S., Cho, J. S., and Ha, H. S. (1997) Effect of oyster shell, fly ash and gypsum application on rice yield and quality. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 30(3) 242-247.
 6. Lee, G. H., Fumon, K. K., and Daikon, D. M. M. (1998) Consolidation characteristics of saturated soil mixed with crushed-shell and clay. In *33rd Proceeding of Japan Geotechnical Society*. p. 423-424.
 7. Mijaji, Y. and Okamura, T. (2000) Geo-material properties of wasted oyster-shell-sand mixture and its application as material for sand compaction pile. In *29th Proceeding of Coastal Geotechnical Engineering in Practice*. Balkema, Rotterdam, p. 675-680.
 8. Kim, J. K., Lee, H. S., and Jo, J. G. (1994) The experiment to evaluate ability of oyster shell meal to neutralize acidic soil and to utilize oyster shell meal as material of underdrain. *Annual report of national Gyeongsangnamdo agricultural experiment station*. p. 535-545.
 9. Kim, J. G., Lee, H. S., Cho, J. G., and Lee, Y. H. (1995) Composition of crushed oyster shell and its application effect on vegetables. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 28(4) 350-355.
 10. Gyeongsangnamdo Agricultural Reserch and Extension Services. (1993) *Annual reserch report in 1993*. p. 430-441.
 11. Gyeongsangnamdo Agricultural Reserch and Extension Services. (1994) *Annual reserch report in 1994*. p. 535-545.
 12. Gyeongsangnamdo Agricultural Reserch and Extension Services. (1995) *Annual reserch report in 1995*. p. 556-560.
 13. Gyeongsangnamdo Agricultural Reserch and Extension Services. (1996) *Annual reserch report in 1996*. p. 577-580.
 14. Gyeongsangnamdo Agricultural Reserch and Extension Services. (1997) *Annual reserch report in 1997*. p. 266-580.
 15. Gyeongsangnamdo Agricultural Reserch and Extension Services. (2000) *Annual reserch report in 2000*. p. 245-450.
 16. Gyeongsangnamdo. (2003) *Gyeongnam statistical yearbook*. Changwon, Korea.
 17. Lee, J. Y., Lee, C. H., Yoon, Y. S., Ha, B. H., Jang, B. C., Lee, K. S., Lee, D. K., and Kim, P. K. (2005a) Effect of oyster-shell meal on improving spring chinese cabbage productivity and soil properties. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 38(5) 274-280.
 18. Lee, J. Y., Lee, C. H., Ha, B. H., Kim, S. C., Lee, D. K., and Kim, P. K. (2005b) Effect of oyster shell meal on improving soil microbiological activity. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 38(5) 281-286.
 19. Jo, S. J., Park, C. S., and Yeum, K. T. (2002) *Sajeong soil science*. Hyangmoon press. Seoul. p. 181-183.
 20. Ariza, J. L. G., I. Giraldez., D. Sanchez~Rodas., E. Morales. (2000) Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from south~west Spain. *The Science of the total environment* 246 271-283.
 21. Aguilar, J., Dorrnsoro, C., Fernandez, E., Fernandez, J., Garcia, I., Martin, F., and Simon, M. (2004) Soil pollution by a pyrite mine spill in spain: evolution in time. *Environmental Pollution* 132 395-401.
 22. Guibal, E. (2004) Interactions of metal ions with chitosan based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology* 38 43-74.
 23. RDA (Rural Development Administration, Korea), (1999) Recommendation standard of fertilization for crops. *National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA. Suwon (in Korea)*. p. 148.
 24. Sastre, J., A. Sahuquillo., M. Vidal., and G., Rauret. (2002) Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta* 462 59-72.
 25. Kaasalainen, M, M. Yli-Halla. (2003) Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution* 126 225-233.
 26. Bohn, H. L., B. L. McNeal, and G.A. O'Conner. (1985) *Soil Chemistry*, Wiley Interscience, Wiley, NY.
 27. McBride, M. B. (1994) *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, chap 4, p. 121-168.
 28. Bolan N. S., Adriano D. C., Duraisamy P., and Mani A. (2003) Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I.Effect of phosphate addition. *Plant and Soil* 250 83-94.