

## 논 토양에서 석탄회와 석고의 혼합제를 활용한 인산유출 저감

이용복<sup>1)</sup> · 이슬비<sup>2)</sup> · 오주환<sup>2)</sup> · 이창훈<sup>3)</sup> · 홍창오<sup>2)</sup> · 김필주<sup>2,4)\*</sup>

<sup>1)</sup>농업과학기술원, <sup>2)</sup>경상대학교 대학원 응용생명과학부, <sup>3)</sup>작물과학원 영남농업연구소, <sup>4)</sup>경상대학교 농업생명과학원  
(2008년 2월 15일 접수, 2008년 3월 26일 수리)

### Effects of Fly Ash and Gypsum Mixture on Reducing Phosphorus Loss from Paddy Soil

Yong Bok Lee<sup>1)</sup>, Seul Bi Lee<sup>2)</sup>, Ju Hwan Oh<sup>2)</sup>, Chang Hoon Lee<sup>3)</sup>, Chang Oh Hong<sup>2)</sup>, and Pil Joo Kim<sup>2,4)\*</sup> (<sup>1)</sup>National Institute of Agricultural Science & Technology, RDA, Suwon, 441-707, South Korea, <sup>2)</sup>Division of Applied Life Science (BK21 Program), Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, South Korea, <sup>3)</sup>Yeongnam Agricultural Research Institute, National Institute of Crop Science, Milyang, South Korea, <sup>4)</sup>Institute of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, South Korea)

**ABSTRACT:** Phosphorus transfer from agricultural soils to surface waters is an important environmental issue. Fly ash and phospho-gypsum which are industrial by-product were investigated as a means of reducing dissolved phosphorus in arable soil. To determine the optimum mixing ratio of fly ash (FA) and phospho-gypsum (PG) for reducing dissolved reactive P (DRP) in soil, various mixture ratio of FA and PG were mixed with two soil. The DRP content and pH in soils were analysed after 3 weeks incubation under flooding condition. Although DRP content in soils was significantly decreased by FA-PG mixture compared with control, there were no significant difference among the FA and PG mixture ratio of 75:25, 50:50, and 25:75. The mixture of 75% FA and 25% PG was selected for field test. A field experiment was carried out to evaluate the reducing DRP content in paddy soil to which 0 (NPK), 20 (FG 20), 40 (FG 40), and 60 (FG 60) Mg ha<sup>-1</sup> of the mixture were applied. The DRP content was reduced by 31% at the application rate of 60 Mg ha<sup>-1</sup>. In contrast to decreasing DRP, Ca-P content increased significantly with the mixture application rate. After rice harvesting, available SiO<sub>2</sub>, P, and exchangeable Ca content in soil increased significantly with application rate due to high content of Si, P, and Ca in the mixture. Mixtures of fly ash and gypsum should reduce P loss from paddy soil and increase soil fertility.

**Key Words:** Fly ash, phospho-gypsum, dissolved reactive phosphorus

### 서 론

농경지 인산 관리는 농업생산과 환경에 큰 영향을 미친다. 농경지에 인산함량이 적정수준 이하 일 때는 작물수량을 감소시키지만, 과량 축적되어 있을 때는 강우나 관개에 의해 주변수계로 이동되어 부영양화의 원인 물질로 작용한다<sup>1,2)</sup>. 농경지 인산은 토양 침식에 의한 입자형태(particulate form)와 수용성 형태(dissolved form)로 유출되지만, 이 중 약 80%는 수용성 형태로 유출된다<sup>3)</sup>.

우리나라 농경지 토양은 1960년대 후반 복합비료의 본격

적인 공급과 다수확 정책에 의한 비료 사용량 증가와 1980년대 이후 축산농가의 가축사육량 증가에 의한 축분의 다량 사용으로 토양 내 인산이 과량 집적되어 새로운 농업환경 문제로 대두되고 있다<sup>4)</sup>. 특히, 2012년 가축분의 해양투기가 전면 금지되고, 현재 가축분의 농경지 활용을 장려하고 있는 상황에서 농경지로 부터 인산유출은 심화될 전망이다. 따라서 농경지 인산유출 저감에 대한 연구의 필요성은 절실히 요구되고 있지만 국내에서 이에 대한 연구는 활발히 수행되지 않고 있다.

인산은 Al, Ca, Fe와 쉽게 화학적 침전물을 형성하여 용해도가 감소된다<sup>5,6)</sup>. 이러한 인산의 특성을 이용해서 iron oxides, steel wool, metallic iron particles과 같은 다양한 제재들이 수용성 인산을 제거하기 위해 연구되어지고 있다<sup>7-9)</sup>. 그리고 농경지 인산유출에 많은 영향을 미치는 가축분에서 수용성

\*연락처:

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

E-mail: pjkim@gsnu.ac.kr

인산을 제거하기 위해 alum을 첨가하기도 한다<sup>10)</sup>. 그러나 이들 제제들은 인산을 제거하는데 국한되어 있고, 다른 농업적 이점이 없기 때문에 광범위한 농경지에 사용하기는 적당하지 않다.

산업부산물인 석탄회(fly ash)는 농경지 토양의 물리·화학성 개선을 위한 개량제로서 많은 연구가 수행되어졌다<sup>11-13)</sup>. 특히, 석탄회에 많이 함유되어 있는 규산은 벼 수량 증대에 중요한 역할을 하는 성분이다. 그리고 최근에 석탄회가 토양 중 수용성 인산을 칼슘과 침전물을 형성하여 인산유출을 저감시킨다는 보고가 있으며, 석탄회에 의한 수용성 인산 제거 효율은 석탄회에 포함된 칼슘의 함량에 의해서 결정된다<sup>14,15)</sup>. 그러나 국내에서 생산되는 석탄회는 인산-칼슘의 불용성 화합물을 형성하여 수용성 인산을 저감하는데 필요한 칼슘의 함량이 대단히 낮다.

인광석으로부터 인산을 생산하는 과정에서 생성되는 부산물인 인산석고는 칼슘을 다량 함유하고 있으므로 석탄회에 부족한 칼슘을 공급하기 적합한 제제이다. 따라서 본 연구에서는 농경지 인산유출저감을 위한 석탄회와 석고의 적정 혼합비를 실내시험을 통해서 선발하여 그 적용 가능성을 논 토양에서 평가하였다.

### 재료 및 방법

#### 석탄회와 인산석고의 적정 혼합비율

농경지 토양에서 인산 유출 저감을 위한 석탄회-인산석고의 적정 혼합비율을 선발 하고저 향온시험을 실시하였다. 공시재료인 석탄회는 경남 하동에 위치한 화력발전소에서 생성된 것이고, 인산석고는 전남 여수에 위치한 남해화학에서 인광석으로부터 인산을 생산하는 과정에서 생성된 부산물이다. 석탄회와 석고의 pH는 각각 10.1과 3.0이었다 (Table 1).

실내 시험에 이용된 토양은 양질사토(LS)와 미사질 양토(SiL)의 두 가지 논토양이다. 양질 사토는 pH가 6.1, 유효인산 함량이 258 mg kg<sup>-1</sup>이었고, 미사질 양토는 pH가 6.3, 유효인산 함량이 57 mg kg<sup>-1</sup>이었다. 석탄회와 석고를 각각 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 혼합한 혼합제 4 Mg ha<sup>-1</sup> 해당량을 1 kg의 논 토양과 섞어서 25°C에서 담수조건으로 3주간 향온 후 토양의 pH와 dissolved reactive phosphorus (DRP)를 분석하였다<sup>16)</sup>.

**Table 1. Chemical properties of fly ash and gypsum used in the experiment**

Parameter	Fly ash		Gypsum	
	Mean	SD	Mean	SD
pH (1:5, H <sub>2</sub> O)	10.1	0.2	3.0	0.1
Total CaO (g kg <sup>-1</sup> )	26.2	3.2	286	12
Phosphorus (mg kg <sup>-1</sup> )				
Total P	767	21	134	11
Available P	576	27	70	4
Available SiO <sub>2</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	1,134	107	12	2

SD, standard deviation

#### 현장 적용시험

향온 시험에서 선발된 석탄회와 인산석고 (75:25, wt wt<sup>-1</sup>) 혼합제를 각각 0 (NPK), 20 (FG 20), 40 (FG 40), 60 (FG 60) Mg ha<sup>-1</sup>을 논 토양에 처리하여 현장적용 가능성을 평가하였다. 논 토양의 이화학적 특성은 Table 2에서 보는 바와 같다. 처리별 혼합제는 벼 이앙 15일 전에 처리하여 15 cm 깊이로 경운하였다. 그리고 1998년 6월 5일 화산벼를 15 x 30 cm 간격으로 이앙하여 동년 10월 5일 수확하였다. 각 시험구 면적은 10 m<sup>2</sup>로 난괴법 3반복으로 실시하였다. 모든 처리구에 N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O를 120-48-80 kg ha<sup>-1</sup> 시비하였으며, 이때 질소는 3번, 칼륨은 2번 분시 하였고, 인산은 전량 기비로 시비하였다.

#### 토양의 이화학적 특성 및 인산 분획

토양 시료는 표토(0-15 cm)를 채취하여 풍건 후 2 mm 체로 친후 분석용 시료로 이용하였다. 토양의 이화학적 특성 중 pH (1:5), 유기물, 치환성 양이온 (1N-NH<sub>4</sub>OAc, pH 7.0), 유효규산 및 유효인산은 농촌진흥청 토양 분석법에 준하여 분석하였다<sup>17)</sup>. Dissolved reactive phosphorus(DRP)는 토양 5 g을 증류수 25 mL과 30분간 진탕한 후 토양 용액을 0.45 μm 여과지에 여과하여 Ascorbic acid 환원법으로 측정하였다<sup>16)</sup>. 그리고 수확 후 토양의 Ca-P, Al-P 및 Fe-P 함량을 분석하였다<sup>18)</sup>.

### 결과 및 고찰

농경지 인산유출저감에 가장 적합한 석탄회-석고의 혼합비를 선발하기 위해 실시한 향온 시험에서 pH 변화는 figure 1에서 보는 바와 같다. 향온 3주 후 토양의 pH는 두 토양 모두에서 석탄회 단독 처리구가 가장 높았으며, 석고 단독 처리구에서 가장 낮았다. 이는 석탄회와 석고의 자체의 강알칼리와 강산성에서 기인된 것으로 판단된다. 그리고 두 토양 모두에서 석탄회에 석고의 혼합비가 증가함에 따라 토양 pH는 감소하였으며, 석탄회-석고 25:75과 50:50 혼합제는 무처리구 보다 pH가 낮았다. 따라서 석고 단독 및 석탄회-석

**Table 2. Physical and chemical properties of the soils used in the field tests before the experiment.**

	Mean	SD
pH (1:5, H <sub>2</sub> O)	5.7	0.1
Organic matter (g kg <sup>-1</sup> )	20.2	1.1
Total N (g kg <sup>-1</sup> )	1.4	0.1
Available P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	76	7
Available SiO <sub>2</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	68	8
Ex. cations (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )		
Ca	3.49	0.21
Mg	0.61	0.02
K	0.55	0.10

SD, standard deviation

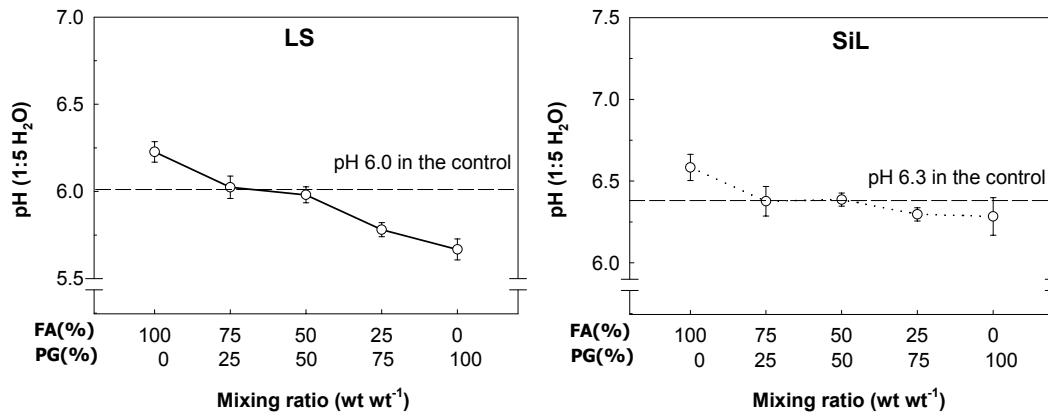


Fig. 1. Effect of fly ash (FA) and phospho-gypsum (PG) mixture ratio on soil pH after 3 weeks incubation at 25°C.

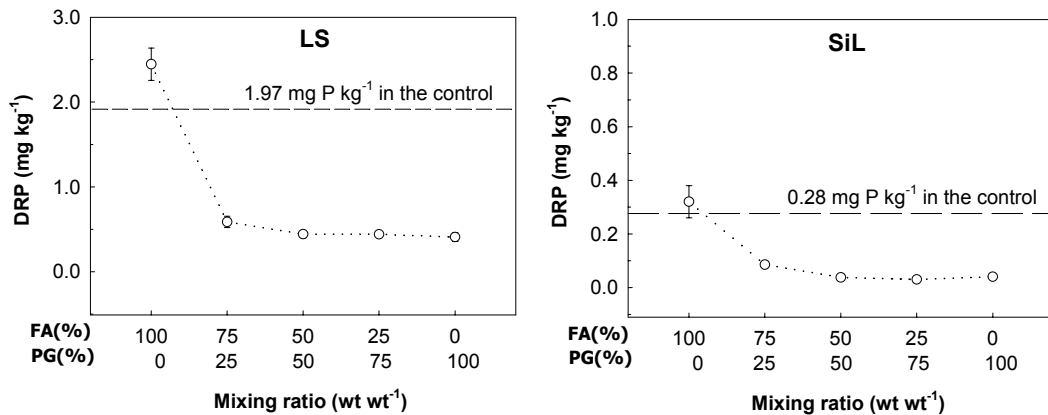


Fig. 2. Effect of fly ash (FA) and phospho-gypsum (PG) mixture ratio on reduction of dissolved reactive phosphorus (DRP) in soil after 3 weeks incubation at 25°C.

고 25:75 및 50:50 혼합비는 토양을 산성화 시킬 가능성이 있어 농경지 사용은 적합하지 않는 것으로 판단된다.

농경지 인산유출량은 토양 중 DRP 함량에 직접적인 영향을 받는다<sup>19)</sup>. 본 연구에서 석탄회-석고 혼합제 처리 후 토양 중 DRP 함량은 석탄회와 석고의 혼합비에 따라서 큰 차이를 보였다 (Fig. 2). 석탄회-석고 75:25 처리구의 DRP 함량은 LS와 SiL에서 각각 0.58, 0.09 mg P kg<sup>-1</sup>으로 무처리구에 비해 크게 감소 되었다. 두 토양 모두에서 석탄회-석고 25:75 및 50:50 처리구와 석고 단독 처리구의 토양 중 DRP 함량은 무처리구 보다 현저히 감소 되었지만, 석탄회-석고 75:25 처리구와는 큰 차이가 없었다. 따라서 농경지 인산유출 저감을 위한 적합한 석탄회:석고 혼합비를 75:25 (wt wt<sup>-1</sup>)로 선발하고 현장검정 시험을 실시하였다.

석탄회 단독 처리구의 DRP 함량은 LS와 SiL에서 각각 2.44, 0.32 mg P kg<sup>-1</sup>으로 무처리구보다 높았다. 이러한 결과는 본 연구 이용된 석탄회의 칼슘함량 (CaO 2.6%) 이 낮기 때문인 것으로 사료된다. 석탄회는 화력발전소에서 원료로 이용하는 석탄의 종류와 회 처리방법에 따라서 그 구성분이 크게 달라진다. Chen 등<sup>20)</sup>의 보고에 의하면 15가지 석탄회의 CaO 함량은 2-22% 사이에 분포하고 있었으며, CaO

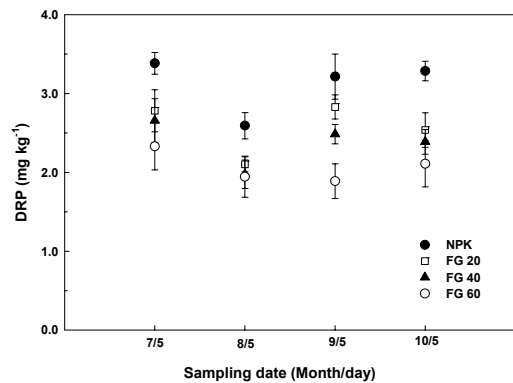


Fig. 3. Change of dissolved reactive phosphorus (DRP) in surface soil during rice cultivation.

함량이 2-3% 인 것은 용액 중 인산제거에 효과가 없는 것으로 보고 하였다. 그리고 Cheung 과 Venkitachalam<sup>21)</sup>은 석탄회를 통한 수용성인산 제거의 주 작용은 Ca와 침전에 의한 것이라고 보고 하였다.

벼 재배 기간 동안 석탄회-석고 혼합제 사용으로 토양 중 DRP 함량은 삼요소구에 비해 현저히 감소되었다 (Fig. 3).

혼합제 처리 45일 후 (7월 5일), 혼합제 20, 40, 60 Mg ha<sup>-1</sup> 처리구에서 삼요소(NPK) 처리구에 비해 각각 18, 22, 31%의 DRP 함량이 감소 효과가 있었으며, 이러한 경향은 벼 생육 전 기간에 걸쳐 지속 되었다. 석탄회 처리에 의한 수용성 인산의 고정화율은 석탄회에 포함된 CaO와 CaSO<sub>4</sub> 함량에 의해서 결정된다<sup>20)</sup>. 본 연구에서도 혼합제 처리량 증가에 따라서 토양 중 DRP 함량은 감소되었다.

수확 후 토양 중 Ca-P 함량은 혼합제 20, 40, 60 Mg ha<sup>-1</sup> 처리구에 각각 54.8, 64.2, 68.5 mg kg<sup>-1</sup>으로 NPK 처리구 51.3 mg kg<sup>-1</sup>에 비해 현저히 증가 되었다 (Fig. 4). 그리고 Al-P 함량도 혼합제 20, 40, 60 Mg ha<sup>-1</sup> 처리로 NPK 처리구에 비해 증가 되었다. 그러나 Fe-P 함량은 처리간에 차이가 없었다. 토양 중 인산의 형태별 분포는 인산질 비료의 종류, 토양광물의 종류 및 토양 pH에 의존적인 것으로 잘 알려져 있다. 그리고 산성토양에서는 Fe-P 및 Al-P가 주로 존재하고 염기성 토양에서는 Ca-P가 주로 존재한다. Elrashidi 등<sup>22)</sup>은 석탄회를 처리에 의한 수용인산의 저감 기작은 불용성 칼슘 화합물을 형성하는 것과 석탄회에 포함된 Al-hydroxides에 흡착되는 것이라고 보고 하였다. Tsitouridou와 Georgiou<sup>23)</sup>는 칼슘 함량이 다른 세 가지 석탄회의 인산 제거 효과 비교에서 인산제거의 주 반응은 흡착과 침전이라고 하였다. 그리고

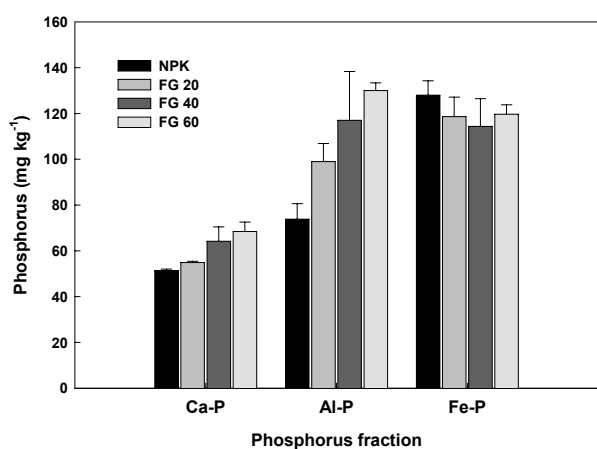


Fig. 4. Changes of extractable phosphorus fraction in surface soil after rice harvest.

Dou 등<sup>15)</sup>은 anthracite fly ash는 비록 pH가 높지만 칼슘 함량이 5%로 낮아서 수용성 인산 저감에는 효과가 없다고 보고 하였다. 본 연구에서 혼합제 20, 40, 60 Mg ha<sup>-1</sup> 사용 후 토양 pH는 각각 6.0, 6.2, 6.2로 NPK 처리구 5.8 보다 높았다. 따라서 석탄회-석고 혼합제 사용에 의한 DRP 감소는 강알리의 석탄회에 의한 토양 pH 상승효과와 석고를 통해서 공급된 칼슘과 침전반응이라고 판단된다.

혼합제 사용에 의해서 수확 후 토양의 pH는 NPK 처리구에 비해 증가 되었다 (Table 3). 그리고 혼합제 사용은 토양 중 유효규산, 유효인산, 치환성 칼슘 함량을 증가시켰다. 특히, 유효규산의 함량은 혼합제 20, 40, 60 Mg ha<sup>-1</sup> 처리구에서 각각 145, 198, 246 mg kg<sup>-1</sup>으로 NPK 처리구 59 mg kg<sup>-1</sup>에 비해 현저한 증가를 보였다. 규산은 벼 재배에 있어 수량을 증가시키고, 도복을 방지하며, 병에 대한 저항성을 증가 시키는 것으로 잘 알려져 있다<sup>24,25)</sup>.

### 요 약

농경지 인산유출 저감을 위한 석탄회-석고의 적정혼합비를 실내시험을 통해서 선발하고 이를 논토양에서 적용 가능성을 평가하였다. 석탄회-석고 혼합제 사용은 두 토양(LS, SiL)에서 토양 중 dissolved reactive P (DRP) 함량을 현저히 감소 시켰다. 그러나 석탄회-석고 혼합비 75:25, 50:50 및 25:75 처리간에 토양 중 DRP 감소 효과는 큰 차이가 없었다. 따라서 석탄회-석고 75:25 혼합제 0, 20, 40, 60 Mg ha<sup>-1</sup>를 논 토양에 사용하여 벼 재배 기간동안 DRP 함량과 수확 후 형태별 인산 함량변화를 조사하였다. 혼합제 사용량 증가에 따라서 토양 중 DRP 함량은 감소하였으나, 수확 후 토양 중 Ca-P 함량은 혼합제 사용량 증가에 따라서 증가되었다. 그리고 혼합제 사용량 증가에 따라서 토양 중 유효인산, 유효규산 및 치환성 칼슘 함량이 현저히 증가되었다. 따라서 석탄회-석고 혼합제는 토양 중 인산의 용해도를 감소 시켜 농경지로부터 인산유출을 저감시킴과 동시에 토양 비옥도 증진에 우수한 제재로 평가되었다.

Table 3. Chemical properties of surface soil after rice harvest.

	NPK	FG 20	FG 40	FG 60	LSD <sub>0.05</sub>
pH (1:5 with H <sub>2</sub> O)	5.8	6.0	6.2	6.2	0.3
Organic Matter (g kg <sup>-1</sup> )	28.6	28.4	31.0	29.8	ns
Available P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	78	89	106	112	17
Available SiO <sub>2</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	59	145	198	256	22
Ex. cations (cmolc kg <sup>-1</sup> )					
Ca	3.40	5.48	7.12	8.96	1.21
Mg	0.63	0.89	0.79	0.76	ns
K	0.40	0.34	0.32	0.35	ns

ns means not significant within LSD<sub>0.05</sub>

## 감사의 글

본 과제는 (주) 남해화학의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이슬비, 오주환, 홍창오는 교육인적자원부, BK 21 Program에 의해 지원 받았으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Arai, Y., Livi, K.J.T., and Sparks, D.L. (2005) Phosphate reactivity in long-term poultry litter-amended southern Delaware sandy soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 69:616-629.
- Sharpley, A.N., Robinson, J.S., and Smith, S.J. (1995) Phosphorus dynamics in agricultural soils and effects on water quality. *Geoderma* 67:1-15.
- Edwards, D.R. and Daniel, T.C. (1993) Effects of poultry litter application rate and rainfall intensity on quality of runoff from fescuegrass plots. *J. Environ. Qual.* 22:361-365.
- 김용웅 (1996) 농업 환경에 미치는 비료의 영향과 대책. 우리 나라 농업환경의 문제점과 개선방안. '96 농업환경 심포지움. 한국환경농학회. p. 57-81.
- Moore, P.A. and Miller, D.M. (1994) Decreasing phosphorus solubility in poultry litter with aluminum, calcium and iron amendments. *J. Environ. Qual.* 23:325-330.
- Stout, W.L., Sharpley, A.N., and Pionke, H.B. (1998) Reducing soil phosphorus solubility with coal combustion by-products. *J. Environ. Qual.* 27:111-118.
- Higgins, B.P.J., Mohleji, S.C., and Irvine, R.L. (1976) Lake treatment with fly ash, lime, and gypsum. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48:2153-2164.
- James, B.R., Rabenhorst, M.C., and Frigon, G.A. (1992) Phosphorus sorption by peat and sand amended with iron oxide or steel wool. *Water Environ. Res.* 64:699-705.
- Wakastuki, T., Esumi, H., and Omura, S. (1993) High performance and N. P removable on-site domestic wastewater treatment system by multi-soil-lwyering method. *Water Sci. Technol.* 27:31-40.
- Smith, D.R., Moore, P.A., Griffis, C.L., Daniel, T.C., Edwards, A.N., and Boothe, D.L. (2001) Effects of alum and aluminum chloride on phosphorus runoff from swine manure. *J. Environ. Qual.* 30:992-998.
- Plank, C.O. and Martens, D.C. (1973) Amelioration of soils with fly ash. *J. Soil Water Conserv.* 177-179.
- Adriano, D.C., Page, A.L., Elseewi, A.A., Chang, A.C., and Straughan, I. (1980) Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems. *Rev. J. Environ. Qual.* 9:333-344.
- Kukier, U., Sumner, M.E., and Miller, W.P. (1994) Boron release from fly ash and its uptake by corn. *J. Environ. Qual.* 23:596-603.
- Favaretto, N., Norton, L.D., Joern, B.C., and Brouder, S.M. (2006) Gypsum amendment and exchangeable calcium and magnesium affecting phosphorus and nitrogen in runoff. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70:1788-1796.
- Dou, Z., Zhang, G.Y., Stout, W.L., Toth, J.D., and Ferguson, J.D. (2003) Efficacy of alum and coal combustion by-product in stabilizing manure phosphorus. *J. Environ. Qual.* 32:1490-1497.
- Pote, D.H. and Daniel, T.C. (2000) Analyzing for dissolved reactive phosphorus in water samples. *In* G.M. Pierzynski (ed). *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters.* Kansas State Univ., Manhattan.
- RDA. (1988) *Methods of soil chemical analysis.* National Institute of Agriculture Science and Technology, RDA, Suwon.
- Watanabe, M. and Kato, N. (1983) Research on the behavior of applied phosphorus fertilizer in soil. *Miscellany Publication of Fertilizer Research. Division. National Institute of Agriculture Science Service.* 1-31, p. 251.
- Penn, C.J., Mullins, G.L., Zelazny, L.W., and Sharpley, A.N. (2006) Estimating dissolved phosphorus concentrations in runoff from three physiographic regions of Virginia. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70:1967-1974.
- Chen, J., Kong, H., Wu, D., Chen, X., Zhang, D., and Sun, Z. (2007) Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition. *J. Hazardous Materials.* B139:293-300.
- Cheung, K.C. and Venkitachalam, T.H. (2000) Improve phosphate removal of sand infiltration system using alkaline fly ash. *Chemosphere* 41:243-249.
- Elrashidi, M.A., Baligar, V.C., Korcak, R.F., Persaud,

- 
- N., and Ritchey, K.D. (1999) Chemical composition of leachate of dairy manure mixed with fluidized bed combustion residue. *J. Environ. Qual.* 28:1243-1251.
23. Tsitouridou, R. and Georgiou, J. (1988) Contribution to the study of phosphate sorption by three Greek fly ashes. *Toxicol. Environ. Chem.* 17:129-138.
24. Deren, C.W., Datnoff, L.E., Snyder, G.H., and Marin, F.G. (1994) Silicon concentration, disease, and yield components of rice genotypes grown on flooded organic histosols. *Crop Sci.* 34:733-737.
25. Mengel, K. and Kirkby, E.A. (1987) Further elements of importance. In *Principle of plant nutrition*, 4th, ed. K. Mengel(ed), p. 577-582. IPI, Bern, Switzerland
-