

논토양에서 질산 이온이 철의 환원과 인의 용출에 미치는 영향

정종배*

대구대학교 생명환경학부

(2009년 5월 15일 접수, 2009년 6월 23일 수리)

Effect of Nitrate on Iron Reduction and Phosphorus Release in Flooded Paddy Soil
Jong-Bae Chung* (Division of Life and Environmental Science, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea)

ABSTRACT: The increase in P availability to rice under flooded soil conditions involves the reductive dissolution of iron phosphate and iron (hydr)oxide phosphate. However, since NO_3^- is a more favourable electron acceptor in anaerobic soils than Fe, high NO_3^- loads function as a redox buffer limiting the reduction of Fe. The effect of adding NO_3^- on Fe reduction and P release in paddy soil was investigated. Pot experiment was conducted where NO_3^- was added to flooded soil and changes of redox potential and Fe^{2+} , NO_3^- , and PO_4^{3-} concentrations in soil solution at 10 cm depth were monitored as a function of time. Redox potential decreased with time to -96 mV, but it was temporarily poised at about 330~360 mV when NO_3^- was present. Nitrate addition to soil led to reduced release of Fe^{2+} and prevented the solubilization of P. Phosphate in pore water began to rise soon after incubation and reached final concentrations about 0.82 mg P/L in the soil without NO_3^- addition. But, in the soil with NO_3^- addition, PO_4^{3-} in pore water was maintained in the range of 0.2~0.3 mg P/L. The duration of inhibition in Fe^{2+} release was closely related to the presence of NO_3^- , and the timing of PO_4^{3-} release was inversely related to the NO_3^- concentration in soil solution. The results suggest that preferential use of NO_3^- as an electron acceptor in anaerobic soil condition can strongly limit Fe reduction and P solubilization.

Key Words: nitrate, iron, phosphate, paddy soil, oxidation-reduction

서 론

질소와 인은 수생생태계의 부영양화를 결정하는 영양원소이며, 주요 수계의 부영양화는 대부분 농업비점오염원에서 유출되는 질소와 인 때문인 것으로 알려져 있다¹⁾. 따라서 농경지에서 질소와 인 비료의 시용효율을 극대화하고 유실을 최대한 억제시켜야 한다.

논에서는 담수를 하고 나면 대기로부터의 O_2 공급이 급격히 차단되며, 물과 접촉하고 있는 수 mm 내지 수 cm 정도의 표면 토양층 이하 깊이에서는 담수 후 수 시간 내에 미생물의 활동으로 O_2 가 고갈되어 각종 물질의 환원현상이 급격히 진행된다²⁾. 담수 후 NO_3^- 는 탈질작용을 통해 N_2 , NO , N_2O 등의 기체 화합물로 전환되어 제거되며, Fe과 Mn은 용해도가 높은 Fe^{2+} 와 Mn^{2+} 로 환원되어 용출된다. 환원상태가

더욱 발달하면 SO_4^{2-} 가 환원되어 H_2S 로 전환되며 이어서 CH_4 이 발생한다. 일반적으로 논토양에서는 담수 후 P의 유효도가 증가하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 현상은 Fe(III)-P 화합물 및 P를 흡착하고 있는 Fe(III) oxide 광물의 환원에 따른 결과이다³⁾. 그러나 습지와 호수 등의 수생생태계에서 NO_3^- 가 존재하는 조건에서는 Fe(III) oxide 및 Fe(III)-P 화합물의 환원에 따른 P의 용출이 현저히 억제되는 것으로 알려져 있다⁴⁻⁸⁾. 지하수 중의 NO_3^- 함량이 높은 습지에서는 Fe^{3+} 의 환원이 느리며 PO_4^{3-} 의 농도도 매우 낮고 식물에 Fe 결핍에 따른 황화현상이 나타난다. 반대로 NO_3^- 함량이 낮은 습지에서는 Fe^{3+} 의 환원이 빠르며 PO_4^{3-} 의 농도가 매우 높아 부영양화 환경이 조성된다. 이러한 현상은 NO_3^- 의 환원이 Fe^{3+} 의 환원을 억제할 수 있기 때문이다. 환원상태의 토양에서 O_2 다음으로 NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} 등이 전자수용체로 작용하는데, NO_3^- 가 에너지 측면에서 훨씬 유리한 전자수용체이므로 O_2 가 고갈된 다음 Fe^{3+} 이나 Mn^{4+} 보다 NO_3^- 가 먼저 환원된다²⁾. 따라서 NO_3^- 는 redox buffer로 작

*연락처:
Tel: +82-53-850-6755 Fax: +82-53-850-6759
E-mail: jbchung@daegu.ac.kr

용하여 Fe^{3+} 등의 환원을 억제 또는 지연시키는 것이다. 그리고 대부분의 탈질 미생물이 NO_3^- 의 환원과정에서 Fe^{2+} 를 전자공여체로 이용하며, 따라서 NO_3^- 의 환원이 일어날 때 동반하여 Fe^{2+} 의 산화가 일어날 수 있는 것으로도 알려져 있다⁹⁻¹¹⁾. 따라서 탈질작용이 활발하게 일어나는 담수상태의 환원 토양이나 퇴적층에서는 Fe^{3+} 의 환원이 억제될 뿐만 아니라 일부 생성된 Fe^{2+} 가 다시 Fe^{3+} 로 산화되며 이들이 용해된 PO_4^{3-} 를 불용화 시킴으로써 P의 용출이 지속적으로 억제될 것으로 판단된다.

그러므로 특히 질소비료가 기비로 다량 사용된 벼 재배 초기 일정 기간 동안 또는 추비나 관개용수를 통하여 NO_3^- 가 환원층 토양에 계속 공급되면 탈질현상이 일어나는 동안 P의 용출이 억제되는 현상이 계속될 수 있으며, 이 기간 동안 토양은 환원상태이나 일반적으로 알려져 있는 만큼 실제로 P가 용출되지 않을 수 있는 것이다. 이렇게 되면 물론 시비 초기에 발생할 우려가 있는 P의 용탈을 줄일 수 있을 것이나 작물의 초기생장에 필요한 P의 공급에 차질이 생길 뿐만 아니라 Fe^{2+} 의 용출도 억제되므로 작물에 Fe 결핍현상도 발생할 수 있을 것이다. 호소 물층의 NO_3^- 함량이 5 mg/L 이상이면 퇴적층으로부터의 P 용출이 크게 억제된다고 보고되어 있으며⁴⁾, 우리나라에서 벼논에는 암모늄태 질소비료가 사용되지만 질산화작용을 통해 NH_4^+ 이 쉽게 NO_3^- 로 전환될 수 있고 하천수 등 관개용수 중의 NO_3^- 함량이 10 mg/L를 상회하는 경우도 많으므로 이러한 추정이 가능한 것이다.

실제로 논토양에서 질소의 변환과 인산의 가용화의 관계는 아직 구체적으로 연구된 바 없는데, 논토양에서 벼에 의한 이들 영양원소의 흡수 이용과 주변 환경계로의 인산의 유실 현상을 이해하기 위해서는 이들의 상호 작용을 정확히 구명해야 한다. 본 연구에서는 NO_3^- 가 담수상태의 논토양에서 환원상태의 발달 및 Fe의 환원과 P의 용출에 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

토양

대구대학교 부속농장 논 포장에서 채취한 20 cm 깊이 표층 토양을 풍건시킨 후 5 mm 체에 통과시켜 실험에 사용하였다. 공시 토양은 유기토(fine silty, mixed, mesic family of Fluvaquentic Endoaquepts)으로 분류되어 있으며, 주요 이화학적 특성은 Table 1과 같았다.

처리 및 실험 장치

실험은 NO_3^- 를 첨가한 토양과 첨가하지 않은 토양으로 구분하여 수행되었으며, 두 토양에 모두 P를 보충하였다. NO_3^- 는 분석용 시약 KNO_3 를 이용하여 40 mg N/kg 수준으로 처리하였으며, 시험 시작 직전에 토양에 골고루 혼합하였다. P는 분석용 시약 KH_2PO_4 를 이용하여 58 mg P/kg 수준으로 처리하였으며, 시험 시작 1개월 전에 KH_2PO_4 를 소량의 물에 녹인 다음 토양 전체에 골고루 분무하여 토양에서 충분히 안정화되게 하였다.

처리된 토양을 직경 23 cm 깊이 24 cm 플라스틱 원통에 15 cm 높이로 채웠으며, 이 때 토양 용액 채취를 위해 토양 표면에서 10 cm 깊이에 soil moisture sampler(Eijkkelkamp, Giesbeek, the Netherlands)를 수평으로 매설하였다. 산화환원전위를 측정하기 위해 백금전극을 동일한 토양 깊이에 설치하였다. 수돗물을 이용하여 담수 깊이 5 cm가 될 때까지 물을 채웠으며, 시험 기간 동안 증발로 손실되는 물을 매일 보충하여 5 cm 담수 깊이를 계속 유지시켰다. 실험은 25°C 항온 조건에서 2반복으로 수행되었으며, 실험 장치는 Fig. 1과 같았다.

분석방법

공시토양의 pH는 1:5 증류수 현탁액을 이용하여 유리전극으로 측정하였고, 유기물은 Walkley-Black 방법으로 분석하였다¹²⁾. 총 인산(과염소산 분해), 유효인산(Bray No. 1) 및 환원가용성 Fe 결합 인산 함량은 농촌진흥청 토양화학분석법에 따라 측정하였고¹³⁾, 토양의 입경분포는 micro-pipette 방법으로 분석하였다¹⁴⁾.

시험 시작 후 매일 10 cm 깊이 토양의 산화환원전위와 토양 용액중의 NO_3^- , Fe^{2+} , PO_4^{3-} 함량을 측정하였다. 산화환원전위는 Eh meter(Fujihara Factory, Tokyo, Japan)로 측정하였으며, 표준전극(Ag/AgCl/Sat. KCl) 전위 206 mV를 보정하였다. 토양 용액은 syringe를 soil moisture sampler에 연결하여 30 mL씩 채취하였다. 토양 용액중의 NO_3^- 와 PO_4^{3-} 는 flow injection autoanalyzer FIAStar-5000 system(FOSS Tecator, Höganäs, Sweden)로 측정하였으며, Fe^{2+} 는 1,10-phenanthroline 방법으로 분석하였다¹⁵⁾.

결과 및 고찰

담수 후 10 cm 깊이 토양 용액중의 NO_3^- 함량 변화를 조

Table 1. Some physical and chemical characteristics of the Yuga silt loam soil

pH (1:5 H ₂ O)	Organic matter	Available P	Total P	Fe-P	Particle separate		
					Sand	Silt	Clay
	g/kg	-----	mg/kg	-----	%		
6.5	26.0	17.3	1304	782	22.2	54.0	23.8

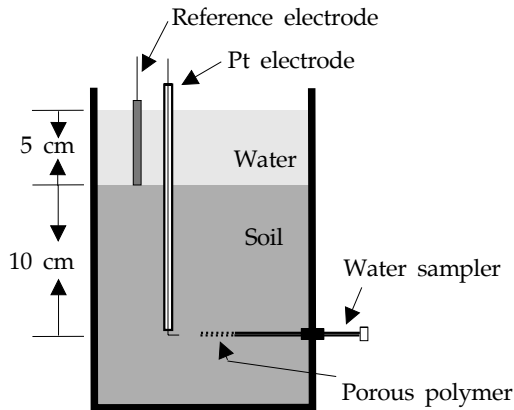


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental paddy soil system.

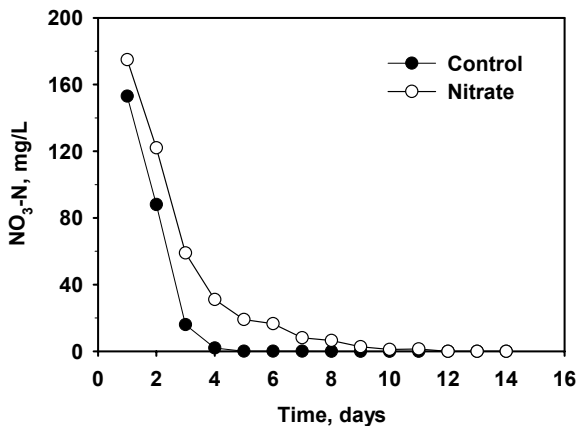


Fig. 2. Changes of nitrate concentration in soil solution sampled at 10 cm depth of flooded paddy soil. The shown data are average values from duplicate determinations.

사한 결과는 Fig. 2와 같았다. 담수 이후 4일째 까지 NO_3^- 를 처리한 토양과 처리하지 않은 토양에서 모두 용액중의 NO_3^- 함량은 급격히 감소하였으며, 6일째까지 NO_3^- 를 처리한 토양에서는 처리하지 않은 토양에 비해 20-40 mg N/L 정도 함량이 높게 유지되었다. NO_3^- 를 처리하지 않은 토양에서는 담수 후 5일째에 용액중의 NO_3^- 가 고갈되었으며, NO_3^- 를 처리한 토양에서는 담수 후 12일째에 용액중의 NO_3^- 가 고갈되었다. 작물에 의한 흡수와 용탈에 의한 손실이 없는 조건에서 실험이 수행되었으며 O_2 다음으로 가장 먼저 전자수용체로 이용될 수 있는 것이 NO_3^- 이므로 담수 후 신속히 NO_3^- 가 고갈되는 것은 미생물에 의한 부동화에 일부 기인할 수 있겠지만 대부분 탈질현상에 의한 것으로 판단된다²⁹⁾.

시험기간 동안 10 cm 깊이 토양의 산화환원전위 변화는 NO_3^- 를 처리한 토양과 처리하지 않은 토양에서 현저하게 달리 나타났다 (Fig. 3). NO_3^- 를 처리하지 않은 토양의 산화환

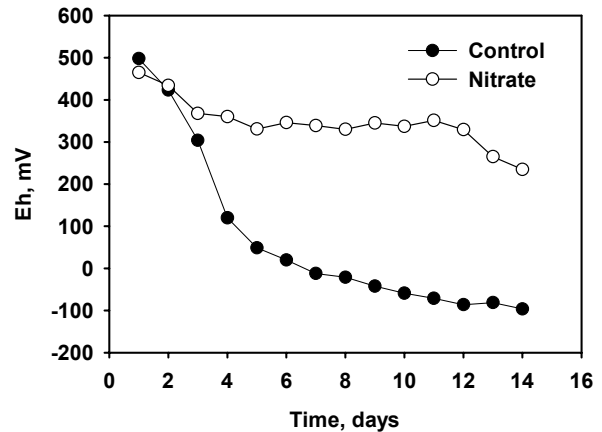


Fig. 3. Effect of nitrate on redox potential measured at 10 cm depth of flooded paddy soil. The shown data are average values from duplicate determinations.

원전위는 담수 후 4일 동안에 500 mV에서 110 mV까지 급격히 낮아졌으며, 그 이후에도 서서히 계속 낮아져 담수 이후 14일째에는 -96 mV로 측정되었다. 반면에 NO_3^- 를 처리한 토양에서는 담수 후 3일째까지 370 mV로 낮아졌으며 그 이후 12일째까지 330~360 mV 정도로 큰 변화 없이 유지되었고, 12일 이후부터 다시 낮아지기 시작하여 담수 이후 14일째에는 235 mV로 측정되었다. 이와 같은 토양 산화환원전위의 변화는 토양 용액중의 NO_3^- 함량 변화와 매우 밀접하게 관련되어 있다. NO_3^- 를 처리하지 않은 토양의 경우 담수 후 4일째 까지 용액중의 NO_3^- 함량이 0.1 mg/L 정도까지 급격히 감소하면서 산화환원전위 또한 급격히 낮아졌다. 그러나 NO_3^- 를 처리한 토양에서는 담수 후 11일째 까지 용액중의 NO_3^- 함량이 0.35 mg/L 이상으로 유지되었으며, 이 기간 동안 산화환원전위는 330 mV 이상으로 유지되었다. 담수 후 12일째부터는 NO_3^- 를 처리한 토양 용액에서도 NO_3^- 가 측정되지 않았으며 산화환원전위가 뚜렷이 낮아지기 시작하였다. 이러한 결과로 보아 담수 이후 산소가 고갈된 다음 NO_3^- 가 전자수용체로서 redox buffer의 작용을 함으로써 토양의 산화환원전위가 NO_3^- 가 고갈되기 전까지는 330~360 mV 범위에서 유지되는 것이다^{4,16,17)}. 토양에서 NO_3^- 의 환원이 일어나는 산화환원전위의 범위는 250~400 mV인 것으로 알려져 있다¹⁵⁾.

담수 후 10 cm 깊이 토양 용액중의 Fe의 환원현상을 조사한 결과는 Fig. 4와 같았다. 담수 이후 환원상태가 현저히 발달한 NO_3^- 를 처리하지 않은 토양에서는 담수 후부터 용액중의 Fe^{2+} 함량이 서서히 증가하였으며, 산화환원전위가 -30 mV 내외로 낮아진 8일째 이후부터는 토양 용액중의 Fe^{2+} 함량이 급격히 증가하였다. 토양에 가장 흔하게 존재하는 Fe 산화물인 goethite(FeOOH)의 환원은 -100~100 mV의 산화환원전위 범위에서 일어나는 것으로 알려져 있다¹⁸⁾. 반면 NO_3^- 를 처리한 경우에는 10일째 까지 토양 용액에서 Fe^{2+} 가

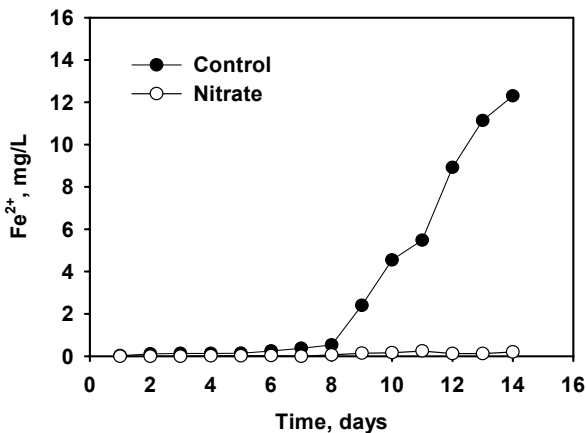


Fig. 4. Effect of nitrate on iron reduction in flooded paddy soil. Concentration of ferrous ion was measured in soil solution sampled at 10 cm depth. The shown data are average values from duplicate determinations.

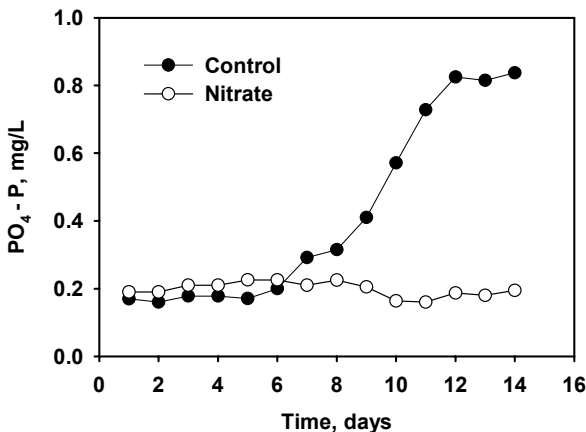


Fig. 5. Effect of nitrate on phosphorus solubilization in flooded paddy soil. Concentration of phosphate ion was measured in soil solution sampled at 10 cm depth. The shown data are average values from duplicate determinations.

검출되지 않았으며, 그 이후에도 0.10~0.25 mg/L 정도의 낮은 농도로 측정되었다. 토양 용액에 NO₃⁻가 존재하는 동안 유기물의 산화 등에 필요한 전자수용체로서 먼저 NO₃⁻가 이용되어 탈질현상이 일어나며, 이 기간 동안 Fe는 전자수용체로 이용되지 못하므로 Fe²⁺의 용출이 억제되는 것이다^{5,8)}. 담수토양에서 산화환원전위가 350 mV 이상인 조건에서는 Fe²⁺가 용출되지 않는다는 연구결과가 보고되어 있으며⁷⁾, 본 실험에서도 NO₃⁻가 고갈되기 전까지 토양의 산화환원전위는 330~360 mV로 유지되었다 (Fig. 3).

토양 용액중의 PO₄³⁻ 함량 변화를 조사한 결과는 Fig. 5와 같았으며, NO₃⁻를 처리한 토양과 처리하지 않은 토양에서 현저하게 달리 나타났다. NO₃⁻를 처리한 토양에서 용액중의 PO₄³⁻ 함량은 담수 후 8일째까지 0.2~0.3 mg/L 수준으로

큰 변화 없이 유지되었으며, 8일째 이후부터 일부 감소하는 경향을 나타내었다. 반면 NO₃⁻를 처리하지 않은 토양에서는 9일 이후부터 용액중의 PO₄³⁻ 함량이 급격히 증가하였다. 이러한 결과는 토양의 환원상태 발달에 따른 Fe²⁺의 용출현상과 정확히 일치하는 것이다. NO₃⁻가 없는 조건에서 Fe이 전자수용체로 이용되므로 Fe 산화물의 Fe³⁺가 Fe²⁺로 환원되어 용출되고 Fe 산화물이 용해되므로 이들 광물에 흡착 고정되어 있던 PO₄³⁻가 함께 용출되는 것이다³⁾. 물론 Fe 산화물 외에 FePO₄의 용해에 따른 PO₄³⁻의 용출도 환원상태에서 토양 용액중의 PO₄³⁻ 함량이 증가하는데 기여할 수 있을 것이다.

이상의 결과를 보면 결국 토양중의 NO₃⁻가 Fe²⁺와 PO₄³⁻의 용출을 조절하는 요인인 것으로 확인할 수 있다. 본 실험과 같은 토양조건이라면 용액중의 NO₃⁻ 농도가 1 mg/L 이상으로 유지되는 상태에서는 토양의 산화환원전위가 330 mV 이하로 낮아지지 못하며, 따라서 Fe의 환원과 그에 따른 P의 용출 또한 일어나지 못하는 것이다. 부영양화 상태의 호수에 대한 조사에서 심수층의 NO₃⁻의 농도가 0.1 mg/L 이하이면 퇴적층으로 부터의 P 용출이 크게 증가하며 1 mg/L 이상인 경우에는 퇴적층으로 부터의 P의 용출은 일어나지 않는다는 보고와도 일치하는 결과이다⁴⁾.

대부분의 탈질 미생물이 NO₃⁻의 환원과정에서 Fe²⁺를 전자공여체로 이용하기 때문에 NO₃⁻의 환원이 일어날 때 동반하여 Fe²⁺의 산화가 일어날 수 있다¹⁰⁾. 따라서 탈질현상이 일어나는 동안 환원상태의 토양에서 Fe²⁺가 생성되어도 계속해서 Fe³⁺로 다시 산화되며 이들이 용해된 P를 흡착하여 불용화시킬 수 있다. 반면 Fe²⁺는 SO₄²⁻의 환원으로 생성된 sulfide(S²⁻)와 결합하여 불용화 되므로, SO₄²⁻의 환원이 활발한 토양에서는 Fe²⁺ 및 Fe²⁺의 재산화로 생성된 Fe³⁺에 의한 PO₄³⁻의 불용화 현상이 크게 억제되므로 P의 용출이 증가한다¹⁹⁻²¹⁾. 따라서 담수상태의 환원토양에서 NO₃⁻에 의한 P의 용출현상은 NO₃⁻의 redox buffer 작용 이상의 복잡한 산화환원기작에 의해 조절되는 것이다. 동남아시아지역 논토양의 총 P 함량은 대개 200-400 kg P/ha 수준이며 Fe와 결합된 형태의 P가 전체 무기태 P의 75-80%를 차지하는 것으로 조사되어 있고²²⁾, 우리나라 논토양에서도 무기태 P의 70~80%가 Fe와 결합된 형태이다²³⁾. 본 연구에 사용된 토양에서는 Fe와 결합된 P가 총 P 함량의 60% 정도를 차지하였다 (Table 1). 따라서 담수상태의 논토양에서 NO₃⁻에 의해 조절되는 Fe 산화물들의 환원 여부가 유효태 P 함량과 작물의 P 흡수에 지대한 영향을 미칠 것으로 판단된다. Fe 환원에 대한 지표인 Fe²⁺의 용출과 P 가용화의 관계를 Fig. 6에 나타내었으며, 토양 용액중의 Fe²⁺의 함량이 1 mg/L 이상으로 증가하면 가용성 P 함량이 급격히 증가하는 결과이며, 따라서 Fe의 환원이 P 가용화를 결정하는 요인인 것을 확인할 수 있다.

담수조건에서 O₂ 공급이 차단되어 혐기상태가 발달한 토양일지라도 질소비료의 사용과 관개용수를 통하여 NO₃⁻가

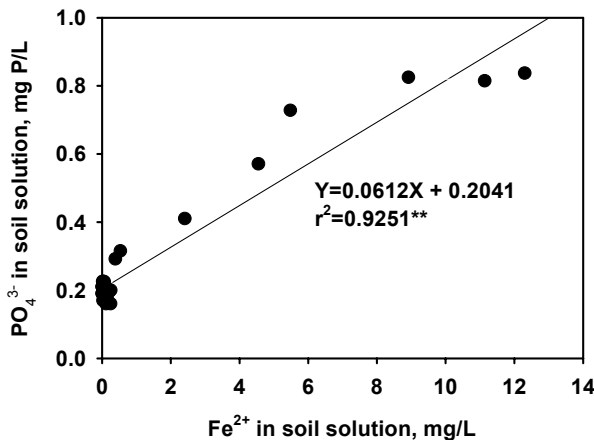


Fig. 6. Relationship between iron reduction and phosphorus solubilization in flooded paddy soil.

일정 수준 이상으로 공급되면 P의 가용화가 크게 억제될 수밖에 없을 것이다. 논토양에서는 탈질과 용탈에 의한 N의 손실을 줄이기 위해 암모늄 형태의 질소비료를 심층 시비하도록 권장하는데, 이러한 시비방법은 질소비료의 시비효율을 높임과 동시에 불용성 P의 가용화를 촉진할 수 있는 방법이 될 것이다. 따라서 질소비료의 종류와 시비량 및 시비방법에 따른 토양 P의 가용화와 벼의 P 흡수에 대한 보다 구체적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

요 약

환원상태가 발달된 담수상태의 토양이나 습지생태계에서 NO₃⁻는 환원상태의 진전을 지연시키는 완충역할을 할 수 있다. 논토양에서 NO₃⁻가 Fe의 환원과 그에 따른 P의 가용화에 미치는 영향을 조사하였다.

담수 후 10 cm 깊이 토양의 산화환원전위 변화는 NO₃⁻를 처리한 토양과 처리하지 않은 토양에서 현저하게 달리 나타났다. NO₃⁻의 환원이 일어나는 동안에는 산화환원전위가 330~360 mV 범위에서 유지되었다. 그리고 이 기간 동안 Fe의 환원은 현저히 억제되었다. NO₃⁻를 처리한 토양 용액의 PO₄³⁻ 함량은 담수 이후 0.2~0.3 mg/L 수준 또는 그 이하로 유지되었으며, 반면 NO₃⁻를 처리하지 않은 경우에는 담수 후 9일째부터 Fe의 환원과 함께 토양 용액의 PO₄³⁻ 함량이 급격히 증가하였다. 일반적인 토양에서 무기태 P의 상당 부분이 Fe 산화물에 고정된 형태 및 Fe와 결합된 형태로 존재하므로 Fe의 환원에 따라서 PO₄³⁻가 함께 용출되는 것이다.

이상의 결과를 보면 토양중의 NO₃⁻가 Fe²⁺와 PO₄³⁻의 용출을 조절하는 요인인 것으로 확인할 수 있다. 토양 용액중의 NO₃⁻ 농도가 1 mg/L 이상으로 유지되는 상태에서는 토양의 산화환원전위가 330 mV 이하로 낮아지지 못하며, 따라서 Fe의 환원과 그에 따른 P의 용출 또한 현저히 억제되는 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2008학년도 대구대학교 학술연구비의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. Logan, T. J. (1993) Agricultural best management practices for water pollution control: current issues, *Agric. Ecosyst. Environ.* 46, 223-231.
2. Sposito, G. (1989) *The chemistry of soils*, Oxford University Press, New York, USA.
3. Ponnamperna, F. N. (1972) The chemistry of submerged soils, *Adv. Agron.* 24, 29-96.
4. Anderson, J. M. (1982) Effect of nitrate concentration in lake water on phosphate release from the sediment, *Water Res.* 16, 1119-1126.
5. Lucassen, E. C. H. E. T., Smolders, A. J. P., van der Salm, A. L. and Roelofs, J. G. M. (2004) High groundwater nitrate concentrations inhibit eutrophication of sulphate-rich freshwater wetlands, *Biogeochemistry* 67, 249-267.
6. Sallade, Y. E. and Sims, J. T. (1997) Phosphorus transformations in the sediments of Delaware's agricultural drainageways: II. Effect of reducing conditions on phosphorus release, *J. Environ. Qual.* 26, 1579-1588.
7. Young, E. O. and Ross, D. S. (2001) Phosphate release from seasonally flooded soils: A laboratory microcosm study, *J. Environ. Qual.* 30, 91-101.
8. SurrIDGE, B. W. J., Heathwaite, A. L. and Baird, A. J. (2007) The release of phosphorus to pore water and surface water from river riparian sediments, *J. Environ. Qual.* 36, 1534-1544.
9. Matocha, C. J. and Coyne, M. S. (2007) Short-term response of soil iron to nitrate addition, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71, 108-117.
10. Straub, K. L., Schonhuber, W. A., Buchholz-Cleven, D. E. E. and Schink, B. (2004) Diversity of ferrous iron-oxidizing, nitrate-reducing bacteria and their involvement in oxygen-independent iron cycling, *Geomicrobiol. J.* 21, 371-378.
11. Weber, K. A., Pollock, J., Cole, K. A., O'Connor, S. M., Achenbach, L. A. and Coates, J. D. (2006) Anaerobic nitrate-dependent iron(II) bio-oxidation by a novel lithoautotrophic betaproteobacterium, strain 2002, *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 686-694.

12. Nelson, D. W. and Sommers, L. E. (1982) Total carbon, organic carbon, and organic matter, p. 539-579, In A. L. Page et al. (ed.) Methods of soil analysis, Part 2: Chemical and microbiological properties, SSSA, Madison, WI, USA.
 13. Miller, W. P. and Miller, D. M. (1987) A micro-pipette method for soil mechanical analysis, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 18, 1-15.
 14. Rural Development Administration. (1988) Methods of soil chemical analysis, RDA, Suwon, Korea.
 15. Stucki, J. W. and Anderson, W. L. (1981) The quantitative assay of minerals for Fe^{2+} and Fe^{3+} using 1,10-phenanthroline : I. Sources of variability, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 633-637.
 16. Ottow, J. C. G. (1980) Selection, characterization, and iron-reducing capacity of nitrate reductaseless (*nit⁻*) mutants from iron-reducing-bacteria, *Z. Allg. Mikrobiol.* 8, 441-443.
 17. Sorensen, J. (1982) Reduction of ferric iron in anaerobic, marine sediment and interaction with reduction of nitrate and sulfate, *Appl. Environ. Microbiol.* 43, 319-324.
 18. McBride, M. B. (1994) Environmental chemistry of soils, Oxford University Press, New York, USA.
 19. Smolders, A. and Roelofs, J. G. M. (1993) Sulphate-mediated iron limitation and eutrophication in aquatic ecosystems, *Aquat. Bot.* 46, 247-253.
 20. Murray, T. E. (1995) The correlation between iron sulfide precipitation and hypolimnetic phosphorus accumulation during one summer in a softwater lake, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 52, 1190-1194.
 21. Roden, E. E. and Edmonds, J. W. (1997) Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: microbial Fe(III) oxide reduction versus iron-sulfide formation, *Arch. Hydrobiol.* 139, 347-378.
 22. Krishna, K. R. (2003) Agrosphere : nutrient dynamics, ecology, and productivity, Science Publishers Inc., NH, USA.
 23. Hong, J. K. and Hong, C. W. (1977) The characteristics of phosphorus in major Korean soils, I. The characteristics of inorganic phosphorus, *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.* 10, 13-22.
-