Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric (2011)
Vol. 30, No. 3, pp. 261-267 http://dx.doi.org/10.5338/KJEA.2011.30.3.261

Online ISSN: 2233-4173
Print ISSN: 1225-3537

Research Article

Open Access

중금속 오염 농경지에서 축분퇴비와 인산비료의 혼용시용에 의한 카드뮴 식물이용성 저감효과

홍창오,[1†] 김상윤,[2†] 김필주[2,3*]

[1]사우스다코다 주립대학교 작물학과, [2]경상대학교 대학원(BK 21 Program) 응용생명과학부, [3]경상대학교 농업생명과학원

Effect of Phosphate Fertilizer and Manure in Reducing Cadmium Phytoavailability in Radish-grown Soil

Chang Oh Hong,[1†] Sang Yoon Kim[2†] and Pil Joo Kim[2,3,*] ([1]Plant Science Department, South Dakota State University, 219, Brookings, SD 57007, USA, [2]Division of Applied Life Science, Graduate School (Brain Korea 21 Program), Gyeongsang National University, 900, Kaswa-dong, Jinju, 660-701, South Korea, [3]Institute of Agriculture and Life Sciences, Gyeongsang National University, 900, Kaswa-dong, Jinju, 660-701, South Korea)

Received: 26 July 2011 / Accepted: 22 September 2011
ⓒ 2011 The Korean Society of Environmental Agriculture

Abstract

BACKGROUND: Cadmium (Cd) has long been recognized as one of most toxic elements. Application of organic amendments and phosphate fertilizers can decrease the bioavailability of heavy metals in contaminated soil.

METHODS AND RESULTS: This study was conducted to evaluate effect of combined application of phosphate fertilizer and manure in reducing cadmium phytoavailability in heavy metal contaminated soil. Phosphate fertilizers [Fused and super phosphate (FSP) and K_2HPO_4 (DPP)] and manure (M) were applied as single application (FSP, DPP, and M) to combined application (FSP+M and DPP+M) before radish seeding. K_2HPO_4 decreased NH_4OAc extractable Cd and plant Cd concentration, mainly due to increases in soil pH and negative charge. However, FSP increased NH_4OAc extractable Cd and plant Cd concentration. Manure significantly increased soil pH and negative charge. Combined application of phosphate fertilizer and manure were much more effective in reducing Cd phytoavailability than a simple application of each component. Calculated solubility diagram indicated that Cd concentrations in the solution of soils amended with phosphate fertilizers and manure were undersaturated with respect to all potential Cd minerals [$Cd_3(PO_4)_2$, $CdCO_3$, $Cd(OH)_2$, and $CdHPO_4$]. Plant Cd concentration and NH_4OAc extractable Cd were negatively related to soil pH and negative charge.

CONCLUSION: Alleviation of Cd phytoavailability with phosphate fertilizer and manure can be attributed primarily to Cd immobilization due to the increase in soil pH and negative charge rather than Cd and phosphate precipitation. Therefore, combined application of alkaline phosphate materials and manure is effective for reducing Cd phytoavailability.

Key Words: Cadmium, Immobilization, Manure, Negative charge, Phosphate

서 론

카드뮴 오염 농경지를 복원하는 방법은 생물학적 처리방법, 물리적 처리방법, 화학적 처리방법 등 다양하게 있다 (Takijima and Katsumi, 1973; Cao *et al.*, 1993; Adriano, 2001). 이러한 방법 중 실제 농가에서 사용하고 있는 인산비료를 이용하여 토양 내 카드뮴을 화학적으로 안

*교신저자(Corresponding author),
Phone: +82-55-772-1966; Fax: +82-55-772-1969;
E-mail: pjkim@gnu.ac.kr
†These two authors contributed equally.

정화 하는 방법은 다른 처리방법에 비해 비용이 저렴하고 오염지의 환경훼손 없이 적용 가능하다는 장점을 가지고 있다 (Hong *et al.*, 2008). 인산비료를 이용하여 토양 내 카드뮴을 부동화하여 식물이용성을 저감시키는 기술은 과거 수십 년간 꾸준히 연구되어왔으며 최근 들어 이와 관련된 연구의 관심이 증가되고 있다 (Basta *et al.*, 2001).

인산에 의한 카드뮴의 부동화는 다양한 메커니즘에 의해 이루어진다. 그러나 현재까지 크게 두 가지의 원인에 의해 이루어진다고 보고되고 있다. 첫 번째 원인은 Eq. 1과 같이 토양 내에서 카드뮴과 인산이 침전반응을 통해 난용성의 카드뮴-인산 화합물을 형성하여 수용성의 카드뮴이 부동화되는 것이다 (Chen *et al.*, 1997; McGowen *et al.*, 2001; Seaman *et al.*, 2001). $3Cd^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightleftarrows Cd_3(PO_4)_2$ log K = 32.6 Eq. 1 (Jurinak and Santillian-Medrano, 1974).

두 번째 원인은 인산에 의해 유도된 카드뮴 이온의 흡착에 의한 것이다 (Bolan *et al.*, 1999; Naidu *et al.*, 1994). 토양 내 인산은 음이온 형태로 존재하며 토양교질과 특이적 흡착을 하여 강하게 결합한다. 이 과정을 통해 토양의 pH는 증대하게 되고 토양의 음하전도를 증대시키게 된다. 인산의 흡착에 의해 음하전이 증대된 토양교질에 양하전의 카드뮴이온은 쉽게 흡착되어 부동화된다.

다수의 연구결과들이 인산비료가 카드뮴의 식물이용성을 저감시킨다는 것을 입증해왔다 (Levi-Minzi and Petruzzelli, 1984; Naidu *et al.*, 1994; Chen *et al.*, 1997; Bolan *et al.*, 1999; McGowen *et al.*, 2001; Seaman *et al.*, 2001). 그러나 최근 들어 일부 연구결과들은 이와 반대되는 결과를 보고하고 있다. Hong 등 (2008) 은 카드뮴 오염 농경지 내 용과린 비료의 시용은 오히려 알타리무 내 카드뮴의 흡수량을 증대시킨다는 것을 보고하였다. 또한 Hong 등 (2010)의 결과에 따르면 인산비료의 종류에 따라 카드뮴을 부동화하는 효과가 상이하게 다른 것으로 나타났으며 시험에 사용된 인산비료 중 K_2HPO_4의 효과가 가장 우수한 것으로 나타났다. 다수의 연구결과들이 인산비료가 카드뮴의 식물이용성을 저감시키는데 우수하다고 보고하였으나 인산비료의 시용에 의해 토양 내 식물유효태 형태의 카드뮴이 완전히 제거되는 것은 아니다. 그래서 인산의 카드뮴 부동화효과를 증대시키기 위해 일부 연구에서는 인산과 함께 석탄회나 슬래그와 같은 부산물재재들을 시용하였다 (Takijima and Katsumi, 1973; Wu *et al.*, 1984). 그러나 산업 부산물인 석탄회와 슬래그는 일부 독성이 높은 중금속을 포함하고 농경지에 토양개량재로서의 사용에 대해 늘 의문시 되어왔다 (Adriano *et al.*, 1978; Page *et al.*, 1979; Adriano *et al.*, 1980).

토양 내 축분퇴비의 시용은 토양의 pH와 음하전도를 증대시켜 카드뮴과 같은 양이온성 중금속을 부동화시켜 식물이용성을 감소시킬 수 있다고 보고되고 있다 (Pierzynski and Schwab, 1993; Krebs *et al.*, 1998; Merrington and Madden, 2000; Bolan *et al.*, 2003). 또한 현재 국내 시중에서 판매되고 있는 축분퇴비는 농가에서 사용이 용이하고 가격이 저렴하여 카드뮴 오염농경지에 인산비료와 함께 시용하기에 적당할 것으로 판단된다. 그래서 본 연구는 카드뮴 오염 농경지에서 카드뮴 부동화에 대해 서로 다른 효과를 가진 두 인산제재(용과린과 K_2HPO_4)를 선정하고 두 제재의 부동화효과를 증진시키기 위해 축분퇴비를 시용하여 카드뮴의 식물이용성 저감에 대한 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

공시토양과 공시재료

본 연구를 수행하기 위해 경남 합천군 술곡리의 봉산광산 (128 01'N 34 37'E) 인근 밭 토양을 공시토양으로 선정하였다. 대상지역의 토양은 칠곡통에 속하는 토양이었으며 점토 6.1%, 미사 35% 모래 58.9%를 포함하는 사질양토(sandy loam)이었다. 공시토양의 pH는 6.57로 약산성이었으며 유기물의 함량은 38.9 g/kg이었다. 치환성양이온의 함량은 7.54 $cmol_c$/kg으로 나타났다. 자세한 공시토양의 이화학적 특성은 Table 1에 나타냈다. 공시토양 내 조사된 중금속 중 카드뮴의 함량은 토양오염 우려기준을 초과하는 것으로 나타났다. 공시토양 내 카드뮴의 총함량은 9.1 mg/kg으로 토양오염우려기준을 2배 이상 초과하였다. 공시인산제재로는 시중에 판매되고 있는 인산질 비료인 용과린과 인산화합물인 K_2HPO_4를 선정하였다. 유기물 제재로는 시중에 판매되고 있는 축분퇴비를 선정하였다. 공시제재의 이화학적 특성은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Chemical properties of the soil before the test

Items	Concentration	Warning criteria*
pH (1:5 with H_2O)	6.57	
Organic matter (g/kg)	38.9	
Total nitrogen (g/kg)	3.5	
Available phosphorus (mg/kg)	101	
Cation exchange capacity ($cmol_c$/kg)	7.54	
Exchangeable cation ($cmol_c$/kg)		
K	0.17	
Ca	3.97	
Mg	0.87	
Na	0.03	
Total heavy metals (mg/kg)		
Cd	9.1	4
Cu	44.9	150
Pb	56.4	200

*Means warning criteria of each heavy metals established by Korean Soil Environmental Conservation Act.

Table 2. Chemical properties of phosphate fertilizers and manure used for this study

Parameter	FSP	K_2HPO_4	Manure
pH (1:5 with H_2O)	5.7	9.5	6.2
Phosphorus (g/kg)			
Water soluble	27	63	-
Citric acid soluble	44	68	-
Total	89	177	24
Total carbon (g/kg)	-	-	391
Total nitrogen (g/kg)	-	-	22

Table 3. Treatment plots set up for this study

Treatment	Phosphate fertilizer	Application rate (P_2O_5 kg/ha)	Manure application (Mg/ha)
Control	-	0	0
FSP	Fused and superphosphate	78	0
DPP	K_2HPO_4	78	0
M	-	0	30
FSP+M	Fused and superphosphate	78	30
DPP+M	K_2HPO_4	78	30

현장시험

토양 내 카드뮴의 농도변화와 작물의 카드뮴 흡수특성을 조사하기 위해 2006년 9월 알타리무(*Raphanus sativa L.*) 씨를 파종하여 50일간 재배를 실시한 후 수량 및 식물체 내 카드뮴농도를 조사하였다. 처리구 (각각 10 m × 1 0 m, 100 m^2)는 완전임의 배치법에 따라 설치하였으며, 인산제재인 용과린과 K_2HPO_4를 0과 78 P_2O_5 kg/ha으로 시용하고 유기물제재로 축분퇴비를 0과 30 Mg/ha 시용하여 3반복으로 실시하였다. 자세한 처리구의 내용은 Table 3에 나타내었다. 모든 처리구에 질소(N 150 kg/ha)와 가리(K_2O 81 kg/ha)를 동일한 양으로 처리하였다.

토양과 식물체 이화학적 특성 및 카드뮴 함량 조사

공시토양의 이화학적 분석방법은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 토양과 물을 1:5 비율로 침출 후 pH meter (Orion 3 star, Thermo Electron Corporation)를 이용하여 측정하였으며, 유기물은 Tyurin 법을 이용하여 측정하였다 (RDA, 1988). 총질소 함량은 Kjeldahl 증류법을 이용하여 측정하였으며 (Bremner, 1965), 치환성 양이온 1 N NH_4OAc (pH 7.0) 로 침출 후 ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrophotometer Perkin Elmer Model OPTIMA 4300DV, Shelton Connecticut USA)를 이용하여 측정하였다. 유효인산의 함량은 Lancaster method (RDA, 1988)를 이용하여 분석하였다. 유효태 카드뮴(NH_4OAc extractable Cd)의 함량은 토양과 용액의 비를 1:5로 하여 1 M NH_4OAc로 1시간 침출한 후 여과하여 ICP-OES로 Cd의 함량을 분석하였다.

토양의 음하전도를 측정하기 위하여 토양 5 g을 1 M NaCl 30 mL을 가하여 1 시간 동안 교반한 후 원심분리시켜 상등액을 따라내고 남아 있는 토양에 ethyl alcohol 20 mL을 가하여 남아있는 침출액을 3회 반복하여 씻어냈다. Ethyl alcohol을 분리시킨 후 상등액은 따라내고 남은 토양에 1M NH_4OAC 30 mL을 가하여 1 시간 동안 침출하였다. 침출 후 여과시켜 여과액 내의 나트륨(Na)의 함량을 ICP-OES로 분석하여 음하전도를 구하였다.

수확 후 알타리무를 지상부와 지하부로 분리시킨 후 드라이 오븐에서 70℃에서 72 시간 동안 건조 후 분쇄하였다. 분쇄된 시료 1 g을 채취하여 ternary solution 으로 분해시킨 후 ICP-OES로 Cd의 함량을 측정하였다.

모델링

토양 용액 내 카드뮴 화학종의 침전양상을 조사하기 위해 Visual MINTEQ (ver 2.23)모델링 프로그램을 사용하였다. 모델링을 실시하기 위해 이온세기와 pH는 각 처리구에서 조사된 수치로 고정되었으며 양이온 (Cd, Ca, K, Mg, Na, Pb, Ni, Zn, Fe, Mn, NH_4)과 음이온(PO_4, Cl, CO_3,NO_3, SO_4)의 함량을 몰(mol/L)단위로 대입하고 dissolved organic carbon (DOC)의 함량도 대입되었다.

모델링을 위한 토양용액 내 화학적 특성조사

알타리무의 수확 후 토양 내 카드뮴 화학종 규명을 위한 모델링을 실시하기 위해 코어 샘플러 (5 cm x 5 cm)를 이용하여 표층토를 채취하였다. 채취된 시료의 토양 용액(pore water)는 15 분간 6,000 rpm으로 원심분리하여 분리되어 진 후 0.45 ㎛ membrane filter로 여과되었다. 여과액은 양이온 (Cd, Ca, K, Mg, Na, Pb, Ni, Zn, Fe, Mn, NH_4)과 음이온 (PO_4, Cl, CO_3,NO_3, SO_4) 그리고 DOC의 함량 분석에 이용되었다. 여과액 중 양이온 은 ICP-OES에 의해 측정되었으며, 음이온 함량은 이온크로마토그래피(Ion Chromatograph Dionex Corporation Model ICS-2000 IC, USA)에 의해 측정되었다. CO_3의 함량은 적정법을 이용하여 측정하였다 (USSLS, 1954). NH_4의 함량은 비색법으로 측정되었으며 (Sparks, 1996), DOC의 함량은 TOC 분석기 (Shimadzu Model TOC-VCPN, Japan)에 의해 분석되었다.

결과 및 고찰

식물체 수량 및 카드뮴의 흡수특성

알타리 무의 재배기간 동안 가시적인 독성현상은 관찰되지 않았다. 카드뮴은 식물의 생육을 저해하거나 가시적인 독성을 유발할 수 있다 (John *et al.*, 1972; Khan and Frankland, 1983). 그러나 이러한 독성현상은 고농도의 카드뮴에 의해서 유발된다. 축분퇴비 및 인산비료를 시용한 중금속 오염지에서 알타리무의 수량은 Fig. 1과 같다. 수확 후 알타리 무의 수량은 처리 간에 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다. 비록 처리 간 유의한 차이는 없으나 인산비료와 축분퇴비의 시용은

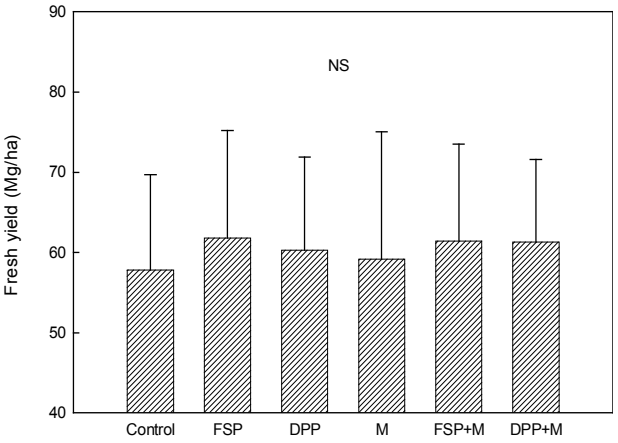

Fig. 1. Response of fresh yield of radish plants by phosphate fertilizers and manure application at harvest time.

무처리(57.8 Mg/ha)에 비해 수량의 증대를 나타냈다. 축분퇴비의 단독시용은 인산비료를 단독으로 시용하였을 때 보다 수량이 다소 낮은 것으로 나타났다. 인산비료와 축분퇴비를 혼합 시용하였을 때 알타리 무의 수량은 인산비료나 축분퇴비를 단독으로 시용하였을 때와 비슷하거나 다소 높은 것으로 나타났다.

용과린과 K_2HPO_4의 시용에 따른 알타리무의 카드뮴 흡수특성은 서로 상반되는 결과를 나타내었다 (Fig. 2). 용과린의 시용에 의해 알타리무 지상부와 지하부 내 카드뮴의 함량은 무처리에 비해 증가되어졌다. 반면, K_2HPO_4의 시용에 의해 알타리무 내 카드뮴의 함량은 유의하게 감소되는 결과를 나타내었다. 알타리의 지상부와 지하부의 카드뮴 함량은 K_2HPO_4의 시용에 의해 무처리의 1.48과 0.87 mg/kg에서 1.23과 0.71 mg/kg로 각각 16.9와 18.4% 씩 감소되어졌다. 본 연구팀의 이전 연구결과에서는 현장시험에서 용과린의 시용량을 780 P_2O_5 kg/ha까지 증가시켰을 때 알타리무의 지하부와 지상부 내 카드뮴의 함량이 무처리의 0.39 mg/kg과 3.13 mg/kg에서 1.14 mg/kg과 3.13 mg/kg까지 유의적으로 증가되어지는 결과를 확인하였다 (Hong *et al.*, 2008). 그리고 실내시험에서 K_2HPO_4를 1,600 mg/kg까지 시용하였을 때 토양 내 유효태 카드뮴의 함량이 무처리의 1.48 mg/kg에서 0.47 mg/kg까지 현저히 감소되어지는 것을 확인하였다 (Hong *et al.*, 2010). 축분퇴비의 시용은 인산비료의 시용에 비해 알타리무 내 카드뮴의 함량은 감소시키는 효과가 우수한 것으로 나타났다 (Fig. 2). 알타리의 지상부와 지하부의 카드뮴 함량은 축분퇴비의 시용에 의해 0.76과 0.69 mg/kg로 각각 48.6와 20.7% 씩 감소되어졌다. 용과린과 축분퇴비를 혼용하였을 때가 용과린을 단독처리하였을 때 보다 알타리무 내 카드뮴의 함량을 감소시키는 효과가 보다 우수한 것으로 나타났다. 모든 처리구 중 알타리무 내 카드뮴의 함량을 감소시키는 효과가 가장 우수한 처리구는 K_2HPO_4와 축분퇴비를 혼용하였을 때였으며 지상부와 지하부의 카드뮴 함량은 0.73과 0.67 mg/kg로 각각 50.7와 23.0% 씩 감소되어졌다.

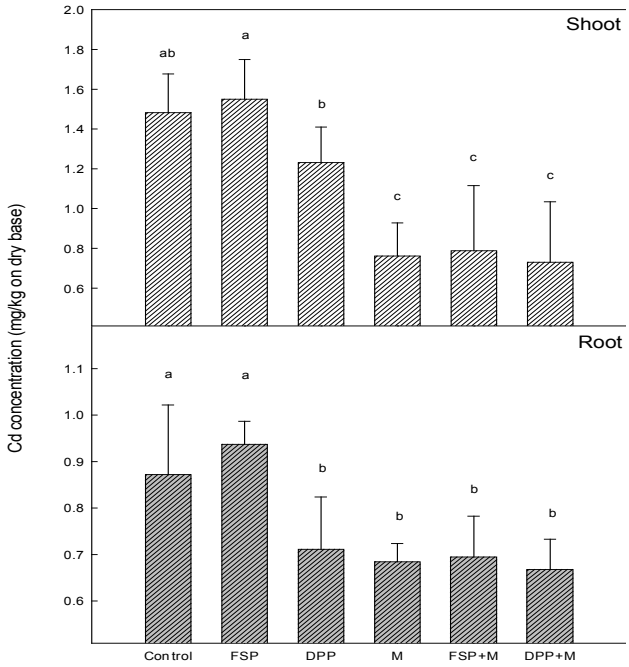

Fig. 2. Changes of Cd concentration in radish plant by phosphate fertilizers and manure application at harvest time.

알타리무의 지상부의 카드뮴 흡수농도는 인산비료나 축분퇴비의 시용에 상관없이 지하부의 카드뮴 농도보다 훨씬 높은 것으로 나타났다. 무처리에서 지상부와 지하부의 카드뮴 농도는 1.48과 0.87 mg/kg으로 지상부의 카드뮴 농도가 약 1.7배 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 다른 연구결과들과 일치하는 결과였다 (Bingham, 1979; Hong *et al.*, 2007; Hong *et al.*, 2008;).

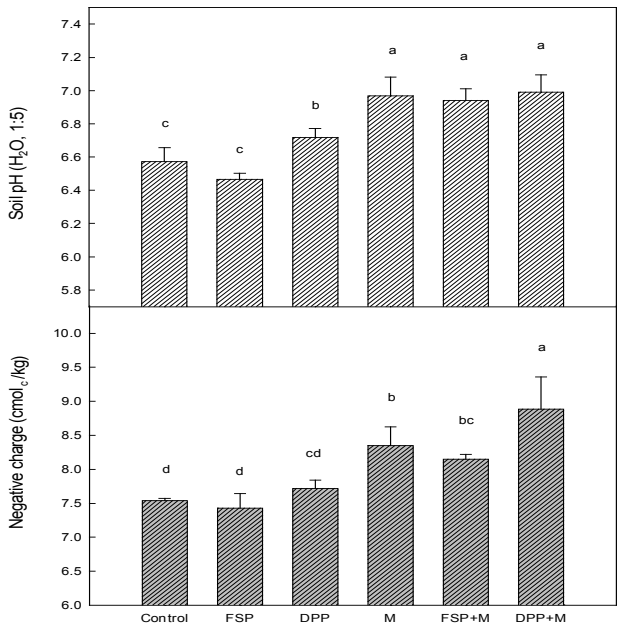

Fig. 3. pH and negative charge of soils amended with phosphate fertilizers and manure at harvest time.

토양 내 카드뮴 함량 및 화학적 특성

인산비료와 축분퇴비의 시용에 따른 토양 내 유효태 카드뮴 함량 변화는 알타리무 내 카드뮴 함량 변화와 비슷한 경향을 나타내었다 (Fig. 3). 용과린과 K_2HPO_4의 처리에 의한 유효태 카드뮴의 함량은 무처리의 함량과 통계적 유의차를 나타내지 않았으나 용과린의 처리에 의해 토양 내 유효태 함량은 무처리에 비해 다소 증가되는 결과를 나타내었고 K_2HPO_4에 의해 감소되어지는 결과를 나타내었다. 이러한 두 인산제재의 서로 다른 효과는 각 인산제재의 화학적 특성에서 기인된 것으로 판단된다. 산성비료인 용과린은 pH가 5.7이고 비교적 적은 양의 수용성 인산 (27 P g/kg)을 함유하고 있다. 반면 알카리성 비료인 K_2HPO_4는 pH가 9.5이고 수용성 인산함량(63 P g/kg)을 상대적으로 많이 함유하고 있다 (Hong *et al.*, 2010). Fig. 4에서 나타난 바와 같이 용과린의 시용에 의해 토양의 pH와 음하전도는 감소되어지는 결과를 나타내었으나 K_2HPO_4의 시용에 의해 토양의 pH와 음하전도는 증가되어지는 결과를 나타내었다. 일반적으로 토양의 pH가 감소하게 되면 토양의 음하전도가 감소되어 카드뮴 이온의 흡착은 감소하게 된다. 결과적으로 토양의 pH와 음하전도의 변화에 따라 토양 내 유효태 카드뮴의 함량은 변하게 된다 (Bolan *et al.*, 1999). 인산비료와 축분퇴비를 혼용하였을 때 유효태 카드뮴의 함량은 현저히 감소되었으며, K_2HPO_4와 축분퇴비를 혼용하였을 때 유효태 카드뮴을 감소시키는 효과가 가장 우수한 것으로 나타났다. 또한 유기물을 시용하였을 때 토양의 pH와 음하전도는 유의적으로 증가하였으며 K_2HPO_4와 축분퇴비를 혼용하였을 때 토양의 pH와 음하전도를 증가시키는 효과가 가장 우수한 것으로 나타났다 (Fig. 4).

위와 같은 결과를 통해 볼 때 인산을 이용하여 토양 내 카드뮴을 부동화하기 위해서는 K_2HPO_4와 같이 토양의 pH를 개선시킬 수 있는 알카리성 인산제재를 사용하는 것이 효과가 우수할 것으로 판단되며 용과린과 같은 산성인산제재를 사용하더라도 축분퇴비와 혼용하면 카드뮴을 부동화할 수 있을 것으로 확인되었다.

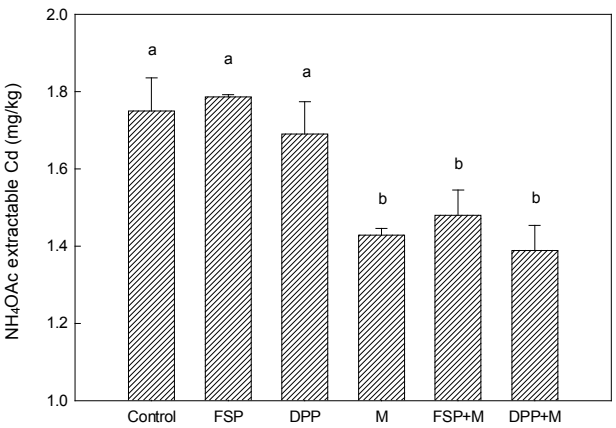

Fig. 4. NH_4OAc extractable Cd concentration in soils amended with phosphate fertilizers and manure at harvest time.

Table 4. Solubility products of cadmium minerals

Minerals	Equilibrium reaction	Log K_{sp}
Cadmium phosphate	$Cd_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Cd^{2+} + 2PO_4^{3-}$	-32.6
$CdHPO_4$	$CdHPO_4 \leftrightarrow Cd^{2+} + HPO_4^{2-}$	-3.2
Octavite	$CdCO_3 \leftrightarrow Cd^{2+} + CO_3^{2-}$	-12.01
$Cd(OH)_2$	$Cd(OH)_2 \leftrightarrow Cd^{2+} + 2OH^-$	-14.7

카드뮴의 부동화

인산의 시용에 의해 카드뮴은 토양 내 침전반응을 통해 카드뮴-인산침전물(Cd-phosphate precipitates)을 형성하여 부동화되어질 수 있다. 토양 내 화학반응 예측 모델인 Visual MINTEQ에 의해 조사된 카드뮴화합물(Cd minerals)의 반응식은 Table 4에 나타내었다.

용과린과 K_2HPO_4의 시용에 따른 토양 용액 내 카드뮴의 농도는 $CdCO_3$, $Cd_3(PO_4)_2$, $Cd(OH)_2$, $CdHPO_4$에 대하여 불포화상태로 존재하고 있었다 (Fig. 5). 이러한 결과를 통해 볼 때 인산제재의 처리에 의해 Cd-phosphate precipitates의 형성을 통한 카드뮴의 부동화기작은 발생하지 않은 것으로 판단된다. 알카리성 토양의 조건에서 Cd-phosphate precipitates와 Octavite ($CdCO_3$)의 형성반응은 더 잘 일어나게 된다 (Lindsay, 1979). 유기물과 인산의 혼용을 통해 증가된 토양의 pH조건에서 카드뮴의 침전반응이 잘 일어날 것으로 예상되나 본 연구결과에서 용과린이나 K_2HPO_4를 축분퇴비와 혼용하여도 모든 카드뮴화합물에 대하여 토양 내 카드뮴의 농도는 불포화되어 있는 것으로 나타났다 (Fig. 5). 즉, 인산과 유기물의 혼용처리에 의해서도 카드뮴과 인산의 침전반응에 의한 카드뮴의 부동화기작은 발견되지 않았다.

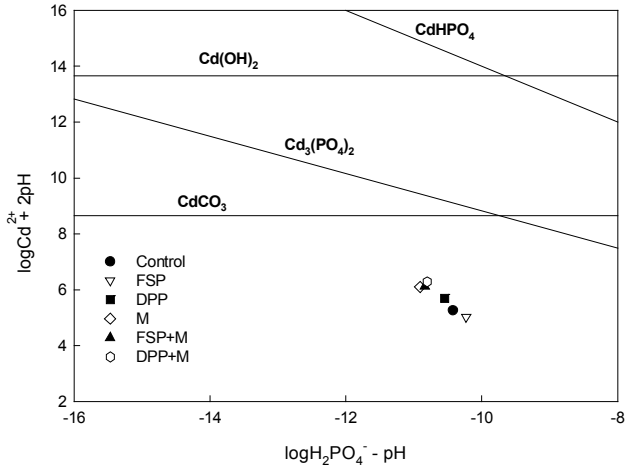

Fig. 5. Cadmium solubility diagram with soil solution speciation by phosphate fertilizers and manure application.

Table 5. Correlation coefficient between Cd concentration in radish and soil properties

	NH_4OAc extractable Cd	Soil pH	Negative charge
Cd in radish shoot	0.950***	-0.938***	-0.863***
Cd in radish root	0.833***	-0.777***	-0.655**
NH_4OAc extractable Cd		-0.912***	-0.865***
Soil pH			0.873***

** and *** denote significance at 99% and 99.9% level, respectively.

인산과 유기물에 의한 토양 내 유효태 카드뮴의 농도변화는 토양의 pH와 음하전도의 변화와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되어진다. Table 5에서 나타난바와 같이 NH_4OAc extractable Cd와 토양 pH와 음하전도는 고도로 유의한 부의 상관관계를 나타내었다. 또한 알타리무의 지상부와 지하부 내의 카드뮴 흡수농도와 NH_4OAc extractable Cd의 함량은 고도의 정의 상관관계를 나타내어 토양 내 유효태 카드뮴의 함량과 알타리 내 카드뮴 흡수 농도와의 관계가 상당히 밀접한 것으로 나타났다. 결과적으로 인산과 유기물의 시용에 의한 알타리무 내 카드뮴 흡수저감은 토양의 pH와 음하전도의 증대에 기인한 것으로 판단된다. 이상의 결과를 바탕으로 볼 때 인산과 유기물의 시용에 의한 카드뮴의 부동화는 카드뮴과 인산의 침전반응에 의한 것이라기보다는 pH와 음하전도의 증대에 기인된 카드뮴 이온의 흡착에 의한 것으로 판단된다.

요 약

인산에 의한 카드뮴의 식물저감 효과를 증진시키기 위해 서로 다른 특성의 두 인산제재인 용과린과 K_2HPO_4를 선정하여 축분퇴비와 혼용하여 처리한 후 알타리무 내 카드뮴 흡수특성과 토양 내 카드뮴의 특성을 조사하였다. K_2HPO_4는 토양의 pH와 음하전도를 증대시켜 토양 내 유효태 카드뮴 함량과 알타리무내 카드뮴 흡수농도를 저감시키는 효과를 나타내었다. 반면 용과린은 토양의 pH와 음하전도를 감소시켜 유효태 카드뮴 함량과 알타리무 내 카드뮴 함량을 증가시키는 효과를 나타내었다. 축분퇴비와 인산비료와의 혼용은 인산제재의 특성에 관계없이 인산비료를 단독으로 시용하였을 때보다 알타리무 내 카드뮴 흡수농도와 토양 내 유효태 카드뮴 함량을 감소시키는 효과가 훨씬 우수한 것으로 나타났다. 인산비료나 축분퇴비의 시용에 의해 토양 내 인산과 카드뮴의 침전반응에 의한 난용성의 카드뮴 화합물의 형성은 나타나지 않았다. 토양의 pH와 음하전도는 토양 내 유효태 카드뮴의 함량과 알타리무 내 카드뮴의 함량과 고도로 유의한 부의 상관관계를 나타내었다. 본 연구의 결과를 통하여 인산비료와 축분퇴비에 의한 카드뮴의 부동화는 인산과 카드뮴의 직접적인 침전반응에 의한 것이라기보다는 토양의 pH와 음하전도의 증대에 기인된 카드뮴의 흡착증대에 의한 것으로 판단되어진다.

감사의 글

This work was supported by the Korea Research Foundation Grant funded by the Korean Government (KRF-2008-357-F00007). Sang Yoon Kim was supported by scholarships from the BK21 program of Ministry of Education and Human Resources Development, Korea.

참고문헌

Adriano, D.C., Woodford, T.A., Ciravolo, T.G., 1978. Growth and elemental composition of corn and bean seedlings as influenced by soil application of coal ash. *J. Environ. Qual.* 7, 416-421.

Adriano, D.C., Pagem A.L,, Elseewim A.A., Chang, A, C., Straughan, I., 1980. Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystem. *J. Environ. Qual.* 9, 333-334.

Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments; biogeochemistry, bioavailability and risks of metals, 2nd edn. Springer, New York

Allison, L. E., 1965. Organic carbon. In methods of soil analysis. Part Ⅱ, Ed. C.A. Black, p.1367-1376, Am. Soc. Agron. Inc. Publ., Madison, WI

Basta, N. T., Gradwohl, R., Snethen, K.L., Schroder, J.L., 2001. Chemical immobilisation of lead, zinc and cadmium in smelter contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *J. Environ. Qual.* 30, 1222-1230.

Bingham, F.T., 1979. Bioavailability of Cd to food crops in relation to heavy metal contents of sludge-amended soil. *Environ. Health. Persp.* 28, 39-43.

Bolan, N.S., Naidu, R., Khan, M.A.R., Tillman, R.W., Syers, J.K., 1999. The effects of anion sorption on sorption and leaching of cadmium. *Aust. J. Soil Res.* 37, 445-460.

Bolan, N.S., Adriano, D.C., Duraisamy, P., Mani, A., 2003. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. III. Effect of biosolid compost addition. *Plant Soil.* 256, 231-241.

Bremner, J.M., 1965. Total nitrogen. In Methods of Soil Analysis. Part Ⅱ, Ed. C.A. Black, p.1149-1178, Am. Soc. Agron. Inc. Publ., Madison,WI

Cao, R.L., Huo, W.R., He, Z.L., Hu, A.T., Deng, B.E., 1993. Study on controlling cadmium pollution in paddy soil in Luo Quio township, Dayie Conty.

China Environ. Sci. 433-439.

Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L., Peurrung, L.M., 1997. Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite. *Water Air Soil Pollut.* 98, 57-78.

Hong, C.O., Lee, D.K., Chung, D.Y., Kim, P.J., 2007. Liming effects on cadmium stabilization in upland soil affected by gold mining activity. *Arch. Environ. Con. Tox.* 52, 496-502.

Hong, C.O., Lee, D.K., Kim, P.J., 2008. Feasibility of Phosphate Fertilizer to immobilize Cadmium in a Field. *Chemosphere 70*, 2009-2015.

Hong, C.O., Chung, D.Y., Lee, D.K., Kim, P.J., 2010. Comparison of Phosphate Materials for Immobilizing Cadmium in Soil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 58, 268-274.

John, M.K., VanLaerhoven, C.J., Chuah, H.H., 1972. Factors affecting plant uptake and phytotoxicity of cadmium added to soils. *Environ. Sci. Technol.* 6, 1005-1009.

Jurinak, J.J., Santillian-Medrano, J., 1974. The chemistry and transport of lead and cadmium in soils. Rep. 18. Utah Agric. Exp. Stn., Logan.

Khan, D.H., Frankland, B., 1983. Effects of cadmium and lead on radish plants with particular reference to movement of metals through soil profile and plant. *Plant Soil* 70, 335-345.

Krebs, R., Gupta, S.K., Furrer, G., Schulin, R., 1998. Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludgeamended soils. *J. Environ. Qual.* 27, 18-23.

Levi-Minzi, R., Petruzzelli, G., 1984. The influence of phosphate fertilizers on Cd solubility in soil. *Water Air Soil Pollut.* 23, 423-429.

Lindsay, W.L., 1979. Chemical Equilibria in Soils. jchn Wiley & Sons, Inc.

McGowen, S.L., Basta, N.T., Brown, G.O., 2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. *J. Environ. Qual.* 30, 493-500.

Merrington, G., Madden, C., 2000. Changes in cadmium and zinc phytoavailability in agricultural soil after amendment with papermill sludge and biosolid. *Commun. Soil Sci. Plant Anal* 31, 759-776.

Naidu, R., Bolan, N.S., Kookana, R.S., Tiller, K.G., 1994. Ionicstrength and pH effects on the adsorption of cadmium and the surface charge of soils. *Eur. J. Soil Sci.* 45, 419-429.

Page, A.L., Elseewi, A.A., Straughan, I.R., 1979. Physical and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental impacts. *Residue Rev.* 71, 83-120.

Pierzynski, G.M., Schwab, A.P., 1993. Bioavailability of zinc, cadmium and lead in a metal contaminated alluvial soil. *J. Environ. Qual.* 22, 247-254.

Seaman, J.C., Arey, J.S., Bertsch, P.M., 2001. Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *J. Environ. Qual.* 30, 460-469.

Sparks, D.L., 1996. Methods of soil analysis Part 3 Chemical methods. Soil Science Society of America, Inc. American Society of Agronomy, Inc. p.1146-1155.

Takijima, Y., Katsumi, F., 1973. Cadmium contamination of soils and rice plants caused by zinc mining IV. Use of soil amendment materials for the control of Cd uptake by plants. Soil Sci. *Plant Nutr.* 19, 235-244.

United States Salinity Laboratory Staff., 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. U. S. Dept. Agr. Handbook 60.

Wu, Y.Y,. Chen, T., Kong, Q.X., Tan, F., Zhang, S.C., 1984. Cadmium contamination of Zhangshi irrigation area and ways of improving. *Acta Sci Circ.* 4, 275-283.