

Phosphate Associated Cadmium Immobilization Mechanism Depending on the Original Concentration of Cd in Soil

Hyun Ho Lee and Chang Oh Hong*

Department of Life Science & Environmental Biochemistry, Pusan National University, Miryang 54063, South Korea

(Received: August 18 2016, Revised: September 7 2016, Accepted: September 12 2016)

Adsorption and precipitation of cadmium (Cd) could be dependent on rate of P addition and Cd level in soil. Therefore, the objective of this study was to examine how addition rate of P affect mechanisms of Cd immobilization such as adsorption and precipitation in different levels of Cd in soil. Arable soils were spiked with inorganic Cd (CdCl_2) to give a total Cd concentration of 10, 100, and 1,000 mg Cd kg^{-1} . Monopotassium phosphate (KH_2PO_4 , MPP) was selected as phosphate material and mixed with the pretreated arable soil at the rates of 0, 800, 1,600 and 3,200 mg P kg^{-1} . The mixture soils were incubated at 25°C for 8 weeks in dark condition. Soil pH decreased with increasing MPP addition rate in all levels of Cd but negative charge of soil increased, thereby reducing 1 M NH_4OAc extractable Cd. Soil solutions were undersaturated with respect to CdCO_3 and $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ with all P addition rate in soil with low Cd level ($\leq 100 \text{ mg Cd kg}^{-1}$) but supersaturated in soil with high Cd level (1,000 mg Cd kg^{-1}). From the above results, Cd solubility was controlled by precipitation of Cd minerals such as CdCO_3 and $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ in soil with high Cd level but by Cd adsorption induced by increase in negative charge of soil with low level of Cd.

Key words: Adsorption, Cadmium, Immobilization, Phosphate, Precipitation

Saturation index of soil solution for cadmium phosphate ($\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$) and otavite (CdCO_3) with different P addition rates in soils with different levels of Cd after 8 weeks of incubation.

| Cd level (mg kg^{-1}) | P addition rate (mg kg^{-1}) | Saturation Index | |
|-------------------------------------|--|------------------------------|-----------------|
| | | $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ | CdCO_3 |
| 10 | 0 | -4.86 | -2.13 |
| | 800 | -2.82 | -1.84 |
| | 1,600 | -2.63 | -1.76 |
| | 3,200 | -2.08 | -1.35 |
| 100 | 0 | -2.72 | -1.10 |
| | 800 | -0.79 | -1.28 |
| | 1,600 | -0.65 | -1.53 |
| | 3,200 | -0.09 | -1.26 |
| 1,000 | 0 | 0.44 | 0.12 |
| | 800 | 3.08 | 0.25 |
| | 1,600 | 3.14 | -0.32 |
| | 3,200 | 3.60 | -0.34 |

*Corresponding author: Phone: +82553505548, Fax: +82553505549, E-mail: soilchem@pusan.ac.kr

§Acknowledgement: This study was carried out with the support of "Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ00919833)", National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea.

Introduction

현재까지 인산을 이용하여 카드뮴을 부동화시키기 위해 시도된 연구들에서 보고된 바에 따르면 인산에 의한 카드뮴의 부동화기작은 크게 두 가지에 의해 설명된다. 첫번째는 $Cd_3(PO_4)_2$ 와 $CdCO_3$ 와 같은 다양한 형태의 카드뮴 (Cd) 광물로 침전되어 부동화되는 것이고 둘째는 인산에 의해 Cd의 흡착이 증대되어 부동화되는 것이다 (Boisson et al., 1999; Bolan et al., 2003; Hong et al., 2008, 2010, 2014; Mandjiny et al., 1998; McGowen et al., 2001; Naidu et al., 1994; Pierzynski and Schwab, 1993; Santillan-Medrano and Jurinak, 1975; Seamon et al., 2001; Street et al., 1977). 일부 연구에서는 0.1~10 mg Cd kg⁻¹과 같이 비교적 낮은 수준의 Cd 농도로 오염된 토양에서 인산에 의한 Cd의 부동화기작은 주로 토양표면에 대한 Cd의 흡착이 증대되어 이루어진다고 보고하였다 (Bolan et al., 2003; Hong et al., 2008, 2010, 2014). 그러나 McGowen et al. (2001)은 40~296 mg Cd kg⁻¹과 같이 비교적 높은 수준의 Cd 농도로 오염된 토양에서 인산을 처리하였을 때 Cd는 $Cd_3(PO_4)_2$ 의 형태로 침전되어 부동화된다고 보고하였다. 또한 Kim (2015) 등은 낮은 수준의 Cd 농도로 오염된 토양에서도 과량의 인산을 처리하면 Cd이 $Cd_3(PO_4)_2$ 와 $CdCO_3$ 의 형태로 침전하여 부동화된다고 보고하였다.

이상에서 언급한 바와 같이 오염된 토양 내 Cd의 농도와 처리한 인산의 농도에 따라 인산에 의한 Cd의 부동화기작이 다른 것을 알 수 있다. 그러나 현재까지 Cd과 인산의 농도에 따른 Cd의 부동화기작의 변화에 대해 체계적으로 정리한 연구가 없어 왔다. 따라서 본 연구는 Cd의 농도가 다른 토양에서 인산의 처리량에 따른 Cd의 부동화 양상 즉, Cd의 침전과 흡착반응의 변화를 조사하고자 실시되었다.

Materials and Methods

실내시험 연구를 수행하기 위해 경남 밀양시 북북면 오레리에 소재하는 부산대학교 부속농장 밭토양 (35°30'07".6N 128°43'16".0E)을 공시토양으로 선정하였다. 자세한 공시토양의 화학적 특성은 Table 1에 나타냈다.

공시토양 60 kg을 채취하여 풍건세토 후 2 mm 체로 걸러냈다. 일정한 Cd 농도를 설정하기 위해 Cd의 농도가 10, 100

및 1,000 mg Cd kg⁻¹이 되도록 토양 20 kg씩에 염화카드뮴 ($CdCl_2$)을 각각 0.407, 4.07, 40.7 g을 처리하였다. 염화카드뮴을 처리 할 때 약 20 L 가량의 증류수에 녹여 20 kg 토양 전체에 골고루 부은 후 덩어리가 없어질 때까지 풀어주고 토양이 완전 건조하면 증류수를 가하였다. 이러한 과정을 3달 동안 3반복 실시하여 농경지 토양을 오염시켰다. 이후 카드뮴의 수준이 달리 처리된 토양을 풍건세토하여 플라스틱 용기 200 ml에 토양 200 g을 넣고 KH_2PO_4 를 0, 800, 1,600, 3,200 mg P kg⁻¹으로 처리하고 잘 혼합하였다. 토양을 용적밀도가 1.37 g cm⁻¹이 되도록 충진하고 입자 밀도 2.65 g cm⁻¹을 이용하여 토양 내 수분함량이 공극 부피의 70%가 되도록 증류수 48.3 ml씩 첨가 하였다. 일정한 수분량을 유지하기 위해 2일에 한번씩 무게를 측정하여 감소한 수분을 보충하였다. 다음과 같이 처리한 토양은 암조건의 인큐베이터에 25°C에서 8주간 놓아졌다. 처리구는 무처리와 함께 3반복으로 설치되었으며 각 처리구는 인큐베이터 안에 완전임의배치법에 따라 위치했다.

토양의 화학적 특성분석 시험토양의 pH는 토양과 증류수의 비를 1:5로 침출하여 pH meter (starter 3000, Ohaus, USA)로 측정 하였으며, 유기물 함량은 Wakley and Black 방법 (Sparks, 1996)을 이용하여 분석하였다. 총질소 함량은 Kjeldahl 증류 방법을 이용하여 분석하였다. 치환성 양이온 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 을 측정하기 위해 침출액 1 M NH_4 -acetate를 pH 7.0으로 보정한 다음 침출하여 atomic absorption spectrometer (AAS, perkin Elemer Model 3300, USA)로 측정하였다. 유효 인산의 함량은 아래와 같은 Lancaster method (RDA, 1988)을 이용하여 비색법으로 분석하였다.

유효태 카드뮴을 측정하기 위해 침출액 1 M NH_4 -acetate을 토양:용액 비 1:5의 비로 1시간 침출한 후 여과하여 atomic absorption spectrometer(AAS, perkin Elemer Model 3300, USA)로 측정하였다.

토양의 음하전도를 측정을 위해 토양 5 g을 centrifuge tube에 담고 1 M KCl 30 ml을 가하여 1 시간 동안 교반한 후 원심분리하여 상등액을 따라내고 남아 있는 토양에 0.01 M KCl 20 ml을 3회 반복 가하여 남아있는 침출액을 씻어냈다. 씻어내는 작업을 마친 후 상등액은 따라내고 남은 토양에 1 M NH_4OAc 30 ml을 가하여 1 시간 동안 교반한 후 원심분리하여 상등액을 따라내는 작업을 3번 반복했다. 3회에 걸쳐 받은

Table 1. Selected chemical properties of the studied soil.

| pH (1:5, H ₂ O) | OM ^z (g kg ⁻¹) | T-N ^y (g kg ⁻¹) | Av. P ₂ O ₅ ^x (mg kg ⁻¹) | Exchangeable cations (cmol _c kg ⁻¹) | | | | CEC (cmol _c kg ⁻¹) |
|-------------------------------|--|---|--|--|------|------|------|--|
| | | | | K | Ca | Mg | Na | |
| 6.7 | 17.6 | 1.05 | 142 | 0.42 | 5.03 | 1.02 | 0.38 | 6.85 |

OM^z: Organic matter.

T-N^y: Total nitrogen.

Av. P₂O₅^x: Available phosphate.

상등액을 여과하여 여과액 내의 칼륨 (K)의 함량을 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Absorption Emission Spectrophotometer, GBC model X-100, Australia)로 분석하여 음하전도를 구하였다.

모델링을 위한 토양용액 내 화학적 특성조사 8주간의 실내시험 후 토양용액 내 $Cd_3(PO_4)_2$ 와 $CdCO_3$ 의 침전양상을 조사하기 위해 Visual MINTEQ (version 2.23)프로그램을 이용하여 두 Cd 화합물의 Saturation Index (SI)를 계산하였다. 모델링을 위한 토양용액 내 화학적 특성은 다음과 같이 조사되었다. 8주간의 실내시험 후 토양용액을 얻기 위해 플라스틱 용기 내 토양 2g에 증류수 30 ml을 넣고 30분간 150 rpm에서 교반한 후 10,000 rpm에서 30분간 원심분리하였으며, 상등액을 분석에 이용하였다. 원심분리한 토양용액을 0.45 μm membrane filter를 이용해 여과한 후 용액 내 양이온 (Ca, Cd, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn)은 AAS로 측정하였으며 음이온 (Cl, CO_3 , NO_3 , PO_4 , SO_4)은 이온크로마토그래피 (Ion Chromatograph Dionex Corporation Model ICS-2000 IC, USA)로 측정하였다. 그리고 dissolved organic carbon (DOC)의 함량은 total organic carbon analyzer (TOC, analytic jena, Germany)를 이용하여 분석하였다. 양이온 중 NH_4 의 함량은 비색법으로 측정하였다 (sparks, 1996).

통계처리 시험 토양 내 NH_4OAc 침출가능한 Cd 함량, 음하전도 및 pH의 통계 분석을 위해 SAS 통계프로그램 (버전 9.2)을 이용하였다 (SAS institute, 2006). 처리간의 차이를 비교하기 위하여 조사된 자료는 ANOVA 검증을 통하여 분석하였다. F-test 결과 값이 $p < 0.05$ 의 범위에서 유의한 경우에만 최소 유의차 검정 (LSD)을 실시하였다.

Results and Discussion

카드뮴의 흡착 인산의 처리에 의해 부동화된 Cd의 함량을 조사하기 위해 1 M NH_4OAc 를 이용하여 유효태 Cd의 함량을 침출하였다. 1 M NH_4OAc 를 이용하여 토양으로부터 Cd를 침출하는 방법은 토양 내 유효태 Cd의 함량을 조사하기 위한 방법으로 이전의 연구들에서 사용되어 왔다 (Andersson and Nilsson, 1974; Bolan et al., 2003; Hong et al., 2007, 2008; Eriksson, 1989). 1 M NH_4OAc 로 침출 가능한 Cd의 함량은 모든 토양 내 Cd의 처리 수준에서 인산의 처리량을 증가시키기에 따라 유의하게 감소하는 결과를 나타냈다 (Fig. 1(A)). 인산에 의한 1 M NH_4OAc 로 침출 가능한 Cd의 함량의 감소는 Cd의 흡착과 침전반응 둘 다에 의해 기인될 수 있다. 이전의 연구들에서 저농도의 Cd으로 오염된 토양에 인산을 처리하였을 때 Cd의 흡착은 토양의 pH와 음하전도의 증대에 의해서 발생된다고 보고하였다 (Alidoust et al., 2015; Bolan et al.,

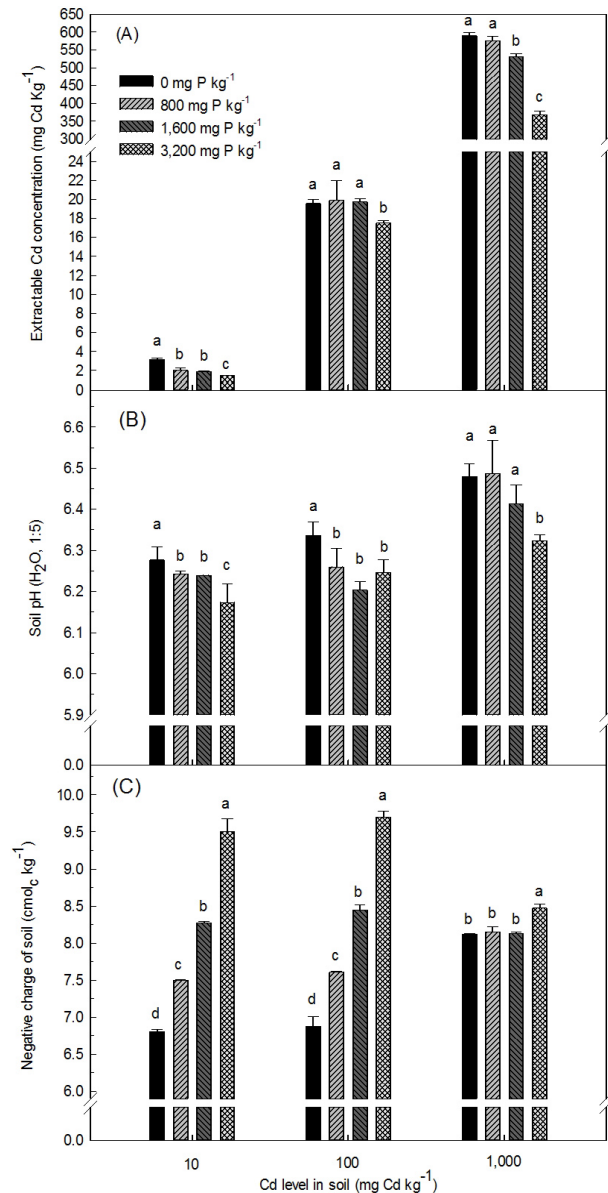
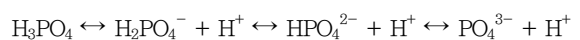


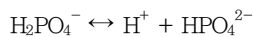
Fig. 1. Changes of NH_4OAc extractable Cd concentration, soil pH, and negative charge of soil with different P addition rates in soils with different levels of Cd after 8 weeks of incubation (The same letter on the bar is not significantly different a $P=0.05$).

2003; Hong et al., 2007, 2008, Ok et al., 2010). 그러나 본 연구에서 모든 토양 내 Cd 수준에서 인산의 처리량을 증가시키기에 따라 토양의 pH가 유의하게 감소하는 결과를 나타냈다 (Fig. 1(B)). 인산은 다양성자성 산으로써 토양용액 내에서 아래에 나타낸 바와 같이 세 번의 해리 과정을 거친다 (Lindsay, 1979).



각 해리반응의 산해리상수인 $\log K_{a1}$, $\log K_{a2}$, $\log K_{a3}$ 는 각각 2.15, 7.20, 12.35이다. 즉, 토양의 pH가 7.20일 때 토양

용액 내 $H_2PO_4^-$ 와 HPO_4^{2-} 는 1:1의 동일한 양으로 존재한다. 토양의 pH가 7.20으로부터 한 단위 씩 감소할 때 마다 $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ 비는 10 배씩 증가한다. 본 연구에서 각 토양 내 Cd의 농도가 10, 100, 1,000 mg Cd kg⁻¹일 때 무처리 토양의 pH는 각각 6.28, 6.34, 6.48이었다. 각 무처리에서 인산의 존재형태는 $H_2PO_4^-$ 가 우세하나 무시할 수 없을 정도의 HPO_4^{2-} 가 존재하게 된다. 따라서 인산으로 처리된 KH_2PO_4 는 아래의 반응을 통해 수소이온 (H^+)을 토양용액으로 내놓으면서 토양의 pH를 감소시킨다 (Lee and Doolittle, 2002).



인산의 처리량을 증가시키기에 따라 토양의 음하전도는 모든 토양 내 Cd의 수준에서 유의하게 증가하는 경향을 나타냈다 (Fig. 1(C)). 인산의 처리에 따라 토양의 pH가 감소하였음에도 불구하고 토양의 음하전도가 증가한 이유는 pH의 변화에 따른 잠시전하의 증대 보다는 토양에 대한 인산의 특이적 흡착에 의한 음하전도의 증대로 판단된다. 따라서 모든 토양 내 Cd의 수준에서 인산의 처리량 증가에 따라 1 M NH_4OAc 로 침출 가능한 Cd의 함량이 감소한 것에는 인산의 특이적흡착에 의해 유도된 Cd의 흡착의 증대가 관여한 것으로 판단된다.

카드뮴의 침전 토양 내 Cd의 수준이 다른 조건에서 인산의 처리량에 따른 Cd 관련 화합물의 침전양상을 조사하기 위해 Visual MINTEQ 모델링 프로그램을 이용하여 $Cd_3(PO_4)_2$ 와 $CdCO_3$ 의 토양 용액 내 포화지수 (Saturation Index; SI)를 산출하였다. 일반적으로 토양 용액 내 해당 이온들에 대한 활동도곱 (ion activity product; IAP)이 용해도곱 (K_{sp}) 보다 더

크면 해당 이온들은 침전반응을 진행한다 (Sparks, 2003). 포화지수 [$SI = \log (IAP/K_{sp})$]는 해당 무기화합물의 평형상태를 결정하기 위한 지수로서 $SI = 0$ 이면 용액은 해당 무기화합물에 대하여 평형상태를 유지하고 있으며, $SI > 0$ 이면 용액은 과포화 상태로서 침전반응을 진행하며, $SI < 0$ 이면 용액은 불포화 상태로서 침전반응을 진행하지 않는다. Table 2에 나타난 바와 같이 토양 내 Cd의 수준이 10 과 100 mg Cd kg⁻¹의 저농도에서는 인산을 3,200 mg P kg⁻¹까지 처리하여도 $Cd_3(PO_4)_2$ 와 $CdCO_3$ 에 대한 SI 값이 0 보다 작았으나 토양 내 Cd의 수준이 1,000 mg Cd kg⁻¹인 고농도에서는 인산을 처리하지 않은 무처리에서도 SI 값이 0 이상이었다. 또한 토양 내 Cd 수준이 1,000 mg Cd kg⁻¹인 조건에서 인산의 처리량을 증가시키기에 따라 $Cd_3(PO_4)_2$ 의 SI 값은 증가하였으며, 인산의 처리량을 800 mg P kg⁻¹까지 증가시켰을 때 $CdCO_3$ 의 SI 값은 0 보다 높게 나타났다. 즉, 토양 내 Cd의 수준이 100 mg Cd kg⁻¹ 이하의 저농도에서는 인산의 처리량과 상관없이 $Cd_3(PO_4)_2$ 와 $CdCO_3$ 의 형태로의 침전반응은 발생하기 어려울 것으로 판단된다. 반면에 토양 내 Cd의 수준이 1,000 mg Cd kg⁻¹ 이상인 고농도에서는 인산의 처리에 따라 $Cd_3(PO_4)_2$ 와 $CdCO_3$ 의 침전반응이 발생하는 것으로 판단된다. 이러한 해석은 Fig. 1에 제시한 결과에 의해 재입증된다. 토양 내 Cd의 수준이 10과 100 mg Cd kg⁻¹인 저농도에서는 인산의 처리량이 증가함에 따라 토양의 음하전도가 현저하게 증가하지만, 토양 내 Cd의 수준이 1,000 mg Cd kg⁻¹인 고농도에서는 인산의 처리량 증가에 따라 토양의 음하전도가 다소 미미하게 증가하는 것을 볼 수 있다 (Fig. 1(C)). 이러한 결과는 고농도의 Cd의 수준에서 처리된 인산은 대부분이 Cd화합물의 침전반응에 관여를 하여 토양의 음하전도를 증대시키는 것에는 영향을 적게 미친 것에서 기인된다.

Table 2. Saturation index of soil solution for cadmium phosphate ($Cd_3(PO_4)_2$) and otavite ($CdCO_3$) with different P addition rates in soils with different levels of Cd after 8 weeks of incubation.

| Cd level (mg kg ⁻¹) | P addition rate (mg kg ⁻¹) | Saturation Index | |
|------------------------------------|---|------------------|----------|
| | | $Cd_3(PO_4)_2$ | $CdCO_3$ |
| 10 | 0 | -4.86 | -2.13 |
| | 800 | -2.82 | -1.84 |
| | 1,600 | -2.63 | -1.76 |
| | 3,200 | -2.08 | -1.35 |
| 100 | 0 | -2.72 | -1.10 |
| | 800 | -0.79 | -1.28 |
| | 1,600 | -0.65 | -1.53 |
| | 3,200 | -0.09 | -1.26 |
| 1,000 | 0 | 0.44 | 0.12 |
| | 800 | 3.08 | 0.25 |
| | 1,600 | 3.14 | -0.32 |
| | 3,200 | 3.60 | -0.34 |

Conclusion

Cd의 처리수준이 다른 조건에서 MPP 처리에 따른 Cd의 부동화 기작에 관한 실내시험에서 모든 Cd 처리수준에서 용출성 Cd이 감소하는 결과를 나타냈다. Monopotassium phosphate를 처리한 모든 Cd 처리 수준에서 토양 pH는 감소하는 반면 토양의 음하전도는 증가하는 것을 나타냈고 그로 인해 용출성 Cd이 감소하는 것으로 판단된다. 또한 낮은 Cd농도 ($\leq 100 \text{ mg Cd kg}^{-1}$)의 모든 인산의 처리수준에서 CdCO_3 와 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 의 토양용액 내 포화지수에서 0 보다 낮은 불포화 상태를 나타내었으나, 높은 Cd 농도 ($1,000 \text{ mg Cd kg}^{-1}$)의 모든 인산 처리수준에서는 0 보다 큰 과포화 상태로 침전반응이 발생할 수 있는 것으로 나타났다. 이상의 결과를 종합해 볼 때, 토양 내 Cd의 수준이 $100 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ 이하인 저농도에서는 인산에 의한 Cd의 부동화는 주로 흡착반응에 의해 이루어지며, 토양 내 Cd의 수준이 $1,000 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ 이상인 고농도에서는 인산에 의한 Cd의 부동화는 흡착반응 보다는 주로 Cd 화합물의 침전반응에 의한 것으로 판단된다.

References

- Andersson, A. and K. O. Nilsson. 1974. Influence of lime and soil pH on Cd availability to plant. *Ambio*. 3:198-200.
- Hong, C.O., D.K. Lee, and P.J. Kim. 2008. Feasibility of phosphate fertilizer to immobilize cadmium in a Field, *Chemosphere* 70:2009-2015.
- Hong, C.O., S.Y. Kim, J. Gutierrez, V.N. Owens, and P.J. Kim. 2010. Comparison of oyster shell and calcium hydroxide as liming materials for immobilizing cadmium in upland soil. *Biol. Fertil. Soils* 46:491-498.
- Hong, C.O., V.N. Owen, Y.G. Kim, S.M. Lee, H.C. Park, K.K. Kim, H.J. Son, J.M. Suh, and P.J. Kim. 2014. Soil pH effect on phosphate induced cadmium precipitation in arable soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 93:101-105.
- Alidoust, D., M. Kawahiqashi, S. Yoshizawa, H. Sumida, and M. Watanabe. 2015. Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solution using calcined oyster shells. *J. Environ. Manage.* 150:103-110.
- Pierzynski, G.M. and A.P. Schwab. 1992. Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil. *J. Environ. Qual.* 22:247-254.
- Boisson, J., M. Mench, J. Vangronsveld, and T.D. Koe. 1999. Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: Evaluation by means of chemical extractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30:365-387.
- Seaman, J.C., J.S. Arey, and P.M. Bertsch. 2001. Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *J Environ Qual* 30:460-469.
- Eriksson, J.E. 1989. The influence of pH, soil type and time on adsorption and uptake by plants of Cd added to the soil. *Water Air Soil Poll.* 48:317-335.
- Lee, J.H. and J.J. Doolittle. 2002. Phosphate application impacts on cadmium sorption in acidic and calcareous soils. *Soil Sci* 167:390-400.
- Santillan-Medrano, J. and J. J. Jurinak. 1975. The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39:851-856.
- Street, J.J., B.R. Sabey, and W.L. Lindsay. 1978. Influence of pH, phosphorus, cadmium, and sewage sludge and incubation time on the solubility and plant uptake of cadmium. *J Environ Qual* 7:286-290.
- Lindsay, W.L. 1979. Chemical equilibria in soils. p. 316-327. Cadmium. The Blackburn Press. Caldwell, NJ, USA.
- Bolan, N.S., D.C. Adriano, P.A. Mani, and A. Duraisamy. 2003. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition, *Plant and Soil*. 251:187-198.
- Naidu, R., N.S. Bolan, R.S. Kookana, and K.G. Tiller. 1994. Ionic strength and pH effects on the adsorption of cadmium and the surface charge of soils. *Eur J Soil Sci* 45:419-429.
- SAS Institute Inc. 2006. User's guide: statistics SAS Version 9.2. SAS Institute, Cary, NC.
- Sparks, D.L. 2003. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, SD, USA.
- McGowen, S.L., N.T. Basta, and G.O. Brown. 2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. *J Environ Qual.* 30: 493-500.
- Mandjiny, S., K.A. Matis, A.I. Zouboulis, M. Fedoroff, J. Jeanjean, J.C. Rouchaud, N. Toulhoat, V. Potocek, C. Loos-Neskovic, P. Maireles-Torres, and D. Jones. 1988. Calcium hydroxyapatites: evaluation of sorption properties for cadmium ions in aqueous solution. *J. Mater. Sci.* 33:5433-5439.
- Kim, S.U., V.N. Owens, Y.G. Kim, S.M. Lee, H.C. Park, K.K. Kim, H.J. Son, and C.O. Hong. 2015. Effect of Phosphate Addition on Cadmium Precipitation and Adsorption in Contaminated Arable Soil with a Low Concentration of Cadmium. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 95:675-679.
- Ok, Y.S., S.E. Oh, M. Ahmad, S. Hyun, K.R. Kim, D.H. Moon, S.S. Lee, K.J. Lim, W. Jeon, and J. E. Yang. 2010. Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. *Environ. Earth Sci.* 61:1301-1308.