

Research Article

Open Access

## 중금속 오염 농토양에서 카드뮴의 부동화와 식물이용성에 대한 석회 시용 효과

홍창오,<sup>1†</sup> 김용균,<sup>1</sup> 이상몽,<sup>1</sup> 박현철,<sup>1</sup> 김근기,<sup>1</sup> 손홍주,<sup>1</sup> 조재환,<sup>2</sup> 김필주<sup>3,4†</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 생명환경화학과, <sup>2</sup>부산대학교 농업경제학과, <sup>3</sup>경상대학교 농업생명과학원,  
<sup>4</sup>경상대학교 대학원(BK 21 Program) 응용생명화학과

### Liming Effect on Cadmium Immobilization and Phytoavailability in Paddy Soil Affected by Mining Activity

Chang Oh Hong,<sup>1†\*</sup> Yong Gyun Kim,<sup>1</sup> Sang Mong Lee,<sup>1</sup> Hyeon Cheal Park,<sup>1</sup> Keun Ki Kim,<sup>1</sup> Hong Joo Son,<sup>1</sup> Jae Hwan Cho<sup>2</sup> and Pil Joo Kim<sup>3,4†</sup> (<sup>1</sup>Department of Life Science and Environmental Biochemistry, Pusan National University, Miryang 627-706, South Korea, <sup>2</sup>Department of Agricultural Economics, Pusan National University, Miryang 627-706, South Korea, <sup>3</sup>Institute of Agriculture and Life Sciences, Gyeongsang National University, 900, Kaswa-dong, Jinju, 660-701, South Korea, <sup>4</sup>Division of Applied Life Science, Graduate School (Brain Korea 21 Program), Gyeongsang National University, 900, Kaswa-dong, Jinju, 660-701, South Korea)

Received: 9 January 2013 / Revised: 28 February 2013 / Accepted: 3 March 2013

© 2013 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

#### Abstract

**BACKGROUND:** Many studies associated with cadmium (Cd) immobilization using lime fertilizer have been conducted for several decades. However, these studies did not suggest exact mechanism of Cd immobilization using lime fertilizer and evaluated effect of lime fertilizer on Cd phytoavailability in rice paddy soil under field condition.

**METHODS AND RESULTS:** This study was conducted to determine exact mechanism of Cd immobilization using lime fertilizer and evaluate liming effect on Cd uptake of rice in contaminated paddy soil. Ca(OH)<sub>2</sub> was mixed with Cd contaminated arable soil at rates corresponding to 0, 1,000, 2,000, 4,000, and 8,000 mg/kg. The limed soil was moistened to paddy soil condition, and incubated at 25 °C

for 4 weeks. NH<sub>4</sub>OAc extractable Cd concentration in soil decreased significantly with increasing Ca(OH)<sub>2</sub> rate, since Ca(OH)<sub>2</sub> markedly increased net negative charge of soil by pH increase, and decreased bioavailable Cd fractions (F1; exchangeable + acidic and reducible Cd fraction). Calculated solubility diagram indicated that Cd solubility was controlled by soil-Cd. NH<sub>4</sub>OAc extractable Cd and F1 concentration were negatively related to soil pH and negative charge. Ca(OH)<sub>2</sub> was applied at rates 0, 2, 4, and 8 Mg/ha and then cultivated rice in the paddy soil under field condition. Cadmium concentrations in grain, straw, and root of rice plant decreased significantly with increasing application rate of Ca(OH)<sub>2</sub>.

**CONCLUSION(S):** Alleviation of Cd phytoavailability with Ca(OH)<sub>2</sub> can be attributed primarily to Cd immobilization due to the increase in soil pH and negative charge rather than precipitation of Cd(OH)<sub>2</sub> or CdCO<sub>3</sub>, and therefore, Ca(OH)<sub>2</sub> is effective for reducing Cd phytoavailability of rice in paddy soil.

† These two authors contributed equally.

\*교신저자(Corresponding Author),

Phone: +82-55-350-5548; Fax: +82-55-350-5549;

E-mail: soilchem@pusan.ac.kr

**Key Words:** Cadmium,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Immobilization, Lime, Negative charge

## 서 론

광물학적으로 카드뮴(Cd)은 금(Au)과 함께 산출되며 금속광산에서 채광 후 선광과 제련의 과정에서 외부환경으로 노출된다. 토양이 카드뮴으로 오염되는 주요원인은 금속광산에서 채광·선광·제련과정의 광업활동으로 인하여 배출되는 광산폐기물(폐석·광미·광재·광산폐수 등)에 의한 것이다. 전 세계적으로 카드뮴은 우리나라를 포함한 동북아시아, 북미, 호주 등 넓은 지역에서 산출되고 있으며, 특히 우리나라는 연간 2,582 ton을 생산하는 세계최대의 카드뮴 생산 국가이다(Hetherington *et al.*, 2007). 카드뮴에 의한 오염피해사례는 주로 산출국가에서 많이 발생하고 있으며 가장 대표적인 예로 일본에서 발생한 '이따이이따이' 질병이 있다. 카드뮴은 저농도에서도 인간과 동물에 독성이 강하며 토양 내에서 이동성이 높아 식물에 쉽게 흡수되어 먹이연쇄를 통해 환경적으로 많은 문제를 유발하고 있는 중금속이다. 또한 고농도의 카드뮴은 식물의 생육저해 현상을 유발하여 농경지의 작물생산에도 영향을 미친다(John *et al.*, 1972; Khan and Frankland, 1983).

광산인근 카드뮴으로 오염된 농경지 토양을 복원하는 방법은 처리방법에 따라 크게 생물학적 처리방법, 물리적 처리방법, 화학적 처리방법으로 구분할 수 있다. 현재까지 이 부분에 대한 연구는 눈부신 발전을 거듭해왔으나, 각 기술의 현장 적용성은 늘 의문시되어 왔다. 또한 광산인근 농경지는 주로 산간지에 위치하고 있어 토지가격이 낮고 개발가능성과 생산성이 매우 낮아 복원을 위해 경제적 타당성이 있는 복원 방법을 선별하는 것이 무엇보다 중요한 요인이라 할 수 있다. 농경지에 값싼 농자재인 석회비료를 처리하여 화학적으로 카드뮴을 안정화하는 기술은 비용 면에서 타 기술에 비해 높은 경쟁력을 가지고 있을 것으로 분석된다. 또한 석회비료는 농민들이 현재 영농활동에 이용하고 있는 자재로써 시중에서 구입이 용이하다는 장점을 가지고 있어 광산인근 카드뮴 오염 농경지 복원에 가장 적용성이 높을 것으로 평가된다.

토양 내에서 카드뮴은 양이온의 형태로 존재하며 이동성이 다소 높아 비교적 식물에 흡수가 용이한 것으로 알려져 있다. 토양 내 카드뮴의 이동성과 식물에 대한 카드뮴의 이용성은 토양의 이화학적 특성에 크게 영향을 받는다(Naidu *et al.*, 1997; Vig *et al.*, 2003). 토양 내에서 카드뮴을 화학적으로 안정화하는 기술은 카드뮴의 이동성을 낮추어 식물에 흡수되거나 지하로 용탈되는 양을 최소화하는 방향으로 유도하는 것을 기본방안으로 한다. 카드뮴이 식물에 흡수되거나 지하로 용탈되는 양을 최소화하기 위해서는 점토광물, 부식 및 산화물 표면에 대한 카드뮴의 흡착을 극대화하거나 상대음이온과 반응시켜 침전을 유도하여 부동화시켜야 한다. 일반적으로 카드뮴의 용해도는 토양의 pH에 절대적으로 의존적이며 산성에서 보다는 염기성조건에서 용해도가 낮아지게 된다(Lindsay,

1979). 카드뮴은 다른 중금속들에 비해 토양 내 이동성이 비교적 높은 편이라서 pH가 6이상인 조건에서도 유기물이나 점토광물과 Mn, Fe, Al 산화물과 다소 약하게 결합하게 된다. 카드뮴은 토양의 pH가 7 이상의 조건이 될 때  $\text{CaCO}_3$ 와 반응하여  $\text{CdCO}_3$ 로 침전된다(McBride, 1994).

석회를 사용하면 토양의 pH를 개선할 수 있으며 카드뮴의 이동성을 크게 저감할 수 있다. 석회를 사용하여 토양 내 카드뮴의 용해도와 식물체 흡수를 저감시키기 위한 연구는 과거부터 오랜 기간 연구되어 왔으며 이미 국내외적으로 여러 연구에서 석회의 효과를 입증해 왔다(오왕근, 1981; 이민효 등, 1984; 정구복 등, 1999; 김민경 등, 2004; Anderson and Siman, 1991; Kreutzer, 1995; Gray *et al.*, 1999; Bolan *et al.*, 2003; Hong *et al.*, 2007). 그러나 토양 내 석회처리에 의한 카드뮴의 부동화 기작에 대한 의견이 다양하며 현장조건에서 석회처리에 의한 카드뮴의 식물이용성 저감 효과는 늘 의문시 되어왔다. 현재까지 보고되어진 석회에 의한 카드뮴의 부동화 기작은 크게 세 가지로 분류되고 있다. 첫째, 토양의 pH가 증대하게 되면 토양의 음하전도를 증대시켜 토양교질 표면에 대한 카드뮴의 흡착이 증대되어 카드뮴이 부동화된(Naidu *et al.*, 1994; Bolan *et al.*, 2003). 둘째, 토양의 pH가 8이상의 조건으로 증대하게 되면 카드뮴은  $\text{CdOH}^+$ 의 형태로 전환된다.  $\text{CdOH}^+$ 는  $\text{Cd}^{2+}$  보다 토양교질 표면에 대한 흡착정도가 우수하여 카드뮴은 부동화되게 된다(Naidu *et al.*, 1994). 셋째로 토양의 pH가 10이상의 조건이 되면 카드뮴은  $\text{CdCO}_3$ 나  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 의 형태로 침전되어 부동화 된다(McBride, 1994; Naidu *et al.*, 1994). 현장조건에서 실시되어진 일부 연구에서는 석회의 사용이 식물의 카드뮴 흡수량을 저감시키는데 효과가 없거나 오히려 카드뮴의 흡수량을 증가시킨다고 보고하였다(John *et al.*, 1972; Li *et al.*, 1996; Maier *et al.*, 1997). 따라서 본 연구는 우리나라에서 가장 흔히 사용되고 있는 석회비료인  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (소석회)에 의한 토양 내 카드뮴의 부동화기작을 구명하고 현장조건의 논토양에서 소석회사용에 의한 비의 카드뮴 흡수량 저감 효과를 확인하고자 실시되었다.

## 재료 및 방법

### 공시토양

본 연구를 수행하기 위해 경남 함천군 술곡리의 봉산광산(128 01'N 34 37'E) 인근 논토양을 공시토양으로 선정하였다. 대상지역의 토양은 칠곡통에 속하는 토양이었으며 점토 6.1%, 미사 35%, 모래 58.9%를 포함하는 사질양토(sandy loam)이었다. 공시토양의 이화학적 특성은 Table 1에 나타났다. 공시토양 내 조사된 중금속 중 카드뮴(Cd)의 함량은 토양 오염우려기준(4.0 mg/kg)을 초과하였다. 공시토양 내 존재하는 카드뮴의 형태는 주로 유기물 결합태 카드뮴(F3; oxidizable Cd fraction)과 철·망간 산화물 결합태 카드뮴(F2; reducible Cd fraction)인 것으로 조사되었다.

**Table 1. Chemical properties of the soil before the test**

Items	Concentration	Warning criteria <sup>1)</sup>
pH (1:5 with H <sub>2</sub> O)	5.54	
Organic matter (g/kg)	28.9	
Total nitrogen (g/kg)	2.5	
Available phosphorus (mg/kg)	101	
Cation exchange capacity (cmol <sub>c</sub> /kg)	6.10	
Exchangeable cation (cmol <sub>c</sub> /kg)		
K	0.17	
Ca	3.97	
Mg	0.87	
Na	0.03	
Total heavy metals (mg/kg)		
Cd	6.5	4
Cu	44.9	150
Pb	56.4	200
Cd fraction <sup>2)</sup> (mg/kg)		
F1	0.86	
F2	1.71	
F3	3.07	
F4	0.78	

<sup>1)</sup>means warning criteria of each heavy metals established by Korean Soil Environmental Conservation Act; <sup>2)</sup>Fraction means F1: Exchangeable + acidic fraction, F2: Reducible fraction, F3: Oxidizable fraction, F4: Residual fraction.

### 실내시험

논토양 내 카드뮴의 부동화에 대한 석회의 효과를 조사하기 위하여 시중에서 판매되고 있는 소석회비료를 공시석회제제로 선별하였다. 인큐베이션 시험을 위해 플라스틱 용기 내 건조 500 g에 소석회를 건조량으로 1,000, 2,000, 4,000, 8,000 mg/kg으로 처리를 하였다. 플라스틱 용기에 소석회와 혼합된 토양을 가비중이 1.2 g/cm<sup>3</sup>이 되도록 충전하고 진비중 (2.65 g/cm<sup>3</sup>)을 이용하여 pore volume 227.6 cm<sup>3</sup>을 얻었다. 논토양 조건을 유지하기 위해 증류수 300 ml씩 첨가하였으며 토양의 일정한 환원상태를 유지하기 위해 2일에 한 번씩 무게를 측정하여 유실된 수분을 보충하였다. 처리되어진 토양은 암조건의 인큐베이터에 25°C에서 4주간 놓아졌다. 처리구는 3반복으로 설치되었으며 각 처리구는 인큐베이터 안에 완전임의배치법에 따라 놓아졌다. 4주간의 인큐베이션 후 토양 내 유효태 카드뮴(NH<sub>4</sub>OAc extractable Cd)함량(Gommy et al., 1998; Brun et al., 2001)과 토양 pH와 음하전도가 측정되어졌다.

### 현장시험

현장조건에서 소석회의 처리에 따른 벼의 카드뮴 흡수특성을 조사하기 위해 2007년 6월 중순에 동진벼를 이앙하여 동년 10월 중순에 수확하여 알곡, 볏짚, 뿌리 내 카드뮴농도를 조사하였다. 처리구는 소석회를 0, 2, 4, 8 Mg/ha로 벼 이앙 2주 전에 시용하여 3반복으로 실시하였다. 모든 처리구에 질소(N 110 kg/ha)와 인산(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30 kg/ha)과 가리

(K<sub>2</sub>O 30 kg/ha)를 동일한 양으로 처리하였다.

### 토양과 식물체 이화학적 특성 및 카드뮴 함량 조사

공시토양의 이화학적 분석방법은 다음과 같은 방법을 따랐다. pH(1:5 토양:물), 유기물 함량(Wakley and Black method; Allison 1965), 총질소 함량(Kjeldahl method; Bremner, 1965), 치환성 양이온 K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> (1 M NH<sub>4</sub>-acetate pH 7.0, ICP-OES, inductively coupling plasma optical emission spectroscopy, Perkin elmer model DV 4300, Shelton, CT, USA). 유효인산의 함량은 Lancaster method (RDA, 1988)를 이용하여 분석하였다.

유효태 카드뮴의 함량은 토양:용액 비 1:5의 비로 1 M NH<sub>4</sub>OAc로 1시간 침출한 후 여과하여 ICP-OES로 Cd의 함량을 분석하였다.

토양의 음하전도를 측정하기 위하여 토양 5 g을 centrifuge tube에 담고 1 M NaCl 30ml을 가하여 1 시간 동안 교반한 후 원심분리하여 상등액을 따라내고 남아 있는 토양에 ethyl alcohol 20 ml을 가하여 남아있는 침출액을 3회 반복하여 씻어냈다. ethyl alcohol을 분리시킨 후 상등액은 따라내고 남은 토양에 1 M NH<sub>4</sub>OAc 30 ml을 가하여 1 시간 동안 침출하였다. 침출 후 여과시켜 여과액 내의 나트륨(Na)의 함량을 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Absorption Emission Spectrophotometer, GBC model X-100, Australia)로 분석하여 음하전도를 구하였다.

카드뮴 형태별 함량은 연속추출법에 의해 조사하였다(Ure et al., 1993). 토양에 0.11 M acetic acid를 가하여 exchangeable+acidic Cd fraction(F1; 치환성 및 carbonate 결합태 카드뮴)을 침출하였다. 이어서 0.1 M NH<sub>2</sub>OH · HCl을 가하여 reducible Cd fraction(F2; Fe/Mn oxide 결합태 카드뮴)을 침출하였다. 침출 후 남은 토양에 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 가하여 8 5°C에서 분해 후 1 M NH<sub>4</sub>OAc용액을 가하여 oxidizable Cd fraction(F3; 유기물 결합태 카드뮴)을 침출하였다. Residual Cd fraction(F4; 광물 내 고정태 카드뮴)은 카드뮴 총 함량에서 위의 4가지 형태의 증금속함량을 감하여 구하였다(Ariz et al., 2000; Kaasalainen and Yli-Halla, 2003). Total Cd fraction(카드뮴 총 함량)은 왕수(HNO<sub>3</sub>: HCl, 1:3) 분해법에 의해 측정되었다. 각 형태의 증금속을 침출 후 상등액을 0.2 μm cellulose acetate membrane filter로 여과 후 ICP-AES로 증금속 함량을 측정하였다.

수확 후 벼를 알곡, 볏짚, 뿌리로 분리시킨 후 드라이 오븐에서 70°C에서 72시간 동안 건조 후 분쇄하였다. 분쇄된 시료 1 g을 채취하여 ternary solution 으로 분해시킨 후 ICP-AES로 Cd의 함량을 측정하였다.

### 모델링

실내시험 후 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,  $\text{NH}_4$ )과 음이온( $\text{PO}_4$ , Cl,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ )의 함량을 mol/L 단위로 대입하고 dissolved organic carbon (DOC)의 함량도 대입되었다.

#### 모델링을 위한 토양용액 내 화학적 특성조사

4주간의 실내시험 후 토양 내 카드뮴 화학종 규명을 위한 모델링을 실시하기 위해 표층수를 따라낸 후 플라스틱 용기 내 습토를 15 분간 6,000 rpm으로 원심분리하여 토양 용액 (pore water)을 얻었다. 상등액은 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter로 여과된 후 양이온 (Cd, Ca, K, Mg, Na, Pb, Ni, Zn, Fe, Mn,  $\text{NH}_4$ )과 음이온( $\text{PO}_4$ , Cl,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ) 그리고 DOC의 함량 분석에 이용되었다. 양이온 중 Cd, Ca, K, Mg, Na, Pb, Ni, Zn, Fe, Mn은 ICP-AES에 의해 측정되었으며  $\text{NH}_4$ 의 함량은 비색법으로 측정되었다(Sparks, 1996). 음이온 중  $\text{PO}_4$ , Cl,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ 의 함량은 이온크로마토그래피 (Ion Chromatograph Dionex Corporation Model ICS-2000 IC, USA)에 의해 측정되었으며  $\text{CO}_3$ 의 함량은 적정법에 의해 측정되었다(U.S. Sanlinity Laboratory Staff, 1954). DOC의 함량은 TOC 분석기 (Shimadzu Model TOC-VCPN, Japan)에 의해 분석되었다.

### 결과 및 고찰

#### 토양 내 카드뮴 함량 및 화학적 특성

실내에서 4주간 인큐베이션 시험을 실시한 결과, 소석회의 처리량을 증가시킴에 따라 유효태 카드뮴의 함량은 유의하게 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 1). 유효태 카드뮴의 함량은 무처리의 1.67 mg Cd/kg에서 소석회를 8,000 mg/kg로 처리하였을 때 0.35 mg Cd/kg까지 감소하였다. 토양의 pH는 토양교질의 가변전하를 변화시키는 중요한 요인 중의 하나이며(Barrow, 1985), 토양의 pH가 증대하게 되면 토양교질과 유기물의 작용기로부터 수소이온( $\text{H}^+$ )이 토양 용액으로 해리되어 나와서 토양의 음하전도는 증대하게 된다(Thoma and Hargrove, 1984; Curtin *et al.*, 1996). 토양의 음하전도가 증대하게 되면 2가 양이온인 카드뮴 이온( $\text{Cd}^{2+}$ )의 흡착은 증대하게 된다(Naidu *et al.*, 1994). Fig. 1에 나타난 바와 같이 토양의 pH는 소석회의 처리량을 증가시킴에 따라 유의하게 증가하는 결과를 보였다. 토양의 pH가 증가함에 따라 토양의 음하전도도 유의하게 증가하였다. 일반적으로  $\text{CdOH}^+$  형태의 카드뮴은  $\text{Cd}^{2+}$  형태의 카드뮴 이온보다 토양교질에 대한 흡착이 우수하며 토양의 pH가 8.0이상인 조건에서 형성되어진다(Naidu *et al.*, 1994). 또한, 토양의 pH가 10.0 이상인 조건에서 카드뮴은  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 의 형태로 침전되어진다(Naidu *et al.*, 1994). 본 연구에서 토양의 pH는 소석회를 8,000 mg/kg로 처리하였을 때 최대 8.5까지 증가하였으며 8,000 mg/kg 이하로 처리하였을 때는 8.0 이하로 나타났다. 토양의 pH가 8.5까지 증가되어진 조건에서  $\text{CdOH}^+$ 가 형성되었을 가능성이 있다. 하지만 토양의 pH가 8.0 이하인 조건에서 소석회의 처리에 의해  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  형태의 침전은 없었을

것으로 판단된다. 이상의 결과를 통해 볼 때 소석회의 처리에 의한 토양 내 유효태 카드뮴 함량의 감소는 주로 pH 변화에 의한 토양의 음하전도의 증대에 의한 것으로 판단되어진다.

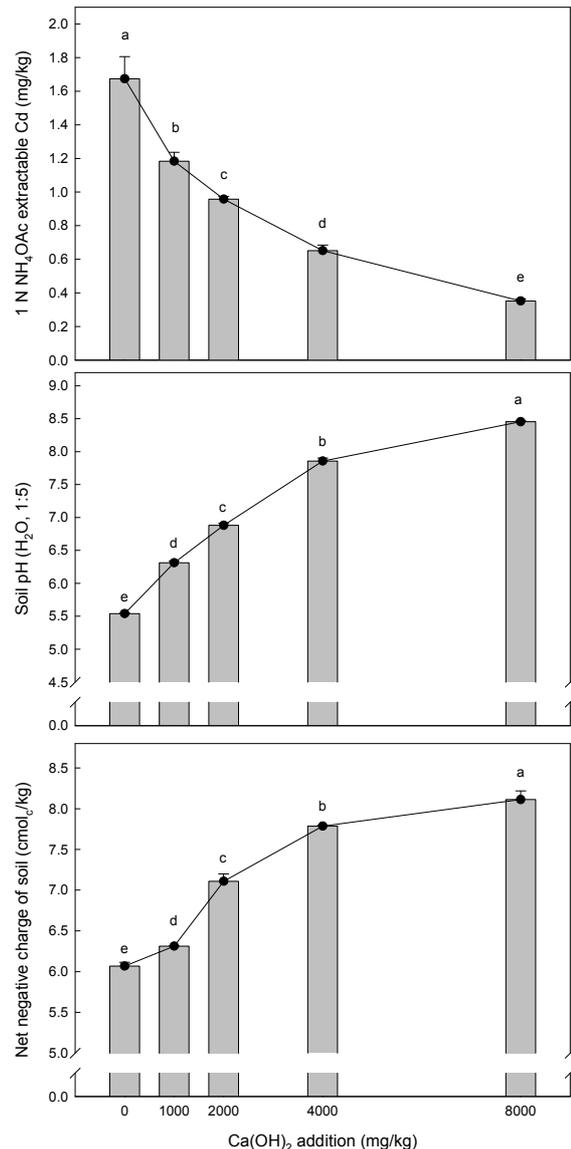


Fig. 1. Changes of  $\text{NH}_4\text{OAc}$  extractable Cd, pH, and net negative charge of soil amended with different rates of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  after 4 weeks of incubation at 25°C (Different letters denote significant differences at  $p < 0.05$  level).

#### 토양 내 카드뮴의 분획특성

연속 침출법을 이용한 중금속의 분획특성조사는 중금속으로 오염되어진 토양 내 중금속의 이동특성을 평가하는데 이용되어져 왔다(Sposito *et al.*, 1982). 본 연구에 사용되어진 토양 내 수용성 카드뮴의 함량은 검출한계 이하의 극히 미량으로 조사되었다. 소석회의 처리량을 증가시킴에 따라 치환성 및 carbonate 결합태 카드뮴(F1)과 Fe/Mn oxide 결합태

카드뮴(F2)의 함량이 유의하게 감소되어지는 결과를 나타내었다. 반면에 유기물 결합태 카드뮴(F3)과 광물 내 고정태 카드뮴(F4)의 함량은 유의적으로 증가하였다(Table 2). 석회를 이용하여 실시한 다른 연구에서도 이와 유사한 결과를 보고한바 있다(Brallier *et al.*, 1996; Fernandes *et al.*, 1999). 토양 내 수용성이나 치환성의 형태로 존재하는 양분들은 식물에 의해 쉽게 흡수된다(Adriano, 2001). 본 연구에서 토양 내 카드뮴의 형태는 소석회의 처리에 의해 식물이 이용하기 쉬운 F1의 형태에서 식물이 이용하기 어려운 F3과 F4의 형태로 전환되어진 것으로 판단되어진다. 이상의 결과를 통해 볼 때 소석회의 처리에 의한 토양의 pH증대는 카드뮴의 식물이용성을 저감시킬 수 있을 것으로 판단되어진다.

**Table 2. Distribution of Cd fractions in soil amended with different rates of Ca(OH)<sub>2</sub> after 4 weeks of incubation at 25 °C**

Ca(OH) <sub>2</sub> addition (mg/kg)	Cd fraction <sup>1)</sup> (mg/kg)			
	F1	F2	F3	F4
0	0.86	1.71	3.07	0.78
1,000	0.75	1.54	3.14	0.77
2,000	0.66	1.42	3.24	1.05
4,000	0.56	1.09	3.54	1.06
8,000	0.44	0.89	3.65	1.20
LSD <sub>0.05</sub> <sup>2)</sup>	0.03	0.33	0.45	0.32

<sup>1)</sup>Fraction means F1: exchangeable+acidic fraction, F2: reducible fraction, F3: oxidizable fraction, F4: residual fraction; <sup>2)</sup>least significant deviation ( $p < 0.05$ ).

### 카드뮴의 부동화

소석회의 시용에 의해 카드뮴은 토양 내 침전반응을 통해 CdCO<sub>3</sub>나 Cd(OH)<sub>2</sub>를 형성하여 부동화되어질 수 있다. 토양 내 화학반응 예측 모델인 Visual MINTEQ에 의해 조사된 카드뮴화합물(Cd minerals)의 반응식은 Table 3에 나타내었다.

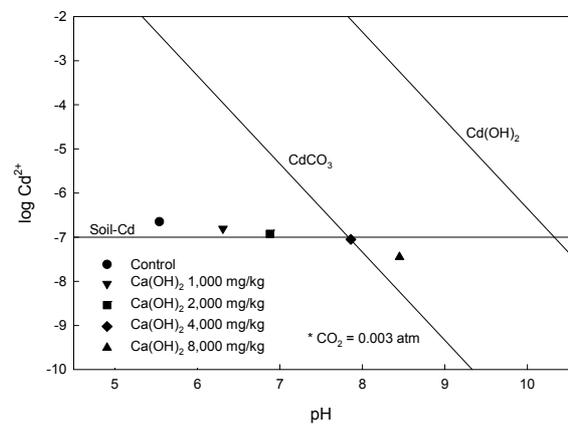
**Table 3. Solubility products of cadmium minerals (Lindsay, 1979)**

Minerals	Equilibrium reaction	Log K <sub>sp</sub> <sup>1)</sup>
soil-Cd	soil-Cd ↔ Cd <sup>2+</sup>	-7.00
CdCO <sub>3</sub>	CdCO <sub>3</sub> ↔ Cd <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-12.01
Cd(OH) <sub>2</sub>	Cd(OH) <sub>2</sub> ↔ Cd <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup>	-14.7

<sup>1)</sup>K<sub>sp</sub>: solubility product constant.

소석회를 8,000 mg/kg으로 처리하였을 때 토양 용액 내 카드뮴의 농도는 CdCO<sub>3</sub>에 대하여 과포화상태로 존재하는 것으로 나타났으나 8,000 mg/kg 이하의 처리량에서 토양 내 카드뮴의 용해도는 Soil-Cd(토양교질에 흡착된 카드뮴)에 의존하는 것으로 나타났다(Fig. 2). 토양의 pH가 8.0 이상이 되면 카드뮴은 CdCO<sub>3</sub>를 형성하여 부동화되게 된다(Lindsay, 1979). 소석회를 8,000 mg/kg 과량으로 시용하였을 때 토

양의 pH는 8.5까지 증대되어 CdCO<sub>3</sub> 형태의 침전이 가능하였을 것으로 판단된다. 그러나 소석회를 8,000 mg/kg 이하로 처리하였을 때 토양의 pH는 8.0 이하로 나타났으며 카드뮴은 주로 토양교질에 흡착되어 부동화되는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 토양 내 카드뮴의 함량과 토양 pH 및 음하전도와와의 상관관계에 의해 증명되어진다(Table 4). 토양의 pH와 유효태 카드뮴의 함량 및 F1의 함량은 유의한 부의 상관관계를 나타내었다. 또한 토양의 음하전도와 유효태 카드뮴의 함량 및 F1의 함량은 유의한 부의 상관관계를 나타내었다. 즉, 이러한 결과는 토양의 pH와 음하전도가 증대하게 되면 토양교질에 대한 카드뮴의 흡착이 증대하게 되어 부동화되어진다고 해석될 수 있다. 이상의 결과를 토대로 볼 때 소석회에 의한 토양 내 카드뮴의 부동화는 CdCO<sub>3</sub>나 Cd(OH)<sub>2</sub> 형태의 침전형성에 의한 것이 아니라 pH와 음하전도의 증대에 기인된 카드뮴 이온의 흡착에 의한 것으로 판단된다.



**Fig. 2. Cadmium solubility diagram with soil solution speciation at different rates of Ca(OH)<sub>2</sub> after 4 weeks of incubation at 25 °C.**

**Table 4. Correlation coefficient between soil Cds and soil properties**

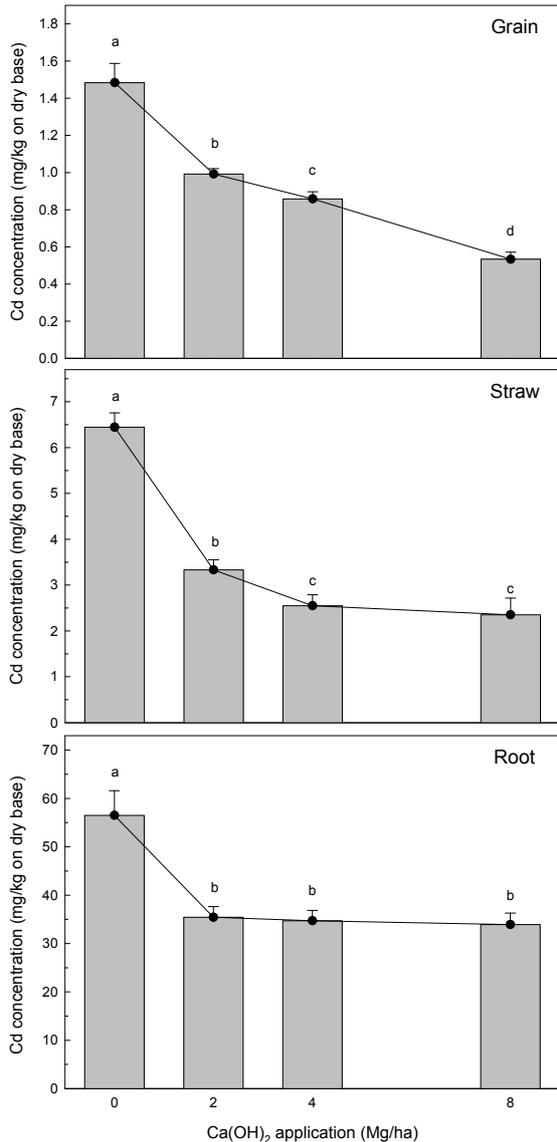
	Soil pH	Net negative charge of soil
NH <sub>4</sub> OAc extractable Cd	-0.983 <sup>***</sup>	-0.955 <sup>***</sup>
F1	-0.992 <sup>***</sup>	-0.971 <sup>***</sup>
F2	-0.891 <sup>***</sup>	-0.883 <sup>***</sup>
F3	0.734 <sup>**</sup>	0.743 <sup>**</sup>
F4	0.707 <sup>**</sup>	0.733 <sup>**</sup>

<sup>1)</sup>Fraction means F1: exchangeable+acidic fraction, F2: reducible fraction, F3: oxidizable fraction, F4: residual fraction; <sup>2)</sup>\*\* and \*\*\* denote significance at 99% and 99.9%, respectively.

### 벼의 카드뮴 흡수특성

벼의 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. 본 연구팀에서 실시한 이전 연구결과인 인산비료에 의한 알타리무의 카드뮴 흡수저감 효과에 대한 연구에서도 카드뮴에 의한 알타리무의 생육저해 현상은 발견되어지지 않았다(Hong *et al.*, 2008).



**Fig. 3.** Response of Cd concentration in rice plant cultivated in soil amended with different rates of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at field condition (Plant samples were collected at harvest time. Different letters denote significant differences at  $p < 0.05$  level).

소석회 무처리구에서 벼의 카드뮴 흡수농도는 알곡에서 1.48 mg Cd/kg, 벼짚에서 6.44 mg Cd/kg, 뿌리에서 56.5 mg Cd/kg으로 각 부위별로 카드뮴의 흡수농도가 현저히 다른 것으로 나타났다(Fig. 3). 벼의 카드뮴 흡수농도는 뿌리>벼짚>알곡 순으로 높았으며 뿌리 내 카드뮴의 흡수농도가

벼짚과 알곡에 비교하여 상당히 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 알타리무의 카드뮴 흡수특성과 다른 것으로 발견되었다. 밭토양 조건에서 실시되어진 이전의 연구결과에서는 알타리무의 지상부의 카드뮴 흡수농도가 지하부의 카드뮴 흡수농도보다 약 2 배가량 높은 것으로 조사되었다(Bingham, 1979; Hong *et al.*, 2007; Hong *et al.*, 2008). 벼의 뿌리와 비교하여 알곡과 벼짚 내 상대적으로 낮은 카드뮴의 흡수농도는 벼 체내 카드뮴의 이행성이 낮다는 것을 나타낸다. 벼 체내 카드뮴의 낮은 이행성은 카드뮴을 무독화 시키기 위한 일종의 방어기작으로 판단되어 진다.

소석회의 사용량을 증가시키기에 따라 벼의 각 부위별 카드뮴의 흡수농도는 유의적으로 감소하였다(Fig. 3). 소석회의 사용량을 최대 8 Mg/kg으로 사용하였을 때 무처리에 비해 각 부위별 카드뮴 흡수량은 알곡에서 64%, 벼짚에서 63.5%, 뿌리에서 40%로 현저히 감소되어 졌다. 몇몇 연구자들이 밭토양의 조건에서 소석회의 처리에 의해 식물체 내 카드뮴의 흡수농도가 저감된다는 사실을 보고하였다(Basta and Sloan, 1999; Gray *et al.*, 1999; Hong *et al.*, 2007). 이상의 연구 결과를 토대로 볼 때 논토양의 조건에서도 소석회의 사용에 의해 벼 체내 카드뮴의 흡수농도를 현저히 저감시킬 수 있는 것으로 판단되어진다.

## 요 약

석회사용에 의한 카드뮴의 부동화와 식물이용성 저감효과를 구명하기 위해 우리나라의 대표적인 석회비료인 소석회를 선정하여 소석회에 의한 논토양 내 카드뮴의 부동화 기작과 벼의 카드뮴 흡수특성을 조사하였다. 소석회는 토양의 pH와 음하전도를 증대시켜 카드뮴의 흡착을 증대시키는 것으로 조사되었다. 소석회의 처리량을 증가시키기에 따라 식물이 이용하기 쉬운 형태인 유효태 카드뮴과 치환성 및 carbonate 결합태 카드뮴의 함량이 유의적으로 감소하였다. 소석회를 8,000 mg/kg 과량으로 사용하였을 때  $\text{CdCO}_3$  형태로의 침전이 가능하였을 것으로 판단되나 8,000 mg/kg 이하로 처리하였을 때  $\text{CdCO}_3$ 나  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  형태로의 침전은 없었던 것으로 조사되었다. 또한 토양의 pH와 음하전도는 유효태 카드뮴과 치환성 및 carbonate 결합태 카드뮴의 함량과 유의한 부의 상관관계를 나타내었다. 따라서 소석회에 의한 토양 내 카드뮴의 부동화는  $\text{CdCO}_3$ 나  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  형태로의 침전형성에 의한 것이 아니라 pH와 음하전도의 증대에 기인된 카드뮴 이온의 흡착에 의한 것으로 판단되어 졌다. 논토양의 현장조건에서 소석회의 사용에 의한 벼의 카드뮴 흡수농도 저감효과를 시험한 결과, 소석회의 사용량을 증가시키기에 따라 벼의 카드뮴 흡수농도는 유의적으로 감소하는 결과를 나타내었다.

## 감사의 글

This work was supported by a 2-Year Research Grant of Pusan National University.

## 참고문헌

- Adriano, D.C., 2001. *Trace elements in terrestrial environments; biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*, p. 866, second ed. Springer, New York.
- Allison, L.E., 1965. Organic carbon, in: Black C.A. (Eds), *Methods of Soil Analysis. Part II*. Am. Soc. Agron. Inc. Publ., Madison, WI, pp. 1367-1376.
- Andersson, A., Siman, G., 1991. Levels of Cd and some other trace elements in soils and crops as influenced by lime and fertilizer level, *Acta Agric. Scand.* 41, 3-11.
- Ariza, J.L., Giraldez, G.I., Sanchez~Rodas, D., Morale, E., 2000. Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from south~west Spain, *Sci. Total Environ.* 246, 271-283.
- Barrow, N.J., 1985. Reactions of anions and cations with variable charge soils, *Adv. Agron.* 38, 183-230.
- Basta, N.T., Sloan, J.J., 1999. Bioavailability of heavy metals in strongly acidic soils treated with exceptional quality biosolids, *J. Environ. Qual.* 28, 633-638.
- Bingham, F.T., 1979. Bioavailability of Cd to food crops in relation to heavy metal contents of sludge-amended soil, *Environ Health Perspect* 28, 39-43.
- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Mani, P.A., Duraisamy, A., 2003. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition, *Plant and Soil* 251, 187-198.
- Brallier, S., Harrison, R.B., Henry, C.L., Dongsan, X., 1996. Liming effects on availability of Cd, Cu, Ni and Zn in a soil amended with sewage sludge 16 years previously, *Water Air Soil Pollut.* 86, 195-206.
- Bremner, J.M., 1965. Total nitrogen, in: Black C.A. (Eds), *Methods of Soil Analysis. Part II*. Am. Soc. Agron. Inc. Publ., Madison, WI, pp. 1149-1178.
- Brun, L.A., Maillet, J., Hinsinger, P., Pepin, M., 2001. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils, *Environ. Pollut.* 111, 293-302.
- Curtin, D., Campbell, C.A., Messer, D., 1996. Prediction of titratable acidity and soil sensitivity to pH change, *J. Environ. Qual.* 25, 1280-1284.
- Fernandes, M. L., Abreu, M.M., Calouro, F., Vaz, M.C., 1999. Effect of liming and cadmium application in an acid soil on cadmium availability to Sudan grass, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30, 1051-1062.
- Gommy, C., Perdrix, E., Galloo, J.-C., Guillermo, R., 1998. Metal speciation in soil: extraction of exchangeable cations from a calcareous soil with a magnesium nitrate solution, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 72, 27-45.
- Gray, C.W., McLaren, R.G., Roberts, A.H.C., Condon, L.M., 1999. Effect of soil pH on cadmium phytoavailability in some New Zealand soils, *N. Z. J. Crop Hort.* 27, 169-179.
- Hetherington, L.E., Brown, T.J., Benham, A.J., Lusty, P.A.J., Idoine, N.E., 2007. World mineral production, 2001-2005. NERC, p. 13.
- 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, *Environ. Contam. Toxicol.* 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.
- 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.
- Jung, G.B., Lee, J.S., Kim, W.I., Kim, B.Y., 1999. The effect of irrigation control and the application of soil ameliorators on cadmium uptake in paddy rice, *Korean J. Environ. Agric.* 18, 355-360.
- Kaasalainen, M., Yli-Halla, M., 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils, *Environmental Pollution* 126, 225-233.
- 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.
- Kim, M.G., Kim, W.I., Jeong, G.B., Park, G.L., Yun, S.G., Eom, G.C., 2004. Effects of lime and humic acid on the cadmium availability and its uptake by rice in paddy soils, *Korean J. Environ. Agric.* 23, 28-33.
- Kreutzer, K., 1995. Effects of forest liming on soil processes, *Plant Soil* 168, 447-470.
- Lee, M.H., Kim, K.S., Kim, B.Y., Han, K.H., 1984. Effect of lime application on growth and Cd uptake of paddy rice, *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.* 17, 258-264.
- Li, Y.M., Chaney, R.L., Schreiner, A.A., Johnson, B.L., 1996. Effect of field limestone applications on cadmium content of sunflower (*Helianthus annuus* L.) leaves and kernels, *Plant Soil* 180, 297-302.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils. Chapter 19. Cadmium*, John Wiley & Sons. pp. 316-326.
- Maier, N.A., McLaughlin, M.J., Heap, M., Butt, M., Smart, M.K., Williams, C.M.J., 1997. Effect of current-

- season application of calcitic lime on soil pH, yield and cadmium concentration in potato (*Solanum tuberosum* L) tubers, *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 47, 29-40.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental chemistry of soils. Chapter 9. Trace and toxic elements in soils*, Oxford University Press, Inc. pp. 308-341.
- Naidu, R., Bolan, N.S., Kookana, R.S., Tiller, K.G., 1994. Ionic strength and pH effects on the adsorption of cadmium and the surface charge of soils, *Eur. J. Soil Sci.* 45, 419-429.
- Naidu, R., Kookana, R.S., Sumner, M.E., Harter, R.D., Tiller, K.G., 1997. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review, *J. Environ. Qual.* 26, 602-607.
- RDA (Rural Development Administration, Korea), 1988. Methods of soil chemical analysis. National Institute of agricultural science and technology, RDA, Suwon (in Korean).
- Sparks, D.L., 1996. Methods of soil analysis, in: Sparks D.L. (Eds), *Part 3 chemical methods*, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, WI, pp 1146-1155.
- Sposito, G., Lund, L.J., Chang, A.C., 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 260-264.
- Thomas, G.W., Hargrove, W.L., 1984. The chemistry of soil acidity. in: Adams, F. (Ed), *Soil acidity and liming, Agron. Monogr.* p. 12, 3-56, American Society of Agronomy, Madison, WI.
- United States Salinity Laboratory Staff., 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. U. S. Dept. Agr. Handbook 60.
- Ure, A.M., Quevauviller, P.H., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, *J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135-151.
- Vig, K., Megharaj, M., Sethunathan, N., Naidu, R., 2003. Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review, *Adv. Environ. Res.* 8, 121-135.
- Wang, K.O., 1981. Studies on the alleviation of heavy metal (Cadmium) damage through soil improvement I. Extraction of cadmium and the damage through exchangeable Cd<sup>++</sup> by the application of soil amendments, *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.* 14, 242-249.