

Research Article

Open Access

농경지 토양에서 패화석에 의한 카드뮴의 용출성 및 부동화 기작 구명

홍창오,^{1,2*} 노용동,¹ 김상윤,³ 김필주^{3,4**}

¹부산대학교 생명환경화학학과, ²부산대학교 생명산업융합연구원,
³경상대학교 농업생명과학원, ⁴경상대학교 대학원(BK 21 Program) 응용생명화학과

Determining Effect of Oyster Shell on Cadmium Extractability and Mechanism of Immobilization in Arable Soil

Chang-Oh Hong,^{1,2*} Yong-Dong Noh,¹ Sang-Yoon Kim³ and Pil-Joo Kim^{3,4,**} (¹Department of Life Science and Environmental Biochemistry, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea, ²Life and Industry Convergence Research Institute, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea, ³Institute of Agriculture and Life Sciences, Gyeongsang National University, 900, Kaswa-dong, Jinju, 660-701, South Korea, ⁴Division of Applied Life Science, Graduate School (Brain Korea 21 Program), Gyeongsang National University, 900, Kaswa-dong, Jinju, 660-701, Korea)

Received: 2 July 2014 / Revised: 14 September 2014 / Accepted: 13 October 2014

Copyright © 2014 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: Oyster shell(OS) is alkaline with pH 9.8, porous, and has high concentration of CaCO₃. It could be used as an alternative of lime fertilizer to immobilize cadmium(Cd) in heavy metal contaminated arable soil. Therefore, this study has been conducted to compare effects of calcium(Ca) materials [OS and Ca(OH)₂] on Cd extractability in contaminated soil and determined mechanisms of Cd immobilization with OS.

METHODS AND RESULTS: Both Ca materials were added at the rates of 0, 0.1, 0.2, 0.4, and 0.8% (wt Ca wt-1) in Cd contaminated soil and the mixtures were incubated at 25°C for 4 weeks. Both Ca materials increased pH and negative charge of soil with increasing Ca addition and

decreased 1N NH₄OAc extractable Cd concentration. 0.1 N HCl extractable Cd concentration markedly decreased with addition of OS. 1 N NH₄OAc extractable Cd concentration was related with pH and net negative charge of soil, but not with 0.1 N HCl extractable Cd concentration. We assumed that Cd immobilization with Ca(OH)₂ was mainly attributed to Cd adsorption resulted from increase in pH-induced negative charge of soil. Scanning electron microscope (SEM) images and energy dispersive spectroscopy(EDS) analyses were conducted to determine mechanism of Cd immobilization with OS. There was no visible precipitation on surface of both Ca materials. However, Cd was detected in innerlayer of OS by EDS analyses but not in that of Ca(OH)₂.

CONCLUSION: We concluded that Cd immobilization with OS was different from that with Ca(OH)₂. OS might adsorbed interlayer of oyster shell or have other chemical reactions.

Key words: Cadmium, Calcium hydroxide, Extractability, Immobilization, Oyster shell

*교신저자(corresponding author): Chang Oh Hong
Phone: +82-55-350-5548; Fax: +82-55-350-5549;
E-mail: soilchem@pusan.ac.kr

**공동교신저자(Co-corresponding author): Pil Joo Kim
Phone: +82-55-772-1966; Fax: +82-55-772-1969;
E-mail: pjkim@gnu.ac.kr

서론

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).

석회를 사용하여 토양 내 카드뮴을 부동화하는 기술은 널리 이용되어지고 있는 기술이다(Lehoczky *et al.* 2000; Maclean 1976; Singh *et al.* 1995; Tyler and Olsson 2001). 현재까지 카드뮴으로 오염되어진 농경지 토양을 복원하기 위해 여러 가지의 기술들이 적용되어 왔으나 농경지에 값싼 농자재인 석회비료를 처리하여 화학적으로 카드뮴을 안정화하는 기술은 비용 면에서 타 기술에 비해 높은 경쟁력을 가지고 있을 것으로 분석된다. 석회의 사용은 산성토양의 pH를 증대시켜 토양의 음하전도를 증대시키게 된다. 결과적으로 석회의 사용으로 인해 토양의 양이온 흡착능은 증대하게 된다(Naidu *et al.* 1994). 여러 연구결과에서 토양의 음하전도가 증가하면 카드뮴의 흡착이 증가된다고 보고하였다(Bolan *et al.* 1999, 2003, 2013; Hong *et al.* 2007). 또한 석회는 토양 내 카드뮴을 불용성의 CdCO₃ 형태로 침전시켜 이동성이 높은 치환성 형태의 카드뮴의 함량을 감소시킬 수 있다(Know *et al.* 2001).

폐화석비료는 대부분 석회물질로 구성된 굴 껍질을 낮은 온도에서 소성하고 분쇄하여 제조한 비료로서 산성토양을 개량하고 토양의 미생물상을 개선하는 토양개량제로 활용할 수 있는 유용한 대체 자원이라고 보고되었다(Kim *et al.*, 1995; Lee *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2005; Heo *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2012). 그러나 우리나라에는 석회석과 같은 석회비료의 자원이 풍부하게 산출되어 폐화석의 농업적 활용도는 제한되고 있다. 굴양식이 가장 활발하게 진행되고 있는 경남지역에는 약 4,100 ha 면적의 바다에 굴양식 면허가 발부되어 있으며, 굴 가공과정 중 매년 약 300,000 Mg의 굴 폐각이 발생되고 있다(Kwon *et al.* 2004). 발생되는 굴 폐각의 약 50%는 굴 채묘용으로 그리고 약 10% 정도만이 비료와 공업용 원료로 재활용되고 있으며, 40%는 해안 지역 쓰레기로 야적 방치되고 있어 문제가 되고 있다.

폐화석은 상당량의 CaCO₃를 포함하고 있어 토양의 pH를

증대시킬 수 있으므로 중금속 오염 농경지 내 카드뮴을 화학적으로 안정화시키는 토양개량제로 활용될 수 있을 것으로 예측된다. 따라서, 본 연구는 경남해안지역에서 환경문제가 되고 있는 폐화석의 농업적 활용성을 높여보려 실시되었다. 이를 위해 폐화석과 우리나라의 대표적 석회비료인 소석회가 카드뮴의 용출성에 미치는 효과를 비교하고 폐화석의 카드뮴 부동화 기작을 구명하여 중금속 오염 농경지의 카드뮴 부동화를 위한 개량제로 폐화석의 활용 가능성을 모색하여 보았다.

재료 및 방법

공시토양

본 연구를 수행하기 위해 경남 함천군 술곡리의 봉산광산(128°01'N 34°37'E) 인근 밭토양을 공시토양으로 선정하였다. 대상지역의 토양은 칠곡통에 속하는 토양이었으며 점토 6.1%, 미사 35.0%, 모래 58.9%를 포함하는 사질양토(sandy loam)이었다. 공시토양의 이화학적 특성은 Table 1에 나타났다. 공시토양 내 조사된 중금속 중 카드뮴(Cd)의 함량은 토양오염우려기준(4.0 mg kg⁻¹)을 초과하였다.

실내시험

밭토양 내 카드뮴의 부동화에 대한 폐화석과 소석회의 효과를 비교하기 위하여 시중에서 판매되고 있는 폐화석비료(분말도 2~5 mm 이하, 칼슘함량 34.0%)와 소석회비료(분말도 1.7mm 이하, 칼슘함량 38.6%)를 공시칼슘제제로 선발하였다. 밭토양의 석회비료 추천량인 2 Mg/ha를 토양의 용적 밀도가 1.2 g/cm³ 이고 표토의 깊이가 15 cm인 토양에서 무게비로 환산하면 약 0.1% (wt/wt)가 된다. 따라서 석회비료 추천량의 0, 1, 2, 4, 8 배를 처리하기 위해 플라스틱 용기 내 건조 500 g에 소석회와 폐화석을 칼슘의 무게비로 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8% (wt/wt)로 처리를 하였다. 플라스틱 용기에 칼슘제제들과 혼합된 토양을 용적밀도가 1.2 g/cm³이 되도록 충전하고 입자밀도(2.65 g/cm³)를 이용하여 공극의 부피 227.6 cm³을 얻었다. 밭토양 조건을 유지하기 위해 토양 공극 부피의 70% 수분인 증류수 160 ml를 첨가한 후 2일에 한 번씩 무게를 측정하여 유실된 수분을 보충하였다. 처리되어진 토양은 암조건의 인큐베이터에 25°C에서 4주간 놓아졌다. 처리구는 3반복으로 설치되었으며 각 처리구는 인큐베이터 안

Table 1. Selected properties of the studied soil

Item	pH (H ₂ O, 1:5)	OM ^Z (g/kg)	T-N ^Y (g/kg)	Av. P ₂ O ₅ ^X (mg/kg)	Ex. Cation ^W (cmol _c /kg)				CEC ^V (cmol _c /kg)	Total heavy metal (mg/kg)		
					K	Ca	Mg	Na		Cd	Cu	Pb
Mean	5.5	48.9	3.5	231	0.17	3.97	0.87	0.03	6.8	5.6	115	70
Warning criteria										4.0	150	200

^ZOM: organic matter; ^YT-N: total nitrogen; ^XAv.P₂O₅; available phosphate; ^WEx. Cation: exchangeable cation; ^VCEC: cation exchange capacity.

에 완전임의배치법에 따라 놓아졌다. 4주간의 인큐베이션 후 토양 내 1 N NH_4OAc extractable Cd 함량(유효태 카드뮴 함량, Gommy *et al.*, 1998; Brun *et al.*, 2001), 0.1 N HCl extractable Cd 함량, 토양 pH, 음하전도를 측정하였다.

토양의 이화학적 특성 및 카드뮴 함량 조사

공시토양 및 시험 후 토양의 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^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ (1 M $\text{NH}_4\text{-acetate}$ 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. 총중금속(Cd, Cu, Pb) 함량을 분석, 측정하기 위해서 왕수(Aqua regia)를 이용하여 습식분해 시킨 후 Whatman No.42 (pore size 2.5 μm) 여과지로 여과한 후 각 중금속의 농도를 ICP-OES로 측정하였다.

본 연구에서는 카드뮴의 용출성을 조사하기 위해 식물이 이용 가능한 형태의 카드뮴을 침출하는 방법인 1 N NH_4OAc extraction 방법(Symeonides and McRae 1977)과 국내에서 중금속의 용출성을 파악하기 위해 주로 사용되었던 0.1 N HCl extraction 방법을 이용하였다. 카드뮴의 함량 중 1 N NH_4OAc extractable Cd 함량은 토양:용액 비 1:5의 비로 1 M NH_4OAc 로 1시간 침출한 후 여과하여 ICP-OES로 Cd의 함량을 분석하였다. 0.1 N HCl extractable Cd 함량은 토양과 용액을 1 : 3의 비율로 혼합하여 1시간동안 침출한 후 0.45 μm membrane filter에 여과하고 ICP-OES로 분석하였다.

토양의 음하전도를 측정하기 위하여 토양 5 g을 centrifuge tube에 담고 1 M NaCl 30ml를 가하여 1 시간 동안 교반한 후 원심분리하여 상등액을 따라내고 남아 있는 토양에 ethyl alcohol 20 ml를 가하여 남아있는 침출액을 3회 반복하여 씻어냈다. ethyl alcohol을 분리시킨 후 상등액은 따라내고 남은 토양에 1 M NH_4OAc 30 ml를 가하여 1 시간 동안 침출하였다. 침출 후 여과시켜 여과액 내의 나트륨(Na)의 함량을 ICP-OES로 분석하여 음하전도를 구하였다.

토양 내 카드뮴의 분획특성 조사

카드뮴의 형태별 함량은 연속추출법에 의해 실시하였다(Ure *et al.*, 1993). 토양 1 g을 50 mL PTFE centrifuge tube에 넣은 후 10 mL의 증류수를 넣고 30분간 shaking을 하고 난 후 침출하여 water-soluble Cd fraction (F1)을 침출하였다. 이어서 0.11 M HOAc를 가하여 acidic fraction (F2)를 침출하였다. 침출 후 남은 토양에 10 mL의 0.1 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (pH 2.0 with HNO_3) 용액을 가하여 reducible fraction (F3)를 침출하였다. 남은 토양에 30% H_2O_2 를 가하여 85°C에서 분해 후 1 M NH_4OAc 용액을 가하여 oxidizable Cd fraction (F4)을 침출하였다. 그 후 왕

수($\text{HNO}_3:\text{HCl}$, 1:3) 분해법에 의해 residual fraction (F5)를 침출하였고 위의 5가지 형태로 침출한 것들은 ICP-OES로 중금속 함량을 측정하였다.

칼슘제재표면 이미지 분석

폐화석과 소석회에 의한 카드뮴의 부동화 기작을 구명하기 위해 폐화석의 원료가 되는 굴 껍데기와 소석회의 원료가 되는 석회석(calcite)을 분쇄하여 0.84 mm 체로 통과시킨 후 각각의 5 g을 50 ml centrifuge에 넣고 Cd 1,000 mg/L CdCl_2 용액 25 ml를 가하여 6 주간 25°C에서 교반시켰다. 반응 후 centrifuge를 15 분간 6,000 rpm으로 원심분리하여 상등액은 따라내고 남아 있는 각각의 칼슘제재에 ethyl alcohol 20 ml를 가하여 남아있는 상등액을 3회 반복하여 씻어냈다. 카드뮴 용액과 반응한 폐화석과 석회석을 막자사발에서 분쇄하여 200 mesh 체로 걸러 표면 이미지 분석을 위한 시료로 준비하였다. SEM(scanning electron microscope, Hitachi FE-SEM S-4700, Japan)과 EDS(energy dispersive spectroscopy, Hitachi FE-SEM S-4700, Japan)를 이용하여 폐화석과 석회석 표면의 이미지 분석을 실시하였다.

통계분석

통계분석은 SAS 통계프로그램(버전 9.2)을 이용하여 실시하였다(SAS institute, 2006). 처리간의 차이를 비교하기 위하여 조사된 자료는 ANOVA 검증을 통하여 분석되어졌다. F-test 결과값이 $p < 0.05$ 의 범위에서 유의한 경우에만 최소 유의차 검정(LSD)을 실시하였다.

결과 및 고찰

토양 내 화학적 특성 및 카드뮴의 함량

실내에서 4주간 인큐베이션 시험을 실시한 결과, 폐화석과 소석회의 처리량을 증가시킴에 따라 토양의 pH는 유의하게 증가하는 것으로 나타났다(Table 2). 토양의 pH를 증대시키는 효과는 소석회의 시용이 폐화석의 시용보다 우수한 것으로 나타났으며 모든 처리량의 평균값은 폐화석 시용 시 6.3 소석회 시용 시 7.0로 나타났다. 이러한 결과는 두 칼슘제재의 용해도 차이에 의해 기인된 것으로 판단되어진다. 소석회 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]의 용해도(1.85 g/L)는 폐화석의 주요성분인 CaCO_3 의 용해도(0.014 g/L) 보다 훨씬 높다(Weast and Astle 1978-1979). 토양의 pH는 토양교질의 가변전하를 변화시키는 중요한 요인 중의 하나이며(Barrow, 1985), 토양의 pH가 증대하게 되면 토양교질과 유기물의 작용기로부터 수소이온(H^+)이 토양 용액으로 해리되어 나와서 토양의 음하전도는 증대하게 된다(Thoma and Hargrove, 1984; Curtin *et al.*, 1996). Table 2에 나타난 바와 같이 폐화석과 소석회의 시용량을 증가시킴에 따라 토양의 음하전도는 유의하게 증가하였다. 토양의 음하전도를 증대시키는 효과는 소석회의 시용이 폐화석의 시용보다 우수한 것으로 나타났으며 모든

Table 2. Changes of pH and net negative charge in soil amended with different rates of oyster shell and Ca(OH)₂

Application rate (%, wt/wt)	pH (H ₂ O, 1:5)		Net negative charge(cmol _c /kg)	
	Oyster shell	Ca(OH) ₂	Oyster shell	Ca(OH) ₂
0	5.54 ^e	5.54 ^e	6.07 ^c	6.07 ^c
0.1	5.86 ^d	6.31 ^d	5.96 ^c	6.23 ^c
0.2	6.24 ^c	6.88 ^c	6.31 ^{bc}	6.98 ^b
0.4	6.68 ^b	7.86 ^b	6.47 ^b	7.79 ^a
0.8	7.37 ^a	8.45 ^a	7.47 ^a	7.94 ^a
Material mean ^Z	6.34 ^B	7.01 ^A	6.45 ^B	7.00 ^A

^ZMaterial mean: mean value across application rates. Upper and lower case letters are for column and row comparison. Values with same letter within a column or row are not significantly different a *P*=0.05.

처리량의 평균값은 폐화석 사용 시 6.5 cmol_c/kg 소석회 사용 시 7.0 cmol_c /kg으로 나타났다.

토양의 음하전도가 증대하게 되면 2가 양이온인 카드뮴 이온(Cd²⁺)의 흡착은 증대하게 된다(Naidu *et al.*, 1994). 폐화석과 소석회의 사용량을 증가시킴에 따라 1 N NH₄OAc extractable Cd 함량은 감소하는 결과를 나타내었으며 소석회가 폐화석 보다 토양 내 1 N NH₄OAc extractable Cd의 함량을 감소시키는 효과가 더욱 우수한 것으로 나타났다[Fig. 1 (A)]. 이러한 결과는 소석회가 폐화석 보다 토양의 pH와 음하전도를 증대시키는 효과가 우수하기 때문인 것으로 판단된다(Table 2). 일반적으로 CdOH⁺ 형태의 카드뮴은 Cd²⁺ 형태의 카드뮴 이온보다 토양요질에 대한 흡착이 우수하며 토양의 pH가 8.0 이상인 조건에서 형성되어진다(Naidu *et al.*, 1994). 또한, 토양의 pH가 10.0 이상인 조건에서 카드뮴은 Cd(OH)₂의 형태로 침전되어진다(Naidu *et al.*, 1994). 본 연구에서 토양의 pH는 소석회를 Ca 0.8% (wt/wt)로 처리하였을 때 최대 8.5까지 증가하였으며 0.8% 이하로 처리하였을 때는 8.0 이하로 나타났다. 토양의 pH가 8.5까지 증가 되어진 조건에서 CdOH⁺가 형성되어 토양요질에 흡착이 더욱 많이 발생하였을 가능성이 있다. 하지만 폐화석과 소석회의 모든 처리구에서 토양의 pH는 10.0 이하이어서 Cd(OH)₂

형태의 침전에 의한 1 N NH₄OAc extractable Cd 함량의 감소는 없었을 것으로 판단된다.

소석회의 사용에 따른 1 N NH₄OAc extractable Cd의 함량의 변화와 달리 폐화석은 소석회보다 0.1 N HCl extractable Cd의 함량을 감소시키는 효과가 우수한 것으로 나타났다[Fig. 1(B)]. 칼슘제제를 처리하지 않은 무처리에서 1 N NH₄OAc extractable Cd 함량과 0.1 N HCl extractable Cd의 함량은 각각 1.6 mg Cd/kg 과 5.2 mg Cd/kg으로 나타났다[Fig. 1 (A)와 (B)]. 0.1 N HCl extractable Cd의 함량이 1 N NH₄OAc extractable Cd의 함량보다 높은 이유는 1 N NH₄OAc 용액은 수용성과 치환성 형태의 Cd만을 용출해내는 반면에 0.1 N HCl 용액은 보다 많은 Cd의 형태들을 용출하기 때문인 것으로 판단된다. 폐화석과 소석회의 처리에 따른 토양의 pH 및 음하전도와 1 NH₄OAc extractable Cd 함량과의 관계를 분석한 결과 유의한 부의 상관관계를 확인할 수 있었다[Fig. 2 (A)와 (B)]. 그러나 토양의 pH 및 음하전도와 0.1 N HCl extractable Cd함량과의 관계를 분석한 결과 유의한 상관관계를 찾을 수 없었다[Fig. 3 (A)와 (B)]. 이상의 결과를 바탕으로 볼 때 폐화석과 소석회의 사용에 따른 1 N NH₄OAc extractable Cd 함량의 감소는 주로 pH에 유도된 토양의 음하전도의 증대에 기인된 카드뮴의 흡

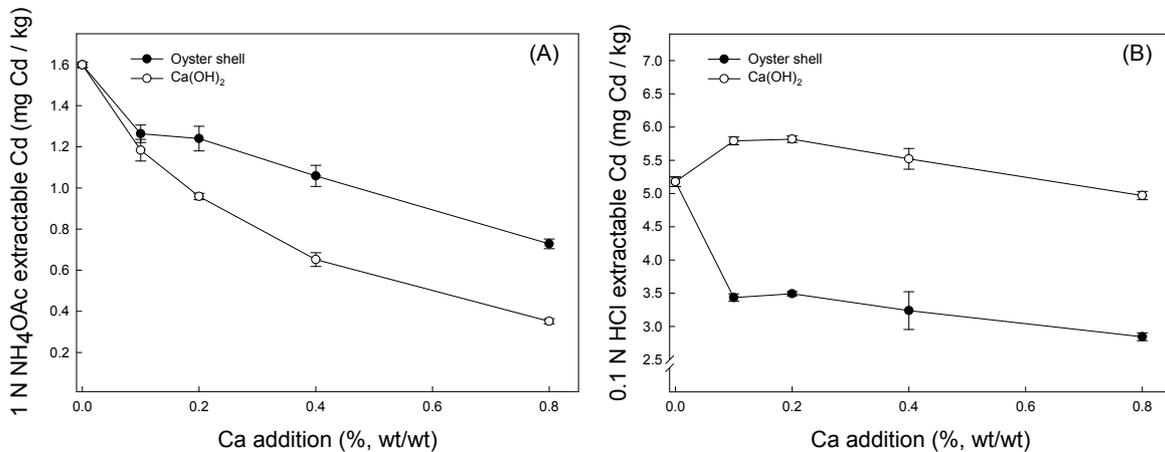


Fig. 1. Changes of extractable cadmium concentration in soils added with different rates of oyster shell and Ca(OH)₂ [(A) 1N NH₄OAc extractable cadmium concentration, (B) 0.1 N HCl extractable Cd concentration].

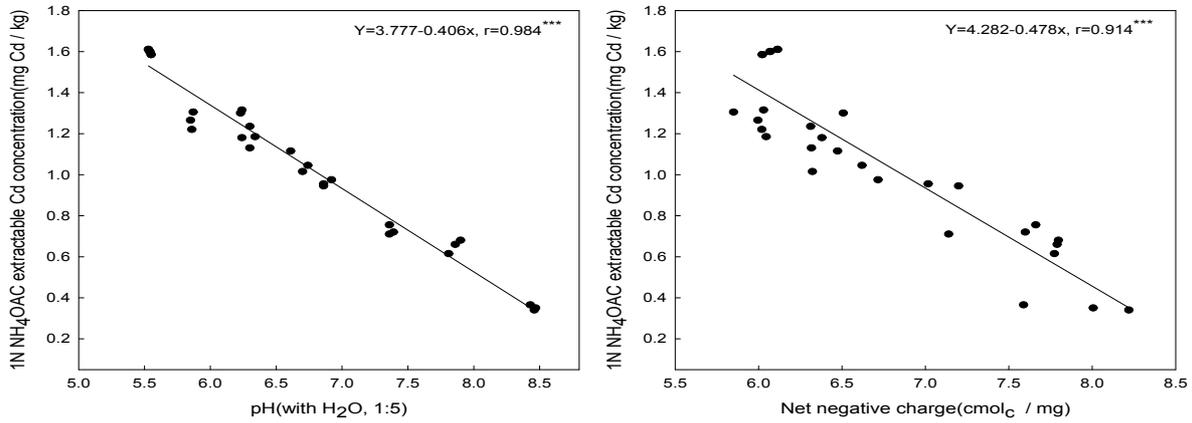


Fig. 2. The relationships between 1N NH₄OAc extractable cadmium concentration and pH (A) and net negative charge (B).

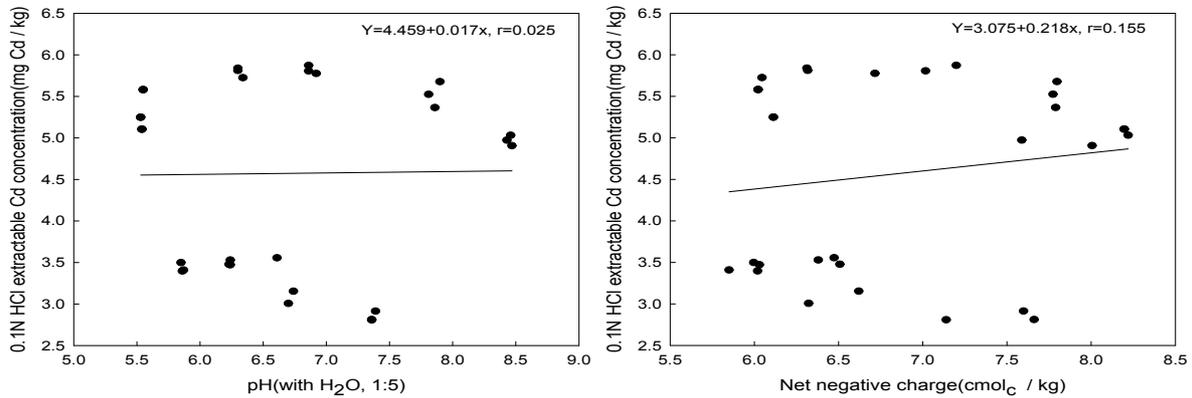


Fig. 3. The relationships between 0.1 N HCl extractable cadmium concentration and pH (A) and net negative charge (B).

착에 의한 것으로 판단되어진다. 이러한 결과는 다른 연구결과들에서도 보고되어진바 있다(Bolan *et al.*, 2003, 2013; Hong *et al.*, 2007, 2008). 폐화석은 소식회에 비해 1 N NH₄OAc extractable Cd의 함량을 감소시키는 효과가 낮았으나 0.1 N HCl extractable Cd의 함량을 감소시키는 효과는 더욱 우수한 것으로 나타났다. 소식회에 의한 카드뮴의 부동화 기작은 주로 음하전도의 증대에 기인된 흡착에 의한 것으로 판단되나 폐화석에 의한 카드뮴의 부동화 기작은 음하전도의 증대에 기인된 흡착 이외에 또 다른 부동화기작이 존재할 것으로 예측되어진다.

토양 내 카드뮴의 분획특성

연속 침출법을 이용한 중금속의 분획특성조사는 중금속으로 오염되어진 토양 내 중금속의 이동특성을 평가하는데 이용되어져 왔다(Sposito *et al.*, 1982). 본 연구에서 폐화석과 소식회의 처리에 따른 토양 내 카드뮴의 분획특성을 조사한 결과 각 카드뮴 분획 함량들의 합과 총 카드뮴의 함량에 대한 회수율은 94-107% 범위에 있어 측정된 값들에 대한 신뢰성이 있는 것으로 판단된다(Table 3). 폐화석과 소식회의 처리량 증가에 따라 총 카드뮴의 함량이 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 제재의 처리량 증가에 따라 토양의

부피가 증가함에 따른 희석의 효과로 판단되어진다. 각 제재의 처리량에 따른 총 카드뮴 함량의 통계적 유의차는 발견되지 않았다. 폐화석과 소식회의 처리량을 증가시키에 따라 토양 내 이동성이 높은 치환성 및 carbonate 결합태 카드뮴(F2)의 함량이 유의하게 감소되어지는 결과를 나타내었다. 폐화석과 소식회의 사용에 따른 F2의 함량변화는 1 N NH₄OAc extractable Cd의 함량변화와 유사하게 소식회가 폐화석에 비해 감소시키는 효과가 다소 우수한 것으로 나타났다[Fig. 1(A)와 Table 3]. 폐화석과 소식회의 사용량을 증대시키에 따라 광물 내 고정태 카드뮴(F5)의 함량은 유의적으로 증가하였다. 폐화석과 소식회의 사용에 따른 F5의 함량변화는 0.1 N HCl extractable Cd의 함량변화와 유사하게 폐화석이 소식회에 비해 증가시키는 효과가 우수한 것으로 나타났다[Fig. 1(B)와 Table 3]. 토양 내 수용성이나 치환성의 형태로 존재하는 양분들은 식물에 의해 쉽게 흡수되는 반면에 광물 내 고정태로 존재하는 양분은 식물에 의해 거의 흡수되어지지 못한다(Adriano, 2001). 폐화석의 처리량을 최대 0.8%까지 처리 시 식물이 이용하기 어려운 형태인 F5의 함량은 3.08 mg/kg으로 상당히 증가하였다. 이는 토양 내 카드뮴의 형태는 폐화석의 처리에 의해 식물이 이용하기 쉬운 F2의 형태에서 식물이 이용하기 어려운 F5의 형태로 전환되어진 것으로

Table 3. Cd fractions in soils amended with the different rates of Ca materials

Calcium materials	Ca addition (% <i>, wt/wt</i>)	Cd fraction (mg/kg)							
		F1	F2	F3	F4	F5	Sum	Total	Recovery(%)
Oyster shell	0	0.02	0.37	1.19	3.51	1.17	6.26	6.64	94
	0.2	0.02	0.31	1.61	2.86	1.18	5.98	6.37	94
	0.4	0.02	0.24	1.09	2.41	2.53	6.29	6.25	101
	0.8	0.03	0.23	1.06	1.65	3.08	6.05	6.18	98
LSD _{0.05}		NS ²	0.12	NS	NS	0.28	NS	NS	
Ca(OH) ₂	0	0.02	0.37	1.19	3.51	1.17	6.26	6.64	94
	0.2	0.02	0.26	1.48	2.98	1.34	6.08	6.00	101
	0.4	0.01	0.23	1.72	2.65	1.81	6.42	5.99	107
	0.8	0.01	0.21	1.49	3.27	1.64	6.62	6.17	107
LSD _{0.05}		NS	0.12	NS	NS	0.28	NS	NS	

²NS: not significantly different among the rates.

판단되어진다. 이상의 결과를 통해 볼 때 토양 내 폐화석의 처리는 카드뮴을 불용성의 형태로 전화시켜 토양개량제로 이용 시 식물의 카드뮴흡수를 저감시킬 수 있을 것으로 판단되어진다.

카드뮴의 부동화 기작

폐화석과 소석회의 시용에 의해 카드뮴은 토양 내 침전반응을 통해 CdCO₃나 Cd(OH)₂를 형성하여 부동화되어질 수 있다. 앞에서 언급되어진 바와 같이 카드뮴은 토양의 pH가 10.0 이상인 조건에서 Cd(OH)₂의 형태로 침전되어질 수 있으며 토양의 pH가 8.0 이상인 조건에서는 CdCO₃의 형태로 침전되어 질 수 있다(Naidu *et al.*, 1994; Hong *et al.*, 2014). 본 연구에서 폐화석과 소석회를 처리하였을 때 토양의 pH는 최대 8.5까지 증대하여 Cd(OH)₂의 형태로의 침전반응은 이루어지지 않으나 CdCO₃형태로의 침전반응이 이루어

질 수 있을 것으로 예상되어진다. 따라서 폐화석과 소석회의 처리에 따른 CdCO₃ 형태로의 카드뮴 침전반응의 형성 유무를 판단하기 위하여 폐화석의 원료가 되는 굴 껍데기와 소석회의 원료가 되는 석회석(calcite)을 CdCl₂ 1,000 mg/L의 카드뮴용액과 반응시킨 후 각 칼슘제재 표면의 이미지 분석을 실시하였다. SEM 이미지 분석을 실시한 결과, 두 칼슘제재의 표면에서 가시적인 침전반응은 확인되지 않았다[Fig. 4 (A)와 (B)]. 그러나 EDS 분석결과 소석회의 내부에서는 카드뮴이 검출되지 않았으나 폐화석의 내부에서는 카드뮴이 검출되는 결과를 나타내었다(Fig. 4 (C)와 (D)). 본 연구의 결과만으로는 폐화석에 의해 카드뮴이 CdCO₃로 침전되었는지에 대한 확인이 불가능한 것으로 판단되나 석회석과 달리 다공질인 폐화석 내부에 카드뮴이 보다 많이 물리적으로 흡착되어진 것으로 판단되어진다. 폐화석의 처리가 소석회의 처리보다 0.1 N HCl extractable Cd의 함량을 감소시키는 효과가 더

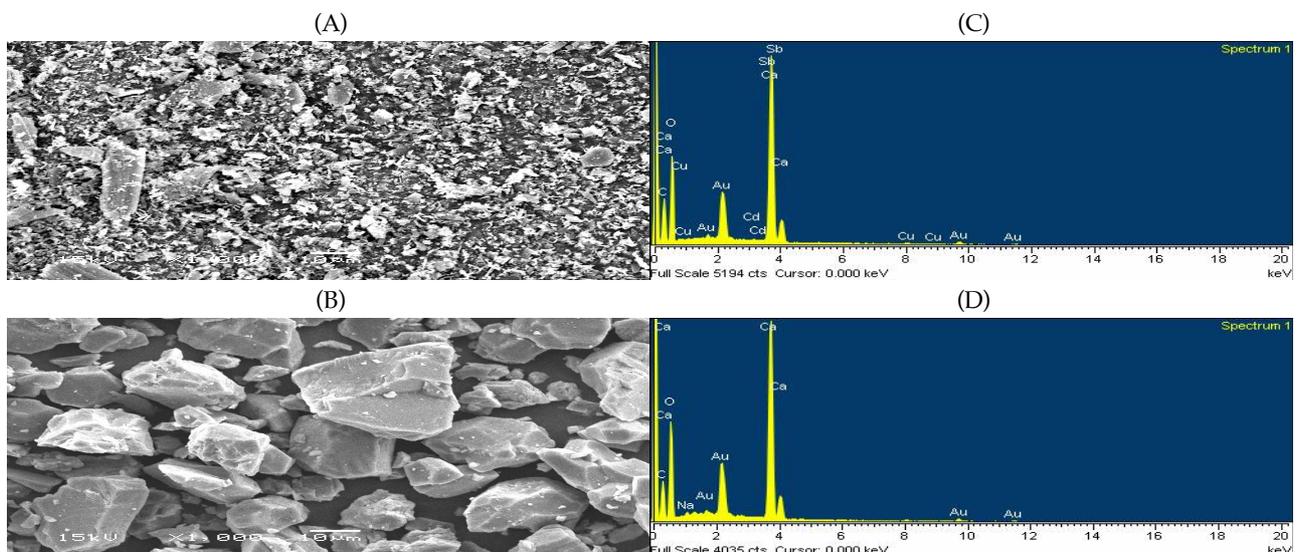


Fig. 4. SEM images of oyster shell (A) and calcite mineral (B), and EDS graphs of oyster shell (C) and calcite mineral (D).

욱 우수하였던 이유는 다공질의 폐화석에 의한 물리적 흡착과 관련이 있는 것으로 판단되어진다. 그러나 폐화석에 의한 카드뮴의 부동화 기작을 명확하게 하기 위해서는 보다 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 판단되어진다.

요 약

폐화석에 의한 카드뮴의 용출특성과 부동화 기작을 구명하기 위해 우리나라의 대표적인 석회비료인 소석회를 비교구로 선정하여 실내에서 비교시험을 실시하였다. 두 칼슘제제의 처리량을 증가시킴에 따라 토양의 pH와 음하전도는 증가하는 결과를 나타내었으나 소석회가 폐화석에 비해 토양의 pH와 음하전도를 증대시키는 효과가 더욱 우수하였다. 소석회는 폐화석에 비해 1 N NH₄OAc extractable Cd의 함량을 감소시키는 효과가 더욱 우수한 것으로 조사된 반면 폐화석은 소석회에 비해 0.1 N HCl extractable Cd의 함량을 감소시키는 효과가 더욱 우수한 것으로 조사되었다. 본 연구에서 소석회에 의한 카드뮴의 부동화기작은 주로 토양의 음하전도의 증대에 기인된 카드뮴의 흡착에 의한 것으로 판단된다. 그러나 폐화석에 의한 카드뮴의 부동화기작은 음하전도의 증대에 기인된 카드뮴의 흡착 이외에 부가적으로 다공성의 폐화석 내부에 카드뮴이 물리적으로 흡착되어지는 것에 기인되는 것으로 판단된다. 결과적으로 폐화석은 토양 내 식물이 이용하기 쉬운 형태의 카드뮴의 함량(F2)을 저감시키고 식물이 거의 이용하기 힘든 형태의 카드뮴의 함량(F5)을 증가시켜 카드뮴으로 오염되어진 농경지에서 식물의 카드뮴 흡수를 저감시키기 위한 토양개량제로써의 활용가능성이 높은 것으로 평가되었다.

Acknowledgment

This work was supported by Pusan National University Research Grant, 2012

References

- Adriano, D.C., 2001, *Trace elements in terrestrial environments; biogeochemistry, bioavailability and risks of metals*, p. 866, 2nd ed. Springer, New York, USA.
- Allison, L.E., 1965, Organic carbon. in: Black, C.A., (Eds), *Methods of Soil analysis, Part 2. American Society of Agronomy*, Monograph No. 9. Madison, Wisconsin, USA, pp. 1367-1378.
- 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., Naidu, R., Syers, J.K., Tillman, R.W. 1999. Surface charge and solute interactions in soils, *Adv. Agron.* 67, 87-140.
- Bolan, N.S., Mahimairaja, S., Kunhikrishnan, A., Naidu, R., 2013. Sorption-bioavailability nexus of arsenic and cadmium in variable-charge soils, *J. Hazardous Materials* 261, 725-732.
- 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.
- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Duraisamy, P., Mani, A., Arulmozhiselvan, K., 2003. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition, *Plant and soil* 250, 83-94.
- Brallier, S., Harrison, R.B., Henry, C.L., Dongsen, 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 2. American Society of Agronomy*, Monograph No. 9. Madison, Wisconsin, USA, 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.
- Heo, J.Y., Lee, S.T., Kim, M.G., Hong, K.P., Song, W.D., Rho, W.D., Cho, J.S., Lee, Y.H., 2010. Relationship between the incidence of Bitter pit and the application level of crushed oyster shell in apple orchard, *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43, 637-643.
- 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.
- Hong, C.O., Gutierrez, M.J., Yun, S.W., Lee, Y.B., Yu, C., Kim, P.J., 2009. Heavy metal contamination of arable soil and corn plant in the vicinity of zinc smelting factory and stabilization by liming, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 56, 190-200.
- 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.
- Kaasalainen, M., Yli-Halla, M., 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils, *Environ. Pollut.* 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, J.G., Lee, H.S., Cho, J.G., Lee, Y.H., 1995. Composition of crushed oyster shell and its application effect on vegetables, *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.* 28, 350-355.
- Knox, A.S., Seaman, J.C., Mench, M.J., Vangronsveld, J., 2001. Remediation of metal- and radionuclides-contaminated soils by in situ stabilization techniques. in: Iskandar, I.K. (Eds), *Environmental restoration of metals-contaminated soils*, CRC Press LLC, Boca Raton, US Government, pp. 21-60.
- Kwon, H.B., Lee, C.W., Jun, B.S., Yun, J.D., Weon, S.Y., Koopman, B. 2004. Recycling waste oyster shells for eutrophication control, *Resour. Conser. Recy.* 41, 75-82.
- Kreutzer, K., 1995. Effects of forest liming on soil processes, *Plant and Soil* 168-169, 447-470.
- Lehozcky, E., Marth, P., Szabados, I., Szomolanyi, A., 2000. The cadmium uptake by lettuce on contaminated soils as influenced by liming, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31, 2433-2438.
- Lee, J.Y., Lee, C.H., Yoon, Y.S., Ha, B.H., Jang, B.C., Lee, K.S., Lee, D.K., Kim, P.J., 2005. Effects of oyster-shell meal on improving spring Chinese cabbage productivity and soil properties, *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.* 38, 274-280.
- Lee, S.T., Lee, Y.H., Lee, Y.J., Lee, C.H., 2004. Effect of oyster shell powder on soil pH and growth and yield of apple, *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.* 37, 383-387.
- Lee, Y.H., Kim, J.G., Lee, H.S., Cho, J.S., Ha, H.S., 1997. Effects of oyster shell, fly ash and gypsum application on rice yield and quality, *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.* 30, 242-247.
- Li, Y.M., Chaney, R.L., Schneiter, 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*, pp. 316-326, John Wiley & Sons, New York, USA.
- Maclean, A.J., 1976. Cadmium in different plant species and its availability in soils as influenced by organic-matter and additions of lime, P, Cd and Zn, *Can. J. Soil Sci.* 56, 129-138.
- 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*, pp. 308-341, Oxford University Press, New York/Oxford, US Government.
- 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.

- Singh, B.R., Narwal, R.P., Jeng, A.S., Almas, A., 1995. Crop uptake and extractability of cadmium in soils naturally high in metals at different pH levels, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26, 2123-2142.
- Sparks, D.L., 1996. Methods of soil analysis. Part 3 chemical methods. In: Sparks D.L. (Eds), *Soil Science Society of America*, American Society of Agronomy, Madison, 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.
- Symeonides, C., McRae, S.G., 1977. The assessment of plant-available cadmium in soils, *J. Environ. Qual.* 6, 120-123.
- Thomas, G.W., Hargrove, W.L., 1984. The chemistry of soil acidity. in: Adams, F. (Eds), *Soil acidity and liming*, *Agron. Monogr.* p. 12, pp. 3-56, American Society of Agronomy, Madison, USA.
- Tyler G., Olsson T., 2001. Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and limin. *Plant Soil* 230, 307-321.
- 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.
- Weast R.C., Astle M.J., 1978-1979. Handbook of chemistry and physics, 5th ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.