Effects of Chelating Agent and Micronutrient Application on Nutrient Content and Growth of Lettuce in Soils with Different Salinity and Acidity

Yeon-Su Choi¹, Yu-Jeong Kang¹, Do-Hun Kim¹, Chang-Kyu Lee^{2,3}, and Seok-In Yun^{4*}

¹Master's Student, Department of Bio-Environmental Chemistry, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

²Ph.D. Student, Department of Bio-Environmental Chemistry, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

³Researcher, Division of Climate Change Response, Jeollabuk-Do Agricultural Research and Extension Services, Iksan 54591, Korea

⁴Associate Professor, Department of Bio-Environmental Chemistry and Institute of Life Science and Natural Resources, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

*Corresponding author: siyun@wku.ac.kr

ABSTRACT

Received: November 2, 2021

Revised: November 12, 2021

Accepted: November 15, 2021

ORCID

Seok-In Yun

<https://orcid.org/0000-0002-0456-9216>

Nutrient imbalance in soils is one of the causes of lowering crop productivity, which can be reduced by supplying insufficient nutrients or increasing their availability. Chelating agents can be used to control the availability and balance of soil nutrients by complexing with metal cations. To investigate the effects of chelating agent and micronutrient application on plant growth, lettuces were cultivated in a slightly alkaline, Ca-enriched saline soil and an acidic, weakly saline soil. The soils were treated with DTPA (diethylene triamine pentaacetic acid) as a chelating agent and Fe, Mn, Zn, and Cu as micronutrients. In the case of the alkaline saline soil, the Fe and Mn uptake and dry matter yield of lettuce tended to increase more in the DTPA treatment than the micronutrients treatment and especially were the largest ($P < 0.05$) in the mixed treatment of DTPA and micronutrients. In the case of the acidic saline soil, the DTPA treatment increased the Ca and Mg uptake and growth of lettuce, and the micronutrient treatment increased the Fe and Mn uptake of lettuce without changing the growth of lettuce. Those results suggested that as changes in nutrients availability with soil salinity and pH depend on chemical species, DTPA treatment enhances plant growth by increasing plant uptake of less available micronutrients such as Fe and Mn in an alkaline saline soil and of less available macronutrients such as Ca and Mg in an acidic saline soil.

Keywords: Acidic soil, Alkaline soil, DTPA, *Lactuca sativa*, Nutrient balance

Dry matter yield of lettuce leaves grown in (a) a slightly alkaline, Ca-enriched saline soil and (b) an acidic, slightly saline soil treated with DTPA and micronutrients (Micro).

Introduction

적절한 양분공급과 균형은 정상적 작물 생육을 위해 갖추어야 할 조건이다. 필수영양소가 작물의 최소 요구량에 충족될 만큼 공급되면 정상적인 작물생육을 기대할 수 있으나, 재배하는 토양환경에 따라 양분의 유효도가 달라질 수 있고 다른 양분의 존재 양에 따라 양분 흡수가 감소할 수도 있다 (Hall et al., 1964). 대표적으로 각 영양원소마다 유효도가 높은 적정 토양산도 (pH) 범위가 있고 (Jiang et al., 2017), 화학성이 비슷한 양분들이 공존하는 상황에서 특정 양분의 존재 양이 높아질 경우 길항작용에 의해 다른 양분의 흡수를 방해할 수 있다 (Lee et al., 2011).

시설재배는 재배환경을 조절하면서 작물을 재배할 수 있어 많은 농가에서 이용하고 있다. 그러나 환경 조건과 차단된 조건으로 인해 염류가 토양에 집적되는 현상은 시설재배지의 주요 문제점으로 여겨지고 있고, 2017년 보고서에 따르면 작물생산을 위한 적정 염류농도 범위를 초과한 시설재배지는 57.7%에 해당하였다 (NIAS, 2017). 지금까지 국내 농가와 많은 연구자들은 염류문제를 해결하기 위해 집적된 총 염류의 양에 대해 주로 관심을 가져왔다. 집적된 염류를 제거 또는 제어하기 위해 토양침수, 관개방법 개선 등의 방법이 현장에 적용되기도 하고, 농도를 희석하기 위해 객토를 하기도 한다 (Kim et al., 2010; Park et al., 2012). 또한 토양개량제가 이용되기도 하는데, Wee et al. (2010)은 제오라이트를 이용하여 염류농도를 줄이고자 하였고, 킬레이트제를 처리하여 토양의 양분이용률 및 염류농도에 변화를 주고자 하였다 (Kim et al., 2012). 시설재배 염류집적지는 영양염류가 많기 때문에 작물의 양분흡수 균형에 대한 관심은 많지 않았다. 시설재배지의 경우 비료 특정 성분이 용탈되지 않고 집적되기 때문에 높은 농도로 존재할 수 있고, 이 경우 길항작용 관계에 있는 다른 양분의 작물 이용이 제한될 수 있다 (Lee et al., 2019). 선행 연구에서는 칼슘 (Ca) 농도가 높고 칼륨 (K)의 농도가 상대적으로 낮은 염류토양에서 K의 작물 흡수가 제한될 수 있음을 보여주었다 (Lee et al., 2019). 또한 킬레이트제로 DTPA (diethylenetriamine pentaacetic acid)를 처리할 경우 Ca에 비해 K의 작물 흡수 증가율이 더 커지면서 작물의 생육도 증가하는 결과를 보여주었고, 킬레이트제가 염류토양의 양분불균형 문제를 해결하는 데 이용될 수 있음을 제시하였다 (Lee et al., 2019).

킬레이트제는 토양 내 금속의 유효도 또는 이동성을 변화시킬 수 있다고 알려져 있다. 킬레이트제는 2가 이상의 금속이온과 배위결합을 하는 물질이고 (Lindsay, 1979), 금속 양이온과 안정한 형태의 작물을 형성함으로써 작물의 양이온 흡수에 영향을 줄 수 있다 (Wu et al., 2004). 킬레이트제를 고농도로 처리할 경우 식물의 미량원소 흡수를 저해할 수 있다는 연구보고도 있으나 (Wallace et al., 1974), 적정농도로 처리할 경우 미량원소의 식물 유효도를 증가시킬 수도 있다 (Weinstein et al., 1954; Noh et al., 2017). 본 연구에서는 다량원소가 집적되어 있는 염류토양에 미량원소를 공급하거나 DTPA를 처리할 경우 작물의 양분흡수 불균형을 완화시킬 수 있고, DTPA와 미량원소를 혼합처리하여 그 효과를 더욱 증대시킬 수 있다고 가정하였다. 또한 다량원소 또는 미량원소의 유효도는 pH에 따라 다르기 때문에 양분 흡수에 대한 DTPA 효과를 토양 산도에 따라 구분할 필요가 있다. 따라서 본 연구는 미량원소와 킬레이트제 처리가 작물의 생육에 미치는 영향을 구명하기 위해 염류농도와 산도가 다른 토양에서 상추재배 실험을 하였다. 킬레이트제로는 염류집적 토양에 효율적으로 작용하는 DTPA를 이용하였다 (Kim et al., 2012; Lee et al., 2019).

Materials and Methods

포트재배 실험 본 연구를 위해 전북농업기술원 시험포장에서 채취한 토양(A)를 이용하여 1차 포트재배실험을 진행한 후, 시설재배지 농가에서 채취한 토양(B)를 이용하여 2차 포트재배실험을 진행하였다. 여기서 토양A는 기존

에 영양 염류가 과량 공급된 이력이 있어 염농도가 높은 상태였다. 토양A의 경우 1:5 비율의 물로 침출한 염농도 ($EC_{1:5}$)는 1.4 dS m^{-1} 이고, 여기에 5배하여 유추한 포화침출액 기준 염농도 (EC_e)는 7.0 dS m^{-1} 으로 염류토양 기준인 4 dS m^{-1} 보다 크게 높았다 (Table 1). 토양 pH는 7.4로 약칼리성이고, 수용성 양이온 중에서 Ca와 K의 농도는 각각 $4.8 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, $5.1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ 으로 다른 양이온에 비해 크게 높았다. 토양B의 경우 $EC_{1:5}$ 는 0.9 dS m^{-1} 이고 5를 곱하여 유추한 EC_e 는 4.4 dS m^{-1} 으로 염류토양 기준 경계에 해당하였다. 토양B의 pH는 5.8로 약산성이었고, 토양A에 비해 수용성 Ca, K 함량은 낮았다.

Table 1. Chemical properties of soils used for the experiments.

Parameter	Soil A	Soil B
pH _{1:5}	7.4	5.8
$EC_{1:5}$ (dS m^{-1})	1.4	0.9
Organic matter (g kg^{-1})	41.4	37.8
Total N (g kg^{-1})	2.2	2.0
Water extractable Ca ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	4.8	3.7
Water extractable Mg ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	0.2	1.7
Water extractable K ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	5.1	0.9
Water extractable Na ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	1.5	1.8
Field capacity (% w/w)	20.1	23.3

1차 포트재배에 앞서 DTPA 처리량에 따른 토양화학성 변화를 알아보려고 하였다. 먼저 DTPA를 증류수에 녹여 2.27 g L^{-1} 농도의 수용액을 준비하였다. DTPA를 0, 2.5, 5, 10, 20, $50 \text{ kg } 10\text{a}^{-1}$ 기준으로 처리하기 위해 DTPA 수용액을 토양 5 g에 각각 0, 0.11, 0.23, 0.45, 0.91, 2.27 mg 로 되도록 처리한 후 물의 부피가 50 mL이 되도록 증류수를 첨가하였다. 처리한 토양은 실온에서 24시간 진탕한 후 진탕액 일부를 가지고 pH를 측정하였고, 나머지 용액은 원심분리 후 여과하여 염농도 ($EC_{1:5}$)와 수용성 양이온 농도를 측정하였다. 이 실험을 통해 포트실험에 적용할 DTPA 처리량을 선정하였고 (결과 및 고찰 참조), 본 연구에서는 $5 \text{ kg } 10\text{a}^{-1}$ 로 하였다. 2차 포트재배 실험전에도 DTPA 처리량에 따른 토양화학성 변화를 구하였고, 1차 실험과 같은 방법으로 진행하였으며, 토양 진탕액에 대해 pH와 $EC_{1:5}$ 를 측정하였다.

포트재배 실험으로는 일반 표준시비한 토양에 DTPA 또는 미량원소를 처리하였고, 각 처리구로 무처리 대조구 (control), DTPA 처리구 (DTPA), 미량원소 처리구 (Micro), DTPA와 미량원소의 혼합 처리구 (DTPA + Micro)를 3반복으로 두었다. 토양은 2 mm 체로 걸러 사용하였고, 포트는 내경이 15cm, 높이가 15cm의 것을 사용하였으며, 재배 작물은 상추 (*Lactuca sativa* var. *crispa*)로 하였다. 체로 거른 토양 1.9 kg (건토 기준)에 퇴비-N-P₂O₅-K₂O를 2,000-20-5.9-12.8 $\text{kg } 10\text{a}^{-1}$ 로 처리하여 섞은 후 포트에 담았다. 상추를 포트에 정식 후 1차 재배시험에서는 4주, 2차 재배시험에서는 10주간 재배하였고, 그 기간 동안 포트의 무게를 측정하면서 포장용수량에 맞추어 물을 공급하였다. 재배 기간 동안에 DTPA와 미량원소는 물에 녹여 3회 (1차 재배시험) 또는 5회 (2차 재배시험) 나누어 관주하였다. DTPA는 물 300 mL에 0.432 g의 DTPA를 녹인 후 100 mL (1차 재배시험) 또는 60 mL (2차 재배시험) 씩 나누어 사용하였다. 미량원소로 철 (Fe)-망간 (Mn)-아연 (Zn)-구리 (Cu)를 1차 및 2차 재배에서 각각 0-20-2.0-0.5 $\text{g } 10\text{a}^{-1}$ 와 228-82-8.1-2.1 $\text{g } 10\text{a}^{-1}$ 로 처리하였고, 이를 위해 FeCl₃·4H₂O, MnCl₂·4H₂O, ZnSO₄·7H₂O, CuSO₄·5H₂O를 물에 녹여 3회 (1차 재배) 또는 5회 (2차 재배)로 나누어 관주하였다. 1차 재배에서 처리량은 Hoagland 용액으로 제조하여 관주하는 양액

1L를 기준으로 양을 결정하였고, 1차 재배에서 작물 생육에 미치는 미량원소의 효과에 적었다고 판단하여 재배기간이 더 긴 2차 재배에서는 4 L 기준으로 양을 결정하였다. 상추를 포트에 정식한 후 1차 재배시험에서는 4주, 2차 재배시험에서는 10주간 재배하였고, 그 기간 동안 포트의 무게를 측정하면서 포장용수량에 맞추어 물을 공급하였다.

분석 및 계산 1차 재배시험에서는 4주 후에, 2차 재배시험에서는 4, 7, 10주 후에 상추 잎을 채취하였고, 채취한 상추는 65°C에서 항량으로 건조시킨 후 무게를 측정하였다. 2차 재배시험에서 채취한 상추에 대해 무기양분을 분석하였고, 이를 위해 상추 건조 시료를 곱게 갈아 질산-황산-과염소산의 혼합산으로 분해한 후 유도결합플라즈마 분광광도계(ICP-OES 730-ES, Varian, USA)를 이용하여 분석하였다. 상추 수확 후 토양은 풍건하여 2 mm 체로 걸러 분석에 이용하였다. 토양 pH는 토양에 1:5 비율의 증류수를 넣어 진탕한 후 pH 측정기(SevenCompact S220, Mettler Toledo, Switzerland)로 분석하였고, 토양 염농도($EC_{1:5}$)는 토양에 1:5 비율의 증류수를 넣어 진탕한 후 거름종이로 걸러진 용액을 전도도측정기(455C, Istek, Korea)로 측정하였으며, 걸러진 용액 중 일부는 유도결합플라즈마 분광광도계를 이용하여 수용성 금속 분석에 이용하였다.

토양 및 식물체 분석결과에 대해 SAS 프로그램(SAS ver 9.1, SAS Institute, USA)을 이용하여 완전임의배치법에 의한 처리 간 차이를 분석하였고, 처리 간 평균값 차이의 유의성 비교는 최소유의차(LSD) 검정을 실시하였다.

Results and Discussion

DTPA 처리량에 따른 토양 침출액의 화학성 변화 DTPA를 처리한 토양을 물로 침출하여 토양 화학성 변화를 분석하였다(Table 2). 먼저 DTPA는 산성물질이지만 토양이 지닌 완충능력 때문에 적은 양의 DTPA 처리로 토양 pH는 거의 변동되지 않았고(Lee et al., 2019), 그 결과 무처리구와 DTPA 처리구 사이에 유의적인 차이도 없었다($P > 0.05$). DTPA 처리량에 따른 pH 변화 경향을 보았을 때, DTPA를 5 kg 10a⁻¹으로 증가시키기에 따라 토양A의 pH는 7.39에서 7.49로 증가하였으나 토양B는 5.81에서 5.83으로 거의 변화가 없었다. 그러나 처리량을 더 늘릴 경우 토양 pH는 점차 낮아졌고, 특히 50 kg 10a⁻¹로 DTPA를 처리량을 크게 증가시켰을 때 각각 7.38(토양A)과 5.61(토양B)로 유의적으로($P < 0.05$) 낮아졌다. DTPA를 처리하여 온실에서 수박을 재배한 Lee et al. (2019)의 연구에서도 통계적으로 유의적인 차이는 없었지만 DTPA 처리량이 증가함에 따라 pH가 증가하다 다시 감소하는 경향을 보여 본 연구와 경향이 유사하였다. Lee et al. (2019)의 연구에서는 작물의 양분 흡수가 토양 pH 변화의 원인이라고 제시하였고, 본 연구에서는 작물의 영향없이 토양과 DTPA 사이의 반응만이 있었기에 DTPA와 토양의 반응만으로 pH 변화가 있었을 것이라 판단된다.

토양 pH와 마찬가지로 토양 $EC_{1:5}$ 와 수용성 양이온 함량은 DTPA 처리량에 따른 유의적인 차이가 없었고($P > 0.05$), 각각의 값은 점차 증가하다 다시 감소하는 경향을 보였다. 전체적으로 DTPA 처리량이 5 kg 10a⁻¹인 지점에서 변경되었고, 토양B의 염농도는 처리량을 크게 증가시키더라도 $EC_{1:5}$ 가 계속 증가하는 경향을 보였다(Table 2). 전체 수용성 양이온 함량의 합은 DTPA 5 kg 10a⁻¹처리에서 가장 높았고, 무처리구와 비교하여 수용성 Ca²⁺ 함량의 증가 폭(0.32 cmol_c kg⁻¹)이 다른 양이온에 비해 가장 컸다. 킬레이트제로서 DTPA는 교환성 양이온 중 Ca²⁺에 대한 안정화상수가 가장 높고 그 다음으로 Mg²⁺이며, 1가 양이온인 K⁺와 Na⁺와는 매우 낮기 때문에(Lindsay, 1979), DTPA에 따른 Ca²⁺ 이온의 변화가 가장 두드러지게 나타났다고 판단된다.

Table 2. Changes in soil chemical properties with DTPA application rates.

DTPA treatment (kg 10a ⁻¹)	Soil A [†]						Soil B [†]	
	pH _{1:5}	EC _{1:5} (dS m ⁻¹)	Water extractable cations (cmol _c kg ⁻¹)				pH _{1:5}	EC _{1:5} (dS m ⁻¹)
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺		
0	7.39 ab [‡]	1.39 a	4.80 a	0.162 a	1.54 ab	5.06 a	5.81 a	0.88 a
2.5	7.40 ab	1.39 a	5.06 a	0.162 a	1.55 ab	5.10 a	5.78 ab	0.89 a
5.0	7.49 a	1.40 a	5.12 a	0.162 a	1.59 a	5.22 a	5.83 a	0.89 a
10	7.47 ab	1.38 a	4.80 a	0.154 b	1.61 a	5.02 a	5.79 ab	0.88 a
20	7.42 ab	1.34 a	4.35 b	0.154 b	1.46 b	5.05 a	5.74 b	0.92 a
50	7.38 b	1.35 a	4.74 a	0.150 b	1.51 ab	5.06 a	5.61 c	0.92 a

[†] Soil A is a slightly alkaline, Ca-enriched saline soil, and soil B is an acidic, slightly saline soil.

[‡] Mean values (n = 3) followed by the different letters are significantly different at $P = 0.05$ by Duncan's multiple range test.

DTPA 처리에 따른 토양 pH의 특이적인 변화는 토양 EC_{1:5}와 수용성 양이온의 변화로 해석할 수 있다. 특히 pH, EC, 수용성 Ca 함량 변화를 복합적으로 고려해 보면, 여기에 영향을 줄 수 있는 물질로는 탄산염(carbonates)이 있다. 칼슘함량이 높은 알칼리성 토양에서 탄산염은 Ca와 결합하여 탄산칼슘(CaCO₃) 형태로 존재하고(Guo et al., 2016), 이 때 DTPA 처리(5 kg 10a⁻¹ 이하)로 Ca이 침출될 경우 남겨진 염기성의 탄산이온(CO₃²⁻)은 중탄산이온(HCO₃⁻)으로 전환되면서 용액의 pH를 증가시킬 수 있다(CO₃²⁻ + H₂O ↔ HCO₃⁻ + OH⁻). 이 과정 중 이온의 양이 증가함에 따라 침출액의 염농도도 증가하게 된다. DTPA 처리량을 더 증가시키면서 더 이상의 CaCO₃ 용해가 진행되지 못할 경우, 즉 예를 들어 CaCO₃이 소모되었을 경우 약산 DTPA의 추가 처리로 인해 용액의 pH는 낮아지면서 용액 중 중탄산이온은 더 반응을 거쳐 탄산(H₂CO₃)으로 전환되고(HCO₃⁻ + H⁺ ↔ H₂CO₃ ↔ H₂O + CO₂), 이온 소모 및 이산화탄소 생성 반응으로 EC 값도 낮아지게 된다. DTPA의 탄산염에 대한 영향은 염기성 토양에서 잘 반영되어 나타났지만, 산성인 토양B에서는 다른 경향을 보이고 있다. DTPA를 5 kg 10a⁻¹로 증가시킬 때 토양 pH가 거의 증가하지 않았다는 것(+0.02)과 EC가 거의 증가하지 않았다는 것(+0.01), 그리고 DTPA를 더 증가시키더라도 EC가 계속 증가했다는 것 으로부터 탄산염의 반응이 거의 없다고 유추할 수 있다. 탄산(H₂CO₃)의 pK₁와 pK₂는 각각 6.35와 10.33으로 알려져 있고(Lide, 2004), pK₁보다 낮은 토양B의 pH(5.81)에서 탄산염(CO₃²⁻)의 형태보다는 주로 HCO₃⁻ 또는 H₂CO₃(즉, CO₂)의 형태로 존재하게 된다. 따라서 탄산염이 거의 존재하지 않는 상황에서 DTPA의 처리에 따른 탄산염의 용해의 효과는 나타나지 않게 되고, 이 보다는 약산인 DTPA 처리에 따른 pH 감소 및 EC 증가 효과가 있었다고 판단된다.

DTPA 처리에 따른 토양 침출액의 화학성 변화와 Lee et al. (2019)의 연구를 종합해 볼 때 DTPA 처리량 대비 토양 양이온과의 착물 형성 효율이 5 kg 10a⁻¹에서 가장 높다고 판단하여 작물 생육 실험을 위한 DTPA 처리량을 5 kg 10a⁻¹로 선정하였다. 참고로 DTPA를 0-14.4 kg 10a⁻¹ 범위에서 처리하여 수박을 재배한 Lee et al. (2019)의 연구에서도 4.8 kg 10a⁻¹ 처리량에서 수박 생육이 가장 좋았고, 이 처리량은 본 연구에서 선택한 양과 비슷하였다.

상추재배 후 토양의 화학성 변화에 대한 DTPA 및 미량원소의 영향 상추재배 후 모든 처리구 간의 pH 차이는 0.1 이하였고, DTPA와 미량원소 처리에 의한 유의적인 변화는 없었다(Tables 3, 4). 토양 염농도의 경우 토양A는 1.57 - 1.74 dS m⁻¹의 범위를 보였고, 대조구에 비해 DTPA와 미량원소 처리구에서 0.11 - 0.17 dS m⁻¹ 만큼 증가하였으나 유의적인 차이는 없었다($P > 0.05$). 반면에 DTPA와 미량원소를 혼합처리한 경우 따로 처리하였을 때보다

낮아져서 대조구와 비슷한 수치를 보였다. 토양B의 $EC_{1:5}$ 도 모든 처리구에서 $0.45 - 0.51 \text{ dS m}^{-1}$ 의 범위를 보여 처리 간 유의적인 차이는 없었다 (Table 4). 수용성 양이온 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+)도 $EC_{1:5}$ 와 마찬가지로 처리 간 유의적인 차이는 없었지만 ($P > 0.05$), 토양A의 경우 DTPA와 미량원소를 처리한 토양에서 증가하는 경향을 보였다 (Table 3).

Table 3. Changes in chemical properties of an alkaline, saline soil at harvest as influenced by DTPA and micronutrients (Micro).

Treatments	$pH_{1:5}$	$EC_{1:5}$ (dS m^{-1})	Water extractable cation ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)			
			Ca	Mg	K	Na
Control	7.58 a [†]	1.57 a	4.65 a	0.23 a	7.76 a	0.86 a
DTPA	7.59 a	1.68 a	5.49 a	0.29 a	8.07 a	0.88 a
Micro	7.52 a	1.74 a	5.33 a	0.28 a	8.11 a	0.90 a
DTPA + Micro	7.57 a	1.58 a	5.11 a	0.25 a	7.93 a	0.84 a

[†] Mean values (n = 3) followed by the different letters are significantly different at $P = 0.05$ by Duncan's multiple range test.

Table 4. Changes in chemical properties of an acidic, slightly saline soil at harvest as influenced by DTPA and micronutrients (Micro).

Treatments	$pH_{1:5}$	$EC_{1:5}$ (dS m^{-1})	Water extractable cation ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)				Water extractable micronutrient (mg kg^{-1})			
			Ca	Mg	K	Na	Fe	Mn	Zn	Cu
Control	6.56 a [†]	0.51 a	1.05 a	0.56 a	0.12 a	0.74 a	8.8 a	0.07 a	0.05 a	0.02 a
DTPA	6.56 a	0.51 a	1.08 a	0.51 a	0.10 a	0.68 a	8.6 a	0.05 a	0.06 a	0.02 a
Micro	6.62 a	0.45 a	0.90 a	0.50 a	0.14 a	0.74 a	10.8 a	0.09 a	0.06 a	0.02 a
DTPA + Micro	6.51 a	0.47 a	1.02 a	0.52 a	0.09 a	0.68 a	10.1 a	0.08 a	0.07 a	0.02 a

[†] Mean values (n = 3) followed by the different letters are significantly different at $P = 0.05$ by Duncan's multiple range test.

이와 같은 변화 경향은 DTPA와 미량원소가 토양 내 이온 성분들의 형태를 일부 변환시킬 수 있음을 의미한다. 먼저 토양A의 EC와 수용성 양이온 함량 변화 (Table 3)는 DTPA 처리에 따른 수용성 양이온 함량 변화 (Table 2)와 일치하는 것으로, 킬레이트제에 의해 토양 양이온 (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+})이 유효도가 높은 수용성 형태로 전환되어 토양 EC와 수용성 양이온 함량을 증가시킬 수 있었다 (Kim et al., 2012). 또한 미량원소를 처리할 경우 수용성 양이온 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+)의 양이 증가하였는데, 이는 토양에 흡착되어 있는 교환성양이온이 유입된 양이온에 의해 탈착되면서 증가한 결과이다. 토양B에서는 이와 같은 DTPA와 미량원소의 효과가 나타나지 않았는데, 이는 작물생육 증가에 따른 양분흡수 증가가 크게 나타나서 토양 염농도가 감소했기 때문이라고 판단된다 (Lee et al., 2019).

상추 생육에 대한 DTPA와 미량원소 처리 효과 상추 건물중은 DTPA와 미량원소를 각각 처리한 것보다는 혼합처리하였을 때 유의적으로 ($P < 0.05$) 증가하였다 (Fig. 1). 먼저, 염농도가 높은 토양A에서 재배한 상추의 생육은 부진하였고 그 결과 4주 후의 상추 수확량이 대조구에서 $0.79 \text{ g plant}^{-1}$ 으로 크게 낮았다. 대조구와 비교하여 DTPA 처리구의 상추 건물중은 $0.87 \text{ g plant}^{-1}$ 로 10% 증가하였고, 미량원소를 처리하였을 때 $0.86 \text{ g plant}^{-1}$ 로 4% 증가하였지만, 그 증가량은 유의적이지 않았다 ($P > 0.05$). 그러나 DTPA와 미량원소 혼합처리구 ($1.22 \text{ g plant}^{-1}$)에서 상추 건물중은 유의적으로 ($P < 0.05$) 54% 증가하였다 (Fig. 1). 이는 염류가 고농도로 집적된 염기성 염류토양에서 DTPA에

미량원소가 더해졌을 경우 상승효과에 의해 작물 생육이 더욱 증가할 수 있음을 보여준다. 반면에 염농도가 토양A에 비해 낮은 토양B의 상추 생육은 토양A에 비해 크게 증가하였다. 상추 건물중은 대조구 ($17.6 \text{ g plant}^{-1}$)에 비해 미량원소 단독 처리 ($17.8 \text{ g plant}^{-1}$)의 효과는 거의 없었고, DTPA 단독 ($18.4 \text{ g plant}^{-1}$) 또는 DTPA + 미량원소 혼합처리 ($18.7 \text{ g plant}^{-1}$)에 의해 작물 생육이 각각 4.5%, 6.3% 증가하였다. 토양A와 마찬가지로 토양B에서도 DTPA와 미량원소의 혼합처리로 작물 생육이 더욱 증가할 수 있음을 보여준다.

Fig. 1. Dry matter yield of lettuce leaves grown in (a) a slightly alkaline, Ca-enriched saline soil and (b) an acidic, slightly saline soil treated with DTPA and micronutrients (Micro). Different letters indicate significant differences between treatments at $P = 0.05$ by Duncan's multiple range test. Vertical bars are the standard deviations of means ($n = 3$).

토양의 염농도와 산도에 관계없이 DTPA는 작물 생육에 긍정적으로 작용하였는데, 이는 DTPA가 토양 내 금속 양이온과 착물을 형성함으로써 양이온의 유효도에 영향을 줄 수 있고 그 결과 식물의 생육에도 영향을 줄 수 있기 때문이다 (Brown et al., 1960; Ayed, 1970; O'Connor et al., 1971; Chaney et al., 1972; Gonzalez and Alvarez, 2013). 킬레이트제는 토양 내 유효도가 낮은 형태의 금속 양이온과 착물을 형성하여 유효도를 증가시킬 수 있고 (Rengel, 1999), 상황에 따라 토양 내 자유이온으로 존재하는 활성이 높은 양이온과 착물을 형성하여 오히려 유효도를 낮추기도 한다 (Lee et al., 2019). 유효도 증가의 경우 중금속으로 오염된 토양에서 불용성 중금속을 침출시키기 위해 킬레이트제를 사용하기도 하는데, 이때 불용화된 중금속과 킬레이트제가 착물을 형성함으로써 토양 내 이동성이 증가하게 된다 (Rengel, 1999). 또한 토양에서 용해도 및 식물 유효도가 낮은 철의 경우 킬레이트제와 착물을 형성함으로써 유효도가 증가하게 되고 식물의 생육을 증가시킬 수도 있다.

유효도를 낮추는 경우는 토양 내 이온의 활성이 높은 염류토양에서 나타날 수 있다. 토양 내 2가 양이온이 집적되어 활성이 높을 경우 킬레이트제가 2가 양이온과 착물을 형성함으로써 활성을 낮출 수 있다 (Lee et al., 2019). 그 결과 식물의 염 스트레스를 줄일 수 있고, 다른 이온의 상대적 유효도를 증가시킴으로써 식물의 생육을 증가시킬 수 있다 (Lee et al., 2019). 선행 연구에서는 Ca 함량이 높고 K 함량이 낮은 염류토양에서 DTPA는 Ca의 식물 흡수를 낮춤으로써 K 흡수를 도와준다고 보고하였다 (Lee et al., 2019). 본 연구에서 이용한 토양A는 앞의 선행 연구와 다른 성질의 토양으로, K과 Ca의 농도가 높은 염기성 염류토양이고 여기에 작물의 생육량이 매우 낮은 것이 더해져서 작물의 K와 Ca 함량변화는 나타나지 않았다 (Table 5). 그러나 미량원소로서 Fe의 경우 DTPA 처리, 특히 DTPA와 미량원소의 혼합처리로 뚜렷하게 증가하였고 ($P < 0.05$), Mn의 경우 미량원소 단독 처리보다는 DTPA와 미량원소의 혼합처리

함량이 유의적으로 ($P < 0.05$) 높았다. K와 Ca의 농도가 높은 것에 비해 미량원소가 상대적으로 부족한 상황에서 길항작용에 의해 미량원소의 작물 흡수가 어렵게 되고 (Lee et al., 2011), 알칼리성 조건에서 미량원소의 유효도가 더욱 낮아질 수 있다 (Watmough et al., 2007). 이와 같은 조건의 토양A에서 미량원소를 시비하고 여기에 DTPA를 혼합 사용할 경우 (DTPA + 미량원소 혼합처리), 부족한 양분의 공급 효과와 미량원소의 유효도 증가 효과가 같이 반영되어 작물의 부족한 미량원소 흡수 및 생육을 더욱 증대시키는 상승작용이 있었다.

Table 5. Mineral contents of lettuce leaves grown in a slightly alkaline, saline soil treated with DTPA and micronutrients (Micro).

Treatments	K (g kg ⁻¹)	Ca (g kg ⁻¹)	Mg (g kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
Control	8.5 a [†]	2.5 a	0.62 a	25.0 bc	5.8 ab	0.55 ab	7.4 a
DTPA	8.3 a	2.8 a	0.69 a	38.5 ab	5.7 ab	0.70 a	6.0 a
Micro	8.4 a	2.9 a	0.71 a	23.5 c	5.6 b	0.30 b	5.8 a
DTPA + Micro	8.3 a	2.9 a	0.73 a	44.9 a	6.4 a	0.54 ab	5.5 a

[†]Mean values (n = 3) followed by the different letters are significantly different at $P = 0.05$ by Duncan's multiple range test.

토양B의 경우 Ca, K 함량이 토양A에 비해 크게 낮은 산성 토양으로, 토양A와 비교하여 양분함량 및 작물생육에서 다른 양상을 보이고 있다. DTPA 처리로 2가 양이온인 식물체의 Ca, Mg 함량이 증가하였고 식물 생육도 증가하였다 (Table 6). 또한 미량원소로 Fe, Mn, Zn, Cu를 처리하였을 때 식물체의 Fe, Mn 함량이 각각 25%, 15% 증가하였으나 유의적인 영향은 없었고 ($P > 0.05$), 이것이 식물 생육의 증가로 이어지진 않았다. 이와 같은 현상은 토양B의 이온 분포가 토양A와 다를 뿐만 아니라 산도 (pH)도 달라서 DTPA와 미량원소의 효과가 다르게 나타났다고 판단된다. 토양A에 비해 토양B의 수용성 Ca 농도가 낮은 상황이고, 특히 산성 조건으로 인해 Ca 및 Mg의 식물 유효도가 낮은 환경이다 (Qaswar et al., 2020). 이와 같은 상황에서 DTPA는 착물을 형성하여 금속의 낮은 유효도를 높일 수 있고 (Doostikhah et al., 2020), 그 결과 Ca 및 Mg의 식물 흡수가 증가하고 식물 생육도 증가하였다. 반면에 Ca, Mg와 다르게 Fe, Mn은 산성 토양에서 유효도가 증가하는 원소이다 (Watmough et al., 2007). 따라서 산성인 토양B에서 작물은 Fe, Mn을 부족하지 않게 흡수 이용할 수 있게 되고, 그 결과 DTPA 처리가 이들 양분의 유효도 및 작물 흡수에 적은 영향을 끼치게 된다. 그 결과 대조구와 비교하여 미량원소 단독 처리에 의한 작물 생육 증가 효과가 나타나지 않았고, 또한 DTPA 단독 처리구와 비교하여 DTPA + 미량원소 혼합 처리구에서 미량원소 처리에 의한 작물생육 증가 효과가 나타나지 않았다.

Table 6. Mineral contents of lettuce leaves grown in an acidic, weakly saline soil treated with DTPA and micronutrients (Micro).

Treatments	K (g kg ⁻¹)	Ca (g kg ⁻¹)	Mg (g kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
Control	74.4 a [†]	11.7 a	4.1 a	9.1 a	7.9 a	9.9 a	0.6 a
DTPA	72.5 a	12.5 a	4.5 a	9.7 a	7.6 a	9.3 a	0.6 a
Micro	74.9 a	11.7 a	4.1 a	12.7 a	9.1 a	8.9 a	0.6 a
DTPA + Micro	71.4 a	12.5 a	4.3 a	12.0 a	8.7 a	9.2 a	0.6 a

[†]Mean values (n = 3) followed by the different letters are significantly different at $P = 0.05$ by Duncan's multiple range test.

Conclusions

상추의 양분흡수 및 생육증가에 대한 DTPA와 미량원소의 영향은 토양의 염류 분포 및 산도에 따라 다르게 나타났다. Ca 농도가 높은 염기성 염류토양의 경우 상대적으로 부족한 미량원소를 공급하고 DTPA 처리로 미량원소 유효도를 높임으로써 작물생육이 증가하였다. 반면에 Ca 농도가 낮은 산성 토양의 경우 미량원소의 유효도가 높아 미량원소 처리 효과는 없었고 DTPA 처리로 Ca 유효도 증가와 함께 작물생육이 증가할 수 있음을 보여주었다. 따라서 본 연구는 토양의 염류 분포와 산도를 고려하여 DTPA와 부족한 양분을 조합하여 시비함으로써 작물의 양분 흡수 균형을 향상시키고 생육을 증가시킬 수 있음을 제시해 주었다. 본 연구는 토양 염농도와 산도가 다른 두 토양에서 작물의 생육 및 양분 함량에 미치는 DTPA의 영향에 대한 하나의 사례연구이고, 앞으로 양분 불균형, 염농도, 산도의 다양한 토양 조건에서의 추가 연구가 필요하다.

Acknowledgement

This work was supported by Wonkwang University in 2020.

References

- Ayed, I.A. 1970. A study of the mobilization of iron in tomato roots by chelate treatments. *Plant Soil* 32:18-26.
- Brown, J.C., L.O. Tiffin, and R.S. Holmes. 1960. Competition between chelating agents and roots as factor affecting absorption of iron and other ions by plant species. *Plant Physiol.* 35:878-886.
- Chaney, R.L., J.C. Brown, and L.O. Tiffin. 1972. Obligatory reduction of ferric chelates in iron uptake by soybeans. *Plant Physiol.* 50:208-213.
- Doostikhah, N., E. Panahpour, H. Nadian, and A. Gholami. 2020. Tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) nutrient and lead uptake affected by zeolite and DTPA in a lead-polluted soil. *Plant Biol. (Stuttg)* 22:317-322.
- Gonzalez, D. and J.M. Alvarez. 2013. Effects of copper chelates on lettuce response, leaching, and soil status. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 77:546-557.
- Guo, Y., X. Wang, X. Li, J. Wang, M. Xu, and D. Li. 2016. Dynamics of soil organic and inorganic carbon in the cropland of upper Yellow River Delta, China. *Sci. Rep.* 6:36105.
- Hall, I.V., L.E. Aalders, and L.R. Townsend. 1964. The effects of soil pH on the mineral composition and growth of the lowbush blueberry. *Can. J. Plant Sci.* 44:433-438.
- Jiang, Y., Y. Li, Q. Zeng, J. Wei, and H. Yu. 2017. The effect of soil pH on plant growth, leaf chlorophyll fluorescence and mineral element content of two blueberries. *Acta Hort.* 1180:269-276.
- Kim, M.K., K.A. Roh, B.G. Ko, S.J. Park, G.B. Jung, D.B. Lee, and C.S. Kim. 2010. Evaluation of nutrient discharges from greenhouses with flooding soil surface at two different locations. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43:315-321.
- Kim, M.S., Y.H. Kim, M.Y. Roh, S.S. Kang, H.B. Yoon, and H.Y. Lee. 2012. Effect of chelating agents on the growth of Chinese cabbage and availability of nutrients in plastic film house soils. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 45:949-954.
- Lee, C.K., K.W. Seo, G.J. Lee, S.U. Choi, B.K. Ahn, M.S. Ahn, D.S. Seo, and S.I. Yun. 2019. Nutrient uptake and growth of watermelons in DTPA-treated saline soil in a plastic film greenhouse. *Hortic. Sci. Technol.* 37:32-41.
- Lee, T.J., B.P. Luitel, and W.H. Kang. 2011. Growth and physiological response to manganese toxicity in Chinese cabbage (*Brassica rapa* L. ssp. *campestris*). *Hortic. Environ. Biotechnol.* 52:252-258.

- Lide, D.R. 2004. CRC handbook of chemistry and physics, 84th ed. CRC Press, FL, USA.
- Lindsay, W.L. 1979. Chemical equilibria in soils. p. 238-266. John Wiley & Sons, Chichester, Sussex, UK.
- NIAS. 2017. Monitoring project on agri-environmental quality in Korea. National Institute of Agricultural Science, RDA, Wanju, Korea.
- Noh, H.J., H.S. Chae, H.H. Cho, and C.G. Lee. 2017. Effect of chelated organic minerals liquid fertilizer on growth and fruit quality in 'Jukhyang' strawberry. *Korean J. Org. Agric.* 25:725-736.
- O'Connor, G.A., W.L. Lindsay, and S.R. Olson. 1971. Diffusion of iron and iron chelates in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 35:407-410.
- Park, J.M., T.J. Lim, and S.E. Lee. 2012. Effect of subsurface drip pipes spacing on the yield of lettuce, irrigation efficiency, and soil chemical properties in greenhouse cultivation. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 45:683-689.
- Qaswar, M., L. Dongchu, H. Jing, H. Tianfu, W. Ahmed, M. Abbas, Z. Lu, D. Jiangxue, Z.H. Khan, S. Ullah, Z. Huimin, and W. Boren. 2020. Interaction of liming and long-term fertilization increased crop yield and phosphorus use efficiency (PUE) through mediating exchangeable cations in acidic soil under wheat-maize cropping system. *Sci. Rep.* 10:19828.
- Rengel, Z. 1999. Physiological responses of wheat genotypes grown in chelator-buffered nutrient solutions with increasing concentrations of excess HEDTA. *Plant Soil* 215:193-202.
- Wallace, A., R.T. Muller, J.W. Cha, and G.V. Alexander. 1974. Soil pH, excess lime, and chelating agent on micro-nutrients in soybeans and bush beans. *Agron. J.* 66:698-700.
- Watmough, S.A., M.C. Eimers, and P.J. Dillon. 2007. Manganese cycling in central Ontario forests: Response to soil acidification. *Appl. Geochem.* 22:1241-1247.
- Wee, C.D., J.X. Li, H.L. Kim, and B.K. Sohn. 2010. Salts reduction effect of natural zeolite in plastic film house soil. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 43:430-435.
- Weinstein, L.H., W.R. Robbins, and H.F. Perkins. 1954. Chelating agents and plant nutrition. *Sci.* 120:41-43.
- Wu, L.H., Y.M. Luo, X.R. Xing, and P. Christie. 2004. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. *Agric. Ecosyst. Environ.* 102:307-318.