

濟州道 火山灰土壤의 磷酸動態에 關한 研究

金 滢 玉

I 序 言

濟州道の 火山灰土壤은 植物 根圈內의 可給態 磷酸 含量이 適正 範圍를 維持할 수 없도록, 施用되는 磷酸의 大部分이 土壤中的 阻害因子들에 依하여 吸着 固定 되버리는 것이 重要한 低位生産 要因이 되고 있다. 따라서 本 研究에서는 土壤의 理化學的 性質들을 分析하고, 磷酸 吸着에 影響을 미치고 있는 因子들을 物理化學的으로 檢討함으로서 土壤中 磷酸의 動向을 밝히고자 한다.

每年 多量의 磷酸肥料를 施用하고 있는 몇 군데의 柑橘園土壤과 그렇지 못한 土壤에 對하여 對比 實施함으로서 土壤磷酸의 吸着傾向을 磷酸 含量差로서 幅 넓게 다루어 그 結果를 本道 農業 全般에 걸쳐 適用시킬 수 있는 基本的인 磷酸肥沃化의 施肥技術로 發展시켜 나가고자 한다. 研究結果 Ca-P, Inorg. P, Total P, Org. C와 溫度가 重要한 影響因子임이 究明되었기로 그 結果를 發表하는 바이다.

II 材料 및 方法

1. 供 試 土 壤

試料를 採取한 位置와 地形은 Table 1과 같으며, 土壤은 10cm, 30cm, 50cm를 土層基準으로 하였고, 採取土壤은 風乾시켜 2mm 체로 篩別 使用하였다.

Table 1. Location and land classification where soil samples were taken

Location	Soil Association*	Land form**	Slope Distribution**	Land Capabilities**
Sanghyo(ri)	Black Volcanic Ash Soils(Lpa)	Coastal Lowland	0°-4°	2nd class
Namwon(ri)	Black Volcanic Ash Soils(Lpa)	Coastal Lowland	0°-4°	2nd class
Seohong(ri)	Black Volcanic Ash Soils(Lpa)	Coastal Lowland	0°-4°	2nd class
Odong(ri)	Very Dark Brown Volcanic Ash Soils(Lpb)	Coastal Terrain	0°-4°	2nd class
Chungmun(ri)	Very Dark Brown Volcanic Ash Soils(Lpb)	Coastal Lowland	0°-4°	2nd class
Seogwi(ri)	Volcanic Ash Soils on Hills	Adventive Cone and Hills	5°-9°	3rd class

* Korea Soil Survey Joint Project of the R. O. K., U. N. D. P, and F. A. O, and Inst of Plant Environment, O. R. D., Reconaissance Soil map-9, pp. 3, 7, 10, 1971.

** Ministry of Construction, Republic of Korea, Land Classification Survey Vol. 3, pp. (1) 7, 14, 20, (II) 7, 14, 20, (N) 7, -7, 14, 20, 1974.

2. 實 驗 方 法

土壤溫度的 影響에 對한 實驗은 $16^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 와 $26^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 測定하였고, 그 外의 全實驗은 液溫을 $16^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 維持시켰다.

無機磷酸의 分別定量은 Jackson法 에 따라 40mesh로 篩別한 가는 土壤 5g를 50ml Polyethylene管에 取하여 浸出液 30ml를 加하여 浸出하였다. Occ. Fe-P 定量에서 事前處理로 加한 dithionite와 citrate는 KMnO_4 溶液으로 處理하였다.²⁴⁾ Al-P, Fe-P와 Occ. Fe-P 浸出時 나타나는 暗赤褐色은 活性炭을 2g 加하여 除去하고 磷酸을 發色 定量 하였다.

全磷酸은 0.5mm로 篩別한 가는 土壤 2g에 60% HClO_4 30ml를 加하여 分解시킨 後 Vanadate 法으로 比色 定量 하였다.

磷酸吸着實驗은 亦是 0.5mm로 篩別한 가는 土壤 2g를 100ml의 三角 flask에 넣고, 25ppm 로부터 200ppm까지의 5단계의 KH_2PO_4 溶液 50ml를 各各 50ml씩 加하여 왕복진탕기에서 진탕시켜 吸着平衡에 이룬 것을 酸性洗滌濾紙로 濾過한 液을 Murphy and Riley法²⁵⁾으로 比色 定量 하고 添加 磷酸液濃도와 平衡 磷酸液濃도의 差로부터 吸着量을 計算하였다. 진탕시간은 2시간 이면 거이 磷酸吸着이 平衡에 達하니 全實驗을 2시간으로 같으게 하였다.

有機炭素는 0.5mm 체로 篩別한 가는 土壤 0.25-0.5g를 Walkely 法으로 定量하였으며, 1N- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 을 0.5N- $\text{F}\cdot\text{SO}_4$ 로 滴正할 때 0-Phenanthroline을 指示藥으로 하였다.

II 結果 및 考察

1. 融吸着에 미치는 溫度의 影響

磷酸吸着에 미치는 溫度의 影響을 Table 2와 Table 3에 Freundlich等溫式으로 整理하였고, Fig. 1에 그것을 Plot하였다.

Table 2. The amount of P adsorbed and the equilibrium concentration in a test plot of Seogwi soil at different initial P concentrations(26°C)

Depth (cm)	Initial P concentration (ppm)																			
	25			50			100			150			200							
	$\frac{x}{m}$	$\ln \frac{x}{m}$	C	$\frac{x}{m}$	$\ln \frac{x}{m}$	C	$\frac{x}{m}$	$\ln \frac{x}{m}$	C	$\frac{x}{m}$	$\ln \frac{x}{m}$	C	$\frac{x}{m}$	$\ln \frac{x}{m}$	C					
0-10	0.497	-0.69	0.133	-2.02	1.240	0.215	0.401	-0.91	2.485	0.910	0.619	-0.48	3.729	1.316	0.840	-0.174	4.977	1.605	0.925	-0.089
10-30	0.491	-0.71	0.375	-0.98	1.230	0.207	0.806	-0.23	2.475	0.906	1.018	0.018	3.718	1.313	1.293	0.257	4.965	1.602	1.425	0.354
30-50	0.488	-0.72	0.491	-0.71	1.231	0.208	0.763	-0.27	2.447	0.895	2.140	0.761	3.679	1.303	2.868	1.050	4.923	1.594	3.096	1.097

* mg P adsorbed /g of soil
 ** the logarithm of the amount of P adsorbed
 *** the equilibrium concentration in ppm
 **** the logarithm of equilibrium concentration

Table 3. The amount of P adsorbed and the equilibrium concentration in a test plot of Seogwi soil at different initial P concentrations (16°C)

Depth	Initial P concentration (ppm)																			
	25			50			100			150			200							
	$\frac{x}{m}$	$\ln \frac{x}{m}$	C	$\frac{x}{m}$	$\ln \frac{x}{m}$	C	$\frac{x}{m}$	$\ln \frac{x}{m}$	C	$\frac{x}{m}$	$\ln \frac{x}{m}$	C	$\frac{x}{m}$	$\ln \frac{x}{m}$	C					
0-10	0.247	-1.40	15.13	2.72	0.350	-1.05	36.00	3.58	0.563	-0.57	77.50	4.35	0.700	-0.36	122	4.81	0.913	-0.09	163.5	5.10
10-30	0.442	-0.82	7.30	1.99	0.652	-0.43	23.94	3.17	0.969	-0.03	61.25	4.11	1.225	0.20	101	4.61	1.575	0.45	137.0	4.92
30-50	0.614	-0.49	0.42	-0.87	1.201	0.18	1.97	0.68	1.947	0.67	22.13	3.10	2.575	0.95	47	3.85	2.938	1.08	82.5	4.41

Freundlich 等溫式 $\frac{x}{m} = KC^{\frac{1}{n}}$

兩邊의 對數를 取하면 $\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C$ 의 關係로 된다. 여기서 K와 n는 反應系의 常數, C는 平衡吸着時 濃度, M는 供試土壤 무게이고 x는 磷酸吸着量이다.

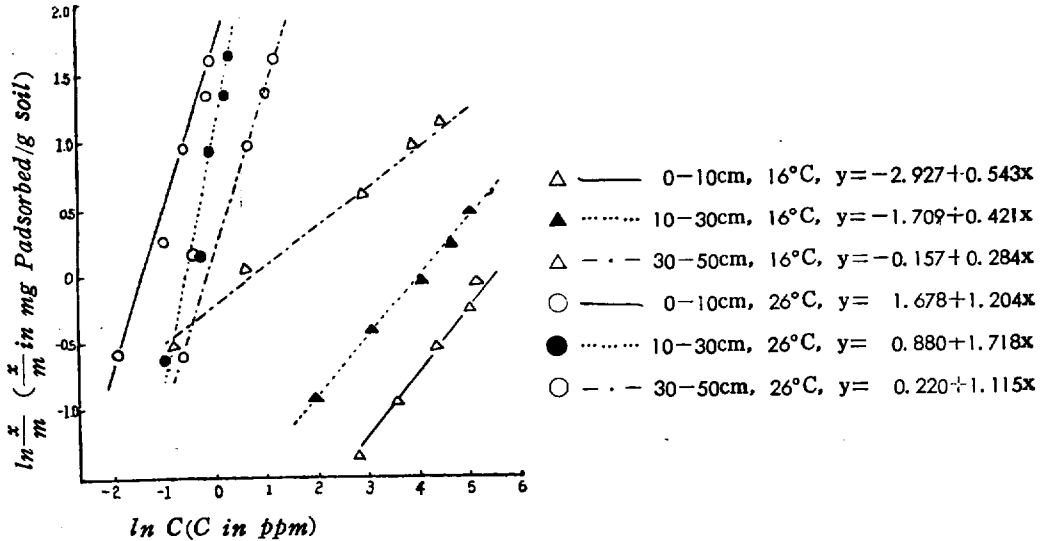


Fig. 1. Correlation between the amount of P adsorbed and the equilibrium concentration in a test plot of Seogwi soil was calculated using the Freundlich isotherm equation, expressing in the logarithm the amount of P adsorbed ($\ln \frac{x}{m}$) and the equilibrium concentration ($\ln C$), at different temperatures depths

Fig. 1에 依하면 溫度가 높아질 때 Freundlich 等溫吸着線은 낮은 溫度일 때 比하여 添加 磷酸濃度에 比例하면서 시계 바늘 방향과 반대 방향으로 회전하여 常數 K는 증가하고 n는 감소하고 있다. 그러나 Fischer⁸⁾가 지적한 바와 같이 Freundlich 等溫式은 歸納的 實驗式이기 때문에 이 式과 잘 일치 된다고 반듯이 物理的 吸着이라고 할 수는 없다. 火山灰土壤에서의 磷酸吸着은 溫度의 影響을 크게 받고 있으면서도 化學的인 吸着現象이며^{11) 12) 13) 14) 21) 27) 28) 30)} 本 實驗의 結果로 볼 때 Freundlich 等溫式과 잘 일치 되었다. 지금까지는 比較的 높은 吸着은 Langmuir 等溫式으로, 낮은 吸着熱을 수반하는 物理的 吸着은 Freundlich 等溫式으로 記述되어 왔었다.

2. 磷酸 吸着과 形態別含量과의 關係

土壤磷酸의 形態別 含量, 磷酸吸着에 有意性을 보인 有機炭素 그리고 添加磷酸의 半量이 土壤에 吸着되어서 平衡에 이르는 量²⁹⁾을 Freundlich 等溫式에 導入하여 計算한 값을 Table 4에

Table 4. Amounts of P fractions, Org. C content and P amount adsorbed at C1/2 in the soil

Location	Depth (cm)	Inorg. P (ppm)										Org. C (%)	P adsorbed amount at C1/2* (mgP/g soil)
		Water Soluble P	Al-P	Fe-P	Ca-P	Occ. Al-P	Occ. Fe-P	Org. P (%)	Total. P (%)	Org. C (%)			
Sanghyo	0-10	1.0	12.5	25.5	46.4	54.4	71.9	0.14	0.16	7.32		3.58	
	10-30	1.4	2.3	27.3	50.4	141.9	36.2	0.10	0.13	7.69		3.10	
	30-50	1.2	1.1	12.7	15.3	61.3	15.8	0.14	0.15	6.76		5.78	
Namwon	0-10	1.0	169.7	219.9	272.0	220.3	84.9	0.08	0.18	3.96		0.918	
	10-30	1.0	30.8	32.8	11.3	120.8	35.1	0.09	0.12	3.69		1.242	
	30-50	0.9	3.4	7.9	5.6	24.2	10.2	0.06	0.07	1.64		2.158	
Seohong	0-10	2.1	116.2	161.0	276.2	1,396.0	206.7	0.36	0.58	6.15		1.347	
	10-30	1.4	125.0	346.2	68.5	1,041.6	178.2	0.18	0.36	5.28		3.556	
	30-50	1.4	14.8	10.3	35.6	550.9	28.3	0.12	0.20	3.92		3.634	
Odong	0-10	13.3	49.0	161.0	367.9	566.4	102.0	0.24	0.37	2.53		0.518	
	10-30	1.3	92.3	68.7	127.9	218.9	65.1	0.11	0.17	2.25		0.990	
	30-50	0.8	18.2	27.3	19.8	190.2	39.6	0.09	0.12	2.46		1.870	
Chungmun	0-10	14.9	76.4	285.4	282.4	686.4	280.2	0.45	0.61	3.87		0.370	
	10-30	4.1	455.6	258.2	356.6	596.0	220.8	0.28	0.47	3.63		1.136	
	30-50	1.2	317.9	273.3	249.2	340.0	240.6	0.22	0.36	3.60		2.488	
	0-10	54.3	244.8	115.5	639.8	2,082.8	234.9	0.49	0.83	3.72		0.132	
	10-30	8.3	185.4	297.6	560.0	1,079.2	123.4	0.55	0.57	3.09		0.772	
	30-50	2.4	134.4	346.2	186.8	588.8	169.8	0.09	0.23	2.55		3.459	

* The amount of phosphorus adsorbed at the equilibrium concentration at which each 50% of added phosphorus was distributed into both the solid and liquid phases was calculated using the Freundlich adsorption isotherm equation

실었다. 이 때의 計算式은 Freundlich 等溫式으로부터 유도하여

$$(C_0 - C \frac{1}{2}) \times \frac{V}{1000} \times \frac{1}{m} = KC \frac{1}{2}^{\frac{1}{n}}$$

여기에

$$C_0 = 2C \frac{1}{2}$$

을 代入하고 $C \frac{1}{2}$ 에 對하여 兩邊의 對數를 取하면

$$\log C \frac{1}{2} = \frac{\log 1000km}{\frac{1}{n} - 1}$$

를 얻는다. 이 式은 mg의 土壤에 加한 初期濃度 C_0 인 Vml의 溶液으로부터 磷酸이 半量 吸着되어 平衡되는 濃度를 $C \frac{1}{2}$ 로 한 것이다. 여기서 $\frac{1}{n}$ 과 K는 각각 Freundlich吸着線의 句配와 切片이다.

磷酸形態中 磷酸吸着과 有意相關을 보인 것은 Ca-P이었고 그 밖의 形態들은 有意성이 없었다. Inorg. P와 Total P도 有機炭素와 같이 有意성이 있었다. Fig. 1에서 본 바와 같이 磷酸의 吸着은 添加濃度에 比例하여 增量되고 그 吸着量은 Freundlich 等溫式과 일치 되었다.

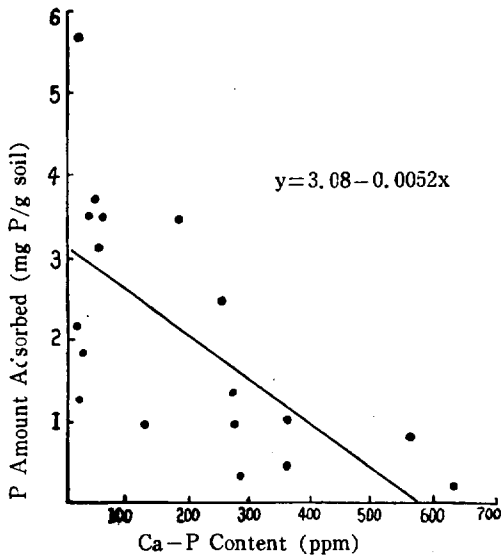


Fig. 2. Relationship between Ca-P content in the soil and the amount of P adsorbed at equilibrium into both the solid and liquid phases was calculated using the Freundlich isotherm equation

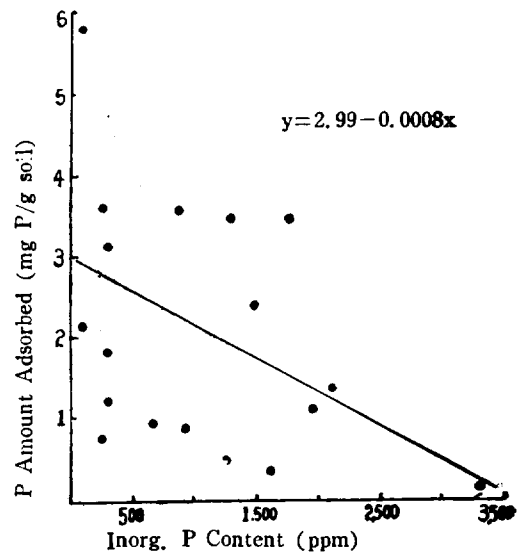


Fig. 3. Relationship between Inorg. P content in the soil and the amount of P adsorbed at equilibrium into both the solid and liquid phases was calculated using the Freundlich isotherm equation

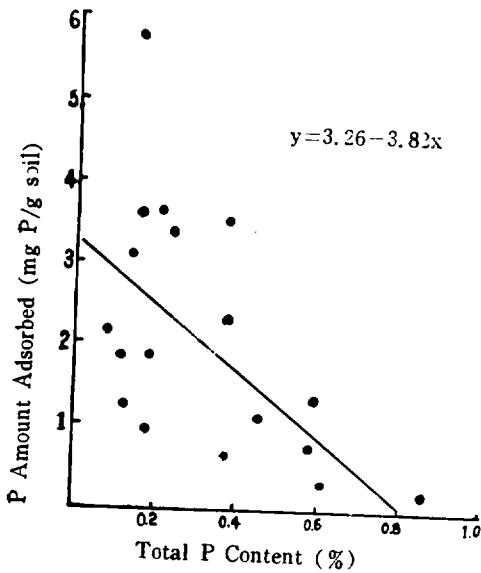


Fig. 4. Relationship between total P content in the soil and the amount of P adsorbed at equilibrium into both the solid and liquid phases was calculated using the Freundlich isotherm equation

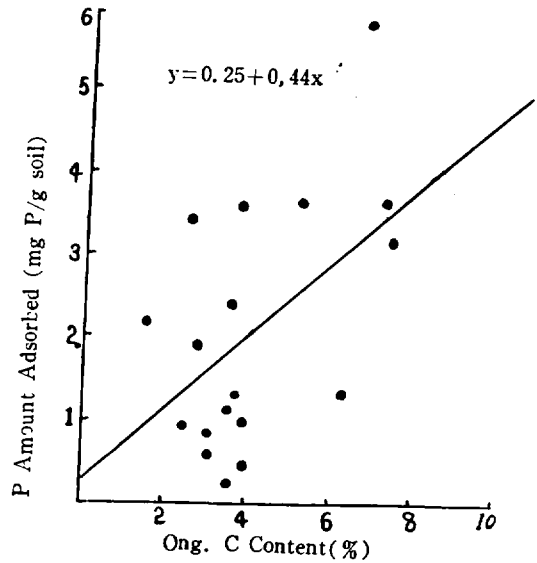


Fig. 5. Relationship between Org. C content in the soil and the amount of P adsorbed at equilibrium into both the solid and liquid phases was calculated using the Freundlich isotherm equation

Ca-P와의 關係는 Fig. 2와 같이 負相關이며 Table 5에서 보는 바와 같이 1% 水準에서 有意性이 認定되었다. Inorg. P와 Total P도 Fig. 3, 4에서와 같이 負相關인데 5% 水準에서 有意性이 있었다

有機炭素와는 Fig. 5에서와 같이 正相關으로 5% 水準에서 有意性이 認定되었다.

Table 5. Correlation coefficient of P amount adsorbed on correlate factor

P amount at adsorbed C 1/2(mg P/g soil)	Ca-P content	Inorg. P content	Total P content	Org. C content
r(n=18)	-0.66**	-0.50*	-0.54*	0.52*

* Significant at 5% level

** Significant at 1% level

磷酸의 吸着에 關한 磷酸形態別 含量의 影響에 對하여는 Dahnke와 Jackson等에 依하여 研究된 바 있지만²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁹⁾⁷⁾¹⁰⁾¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾²⁴⁾ 本實驗에서는 結果적으로 土壤磷酸의 全含量이 높을수록 磷酸吸着量이 減少現象을 보였으나, 有機磷酸 含量과는 有意性이 認定되지 않았고, 無機磷酸含量이 活性的으로 磷酸吸着量과 有意性을 보였으며, 그 中에서도 Ca-P가 主要한 作用

을 하고 있음을 알 수 있었다. 施用된 磷酸은 Ca와 作用하여 吸着機作에 重要な 役割을 하나 施用 Ca은 磷酸과 作用하여 Ca-P를 形成하기는 하나 含量 增加가 磷酸吸着量을 減少 시키고 있었다. 無機磷酸과 全磷酸含量이 吸着量과 負의 有意性を 보인 것은 火山灰土壤의 粘土礦物學的 本質上 可給態磷酸의 適正濃度 維持를 爲한 磷酸 多施 土壤改良 概念에 對한 理論的 근거가 되는 것이다. 또한 有機炭素 含量과 正의 有意性を 보이고 있는 것은 火山灰土壤에서는 土壤腐植이 Humic Aellophane Soil로 있어서 分解되기 힘든 形態이며 이것이 磷酸을 多量 吸收하는데 原因이 있는 것으로 본다.

IV 要 約

濟州道 火山灰土壤에 對한 磷酸의 動態를 파악하고자 土壤의 理化學的 性質이 磷酸吸着에 미치는 影響을 Freundlich 等溫式으로 整理하여 檢討하였는데 그 結果는 다음과 같다.

- ① 磷酸吸着傾向은 Frundlich 等溫式과 잘 일치 되었다.
- ② 土壤溫度가 높아지면 Freundlich 等溫 吸着線은 낮은 溫度일 때에 比하여 시계바늘방향과 反對方向으로 회전하여 常數 K는 증가하고 n는 감소하였다.
- ③ 磷酸吸着에 對하여 Ca-P는 -0.66^{**} , Inorg. P는 -0.50^* , Total P는 -0.54^* 그리고 Org. C는 0.52^* 의 有意성이 認定되었고, 그 外的 理化學的 性質들은 有意성이 없었다.

參 考 文 獻

1. Arambarri, P. and O. Talibdeen 1959. Plant and Soil 11:364
2. Bradley, B. I. and I. H. Sieling 1953. Soil Sci. 76: 175-179
3. Chang, S. C. and W. K. Chu 1961. J. Soil Sci. 12: 286-293
4. Chang, S. C. and M. L. Fackson 1957. Soil Sci 84: 133-144
5. Cole, C. V. and M. L. Jackson 1951. Sci. Soc. Am. Proc. 15: 84-89
6. Coleman, N.T. J. T. Thorup and W. A. Jackson 1960. Soil Sci. 90: 1-7
7. Dahnke, L. E. 1953. Soil Sci. 40: 129-158
8. Fisher, E. A. 1922. Trans Farady Soc. 17: 305
9. Fried, M. and L.A. Dean 1955. Soil Sci. Sac. Am. Proc. 19: 143-147
10. Hong, C. K. and J. Yamane 1973. Rep. Inst. Agr. Res. Tohoku Univ. 24: 31-42
11. Hsu, J. A. and M. L. Jacksoul 1960. Soil. Sci. 90: 16-24.
12. Hsu, Pa Ho 1964 Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28: 474-478
13. Hsu, Pa Ho 1965 Soil Sci. 99: 308-402

14. Humphreys, F. R. and W. L. Pritchett 1971. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 35 : 495-500
15. Kanno, I. 1969. Bull. Kyushu Agr. Expt. Sta. 7 : 121-131
16. Lehr, J. R., W. E. Brown and E. H. Brown 1959. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23 : 3-7
17. Lindsay, W. L. and E. C. Moreno 1960. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 24 : 177-182
18. Lindsay, W. L. and H. F. Stephenson, 1959. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23 : 18-22
19. Lindsay, W. L. and H. F. Stephenson 1959. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23 : 18-22
20. Manning, P. B. and M. Salomon 1965. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 29 : 421-423
21. Ministry of Agriculture and Forestry, Japanese Government 1964. Volcanic Ash Soils in Japan 107-108
22. 宮内信文, 中野篤弘 1971. 鹿兒島大農學部學術報告 21 : 143-152
23. Murphy, J. and J. P. Riley 1962. Anal. Chim. Acta. 27 : 31-36
24. 岡本昌雄, 佐伯季章 1971. 日本土肥誌 42 : 107-110
25. Robinson, R. R. 1942. J. Am. Soc. Agron., 34 : 301
26. Petersen, G. W. and R. B. Corey 1966 Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30 : 563-565
27. Syers, J. K. T. D., Evans J. D. H. Williams and J. T. Murdock 1971. Soil Sci. 112 : 267-275
28. 東海林覺, 樋口福男 1970. 日本土肥誌 4 : 353-357
29. 塚田豊昭, 中野富夫, 出口正夫 1967. 日本土肥誌 38 : 232-238
30. Woodruff, J. R. and E. J. Kamprath 1965. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 29 : 148-150

— Summary —

A Study on the Behavior of Phosphorus Applied to Cheju Volcanic Ash Soil

by

Kim Hyeong-ok

This paper deals with the behavior of phosphorus applied to Cheju volcanic ash soil. I used the Freundlich isotherm equation in my calculations. The results obtained are summarized as follows.

1. The amount of phosphorus absorbed agreed very closely with the Freundlich isotherm equation.
2. The linear regression of the Freundlich isotherm turned about anticlockwise, the constant K increased and the constant n decreased when the temperature was raised
3. The amount of phosphorus adsorbed and the Ca-P content expressed well a correlation where its correlation coefficient was $r = -0.65^{**}$, Inorg. P content $r = -0.50^*$, Total P content $r = -0.54^*$ and Org. C content $r = 0.52^*$, but other physical and chemical properties were insignificant.