韓土肥誌 1卷 1號 (1968)

湛水處理 및 有機物 添加가 畓土壤의 Fe, Mn 및 SiO_2의 溶出量에 미치는 影響에 關한 硏究

朴 英 善 · 吳 旺 根 · 朴 來 正
農村振興廳 植物環境硏究所
韓國土壤肥沃度事業機構

Effect of Flooding and Organic Matter to the Release of Iron, Manganese, and Silica in Soils

Y.S. Park and W.K. Oh
Institute of Plant Environment, Office of Rural Development, Suwon, Korea
N. J. Park.
United Nations Special Fund Korean Soil Fertility Project.

Summary

A low yielding paddy soil was water logged at 30±2°C with soluble starch as a easily decomposable organic matter for 3 weeks in the laboratory. The relation of pH and Eh changes and soluble iron, manganese and silica was investigated. The experimental results obtained were summarized as follows;

1. When organic matter was applied, reduction of the soil was severer, that is, Eh value was lower by 200 mv. for a week in the beginning of submergence.

2. pH of the untreated soil was dropped a little just after submergence, and then gradually increased to 60. When treated, pH was increased due to abrupt drop of Eh in the beginning but decreased to 4.5 after a week, and became constant at this pH value.

3. Slight increase in soluble iron, manganese and silica was observed in the untreated soil whereas soluble iron, manganese and silica in the treated soil were increased about 20, 10, and 3 times, respetively.

4. When soluble starch was treated, pH and soluble silica or manganese was highly correlated [(H^+) and Mn $r=0.734^{**}$, (H^+) and SiO_2 $r=0.923^{**}$] and below pH 5.0, release of these element was rapidly increased.

緖 言

土壤의 pH 變化와 酸化還元電位의 大小는 土壤中의 養分變化에 크게 關係될뿐만 아니라 作物根의 生長에 對해서도 直接 또는 間接으로 影響되는바 크다. 作物의 種類에 따라서도 土壤의 pH와 酸化還元電位의 程度에 따른 適應性이 각기 다르다.

作物의 生産을 有利하게 이끌기 爲하여는 그 土壤에 適合한 作物을 選擇하여야 하고 또 作物에 가장 適當한 pH條件과 酸化還元電位를 考慮하여 土壤을 管理하는것도 보다 많은 生産을 올리게하는 한 수단이 될것이라고 생각한다.

土壤을 湛水하면 酸化還元電位가 降下하여 還元狀態가 發達하며 有機物 特히 易分解性 有機物을 加用하면 電位의 急激한 降下가 더욱 顯著하다는것이 알려져 있다[12] Kalpage는 湛水된 土壤條件下에서 酸化還元電位의 變化는 有機物 添加量에 따라 크게 影響받지 않는다고하고[6] Aomine는 酸化還元電位는 湛水後 0.3 volts까지 急激히 내려가고 pH는 6.0 程度로 되는데 이것은 NO_3-N가 N gas로, MnO_2가 MnO로, Fe^{+++}가 Fe^{++}로 또 $SO_4^{=}$가 H_2S로 還元되는데 基因된다고 하였다[1] Sharapov는 畓土壤의 酸化還元電位는 湛水後 8~10日頃에 急激히 下降하고 그後 완만하게 增加 한다고 하였다.[10]

土壤中의 有機物含量이 많거나 有機物을 土壤에 施用하면 土壤微生物의 活動繁殖을 旺盛하게 해서 土壤의 酸化還元電位는 低下되고, 土壤의 溫度가 높으면 역시 還元狀態가 進行되어 土壤의 酸化還元

電位가 低下한다. 土壤反應이 中性이나 弱 Alkali 性으로되면 土壤微生物 特히 Bacteria의 活動이 盛하게되고 還元이 더 進行된다. 또 湛水를 함으로써 土壤中의 鐵, 망간 및 珪酸의 溶出量을 增加한다는 것이 알려져 있다.[8,11,12]

우리나라에서는 土壤을 湛水하고 有機物을 處理했을때 土壤의 pH와 酸化還元電位 變化에 따른 各種 營養分의 溶出量에 關하여는 別로 알려져 있지 않다. 우리나라는 水稻를 主産으로하고 있기 때문에 湛水 土壤條件下에서 土壤의 pH와 酸化還元電位의 變化가 各種 土壤養分의 溶出量에 어떻게 影響하는가를 알아보는 일은 重要한 意義가 있다고 생각한다.

따라서 여기서는 土壤을 湛水處理하고 有機物을 添加하여 30±2°C로 恒温하면서 土壤의 pH와 酸化還元電位, 水溶性 鐵, 망간 및 珪酸의 溶出量이 經時的으로 어떻게 變化하고 그 相互關係가 如何한가에 關해서 調査研究한 結果를 報告함으로써 多少나마 水稻生産에 도움을 주고자한 것이다.

材料 및 方法

水原市 西屯洞 作物試驗場 畓作科 圃場 砂質土를 採取 風乾하여 2mm 체를 通過한 細土 50grs를 100 ml Beaker에 秤取하여 하나는 標準으로 하고 다른 하나는 有機物區로 하여 試驗하였다(2反覆)

有機物로는 化學用 Starch를 썼으며 그 分量은 土壤重의 2%이다. 處理後는 蒸溜水(土壤 : 水=1 : 1)를 부어 30±2°C의 恒温器에 뚜껑없이 21日間 Incubation 하였다. 蒸發하는 물은 蒸溜水로 補充하면서 처음 5日間은 1日 1回씩, 5日부터 10日까지는 2日에 1回씩, 10日以後 21日까지는 3日에 1回씩 湛水된 狀態로 土壤의 pH와 酸化還元電位를 測定하였으며 土壤의 一部를 採取 蒸溜水로 浸出하여 水溶性 鐵, 망간및 珪酸을 分析하였다.

pH는 Model H_2 pH meter로 測定하였고 Calomel 電極과 白金電極으로 酸化還元電位를 測定 하여 Eh_6로 換算하였다. 水溶性 鐵은 O-phenanthroline을 가지고 赤色으로 發色시켜 比色定量 하였고 珪酸은 Ammonium molybdate 靑色法으로 比色分析하였다.[3] 水溶性 망간은 過硫酸암몬을 가지고 紫色으로 發色시켜 比色定量하였다.[2]

供試土壤의 化學的性質을 보면 表1과 같다.

pH는 5.40으로 弱酸性이며 鹽基置換容量은 11.0 m.e/100gr, 腐植은 1.74%이다. $\frac{1}{2}$N-HCl 可溶 珪酸은 300ppm으로 적은편이며 活性鐵도 0.66%로 比較的 적었다. 有効망간도 10.7ppm으로 역시 적은 편이었다.

表 1. 土壤의 化學的 性質

Table 1. Chemical analysis of soil

pH	P_2C_5	Humus	置換性 Exchangeable (m.e/100gr)				C.E.C	1/2N-HCl 可溶珪酸 Soluble SiO_2	活性鐵 Active Fe	有効망간 Available Mn
			K	Na	Ca	Mg				
	(ppm)	(%)					(m.e/100g)	(ppm.)	(%)	(ppm)
5.40	46.0	1.74	0.16	0.06	2.4	0.6	11.0	300	0.66	10.7

試驗結果 및 考察

그림 1에서 보는바와같이 電位差는 土壤을 湛水한 1~2日後에 거의 最低로 되었으며 그 下降度는 많은 試驗結果에서와 같이 有機物(澱粉)을 添加했을 境遇에 더 컸다.[5,6,7,8,9,12,13]

特히 興味있는 일은 湛水 5日後부터 Eh 값이 올라가기 始作했다는 事實이며 이와같은 사실은 Sharapov[19] 도 認知한바 있다.

土壤의 酸化還元電位差는 다음式中 E_0와 酸化物/還元物의 比에 依해 決定된다.

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{[酸化物]}{[還元物]}$$

Jeffery에 依하면 $Fe^{+++}-Fe^{++}$系에서는 E_0는 1.06 volt이라고 提示하였으나 本試驗에서는 湛水處理後 새로이 發達된 系에 있어서의 酸化還元物質의 種類 및 濃度가 調査되지 않았는데 5日後의 Eh

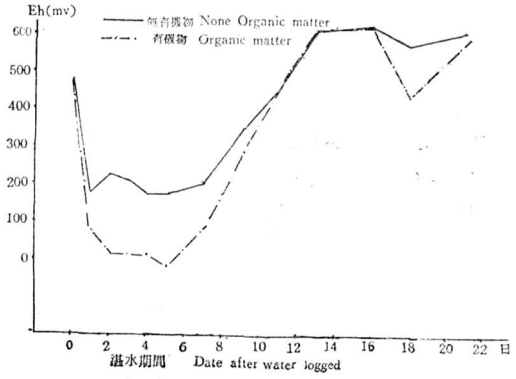

Fig. 1. Eh changes in submerged soil with organic matter.

값의 上昇을 說明하는데는 보다 細密한 調査가 必要하였었다.

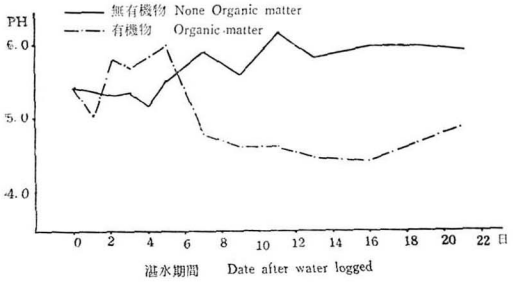

Fig. 2. pH changes in submerged soil with organic matter

그림 2에서 湛水된 土壤의 pH를 보면 有機物을 添加하지 않았을때는 徐徐히 上昇하여 6.0 程度를 繼續 維持했으나 有機物을 添加했을 때는 初期에 急激히 上昇하였다가 5日 以後에는 急下降하여 4.5 程度를 繼續 維持하였다가 16日以後부터 다시 上昇하는 傾向이었다. 이 現象은 筆者의 한 사람인 吳[7]도 認知하고 澱粉의 分解로 생긴 有機酸의 집적 때문인 것을 밝혔다.

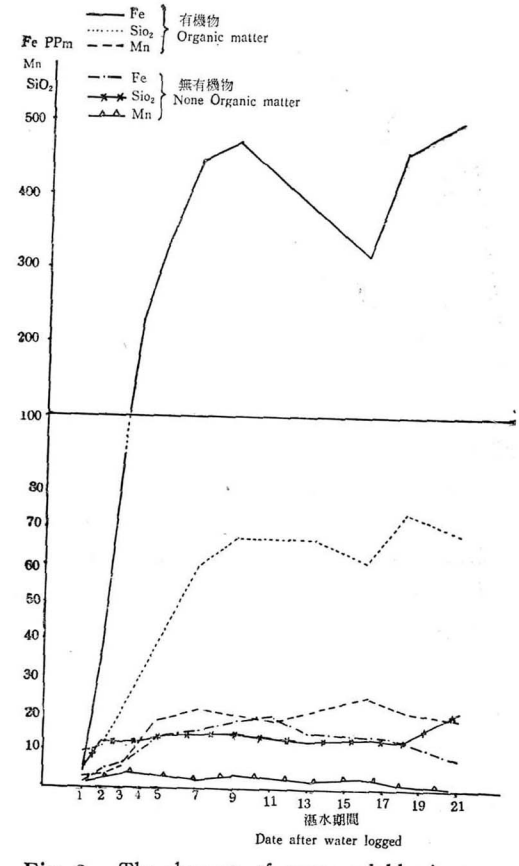

Fig. 3. The changes of water soluble iron, manganese, and silica in submerged soils.

湛水期間中에 溶出된 Fe, Mn 및 SiO_2을 보면 그림 3에서와 같이 無有機物區에서는 적지만 有機物을 添加했을때는 顯著히 컸다. 그러나 有機物을 添加했을 境遇라도 湛水後 3日까지(이때까지 還元이 急速히 進展되었음)는 그 溶出量이 크지 않았다.

그림 4, 5, 6, 에서 보여주는 바와같이 湛水初期에 있어서 Fe, Mn, 및 SiO_2의 溶出은 어느 정도 還元强度(Intensity factor)에 의해서 影響을 받는 傾向을 보여주고 있다.

그러나 이때 Intensity 보다는 오히려 Capacity Factor에 依해서 强力한 影響을 받았을 것으로 推測된다.[8]

湛水 全期間 이들 成分의 溶出量과 Eh 와의 關係는 統計的으로 有意的인 差異를 認定할수 없었으나 그 중에서도 Fe와의 關係에서는 相當히 敏感한 反應을 보여주고 있었다.

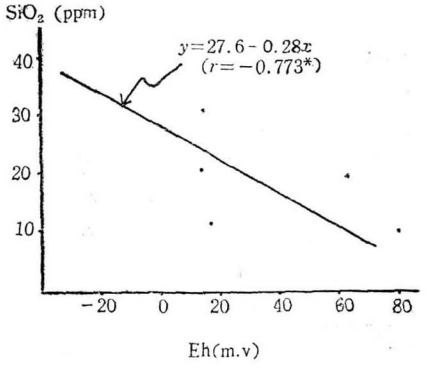

Fig. 4. Relationship between Eh and SiO_2 in a few days of submergence

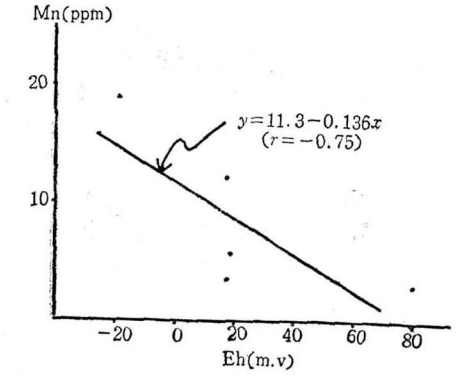

Fig. 5. Relationship between Eh and Mn in a few days of submergence

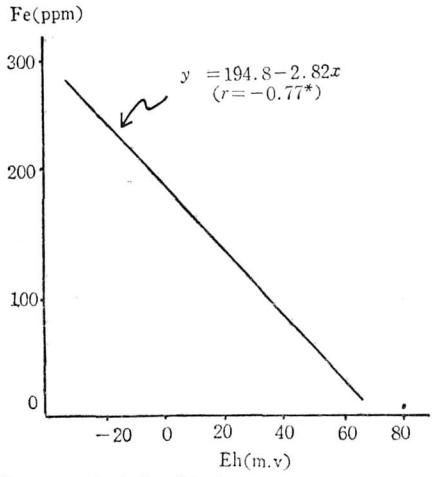

Fig. 6. Relationship between Eh and Fe in a few days of submergence.

다음에 時期別로 Fe, Mn 및 SiO_2의 溶出量에 差異가 뚜렷했던 有機物을 施用했을 境遇의 $[H^+]$와 Fe, $[H^+]$와 Mn 또는 $[H^+]$와 SiO_2를 보면 表 2에서와 같이 $[H^+]$와 Mn, 또는 $[H^+]$와 SiO_2와는 密接한 相關關係가 있으나 $[H^+]$와 Fe와는 相關關係가 없었다.

表 2. 有機物을 施用했을때 $[H^+]$와 溶出된 Fe, Mn 및 SiO_2간의 相關係數

Table 2. The correlation coefficients between $[H^+]$ and iron, manganese and silica production with organic matter.

溶出된無機成分 Elements	試 料 數 No. of Samples	r
Fe	13	0.560 n.s.
Mn	13	0.734**
SiO_2	13	0.750**

** 1% 水準에서 有意性이 있음
Statistically significant at 1%

그러나 그림 4, 5, 에서 보여주는 바와같이 湛水初期 Eh가 下降함으로써 SiO_2 및 Mn의 溶出量이 增加하였는데 그림 7, 8에서, 5,0 이상의 pH에서는 pH 증가에 따라 SiO_2, Mn의 溶出量이 增加하는 傾向을 보이고 있는것은 還元에 依한 影響인 것으로 생각된다. 따라서 전반적으로는 SiO_2와 Mn의 溶解는 有機物 分解에 依한 有機酸의 影響에 의한 것으로 생각되나 어느정도 還元에 의해서도 溶出量이 增加하는 傾向이다. SiO_2는 특히 낮은 溫度에서는 酸化還元 反應은 熱力學的으로 可逆的이 아니라는 것이 알려져 있으나 一部 金屬珪酸鹽 酸化物이 還元을 받아 H_2SiO_4를 生成하며 微生物의 活

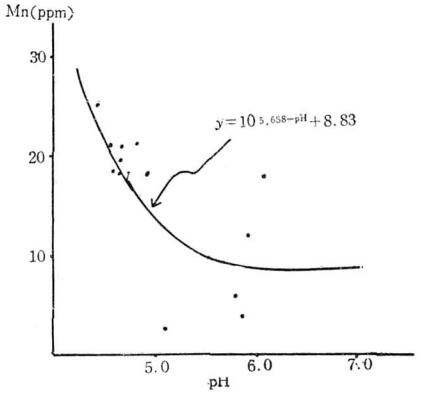

Fig. 7. Effect of pH to the release of mananese with orgnic matter in soils.

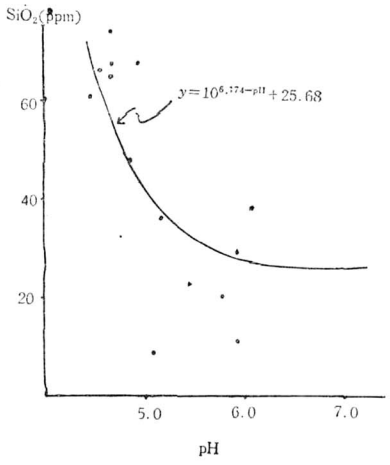

Fig. 8. Effect of pH to the release of silica with organic matter in soils

動으로 polymerization을 防止함으로써 溶出量을 增加시키는 것으로 期待된다. Mn은 土壤中 酸化物形態인 Mn_3O_4, Mn_2O_3 等이 還元을 받아 2價의 可溶性 Mn으로 되어 溶出量이 增加하며 Fe는 還元과 有機酸의 生成量의 相互作用에 의하여 增加되는 것이라고 본다.

摘 要

收量이 낮은 畓土壤에 易分解性 有機物로서 Soluble Starch를 添加하여 30±2°C에서 21日間 湛水 Incubation 하면서 土壤의 pH, Eh 變化, 水溶性 Fe, Mn 및 SiO_2의 溶出量을 調査 硏究한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 有機物을 添加할 境遇에는 有機物을 處理하지 않았을때보다 初期 1週日間 Eh는 200mv 더 낮아

還元이 甚하였다.

2. pH는 無處理에서는 湛水初期 약간 下降하는 傾向이다가 繼續 上昇하여 pH 6.0 程度를 유지하였으나 有機物處理時에는 初期에는 急激한 還元에 依해 pH가 上昇하였다가 7日後에는 떨어져서 繼續 pH 4.5 程度를 維持하였다.

3. 有機物을 處理하지 않았을때는 水溶性 Fe, Mn 및 SiO_2는 湛水還元에 依하여 약간 增加를 보이고 있으나 有機物處理時에는 水溶性 Fe는 約 20倍, Mn 約 10倍 ' SiO_2는 3倍程度로 增加하였다.

4. 有機物 處理時에 水溶性 Mn 및 SiO_2의 溶出量은 pH와 有意的인 相關關係($[H^+]$ & Mn $r=0.734^{**}$, $[H^+]$ & SiO_2 $r=0.750^{**}$)가 있었으며 pH 5.0 以下에서 溶出量이 急增하였다.

引 用 文 獻

1. Aomine, S. A Review of research on redox potentials of paddy soils in Japan. Soil Sci. 94; 6-13. (1962)
2. Chapman, H.D.D. Methods of analysis for soils, plants and waters. University of California. (1961)
3. 今泉吉郎, 吉田昌一. 水田土壤의 珪酸供給力에 關한 硏究. 農業技術硏究報告 B 第8號 (1960).
4. Jackson, M.L. Soil chemical analysis. 272-323. (1962)
5. Jeffery, J.W.O. Iron and the Eh of water-logged soils with particular reference to paddy. J. of Soil Sci 11; 140. (1960)
6. Kalpage. Redox potential trends in a submerged rice Poil. plant and Soil. 23; 129-136. (1960)
7. 吳旺根. 有機物의 施用이 畓土壤의 理化學的 性質에 미치는 影響에 關한 硏究. 農事試驗硏究報告 第9輯 1卷, 191. (1966)
8. Ponnamperuma, F.N. Dynamic aspects of flooded soil and the nutrition of the rice plant. IRRI symposium on the mineral nutrition of rice plant. (1964)
9. Ponnamperuma, F.N. Thermodynamics of flooded soils I.R.R.I Anuual Report. (1964)
10. Sharapov, I. D. Oxidation-reduction potential in soils of a rice rotation. (1960).
11. 日本農務省振興局硏究部. 土壤肥料全編 p. 196, 325, 389, 450, 860. (1964)
12. 柳順昊. 秋落畓土壤에 關한 硏究. (1962)
13. Vogel, A. I. A text book of quantitative inorganic analysis p 91 (1961)