

⁴⁰K을 利用한 畦土壤의 加里 供給力 測定法 研究

金 台 淳

生理營養學研究室
原子力廳 放射線農學研究所

A Study on the determination of the potassium supplying power of paddy soils by ⁴⁰K application

TaiSoon Kim

Plant nutrition and physiology laboratory,
Radiation Research Institute in Agriculture,
Office of Atomic Energy

Summary

Based on the concentration of ⁴⁰K naturally occurring radioisotope of potassium, a method for the determination of total potassium in soils and plants was developed.

The method was extended to evaluate the potassium supplying power of soils by taking the ratio of exchangeable potassium to total potassium (K_{ex}/K_t), termed the potassium buffering capacity.

Using this as index, it was observed that the release of potassium from soil follows the first order reaction.

A linear relationship was found between the potassium buffering capacity and the release constant of potassium or mica content of the clay. Similarly the potassium buffering capacity was also closely correlated with total uptake of potassium by rice plant.

Hence it is concluded that the method for determining of the potassium buffering capacity could be well applied to characterize the potassium availability of soils.

The method for the determination of potassium is characterized by (1) The efficient measurement of the weak beta activity emissions from the samples, (2) identification of ⁴⁰K, (3) calculation of total potassium content using the proportional constant of ⁴⁰K of samples to that of the standard.

Difference in the potassium supplying power of soils due to soil types was also evaluated with the use of this technique.

The degree of the potassium supplying power was in the order of soil types as red-yellow podzolic and lateric soils, basaltic materials(Rvd) > low-humic gley and alluvial soils, alluvial plains and flood plains(Apa) > low-humic gley soils, nearly level to sloping local alluvial plains and slopes(Afb) > low-humic gley and alluvial soils, fluvio-marine plains (Fma).

I 緒論

水稻栽培에 있어서 加里施肥量을 決定하는 데는 土壤의 加里供給力を 正確, 迅速하게 把握하여야 한다. 現在 우리 나라에서는 加里의施肥量決定에 앞서 1N-NH₄Ac 可溶置換性加里의 多少를 相對적으로 比較하고 있는데 土壤의置換性加里含量만으로는 加里供給力を 正確하게 評價하기가 어렵다.

土壤中에서 加里의 여러가지 形態間의 平衡概念은 이미 確固해졌거나와 非置換性加里가 加里的平衡에 있어서 重要한 役割을 하고 있다는 것도 잘 알려져 있다.

그러므로 加里供給力의 評價는置換性加里의 含量과 아울러 그置換性加里가 作物에 依해 吸收除去되었을 때 非置換性加里의放出速度 또는 平衡到達時間이 考慮되어야 한다.

非置換性加里가 作物에 依해吸收되는 量은 作物의 生育段階에 따라 각기 다르다. 水稻의 경우生育後期에 갈수록 非置換性加里를 더吸收하는 것으로 밝혀지고 있다. 그러므로 非置換性加里的放出能力이 正確히 把握되어야 한다. 그런데 非置換性加里的定量法은 아직 滿足할만한 方法이 없어 現在 非置換性加리를 定量하는 代身에 이固相과 平衡狀態에 있는 土壤溶液의濃度를 間接的으로 測定하고 있으나 加里濃度는 土壤의 有効加里含量과는直接의關係가 없는 것으로 알려져 있다. 따라서 土壤溶液의 加里濃度만을 間接的으로 測定한다는 것은 別로意義가 없다.

以上의 事實을 감안하여 非置換性加里的供給力を 直接測定하는 것이合理的이라 生覺되였기에 ⁴⁰K의 自然放射能을 利用한 全加里定量法과置換性加리와 非置換性加리의放出能力을 同時に考慮한 Quantity-Intensity (Q/I) relationships概念을導入하여 加리의供給力を測定해 보았다. 그結果 加리供給力은 土壤의 加里放出速度, 土壤中의粘土含量, 雲母含量, 및 水稻의 加里吸收量과는高度의相關關係가 있음이 밝혀졌다. 따라서 이 Q/I方法은 加리供給力を評價하는尺度가 될 수 있을 것이라 生覺되어 그測定法을 報告하고자 한다.

II 研究史

土壤中에 있는 加리의 化學的形態는 水溶性加里置換性加리 및 非置換性加리로 區分되어 이

들相互間에는 動的平衡을 이루고 있다.^{10,41)} 이같이 平衡狀態에 있는 水溶性加里가 作物에 依하여吸收除去되거나 加里鹽類가 添加되면 土壤溶液의 加里濃度는 變化하여 따라서 그平衡은 깨어지며 放出 또는 固定機作에 依하여 다시原狀으로 復元된다.^{5,6,24,40,108)}

加里平衡은 鐵物의 風化程度, 1次鐵物과 粘土鐵物의種類 및 그量에 따라 다르며³²⁾ 또한 土壤水分³²⁾, 溫度,^{9,21,22,50,66,89,92,97)} pH^{8,9,87,101)} 等에 依해서도 크게 影響을 받는다.

土壤溶液에 溶解된 水溶性加리와 粘土粒子의外部表面에 附着된 加里 사이에는迅速하고 繼續의交換反應이 이루워 진다.¹⁷⁾ Tendille들이³³⁾ ⁴²K를 利用한 同位元素稀釋法을 使用하여 加里移動性을 研究한 바 粘土表面에서 土壤溶液에의 K⁺이온의 移動(또는 反對方向에의 移動)은 平衡狀態에서도持續된다.

置換性加리의 大部分은 두께가 50~100Å인擴散二重層의 가장 깊은 内部層 또는 Stern layer에存在한다.¹⁷⁾

粘土粒子周邊의 이온分布에 關한 Gouy-Chapman理論에^{25,33)} 依하면粘土粒子周圍의 이온分布는陽이온과粘土粒子의陰이온間의靜電氣的引力과 이온의熱運動으로 表面에서離脫되어水中에 移動하려고 하는 힘이作用하고 있으며 이相反된 힘의均衡狀態에서粘土表面에擴散二重層이形成되어均衡이破壊되었을 때陽이온은 有効空間에擴散하는傾向이 있다. 加리이온은擴散二重層內外에서 같은速度로移動하므로土壤solution中的이온과擴散二重層안에 있는이온은作物에對한有効度가 같은 것이다.³³⁾

Illite나雲母類에 있는天然加리 및 固定加리는擴散에 依하여置換性加리와數週 또는數個月間に 걸쳐比較的徐徐히이온交換反應이 일어나平衡을이룬다.¹⁷⁾

土壤中에 있어서 加里固定은 土壤에存在的 2:1型鐵物의結晶格子層間に 일어난다. 固定에 關與하는主要鐵物은 花崗岩, 結晶片岩等의風化土에서는 Vermiculite, Hydrobiotite (Vermiculite와 Illite의混層鐵物)이며 海成冲積土에서는 Illite-montmorillonite이다.³²⁾ 土壤中에서는 이밖에 Na₂CO₃나 Ca(OH)₂가添加되거나珪酸鹽으로써加리가添加되었을 때는加里固定은增加된다.³²⁾

Frap은³⁹⁾作物에 依하여利用되는土壤의加里

給源을 加里 形態 別로 研究한 結果 作物은 置換性 加里 뿐만아니라 非置換性 加里도 利用하고 있음을 알았다. 其後 여러 研究에 依한 非置換性 加里吸收 實驗 結果도 모두 다 Frap의 結果와一致하였다.

Chandler는²⁷⁾ New York의 代表 土壤에 對한 加里 供給力を 研究한 結果 어느 土壤에서는 連作에서도 加里 缺乏를 일으킬 程度로 置換性 加里가 急激하게 減少하였으나 다른 土壤에서는 6 連作을 했음에도 不拘하고 土壤의 置換性 加里가 比較的 높은 水準을 一定하게 維持하고 있음을 報告하였다 後者의 土壤은 加里 供給力이 높으며 作物은 非置換性 加里가 直接 또는 置換性 加里로 轉換된 다음 多量吸收한것으로 生覺했다.

非置換性 加리의 放出量은 作物別 加里 要求量에 따라 다르다.^{22,31,74,75,88)} Gholstone들이⁴³⁾ 栗에 對하여 實驗한 結果 非置換 加리의 寄與는 全 加里吸收量의 52~87%였고, Evans들에³⁶⁾ 依하면 alfalfa의 경우에는 31~76%였다는 報告다. 우리나라 水稻에 對한 實驗 結果를 金이⁸⁴⁾ 調查한 바에 依하면 21~79%였다.

未風化된 1次 鎳物안에 있는 加里는 環境 要因과 生物의 活動 強度에 依하여 不可逆의 으로 K⁺이온을 放出한다.¹⁷⁾

Rouse들이⁸⁰⁾ 土壤 粒子의 粒徑에 따르는 加里 供給力에 關한 研究 結果에 依하면 加里 供給力의 切半이 微砂와 모래 部分에 起因한다고 했고 Merwin들은⁷³⁾ 土壤 加里의 置換 程度는 모래에서는 작고 微砂에서는 15~50%, 粘土에서는 40~80%였다 한다.

Mortland들은⁷⁷⁾ 黑雲母를 0.1N-NaCl로 浸出했드니 浸出 初期에는 粒徑이 큰 粒子 보다 微細粒子로 부터 加里가 더 많이 溶出 除去되나 後期에는 큰 粒子에 있어서도 微細粒子에 뜻지 않게 除去되며 그리고 溶出된 全量의 比較는 큰 差異가 없었다고 한다.

未風化된 鎳物에서의 加里의 放出速度는 置換性 加里 또는 非置換性 加里의 現存量과는 無關한 것이며 그 放出量은 年間 0~448 kg/ha이나 된다.¹⁷⁾

未風化 加里의 放出은 長石類나 白雲母는 적은 편이고 黑雲母에서相當量이 放出되는데 이 放出은 어느 一定過程이 지나면 土壤化 作用이 進行됨에 따라 緩慢해진다 하지만 熟成된 土壤에서는 鎳物分解에 依한 加里 放出은 別로 큰 意義가 없는 것으로 알려져 있다.²⁸⁾

非置換性 加里의 放出 speed는 土壤의 粘土 含量^{4,6,22,68,72,94)} 및 粘土中의 加里 含量^{22,88)}에 比例하며, 또 置換性 加里의 어느 時點에 서의 含量과 그들 間의 平衡值와의 差에 比例한다.^{71,98,94)} 固定加里의 放出은 乾燥^{10,14,22)} 또는 加熱에²¹⁾ 依하여 促進된다.

Tucker는^{100,101)} Illite에서의 加里의 放出은 可逆의이며 또 平衡 溶解度는 그 交換系의 pH에만 依存하는 것이며 鎳物의 風化度는 固定加里 放出과는 無關하다고 한다 또한 그는^{102,103)} 陽이온의 加里置換能은 그 陽이온의 크기에 달려 있고 陰이온 등은 加里 放出에 아무런 影響을 주지 않는다고 한다.

雲母類 粘土에서 Ca²⁺와 같은 陽이온이 內層 加里와 置換할 때에는 雲母의 內層 空間이 增加되므로 加里가 밖으로擴散하기 쉽게 된다.^{14,77)}

우리 나라에서는 畜 土壤의 有効 加里를 檢定하는데 IN-NH₄Ac法을 使用하고 있으나 水稻栽培 實驗 結果에 依하면 土壤의 有効 加里와 水稻의 加里吸收量과는 一定한 傾向이 없기 때문에 NH₄Ac法만으로는 加里 供給力を 評價할 수 없다고 한다.⁵³⁾

또한 外國에 있어서도 NH₄Ac法이 널리 使用되고 있는데 NH₄Ac法으로 浸出한 置換性 加里와 作物의 加里 効果는 高度의 相關 關係가 있는 경우도^{14,40)} 있지만 全혀 없는 경우도 있다.²³⁾

Matthews들은⁷¹⁾ NH₄⁺이온에 依하여 交換 浸出되어 나오는 加里濃度와 自然狀態의 交換 平衡에 있어서 土壤 solution 中의 加里濃度와는 서로 반도시 같지 않다면서 NH₄Ac法은 交換 平衡에 있어서의 K⁺이온量의 變化를 正確하게 測定할 수는 없다고 했다.

이 밖에 加里 供給力 測定 方法으로서는 Neubauer technique를^{86,87)} 爲始한 作物栽培法^{16,28,27,65)} 과 HNO₃法,^{86,89)} HCl法,^{8,89)} H₂SO₄法,⁵⁵⁾ percolation⁷⁰⁾ 電氣透析,¹¹⁾ 陽이온 交換 樹脂法^{12,40,96)} 等이 있으나 이와 같은 方法들은 모든 土壤 類型에 適用할 만한 一般的의 方法은 되지 못한다. Nelson은⁸¹⁾ 이것은 土壤 集團의 heterogeneity와 土壤의 膠質 特性差에 起因한다고 한다.

現在 加里의 動力學的인 見地에서 본 加里 供給力의 評價 基準^{17,28,38,87,85)}으로서는 (1) 어느 時間에 있어서의 有効 加里濃度 (2) 加里 平衡이 깨어졌을 때 非置換性 加里로 부터의 放出 speed等을 考慮에 넣은 이온 交換法^{18,19,71,106)} 가장合理的

인 것으로 알려졌다. 이 이온 교환법은 土壤 中의 加里와 dominant cation (普通 Ca를 사용)과의 교환 반응에 관여하는 exchange energy를 测定하여 加里 供給力を 評價하는 方法이다. 즉 Woodruff¹⁰⁾ Arnold⁷⁾ 土壤의 加里 供給力を 評價하는데 加리의 有効度를 free energy의 函数로서 规定하고 있다.

Woodruff는 各種 土壤의 固相과 平衡 狀態에 있는 土壤 溶液 中의 K^+ , Ca^{+2} 의 溶存量을 基礎로 하여 그 土壤에서의 置換性 Ca와 K 교환에 따르는 free energy의 變化를 求한 바 있다. 그러나 Dutheion³³⁾에 依하면 free energy의 變化와 作物의 加里吸收 間에는 高度의 相關 關係가 있는 경우와 없는 경우가 있어 그 傾向이 一定치가 않다.

Schofield⁹⁾ Donnan 膜 平衡 理論에 基礎를 두어 이온 교환體에 附着된 K^+ Ca^{+2} 와 土壤 溶液 사이의 K^+ , Ca^{+2} 分布 理論을 發展시켜 ratio law를 提案하였다. ratio law에 依하면 土壤의 膠質二重層面에 있는 K^+ , Ca^{+2} 의濃度는 土壤 溶液의 組成 變化에는 無關하며 粒子 表面에 있는 이들 이온의 相對量 (濃度比 또는 活量比)에 依存한다.

Beckett^{18, 19, 20)} Woodruff와 Schofield 概念을 基礎로 하여 土壤의 加里 供給力은 平衡 前後에 있어서의 置換性 加里 含量差 (Quantity, Q)와 Ca^{+2} 또는 $Ca^{+2} + Mg^{+2}$ 에 對한 K^+ 이온의 活量比 (Intensity, I)로서 決定된다고 하였다. 活量比는 石灰質土壤에서는 $aK^+/\sqrt{aCa^{+2}}$, Mg 이 많은 土壤에서는 $aK^+/\sqrt{aMg^{+2}}$, alkali 土壤에서는 aK^+/aNa^+ , 酸性 土壤에서는 aK^+/aH^+ 또는 $aK^+/\sqrt{aAl^{+3}}$ 로 表示된다.⁷⁰⁾

Schofield⁹¹⁾ 活量比와 有効 養分量과의 關係에서 養分 給源 中의 有効量 變化에 따르는 活量比의 變化를 養分 Buffering Capacity라 했다. 이것은 土壤을 通한 擴散 移動 程度를 表示하는 것이다.

Craig²⁹⁾ Schofield의 Buffering Capacity 概念을 (1)置換性 加里에서 水溶性 加里의 buffering (2)非置換性 加里 給源에서 置換性 加里의 buffering手段階로 分類해서 生覺했다.

이온 교환法에 依한 加里 供給力 評價는 土壤 溶液의 組成과 濃度範圍가 限定되어 있고⁷⁰⁾ 또한 Ca 含量이 많은 土壤에서는 適用하기가 困難하다고 한다.¹⁸⁾

Woodruff와 Beckett 方法은 모두 다 植物에 對한 活量比의 生理的 意義는 考慮되고 있지 않다.³³⁾

活量比를 使用하여 加里의 供給力 評價를 試圖

한 作物 栽培 實驗 結果는 一定치 않다. Nafady^{79, 80)} Denmark 土壤에 對해서는 活量比에 依한 評價法이 適用되나 Wild 등에¹⁰⁴⁾ 依하면 加里 吸收는 土壤 溶液의 活量比 보다는 土壤 溶液의 加里濃度에 달려 있다고 한다. 따라서 活量比의 適用 可能性을 完全히 把握하는데는 더 많은 實驗이 必要한 實情에 있는 것이다.

全 加里는 強酸 分解 浸出이나 熔融法을 使用하고 있으나 加里의 供給力 測定을 為한 常法으로 使用 할만한 方法은 없다.

天然 加里에는 放射性 同位體로서 ^{40}K 이 含有되어 있다. ^{40}K 의 同位體 存在比는 一定하므로⁸³⁾ 天然 加里中の ^{40}K 의 放射能을 測定하여 全加里를 定量할 수 있는 것이다.

Barnes¹³⁾ 이와 같은 點을 着案하여 ^{40}K 의 β -線을 利用한 加里 鹽類 中의 加里 含量을 처음 求하였다. 其後 ^{40}K 의 β -線을 利用하여 鑛石,⁴²⁾ 硝子,¹⁵⁾ 肥料,^{52, 105)} 食品中의 加里定量法에⁸⁴⁾ 關한 研究가 試圖되었다.

土壤中에는 ^{40}K 以外에 ^{238}U , ^{232}Th , ^{87}Rb , 核分裂生成物 等 여러 放射性 核種이 含有되어 있어 간단히 ^{40}K 의 β -線만을 測定하기가 困難하므로 土壤과 作物體에 對해서는 別로 試圖된 바 없다.

III 材料 및 方法

1. 土壤:

母岩 및 地質系統 別로 採取한 各土壤 表土를 風乾 시킨 後 2mm 以下의 細土를 試料로 하였다. 試料의 採取 地域 및 土壤의 特性은 表 7에 記述되어 있는 바와 같다.

2. 試料의 採取:

水稻體에 依한 加里吸收量을 比較키 為하여 加里肥效가 큰것으로 알려진 玄武岩質⁶¹⁾로된 全谷의 水稻 展示圃場 및 加里肥效가 낮다는 片麻岩質의⁶¹⁾ 白石의 水稻 展示圃場에서 生育한것을 試料로 하였다.

水稻體는 그 生育 時期別로 각각 7月 19日, 8月 20日, 9月 9日, 9月 28日 총 4回에 걸쳐 採取하였고 한편 土壤 試料는 水稻體 採取時 마다 根圈 土壤을 採取하여 이를 바로 風乾, 分析用 試料로 하였다.

水稻의 供試 品種은 두 土壤 모두 다 振興을 使用하였으며 栽植密度는 27cm × 15cm, 加里施肥量은 10 kg/10a 였다.

3. 置換性 加里 定量:

風乾 細土 10 gr.에 IN-NH₄Ac (pH 7) 100 ml를 加하여 往復 振盪器로 30分間 振盪한 다음 浸出液을 遠心 分離하고 上澄液의 加里 濃度를 原子吸光 焰光 光度計 (Jarrell Ash, AA-IE型)로 測定하였다.

4. 加里 放出 速度 測定 :

風乾 細土 20 gr.에 1N-NH₄Ac (pH 7) 100 ml씩 各各 5回 添加하여 往復 振盪器로 每回 0.5, 1, 3, 6, 10分間 振盪 時間을 늘리면서 振盪한 다음 每回마다 浸出液을 遠心 分離하고 上澄液의 加里濃度를 方法 3과 같이 測定하여 加里 放出 速度 (ppm/min)를 求하였다.

5. 粘土 鐳物의 分析 :

風乾細土로 부터 2μ 以下의 粘土를 分離하는 操作은 常法에 準하였으며 粘土 鐳物 分析은 X-ray diffractometer (島津 GX-3型)를 利用하였다. X-ray diffractometer의 測定 條件은 銅對陰極 X線管, Ni-filter, 30 kV, 10 mA, slit 幅 0.4~1 mm, 走查速度 2°θ/分, 記錄計 速度 2 cm/分으로 하였다.

粘土 鐳物組成의 定量은 標準 粘土 鐳物의 混合物을 만들어 X線 回折 Spectrum의 總體의인 強度比를 求하고 이로 부터 7.2Å, 10Å, 14.5Å 鐳物의組成 百分率를 求하였다.

6. ⁴⁰K을 利用한 土壤 및 水稻體의 全加里 定量

土壤 또는 作物體의 全加里를 定量하는 常法은 分析 試料의 分解 或은 其他 物理 또는 化學的處理에 많은 時間이 걸릴 뿐만 아니라 定量法의 熟練度 沈澱組成의 不均一, 沈澱의 再溶解, 共存 이온의 影響 等에⁵⁶⁾ 依한 正確度의 低下 等 여러 가지 어려운 問題를 考慮하여 著者は ⁴⁰K을 利用한 全加里的迅速 定量法을 試圖해 보았다.

(1) 微量의 ⁴⁰K β線의 計測用 試料調製

試料 中의 ⁴⁰K 含量은 微量이므로 計測의 正確度를 높혀야 한다. 그래서 計數率를 增加하기 为了試料를 多量으로 取했고 그 調製는 土壤 試料의 경우 風乾 細土를, 水稻體 試料는 70~80°C에서 8時間 乾燥시켜 振動粉碎器 (Siebtechnik, T-100型 橫山工株)에서 200 mesh의 粉末로 해서 油壓 電動式 Briquetting press (島津, MP-30型)의 press head (直徑 35mm) 안에 粉末試料 6 gr.를 넣고 10~20ton의 壓力에서 1~2分間 加壓하여 Briquette로 成型했다.

(2) β線 計測器 및 微量 β線 計測法

計數 裝置로는 Scalar (Tracerlab, transistorized model 132 MA type)와 廣面積의 端窓型 GM 計數

管(雲母窓 有効徑 50mm, 窓厚 2.6mg/cm²)을 使用하였다. (그림 1). GM 計數管의 雲母窓과 Briquette試料 間의 空氣層에 依한 β線의 吸收를 되도록 減少 시키고자 雲母窓 近接 測定을 試圖하였다. 즉 Briquette試料를 O ring 위에 接着시킨 두께 6μ의 myler 위에 염진 다음 이것을 雲母窓 위에 놓고 計測하였다. (그림 2)

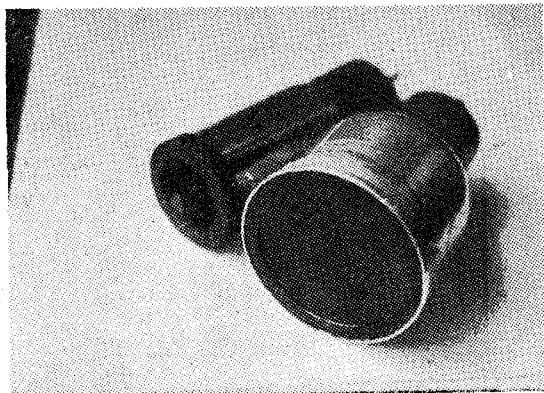


Fig. 1 The large end window GM tube is used to measure weak β activity of ^{40}K

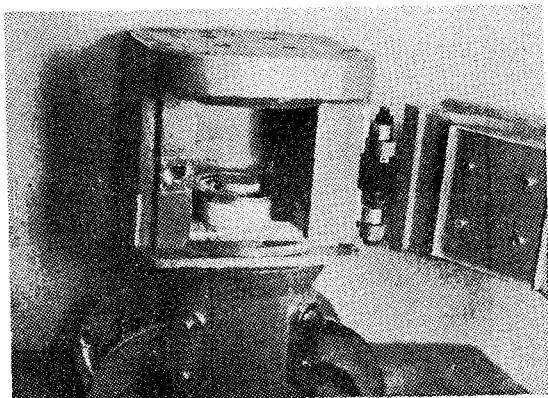


Fig. 2 The briquette sample was arranged to the closest distance to the mica window
(3) ^{40}K 의 同定

^{40}K 의 β線의 質量吸收 係數를 測定하기 为了標準 物質로서 KCl , K_2SO_4 , K_2CrO_4 , KNO_3 , $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$ 를 使用하였다. 한편 ^{40}K 質量吸收 係數 測定 方法의 正確度를 檢定하기 为了하여 ^{40}K 以外에 ^{45}Ca , ^{36}Cl , ^{32}P , ^{42}K 等에 對해서도 質量吸收 係數를 實驗的으로 測定하고 Gleason의 質量吸收 係數와 β線의 最大 energy 關係式⁴⁵⁾으로 부터 求한 理論值와 比較하였다. (表 4)

(4) ^{40}K 的 β 線 鮑和 計數率에 依한 全加里의 定量

飽和 放射能은 試料의 全加里 含量에 比例하므로 比例 常數 a 와 試料의 ^{40}K 鮑和 計數率 A_{∞} 로 부터 다음의 (1) 式에 依하여 全加里 含量을 計算하였다.

$$\% K = a A_{\infty} \quad (1)$$

比例 常數는 ^{40}K 標準試料 中의 加里 含量과 鮑和 計數率과의 關係 ($a = ^{40}\text{K}$ 標準試料의 加里 含量 / ^{40}K 標準試料의 鮑和 計數率)로 부터 求하여 진다.

그리고 이 方法으로 求한 加里 含量을 焰光分析法으로 定量한 加里의 含量과도 比較하였다. (表5).

IV 結 果

1. ^{40}K 을 利用한 全加里의 定量

(1) ^{40}K β 線의 計測 効率

試料中에 微量으로 含有된 ^{40}K β 線을 効率의 으로 計測하고자 廣面積 端窓型 GM 計數管을 使用하여 試料를 Briquette 로 만들어 近接 計測을 한 計測 効率을 一般 計測法과 比較했다. (表 1).

Table 1. Counting efficiency of beta activity of ^{40}K in KCl

activity* (dpm)	observed count (cpm)	** efficiency (%)	type of detector	distance (mm)	diameter of sample
2709	98.0	20.0	1. GM tube (TGC-2, Tracerlab)	10	27 mm KCl briquette
"	155.0	31.6	2. the same type as the type 1	1	"
"	217.1	44.2	3. large window GM tube (5006 type, Aloka)	0.5	"
"	214.4	43.7	4. low background beta counter (Beckman)	—	"
"	152.0	31.0	5. Carbon Counter (TGC-14, Tracerlab)	—	"
"	161.8	33.0	6. 2 pi gas flow counter (D-47 Nuclear Chicago)	—	"
"	176.5	36.0	7. Internal proportional counter (PC-3A, Nuclear Measurement Corp.)	—	"
"	444.2	49.4	8. the same as the type 3	0.5	35 mm KCl briquette

* ^{40}K β disintegration rate is calculated from the Suttle's value (29.6 dps $\beta^-/\text{gr K}$).

** Counting error is 1% as the nine tenths error.

*** efficiency is calculated after self absorption correction.

Table 2. The fraction of the maximum activity and the mass absorption coefficient of ^{40}K

Salt	weight(gr)	thickness (mg/cm ²)	activity, cpm*		The fraction of the maxi- mum activity (A/A _∞)	mass absorption coefficient(cm ² /mg)
			A	A _∞		
KCl	1.0	104.1	287.8	445.5	0.646	0.0099
KCl	1.5	156.2	348.4	445.5	0.782	0.0097
KCl	2.0	208.2	396.4	445.5	0.889	0.0105
K ₂ SO ₄	1.0	104.1	239.5	362.3	0.661	0.0103
K ₂ CrO ₄	1.0	104.1	214.7	331.2	0.648	0.0100
KNO ₃	1.0	104.1	209.0	320.0	0.653	0.0101
K ₄ Fe(CN) ₆	2.0	208.2	258.2	291.3	0.886	0.0104
K ₂ Cr ₂ O ₇	1.0	104.1	137.3	210.2	0.653	0.0101
K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄	1.5	156.2	57.4	71.0	0.808	0.0105
					Av. 0.0101±0.0003	

* 1% error of the nine tenths error

(2) ^{40}K 의 同定

^{40}K 標準 物質을 使用하여 ^{40}K β 線의 質量 吸收 係數 測定 結果는 表 2에 表示한 바와 같이 $0.0101 \text{ cm}^2/\text{mg}$ 이 었다.

土壤의 β 放射能의 質量 吸收 係數와 ^{40}K 標準試料의 β 線 質量 吸收 係數를 比較하여 보면 서로

一致하였다. (表 3) 또한 ^{40}K を 包含한 몇 가지 β 放射體의 質量 吸收 係數를 Gleason의 質量 吸收 係數와 β 線의 最大 energy 關係式⁴⁵⁾ 으로 부터 計算한 欲과 飽和 放射能 比로 부터 質量 吸收 係數를 求한 値의 比較를 表 4에 表示했다.

Table 3. The fraction of the maximum activity and the mass absorption coefficient of beta activity in soils

parent material of soil	activity, cpm*		the fraction of the maximum activity (A/A _{max})	mass absorption coefficient (cm^2/mg)
	A	A _{max}		
granite	33.0	57.4	0.575	0.0101
gabbro	22.1	39.0	0.566	0.0098
diorite	25.0	42.0	0.595	0.0107
porphyry	26.5	46.0	0.576	0.0101
basalt	22.8	41.2	0.555	0.0096
porphyrite	28.0	49.6	0.564	0.0098
Silla series	24.0	41.0	0.585	0.0104
schist	34.9	59.9	0.584	0.0103
gneiss	31.9	56.6	0.563	0.0098
lime stone	28.2	50.8	0.557	0.0096
tuff	27.9	47.5	0.588	0.0105
				Av. 0.0100 ± 0.0003

* 1% error of the nine tenths error

Table 4. Mass absorption coefficients of beta emitters

nuclide	E _{max} (Mev)	mass absorption coefficient		difference (%)
		observed	calculated*	
^{45}Ca	0.254	0.117	0.120	2.5
^{36}Cl	0.714	0.026	0.027	3.7
^{40}K	1.33	0.010	0.010	0
^{32}P	1.70	0.008	0.008	0
^{42}K	3.55	0.003	0.003	0

* Gleason's equation ($\mu = 0.017 \times E_{\text{max}}^{-1.43}$)

Table 5. Comparison of potassium contents with ^{40}K and flame method

Sample No.	plant (%)		Sample No.	Soil (%)		Sample No.	Clay (%)	
	^{40}K	flame		^{40}K	flame		^{40}K	flame
1	2.0	1.9	11	3.0	3.1	21	2.5	2.5
2	2.0	2.1	12	3.0	2.9	22	2.7	2.4
3	1.5	1.5	13	4.1	4.1	23	2.5	2.3
4	1.9	2.0	14	2.7	2.6	24	2.6	2.5
5	1.2	1.2	15	2.3	2.3	25	2.6	2.4
6	1.7	1.8	16	3.7	3.5	26	1.8	1.8
7	1.9	1.9	17	2.8	3.0	27	2.0	1.9
8	1.8	2.1	18	4.9	5.2	28	2.9	2.8
9	2.5	2.6	19	4.0	4.2	29	2.7	2.9
10	1.8	1.8	20	2.2	2.2	30	2.9	2.9

Table 6. Accuracy of ^{40}K radiometric method

Salt	% K		difference	C.V. (%)
	theoretical	observed		
KCl	52.44	52.4	-0.04	0.07
K_2SO_4	44.87	44.5	-0.37	0.83
KNO_3	38.67	38.7	+0.03	0.07
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	26.57	26.4	-0.17	0.64
$\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$	8.24	8.4	+0.16	1.90

이경우도 觀測值와 計算值가 一致했다.

(3) 加里의 定量 및 正確度

土壤, 粘土, 水稻體의 加里 含量을 $^{40}\text{K} \beta$ 線을 利用하여 定量한 값과 焰光法으로 定量한 값을 比較하여 본 結果는 表 5와 같이 두 方法사이에 有意差가 없었다. 또한 加里 鹽類中の 加里 理論 含量值와 $^{40}\text{K} \beta$ 線을 利用한 이들 鹽類의 加里 定量 結果를 比較하여 보면 表 6에서 알수 있듯이 $^{40}\text{K} \beta$ 線을 利用한 加里 定量法은 이들 理論值에相當히 接近했다.

2. 土壤의 加里 含量 및 그의 放出 特性

土壤의 加里含量과 加里의 放出 定數를 粘土의 分析 結果와 함께 表 7에 둘었다. 土壤을 $\text{IN-NH}_4\text{Ac}$ 로 浸出 時間을 달리하면서 連續 浸出해서 얻은 浸出液 中의 加里 濃度로부터 放出 速度를 求하여 (附表 1) 浸出 時間에 對한 放出 速度를 片對數紙에 圖示하여 보니까(그림 3) 指數 函數의으로 減少하였다. 따라서 放出 定數는 1次 反應式에 依하여 求했다.

土壤으로부터 抽出한 置換性 加里의 含量은 35~128ppm 範圍안에 있는데 (表 7) 이는 土壤 類型이나 母材의 種類에 따라 一定한 傾向은 없다.

土壤中의 全加里 含量은 2.3~3.9%의 範圍인데 母材가 鹽基性岩이면 全加里의 含量은 적어진다. 土壤中의 粘土 含量은 2.3~52.0% 範圍안에 있으며 이를 母材別로 보면 結晶 片岩質로된 報恩 土壤이 적은 편이고 玄武岩質로된 全谷 土壤이 가장 컸다.

土壤中의 雲母 含量은 0.7~21.8%이며 亦是 全谷 土壤에서 커고 報恩 土壤에서 적었다.

土壤 類型 別로 加里 放出 定數, 土壤中의 粘土 및 雲母 含量을 全加里 含量과 같이 綜合하여 보면 粘土 鑽物 組成은 大體로 14.5Å 鑽物, 雲母, Kaolinite 順으로 높다. 土壤中에서 나 粘土 組成中의 雲母 含量은 玄武岩質인 全谷 土壤(Rvd)에서 가장 많고 Kaolinite 가 적은데 反하여 河海 混成 冲積土(Fma)에서는 Kaolinite 가 가장 많고 雲母 含量은 적다.

Table 7. Potassium content, clay composition, and K release constant

Sample no.	location	soil symbol	parent material	K _t (%)	K _{ex} (ppm)	clay in soil (%)	clay composition, %			mica in soil (%)	K release constant (min ⁻¹)	K _{ex} /K _t
							7.2Å	10Å	14.5Å			
1	平澤	Fma	gneiss	3.2	70	4.1	52	31	17	1.3	0.96	22
4	挿橋	Apa	granite	3.1	65	30.0	46	31	23	9.3	0.91	21
5	吾可	Apa	granite	3.6	90	24.2	31	36	33	8.7	0.82	25
12	報恩	Anb	schist	3.0	51	2.5	38	28	34	0.7	0.57	17
13	報恩	Afb	granite	3.5	70	3.8	40	33	27	1.2	0.73	20
14	外俗離	Apa	porphyry	2.8	42	9.0	30	26	44	2.3	0.55	15
15	春城	Apa	granite	3.0	45	15.1	38	28	34	4.2	0.61	15
18	富川	Fmc	gneiss	2.5	35	6.8	38	17	45	1.1	0.65	14
25	公州	Anb	porphyry	3.0	54	11.8	44	29	27	3.4	0.89	18
27	金泉	Apa	gneiss	3.3	76	2.3	47	31	22	0.7	0.98	23
28	永川	Apa	shale & sand stone	3.9	128	48.0	40	41	19	19.7	1.32	33
32	昌原	Apc	granite	3.3	92	20.2	46	32	22	6.4	1.04	28
33	金海	Fma	granite	2.9	55	20.4	46	25	29	5.1	0.76	19
36	金陵	Rad	granite	3.3	86	13.5	44	33	23	4.4	0.92	26

40	楊平	Rxa	granite	3.2	83	13.4	45	32	23	4.3	0.94	26
46	驪州	Apa	granite	3.0	75	19.7	57	29	14	5.7	1.20	25
58	全谷	Rvd	basalt	2.3	79	52.0	30	42	28	21.8	1.30	34
101	鎮安	Apa	shale & sand stone	2.8	45	15.5	38	26	36	4.0	0.62	16
108	光州	Ana	granite	2.9	61	18.9	42	28	30	5.3	0.91	21
109	和順	Anb	tuff	3.6	86	11.1	37	37	26	4.1	1.06	24
110	長興	Apb	gneiss	2.7	46	16.5	56	26	18	4.3	0.68	17
113	海南	Apa	porphyry	3.6	101	17.0	42	36	22	6.1	0.97	28

Table 8. Correlations between K release characteristics and soil clays

correlation member Y	member X	number of sample	regression coefficient r	significance	regression equation
mica content in soil	K release constant	22	0.738	※※	$Y = -10.24 + 18.00X$
mica content in clay	K release constant	22	0.781	※※	$Y = 13.69 + 19.67X$
14.5 Å mineral in clay	K release constant	22	0.718	※※	$Y = 50.02 - 26.16X$

※※ : significant at 1% level

加里의 放出 定數는 雲母와 14.5 Å 鎌物 含量과 높은 相關 關係가 있다(表 8) 즉 雲母 含量이 많을 수록 加里의 放出 定數도 커진다.

그리나 14.5 Å 鎌物의 含量과 加里 放出 定數와는 逆相關을 나타내고 있다.

3. 土壤의 加里 放出 特性과 水稻의 加里 吸收
全谷과 白石에서 栽培된 水稻의 生育時期別 加里 吸收量과 水稻體 採取 時의 根圈 土壤의 加里 含量 分析 結果는 表 9와 같다.

水稻의 加里 全吸收量은 白石 土壤에서 자란 水

Table 9. Amount of K uptake by rice and variation of K contents in soils

location	July 19			Aug. 20		
	K, kg/10a	Kex(ppm)	Kt (%)	K, kg/10a	Kex(ppm)	Kt (%)
全 谷	3.8±1.1	30	2.6	13.2±0.9	96	2.5
白 石	6.2±0.7	21	3.3	10.3±1.2	59	3.4
location	Sept. 9			Sept. 28		
	K, kg/10a	Kex(ppm)	Kt (%)	K, kg/10a	Kex(ppm)	Kt (%)
全 谷	17.0±1.6	100	2.6	19.2±0.2	93	2.4
白 石	17.7±1.9	91	3.5	17.9±1.2	80	3.3

稻가 17.9 kg/10a 인데 比해 全谷 土壤에서 자란 水稻는 19.2 kg/10a 이었다.

水稻 生育時期別 土壤 中의 置換性 加里 含量은 두 地域 모두 7月 19日에 最低로 減少되었다가 漸次로 回復되는데 全谷 土壤에서는 8月 20日부터 平衡 狀態를 維持하기 始作했고 白石 土壤의 平衡 到達 時期는 全谷 土壤 보다 늦어서 9月 9일부터 였다.

土壤의 置換性 加里의 平衡 濃度는 全谷 土壤에

서 平均 96 ppm (8/20~9/28)였고 白石 土壤에서 平均 85 ppm (9/9~9/28)이 있다.

土壤의 全加里 含量은 全谷 土壤이 平均 2.5%, 白石 土壤이 平均 3.4% 였다. 다음 이를 土壤에 對한 水稻의 加里 吸收 speed, 非置換性 加里의 吸收量 및 置換性 加里의 回復 speed를 比較하였다(表 10).

水稻의 非置換性 加里의 吸收量은 全谷 土壤에서 자란 水稻가 加里 全吸收量의 65%, 白石 土壤에서 자란 水稻가 64% 였다.

Table 10. K uptake and release characteristics in soils

location	amount of K uptake, kg/10a			K absorption rate, kg/10a/day	K recovery rate ppm/day	K release constant min ⁻¹
	total	Knonex*	Kex			
全 谷	19.2±0.2	12.6	6.6	0.21	0.22	1.05
白 石	17.9±1.2	11.4	6.5	0.16	0.10	0.42

* Knonex=Kt-Kex

水稻體에 依한 加里의 日當 吸收量은 10a에 對하여 7月 19日부터 9月 28日까지 71日 동안에 全谷 土壤에서는 0.21 kg 이 었고 白石 土壤에서는 0.16 kg 이 었다.

置換性 加里가 最低로 減少되었던 7月 19日에 採取한 土壤을 6個月間 放置했다가 이동안에 回復된 置換性 加里의 濃度를 日當으로 表示하여 보면 全谷 土壤에서는 0.22 ppm이 었고 白石 土壤에서는 0.10 ppm이 었다.

V. 考 察

1. ^{40}K β 線을 利用한 全加里의 定量

微量의 ^{40}K β 線을 効率的으로 計測하기 為하여 大型 GM 計數管을 選定하였고, 無限層 (Infinitely thickness layer) 試料를 Briquette化하여 計數率을 增加하였으며, 計測 効率을 增加시키기 為하여 試料 表面을 雲母窓에 0.5mm 까지 近接시켜서 計測하였다.

^{40}K 標準試料로 여러 가지 形態의 檢出器 効率을 比較 (表 1) 해 보아도 直徑 50mm 大型 GM

計數管으로 近接 計測하는 것이 計測 効率이 가장 좋았다.

GM 計數管으로 ^{40}K β 線을 計測할 때에 試料 中에 含有되어 있는 ^{40}K 以外의 다른 放射性 核種의 β 放射能이 加勢될 것이므로 充分히 檢討하여 試料의 β 放射能이 ^{40}K 的 β 線만에 由來한 것인지를 確認하여야 한다.

一般的으로 放射性 核種을 同定하는데는 β 線 Spectrometer로 β 線의 energy 를 計測하여야 하는데 便宜上 最大 飛程이나 質量 吸收 係數를 計測하여 間接的으로 求한다.

最大 飛程 計測法으로는 알미늄 吸收板을 利用하는 Feather法을³⁷⁾ 비롯하여 여러 方法이^{46,51,58)} 있으나 ^{40}K 의 β 放射能이 微量이어서 ^{40}K 을 同定하기 為해서는 適當하지 않은 것이다.

따라서 著者は ^{40}K 의 β 線을 同定하는 方法으로 β 線의 饋和 放射能 現象을 利用하였다. 즉 β 線의 自己 吸收 理論에^{3,107)} 依하면 饋和 放射能比 A/A_∞ 는 다음 (2)式으로 表示된다.

$$A/A_\infty = 1 - e^{-\eta t} \quad (2)$$

Table 11. Radioactivity of natural radionuclides in soils

nuclide	half life (year)	decay constant (sec ⁻¹)	activitiy ($\mu\text{uci}/\mu\text{g}$)	nuclide content in soil ($\mu\text{g}/\text{gr}$)	total activitiy ($\mu\text{uci}/\text{gr soil}$)
^{238}U	4.51×10^9	4.87×10^{-18}	33.28	1	33.2
^{232}Th	1.41×10^{10}	1.55×10^{-18}	10.89	6	65.3
^{40}K	1.3×10^9	1.69×10^{-17}	6874.10	1.6	10998.5
^{87}Rb	4.7×10^{10}	4.67×10^{-19}	8.73	17	148.4

A 는 饋和되지 않은 어느 두께 t 에 있어서의 計數率, A_∞ 는 饋和 計數率, η 는 β 線의 energy 에 따라一定한 β 放射體의 質量 吸收 係數이다. (2)式은 고쳐 쓰면 (3)式이 된다. 즉

$$\eta = \frac{1}{t} (1 - A/A_\infty) \quad (3)$$

따라서 試料 두께 t 와 饋和 放射能比를 알면 η 를 求할 수 있다.

이와 같이 하여 ^{40}K 의 β 線 質量 吸收 係數와 試

料의 質量 吸收 係數를 比較해본 結果 表 3과 같이 土壤의 質量 吸收 係數는 ^{40}K 의 값과 一致했다. 즉 土壤 試料의 β 放射能은 모두 다 ^{40}K 의 β 線에 起因된 것임을 確認할 수 있었다.

Altimov,²⁾ Glaser의⁴⁴⁾ 報告에 依하면 生物 試料의 β 放射能은 主로 ^{40}K 에 起因한다고 한다. 金은⁶⁰⁾ 1968年度 우리나라 食品 38種 (이中의 35種은 農作物)의 灰分 試料의 β 放射能을 分析해본 結果 93%以上이 ^{40}K 에 依한 것임을 報告하였다.

土壤, 作物體에 含有되어 있는 ^{40}K 以外의 放射性 物質 存在 下에서 ^{40}K β 線을 測定하려면 各核種을 分離하여 이들 核種 別로 定量하는 것이合理的인것 같이 生覺되기도하나 自然界에 存在하는 이들 放射性 物質은 核特性이 서로 다를 뿐만 아니라 이들의 放射能 強度가 弱하기 때문에 放射能이 強한 ^{40}K 만은 굳이 核種 分離을 하지 않도록 全 β 放射能을 測定하여 ^{40}K 的 放射能을 알아 낼수있다. 즉 土壤 中의 ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , ^{87}Rb 的 含量을³⁸⁾ 보면 表 11의 column 5 와 같은데 이資料를 가지고 이들 放射性 核種의 放射能을 計算하여 보면 表 11의 column 6 과 같이 ^{40}K 的 含量은 ^{232}Th 와 ^{87}Rb 보다 적으나 ^{40}K 的 放射能은 土壤 1gr 當 10998 $\mu\text{mc}\text{i}$ 인데 比하여 ^{238}U , ^{232}Th , ^{87}Rb 을 모두 다 合하드래도 不過 247 $\mu\text{mc}\text{i}$ 로서 ^{40}K 的 放射能이 44倍나 强하다. 따라서 ^{40}K 的 放射能만을 計測하기 為하여 ^{238}U , ^{232}Th , ^{87}Rb 的 放射能을 처음 放射能의 1/100로 稀釋한다고 하면 ^{40}K 은 109 $\mu\text{mc}\text{i}$ 가되는데 ^{238}U , ^{232}Th , ^{87}Rb 은 合해서 2.4 $\mu\text{mc}\text{i}$ 로 減少된다. 가령 檢出 限界 1 cpm 이 5.3 $\mu\text{mc}\text{i}$ 에 該當하는 GM 計數管으로 計測할 경우에는 ^{40}K β 放射能만이 檢出될것이며 ^{238}U , ^{232}Th , ^{87}Rb 等은 設使 存在하드래도 放射能이 微量이기 때문에 檢出할수 없다. 이와같이 稀釋 操作으로 ^{40}K 以外의 核種을 隱蔽하여 버리면 ^{40}K 的 β 線만을 測定하게 된다. 그러나 實際로 稀釋하는 것이 아니라 試料를 非破壞 狀態인 原狀대로 使用하면 마찬가지 일것이다. 즉 土壤을 浸出하거나 作物體를 灰化하면 放射性 核種이 濃縮되므로 試料를 風乾하여 그대로 計測 試料로 했다. 이와같이 自然界에 存在하는 物質中에서 唯獨 ^{40}K 的 放射能만이 强하다는 點을 本實驗에서 捕捉 利用했다. 또 이밖에 個個 放射性 核種의 崩壊 特性이라든가 β 線의 線質을 比較하건대 β 線의 energy 만 하드라도 ^{40}K 的 β 線 (1.33 Mev)은 월선 强한데 比해 ^{87}Rb 는 ^{40}K β 線의 約 1/3 程度에 지나지 않는다.

本實驗에서 使用한 大型 GM 計數管의 雲母窓 (2.6 mg/cm^2) 透過率을 Mu 의 式으로³⁹⁾ 計算하여 보면 ^{40}K 은 96%인데 比해 ^{87}Rb 는 73%에 不過하다.

^{238}U , ^{232}Th 은 β 線을 直接 放出하지 않고 이들 娘核中에 β 放射體가 들어 있기는 하나 元來 親核의 放射能이 弱하므로 別로 問題가 되지 않는다. 金은⁵⁰⁾ 土壤에 硝酸 토리움 ($7.8 \times 10^{-5} \text{ gr Th/gr}$

soil)과 醋酸 우라늄 ($1.3 \times 10^{-5} \text{ gr U/gr Soil}$)을 添加하여 土壤 中의 ^{40}K β 線 測定 時에 이들 核種의 影響을 檢討하여 본 結果 이 程度의 濃度에서는 아무런 影響을 주지 않는다고 報告하였다. 實際로 土壤 中의 ^{238}U , ^{232}Th 濃度는 10 ppm 以下로 알려져 있다.³⁸⁾

核分裂 生成物 中에는 ^{40}K 的 β 線 energy 와 비슷한 ^{89}Sr , ^{133}I , ^{135}I , ^{143}Ce , ^{140}La 等이 있으나 이들 核種의 半減期 (6 hrs.~50 d), 核分裂收率이 적기 때문에 現在의 放射性 汚染 水準에서는 ^{40}K β 線 計測에 있어 問題가 되지 않으리라 生覺된다.

^{40}K 計測에 있어서는 空氣에 依한 散亂, 後方散亂, 檢出器 遮蔽物과 planchete에 依한 散亂, 空氣와 雲母窓에 依한 質量吸收 等의 影響은 近接 計測을 하므로 無視할수 있는 것이다. 따라서 ^{40}K β 線의 近接 測定으로 ^{40}K β 崩壊率을 求할려면 Gleason의 β 崩壊率 計算式에서 考慮하고 있는 吸收, 散亂 補正因子는 省略하고 (4)에 依하여 計算할수 있다.

$$D(\text{dpm}) = n/G \cdot f_{sa} \quad (4)$$

D는 ^{40}K 的 β 崩壊率, n은 計數率, G는 計測効率, f_{sa} 는 自己吸收 補正因子이다. ^{40}K 的 β 崩壊率을 加里 鹽類의 計數值 (表 2)를 使用하여 (4)式으로 求해본바 29.3 dps, $\beta^-/\text{gr K}$ 였다. 이값은 現在 使用하고 있는 Suttle 들의⁵¹⁾ 값인 29.6 dps, $\beta^-/\text{gr K}$ 와一致한다.

^{40}K β 線의 近接 測定에 依한 加里 定量法의 正確度(表 6)와 再現精度 (附表 2,3)는 現行 焰光分析法과 有意差가 없다. 一見 精度面에서 ^{40}K β 線에 依한 加里 定量法이 若干 떨어지는 傾向이 있지만 그래도 有意差는 없다.

精度는 計測 時間과 關聯되며 計測 目的에 따라서 計測 時間을 任意로 選定하는데 大體로 計測 時間을 길게 하는것 (附表 4) 보다는 計測 回數를 늘리는 것이 (附表 5) 効果의이다. 따라서 通常 計測 時에는 3分間 計測에 5回 程度 計測하면 變異係數가 8.3% (1~3% K), 3.7% (4~10% K), 0.8% (26~52% K) 以下에서 加里 定量이 可能하다.

^{40}K 的 β 線을 利用한 加里 定量法의 變異係數를 다른 分析法과 比較해 보면 焰光 analysis法과는 10% (1~5% K), TPB法이⁵²⁾ 11% (4.3~7.3% K) X-ray Spectrograph法에서는⁴⁸⁾ 8.1% (1.4~8.5% K), 螢光 X線法이⁵³⁾ 13.2% (1~4% K)이다.

이와같이 ^{40}K β 線을 利用한 全加里의 定量法은

正確度라든가 精度面에서 다른 機器 分析法과 選色이 없을 뿐만 아니라 化學 處理도 거치지 않고 現物 그대로 非破壞 測定이 可能하여 多量으로 그리고 迅速하게 計測이 된다는 利點이 있다.

2. 土壤의 加里 含量 및 그의 放出 特性

土壤을 1N-NH₄Ac로 連續 浸出하여 溶出되어 나오는 加里의 放出 速度는 指數 函數의 으로 減少 (그림 3)하므로 放出 定數는 다음 式으로 計算하였다.

$$-\frac{dK}{dt} = \rho K_0 \text{ 또는 } K_t = K_0 e^{-\rho t} \quad (5)$$

dK/dt 는 加里의 放出 速度, ρ 는 放出定數, K_0 는 浸出 時間 $t = 0$ 일 때 固相에 있는 置換性 加里 含量, K_t 는 t 時間에 浸出되어 나오는 置換性 加里 含量이다.

Ellis⁸⁵, Mortland^{77,78} 行한 加里의 放出 速度에 關한 研究 結果에 依하면 加里의 放出 速度는 (1) 雲母類 特히 黑雲母의 風化 程度와 直接 關係가 있으며 (2) 加里의 放出은 初期에 있어서 天然 加里와 固定 加里 間에 放出 特性이 다르다고 하였다. 즉 黑雲母를 0.1N-NaCl로 浸出 할 때에 加里 放出은 放出量의 約 70%까지는 濃度에 無關 (零次反應)하나 時間에 經過됨에 따라서 指數 函數의 으로 減少하는데 對하여 固定 加里의 放出은 처음부터 1次 反應에 따른다고 한다.

土壤의 加里 放出 定數와 關聯하여 粘土 組成中 (表 7)의 雲母 含量은 加里 放出 定數가 큰 永川과 全谷 土壤에서 41~42%인데 比하여 放出 定數가 작은 報恩 土壤에서는 21~28%에 不過하다. 따라서 이들 土壤 間의 加里 放出 定數 差異는 粘土中의 雲母 含量과 直接的인 關係가 있음이 明白하다.

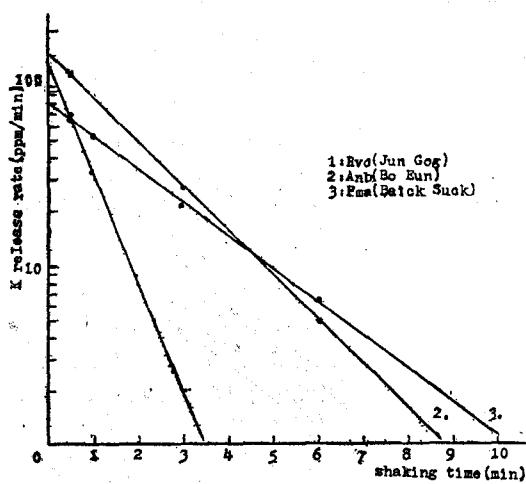


Fig. 3. K release characteristics of soils

이와 같이 加里 放出이 土壤의 粘土 中의 雲母나 Illite 含量에 달려 있다는 事實은 이미 確認된 바 있다.^{1,23,30,32,35,47,54,69,76,80}

따라서 玄武岩質의 全谷 土壤에서 加里 放出 定數가 큰 것은 黑雲母가 많기 때문이라고 生覺된다.

一般的으로 火成岩에서는 酸性岩에서 鹽基性岩 쪽으로 갈수록 黑雲母를 비롯하여 角閃石, 輻石, 等의 有色 鎳物이 增加하기 때문에 그빛이 暗黑色으로 變하여 Fe, Mg, Ca 等은 增加되고 Si, K, Na 等은 減少된다고 알려져 있다⁸².

實際 母岩이 玄武岩인 全谷 土壤의 全加里 含量 (表 6)은 2.3%로서 제일 적은데 이는 위의 事實을 잘 立證하고 있는 것이다.

土壤의 加里 放出 定數와 粘土 組成 間의 關係를 보면 表 8 과 같이 高度의 相關이 있다. 즉 加里 放出 定數와 雲母 含量은 正의 相關이며 14.5 Å 鎳物과는 逆의 相關이 있다. 土壤中에 14.5 Å 鎳物이 많을 수록 加里의 放出 速度는 減少하는데 이것은 14.5 Å 鎳物이 土壤의 加里 固定과 放出 機作에서 加里의 fixer⁸² 役割을 하기 때문이다.

3. 土壤의 加里 放出 特性과 水稻의 加里 吸收

玄武岩質의 全谷 土壤과 河海 混成 冲積土인 白石 土壤에서 자란 水稻의 加里 吸收 特性을 比較하여 보면 (表 9) 全谷 土壤에서 자란 水稻의 加里 吸收量이 白石 土壤에서 자란 水稻 보다 크다. 지금 이 두 土壤에서 자란 水稻의 加里 吸收量의 差異와 그 土壤의 加里 放出 特性과 比較하여 보면 表 10 과 같다.

또한 水稻의 加里 吸收로 因하여 置換性 加里 濃度가 最低로 떨어졌던 7月 19日에 이 두 土壤을 採取한 다음 6個月間 放置하였다가 다시 置換性 加里濃度를 測定하여 이期間에 增加된 置換性 加里를 比較하여 보니까 加里 放出 定數가 큰 全谷 土壤이 回復된 量도 많았다.

水稻의 生育 時期別 加里의 吸收 推移를 보면 (表 9) 全谷 土壤에서 자란 水稻는 9月 28日까지 加里 吸收는 持續되었으나 白石 土壤에서 자란 水稻는 9月 9日 以後부터는 加里가 別로 吸收되지 않았다.

水稻 生育期 別로 土壤 中의 置換性 加里 含量의 變動을 보면 全谷 土壤에서는 8月 20日 以後에는 置換性 含量에 變動이 없으나 白石 土壤에서는 9月 9日 以後부터 變動이 없다. 白石 土壤에서는 水稻의 繼續적인 加里 吸收로 因하여 置換性 加里濃度는 漸次로 低下되어 加里의 供給과 需要가 不均衡 狀態에 있게 된다.

一般的으로 加里放出은 作物의 加里吸收速度보다 더 時間이 所要되며 또 加里放出은 耕作을 오래한 土壤에서는 더 늦다고 한다.²⁸⁾ 事實 白石 土壤은 開發歷史가 全谷의 殘積土 보다 긴 것이다.

이와 같이 加里의 需要와 供給의 不均衡으로 因하여 土壤의 置換性加里濃度가 계속 低下되어 臨界濃度以下로 떨어 지면 水稻는 加里를吸收하지 못한다.

Nye⁸⁵⁾ 어느 特定 養分의 供給力を 評價하는데 養分의 臨界濃度가 重要하다고 하였으며 Woodruff¹⁰⁶⁾ free energy로 加里 供給力を 評價하였는데 $- \Delta F$ 가 3,500cal/mol K 이하면 作物은 加里를吸收하기 어렵게 된다고 한다.

따라서 加里 供給力を 評價하는데는 土壤 中의 加里形態間에 平衡이 깨어졌을 때 이를 회復하는 能力 즉 平衡到達時間의 緩速如何가 加里 供給力의 優劣을 판가름하는 基準이 되는 것이다.

現在와 같이 置換性加里만을 定量하여 加里 供給力を 評價할 수는 없다.

水稻生育期間中 加里形態別로吸收量을 보면 表 10과 같이 非置換性加里에서 由來된 加里

의吸收量은 두 土壤에서 각각 全吸收量의 64%와 65%였다. 이는 土壤中の 加里의 形態는 恒常與件에 따라서 變化하고 있음을 示唆한다.

이렇게 해서 作物은 生育初期에 非置換性加里도吸收利用한다.^{5,22,27,41,68,94)} 따라서 水稻의 加里吸收에 있어서는 水稻生育期間中의 어느 時點의 置換性加里濃度뿐만 아니라 加里의 消耗가 있을 때 加里의 供給源으로부터 置換性加里形態로 轉換하는 能力を考慮하지 않으면 안된다.

이러한 生覺에서 土壤의 加里 供給力의 尺度로서 K_{ex}/K_t 를 取하여 이것과 土壤의 加里放出定數, 土壤中の 雲母含量, 粘土中の 雲母와 14.5Å礫物의 含量 및 水稻이 加里吸收量과의 相關分析을 하여 보면 表 12와 같이 이들 要因間에는高度의 相關이 있음을 알았다.

全加里는 弗化水素酸分解나 alkali熔融法으로 定量하는데 實際에 있어서 常法으로 使用하기에는 不便이 많다.⁶³⁾ 한편 非置換性加里의 放出은 緩慢하므로 加里의 供給力を 評價하는 方法으로 全加里의 定量은 適當치 않았다.

Table 12. Correlations between K_{ex}/K_t and K release factors

Correlation member Y	member X	number of sample	regression equation	regression coefficient r	significance
clay content in soil	K_{ex}/K_t	22	$Y = -18.71 + 1.63X$	0.716	※※
mica content in soil	K_{ex}/K_t	22	$Y = -10.6 + 0.74X$	0.769	※※
mica content in clay	K_{ex}/K_t	22	$Y = 11.86 + 0.87X$	0.878	※※
14.5Å content in clay	K_{ex}/K_t	22	$Y = 47.85 - 0.95X$	0.661	※※
K release constant	K_{ex}/K_t	22	$Y = 0.10 + 0.03X$	0.909	※※
amount of K uptake	K_{ex}/K_t	30	$Y = 3.55 + 0.52X$	0.969	※※

** significant at 1% level

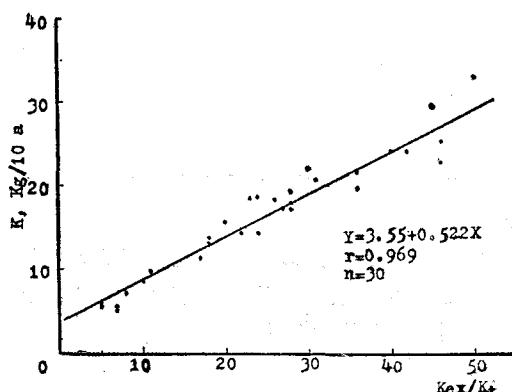


Fig. 4 The relation between K_{ex}/K_t and amount of K uptake

Beckett의 Q/I方法은^{18,19)} 作物은 固相에서는 加里를吸收하지 않고 液相에서만吸收하는 것으로假定하고 加里平衡狀態에 있어서의 置換性加里와 土壤溶液中の 加里 사이의 buffering capacity를間接的으로測定하는 것으로써 非置換性加里的放出은 考慮하지 않는다.

그러나 水稻를 비롯하여 餘他作物에서는 加里全吸收量의 31~87%^{38,43,84)}가 非置換性加里에서 由來된 것이므로 이를 考慮하지 않고서는 加里供給力を正確하게 評價할 수 없다. Wild 들에¹⁰⁴⁾依하면 土壤溶液의 加里含量은 土壤의 有効加里含量과는 直接關係가 없다고 한다.

土壤溶液이 稀釋되면 加里濃度는 減少되지만 Ca, Mg等의 溶解量은 增加 또는 減少한다는 報告가⁵⁷⁾ 있다. 따라서 Q/I方法을 奋土壤에 對해

서試圖할려면 이를考慮하여야 할것이다. 以上과 같이 現在 加里 供給力 評價法의 問題點을 解決하기 為하여 ^{40}K 의 β 線을 利用한 全 加里 定量法과 土壤의 K_{ex}/K_t 를 使用하므로서 加里 供給力を簡単に 評價 할수 있는 것이다.

VII. 結論

畜土壤의 加里 供給力を 測定하기 위하여 ^{40}K 을 利用한 全 加里 定量法, 土壤의 加里 放出 特性 水稻의 加里 吸收 特性에 關한 一連의 實驗을 거쳐 다음과 같은 結論을 얻었다.

土壤의 加里 放出은 土壤中の 雲母 含量과 密接한 關係가 있으며 放出 速度는 指數 函數의 으로 減少되므로 加里의 放出 特性은 放出 定數로 規定지워 진다. 母材가 다른 全谷의 玄武岩質 土壤과 片麻岩質의 白石 土壤에서 生育된 水稻의 加里 吸收 特性을 土壤의 加里 放出 特性과 서로 比較해 본 結果 水稻의 加里 吸收 狀態는 그 土壤의 加里 放出 特性을 如實히 反映하고 있다.

즉, 水稻의 加里 全 吸收量은 土壤의 加里 放出 定數가 큰 全谷 土壤에서 커으며 放出 定數가 작은 白石 土壤에서 적었다.

또한 두 土壤에서 자란 水稻의 日當 加里 吸收量도 全谷 土壤에서 커고 白石 土壤에서 적었다. 置換性 加里가 減少되다가 回復되는 速度는 亦是 全谷 土壤에서 빨랐고 白石 土壤에서 더뎠다.

結局 두 土壤에서의 作物體의 加里 吸收量의 差異는 加里 放出 速度 差에 起因되었다.

K_{ex}/K_t 는 加里 放出 定數, 粘土中의 雲母, 14.5Å 鑄物 含量, 土壤中の 粘土와 雲母 含量 및 水稻의 各生育時期別 加里 吸收量과 다음과 같아 高度의 相關 關係가 있었다. 즉

- (1) 加里 放出 定數, $Y=0.10+0.035 X$
- (2) 粘土中の 雲母 含量, $Y=10.34+0.898 X$
- (3) 粘土中の 14.5 Å 鑄物 含量, $Y=47.85+0.948 X$
- (4) 土壤中の 粘土 含量, $Y=-18.71+1.628 X$
- (5) 土壤中の 雲母 含量, $Y=-10.65+0.740 X$
- (6) 水稻의 加里 吸收量, $Y=3.55+0.522 X$

但 $X=K_{\text{ex}}/K_t$

K_{ex}/K_t 를 使用하여 畜土壤의 土壤 類型 및 母材別 加里 供給力 評價를 試圖한 結果는 表 13과 같이 玄武岩質 土壤이 가장 크고 河海混成 冲積土가 가장 적다. 즉 그 順位는 Rvd>Rad>Apa

Table 13. Potassium supplying power of paddy soils.

Soil type	K_{ex}/K_t	area covered (ha)	% to total paddy field	amount of K taken up by rice plant*, kg/ha	parent material	K_{ex}/K_t	% to total/land area**
Rvd	31	6,260	0.5	190.0	basalt	31	2.3
Rad	24	970	0.1	—	Silla series	26	15.7
Apa	21	243,680	18.8	128.7	granite	21	31.1
Anb	20	107,545	8.3	118.3	porphyry	21	4.5
Afb	20	69,120	5.3	116.8	gneiss	17	26.1
Fma	16	170,205	13.1	110.3			

* The native potassium supplying power of soils; calculated from the Office of Rural Development data.⁸⁴⁾

** estimated.

$\geq Anb \geq Afb > Fma$ 이다.

全 加里를 ^{40}K 의 β 線 測定으로 定量할수 있는 새로운 方法을 試圖하여 그의 正確度와 精度를 焰光 分析法과 比較한 結果 兩者 間에 有意差가 없었다. ^{40}K 의 β 線을 利用한 加里 定量法은 加里 含量 1~3% 範圍內의 試料를 3分間 쑤 5回 計測하였을때 變異係數는 8.3% 以下였으며 加里 含量 4~10% 範圍內의 試料를 같은 條件에서 計測하였을때 變異係數는 3.7% 以下였다. 이 새로운 方

法으로 加里를 定量하는데 所要되는 時間은 不過 20分 內外이 였다.

또한 이 方法은 土壤의 全 加里를 비롯하여 粘土中の 加里, 作物體, 肥料, 岩石等의 加里를 定量 할때에도 利用할수 있다.

要約하건대

(1) 畜土壤의 加里 供給力은 K_{ex}/K_t 로 測定할수 있으며

(2) K_{ex}/K_t 利用法에 있어 置換性 加里의 定量은

風乾 細土를 $1\text{N-NH}_4\text{Ac}$ (pH 7)로 浸出하는 現行
方法을 使用하였다. 그리고

(3) 全 加里는 아래와 같이 ^{40}K 의 β 線을 計測
하여 定量하였다.

試料의 加里 含量 (%) = 試料의 飽和計數率

$(^{40}\text{K} \text{의 } \beta \text{線}) \times \text{比例常數}$

但 比例常數 = $52.4/\text{KCl 飽和計數率} (^{40}\text{K} \text{의 } \beta \text{線})$

$52.4 : \text{KCl 的 加里 含量}$

Appendix 1. Potassium release rate of soils (ppm/min)

Sample no.	Shaking time (min)				K release constant min^{-1}	Sample no.	Shaking time (min)				K release constant min^{-1}
	0.5	1	3	6			0.5	1	3	6	
1	119	74	11	0.6	0.96	32	127	76	9	0.4	1.04
4	78	50	8	0.5	0.91	33	94	64	14	1.4	0.76
5	30	20	4	0.3	0.82	36	51	32	5	0.3	0.92
12	111	84	26	4.8	0.57	40	102	64	10	0.6	0.94
13	26	18	4	0.4	0.73	46	91	50	4	0.0	1.20
14	45	34	11	2.2	0.55	58	65	34	2	0.0	1.30
15	27	2	6	0.61	101	166	122	35		5.4	0.62
18	38	28	7	1.0	0.65	108	79	50	8	0.5	0.91
25	34	22	4	0.2	0.89	109	44	26	3	0.0	1.06
27	19	12	2	0.0	0.98	110	76	54	14	1.8	0.68
28	54	28	2	0.0	1.32	113	29	18	2	0.0	0.97

Appendix 2. Reproducibility of ^{40}K radiometric method

% K	S.D.	C.V. (%)	% K	S.D.	C.V. (%)	% K	S.D.	C.V. (%)
3.0	0.1580	5.2	10.0	0.1930	1.9	52.4	0.040	0.1
2.8	0.1414	5.0	8.2	0.1600	1.9	44.8	0.370	0.8
2.4	0.1580	6.5	5.6	0.1448	2.6	38.6	0.486	1.2
2.2	0.1870	8.5	5.3	0.2000	3.8	28.7	0.387	1.3
1.8	0.2141	11.9	5.1	0.1522	2.9	26.4	0.170	0.6
1.5	0.1223	8.2	4.7	0.3545	7.5			
1.3	0.1414	10.1	4.4	0.1048	2.4			
1.0	0.1000	11.1	4.2	0.3000	7.1			
1-3%	8.3	4-10%			3.7	26-52%		0.8

Appendix 3. Comparison of precision with ^{40}K and flame method

Sample no.	% K		unbiased variance		F test		number of determination
	flame	^{40}K	flame	^{40}K	F_0	F	
1	1.8	1.9	0.007	0.018	2.57	3.18	10
2	2.1	2.0	0.014	0.033	2.36	3.18	10
3	1.7	1.7	0.007	0.018	2.57	3.18	10
4	1.5	1.6	0.008	0.013	2.25	3.18	10
5	1.5	2.1	0.012	0.045	3.75	4.28	7
6	2.0	2.2	0.041	0.035	1.17	4.28	7
7	1.5	1.8	0.015	0.071	3.13	4.28	7
8	3.0	2.9	0.005	0.045	9.00	19.0	3
9	3.3	3.5	0.005	0.050	10.00	19.0	3
10	4.1	4.2	0.020	0.030	1.50	19.0	3

$F_0 = V_B/V_A$, $V_A < V_B$; V: unbiased variance; A,B: analytical method; $F(\phi_B, \phi_A; \alpha/2)$; $\phi = n - 1$

Appendix 4. Comparison of precision and difference of potassium contents with different counting time

Sample (%)	Counting time, min					F test		t test	
	2	5	10	30	60	F ₀	F	t ₀	t
KCl			52.3		52.4	2.89	6.39	0.299	2.306
KCl		52.1		52.2		1.97	6.94	0.287	2.447
KCl	52.8	52.5				0.08	4.46	0.932	2.228
Plant		2.9	2.6			1.46	3.86	1.795	2.179
Clay(#1)		2.8	2.9			4.33	9.55	0.490	2.571
Clay(#2)		2.2	2.3			6.00	19.00	0.950	2.776
Clay(#3)		2.4	2.5			5.60	6.94	0.550	2.447
Clay(#4)		2.4	2.5			1.07	5.05	0.467	2.228
Clay(#5)		3.0	3.3			1.85	3.86	1.100	2.179

Appendix 5. Comparison of precision and difference of potassium contents with different number of counting

Sample (%)	number of counting					F test		t test	
	3	7	8	10	13	F ₀	F	t ₀	t
Std-1	3.1	3.3				1.80	5.14	1.154	2.306
KNO ₃	38.8				38.5	2.47	3.95	1.080	2.160
K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄	8.0				8.1	1.86	3.98	0.380	2.160
Caly	3.3			3.0		1.80	4.26	0.980	2.201
Plant(#1)	2.0			1.9		2.04	4.26	0.707	2.201
Plant(#2)	1.9		1.7			1.43	4.74	1.490	2.262
Plant(#3)	1.8			1.7		1.14	4.26	0.550	2.201

Literature Cited

1. Abed, F.M.A.H. and J.V. Drew, The importance of illite as a source of potassium in Nebraska soils, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 30, 242-245 (1966).
2. Altimov, N.N. and E.M. Lesiovskii, Characterization of natural radioactivity of marine algae, Botan. Zhur., 44, 516-518(1959); through Fowler, E.B., Radioactive fall-out, soils, plant, foods, man, Elsevier Publishing Comp., p.143 (1965).
3. Aronoff, S., Self absorption, Techniques of radiobiocchemistry, Iowa State University Press, p.56
4. Arnold, P. W., Potassium-supplying power of some British soils, Nature, 187, 436-437(1960).
5. Arnold, P.W. and B.M. Close, Potassium releasing powers of soils from the Agdell rotation experiment assessed by glasshouse cropping. J. Agric. Sci., Camb., 57, 381-386 (1961)
6. Arnold, P.W. and B.M. Close, Release of nonexchangeable potassium from some British soils cropped with in the glasshouse, J. Agric. Sci., Camb., 57, 295-304 (1961).
7. Arnold, P.W., The potassium status of some English soils considered as a problem of energy relationships, Proc. Fertilizer Soc., 72, 25-43 (1962).
8. Attoe, O.J. and E. Troug, Exchangeable and acid-soluble potassium as regards availability and reciprocal relationships, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 10, 81 (1946).
9. Attoe O.J., Potassium fixation and release in soils occurring under moist and drying conditions, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 11, 145-149 (1947).

10. Attoe, O.J., Fixation and recovery by oats of potash applied to soils, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 13, 112-115 (1948).
11. Ayres, A.S., M. Takahashi, and Y. Kanehiro, Conversion of non-exchangeable potassium to exchangeable forms in a Hawaiian soil, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 11, 175 (1947).
12. Barber, T.E. and B.C. Matthews, Release of non-exchangeable soil potassium by resin equilibrium and its significance for crop growth, *Cand. J. Soil Sci.*, 42, 266-272 (1962).
13. Barnes, R.B. and D.J. Salley, Analysis for potassium by its natural radioactivity, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15, 4-7 (1943).
14. Barshad, I. The effect of the interlayer cations on the expansion of mica type of crystal lattice, *Amer. Mineral.*, 35, 225(1950); through Addiscott, T.M. and O. Talibudeen, The buffering capacity of potassium reserves in soils, *Potash Review*, Sept, 1969.
15. Barth, K., Radiological potassium determination in glasses, *Silikat. Tech.*, 11, 554-558 (1960).
16. Bear, F.E., A.L. Prince, and J.L. Malcolm, The potassium-supplying power of twenty New Jersey soils, *Soil Sci.*, 58, 139-149 (1944).
17. Bechett, P.H.T., Potassium potentials, *Teh. Bull. No. 14*(1961).
18. Beckett, P.H.T., Studies on soil potassium I Confirmation of the ratio law; measurement of potassium potential, *J. Soil Sci.*, 15, 1-8(1964).
19. Bekcett, P.H.T., Studies on Soil potassium II The immediate Q/I relations of labile potassium in the soil, *J. soil Sci.*, 15, 9-23 (1964)
20. Beckett, P.H.T. and J.B. Craig, The determination of potassium potentials. 8th International Congress of Soil Science, 249-256 (1964).
21. Beckett, P.H.T., J.B. Craig, M.H.M. Nafady, and J.P. Watson, Studies in soil potassium V. The stability of Q/I relations, *Plant and Soil*, 25, 435-455 (1966).
22. Beckett, P.H.T., Fixed potassium and the residual effects of potassium fertilizer, *Potash Review*, Sept/Oct, 1970.
23. Beckett, P. H. T., Potassium potentials-A review, *Potash Review*, April/May 1971.
24. Blackmore, M., Seasonal changes in the amount of phosphorus and potassium dissolved from soils by dilute CaCl_2 solutions, *J. Agric. Sci., Camb.*, 66, 139-146 (1966).
25. Bolt, G.H., Ion adsorption by clays, *Soil Sci.*, 79, 267-276 (1955).
26. Breland, H.L., B.R. Bertramson, and J.W. Borland, Potassium supplying power of several Indiana soils, *Soil Sci.*, 70, 237-247 (1950).
27. Chandler, R.F., M. Peech, and C.W. Chang, The release of exchangeable and non-exchangeable potassium from different soils upon cropping, *J. Amer. Soc. Agron.*, 37, 709-721(1941).
28. Chevalier, M., Principal aspects of the potassium nutrition of plants, *Potash Review*, Jan. 1971.
29. Craig, J.B., Quantity/potential relationships in nutrient studies, *Scottish Forestry*, 18, 318 (1964); through Addiscott, T.M. and O. Talibudeen, The buffering capacity of potassium reserves in soils, *Potash Rev.*, Sept. (1969).
30. DeMembrum, L.E. and C.D. Hoover, Potassium release and fixation related to illite and vermiculite as single minerals and in mixtures, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 22, 222-225 (1958).
31. Dennis, E.J. and E. Roscoe, Potassium ion fixation, equilibrium and lattice changes in vermiculite, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26, 230-233(1962).
32. Dowdy, R.H. and T.B. Hutcheson, Effect of exchangeable potassium level and drying on release and fixation of potassium by soils as related to clay mineralogy, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 27, 31-34 (1963).
33. Duthion, C., Potassium in the soil, *Potash Review*, Nov./Dec. 1968.
34. Engelbrecht, R.M. and F.A. McCoy, Determination of potassium by a tetraphenyl borate method, *Anal. Chem.*, 28, 1772-1733 (1956).
35. Eillis, B.G. and M.M. Mortland, Rate of potassium release from fixed and native forms, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, 451-453(1959).
36. Evans, C.E. and R.H. Simon, Nonexchangeable potassium removal from soils by successive

- acid extractions as related to removal by greenhouse crops, *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, 14, 126-130 (1949).
37. Feather, N., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34, 599 (1939).
38. Fowler, E.B., Radioactive fallout, Soils, plants, foods, man, Elsevier Publishing Comp., p. 121 (1965).
39. Fraps, G.S., Relation of the potash removed by crops to the active, total, acid soluble, and acid-insoluble potash of the soil, *Texas Agric. Exp. Stat. Bull.*, 335 (1927); through Black, *Soil-plant relationships*, John Wiley & Sons, Inc.
40. Garbouchev, I.P., Changes occurring during a year in the soluble phosphorus and potassium in soil under crops in rotation experiments at Rothamsted, Woburn and Saxmundham, *J. Agric. Sci., Camb.*, 66, 399-412 (1966).
41. Garman, W.L., Potassium release characteristics of several soils from Ohio and New York, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21, 52-58 (1957).
42. Gaudin, A.M. and J.H. Panell, Radioactive determination of potassium in solids, *Anal. Chem.*, 20, 1154-1156 (1948).
43. Gholston, L.E. and C.D. Hoover, The release of exchangeable and non-exchangeable potassium from several Mississippi and Alabama soils upon continuous cropping, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 13, 116-121 (1948).
44. Glaser, R., Über die Radioaktivität des planktons des Stechlin und Nehmitzsee bei Rheisberg (Mark Brandenburg), *Z. Kernforsch. Kerntech.*, 4, 398-399 (1961).
45. Gleason, G., J.D. Taylar, and D.L. Tabern, Absolute beta counting at defined geometries, *Nucleonics*, 8, 12-21 (1951).
46. Glendenin, I.E., Determination of the energy of beta particles and photons by absorption, *Nucleonics*, 6, 12-32 (1948).
47. Grissinger, E. and C.D. Jeffries, Influence of continuous cropping on the fixation and release of potassium in three Pennsylvania soils, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21, 409-412 (1957).
48. Gulbransen, L.B., Potassium determination with X-ray spectrograph, *Anal. Chem.*, 28, 1632-1634 (1956).
49. Haagsma, T. and M.H. Miller, The release of non-exchangeable soil potassium to cation-exchange resins as influenced by temperature, moisture and exchanging ion, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 27, 153-156 (1963).
50. Hanway, J.J. and A.D. Scott, Soil potassium moisture relations: II profile distribution of exchangeable potassium in Iowa soils as influenced by drying and rewetting, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 20, 501-504 (1957).
51. Harley, J.H. and N. Hallden, Analyzing beta absorption graphically to identify emitters, *Nucleonics*, 13, 32-35 (1955).
52. Harris, W.G., W.V. Kessler, J.E. Christian and E.D. Schall, Determination of potassium in Solids and liquid by measurement of the gamma activity of naturally radioactive ^{40}K , *J. Agr. Food Chem.*, 12, 144-146 (1964).
53. 洪鍾雲, 우리 나라 산 土壤의 有効加里 檢定과
벼에 對한 加里肥料의 效果에 對한 考察, 加里
심포지움, 韓國農化學會 p. 43-47 (1966).
54. Hoover, C.D., U.S. Jones, and L.E. Gholston, Release of non-exchangeable potassium as influenced by weathering soil mineral type, soil reaction and potassium fertilization, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 13, 347-351 (1948).
55. Hunter, A.H. and P.E. Pratt, Extraction of potassium from soils by sulfuric acid, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21, 595-598 (1957).
56. 今泉吉郎, 松板泰明, 白井照登, 吉田昌一,
Kalignost 試薬에 依한 加里 迅速定量法, 農業
及 園藝 29, 1565-1567 (1954).
57. Khasawneh, F.E. and F. Adams, Effect of dilution on Ca and K contents of soil solutions, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, 172-176 (1967).
58. Katz, L.A.S., H.J. Penfold, R.N. Haslam and H.E. Jones, Determination of the maximum energy of beta rays from Cu-62 by a new method of analyzing absorption data, *Phys. Rev.*, 77, 289-291 (1950).
59. 金台淳 ^{40}K 의 β 放射能 測定에 依한 加里定量
—植物, 土壤, 肥料에의 利用— 研究論文集, 原子力院, 6輯. 134-148 (1966).
60. 金台淳, 土壤 및 農作物의 放射能 汚染調查研

- 究, 科學技術處, E-68-58 (1968).
61. 金台淳, 韓康完, 裴英子, ^{40}K 自然放射能을 利用한 韓國畜土壤의 加里供給力에 關한 研究, 韓國土壤肥料學會誌, 4, 33-40(1971).
62. 川口桂三郎, 土壤學, p.20, 34-37 朝倉書店 (1970)
63. Kolterman, D.W. and E. Truog, Determination of fixed soil potassium, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 17, 347-351 (1953).
64. 李春寧, 朴泰源, 金台淳, 自然放射能에 依한 食品灰分의 K 定量, 農化學會誌, 1, 41-42 (1960).
65. Legg, J.O. and R.L. Beacher, The potassium-supplying power of representative Arkansas soils, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 16, 210-214 (1952).
66. Luebs, R.E., G. Stanford, and A.D. Scott, Relation of available potassium to soil moisture, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 20, 45-50 (1956).
67. Mac Kay, D.C. and C.R. MacEachern, The influence of liming on several properties of soil potassium in a loamy podzol, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 26, 54-57 (1962).
68. Maclean, R.J., L.E. Lutwick, and R.E. Bishop, Fertility studies on soil types the effect of continued cropping in the greenhouse on the potassium-supplying power of soils, Canad. J. Agric. Sci., 35, 397-409 (1955).
69. Maclean, A.J., Potassium-supplying power of some Canadian soils, Canad. J. Soil Sci., 41, 196-206 (1961).
70. Matthews, B.C., The fixation and release of soil potassium, Ph. D. Thesis. Cornell University.
71. Matthews, B.C. and P.H.T. Beckett, A new procedure for studying the release and fixation of potassium ions in soils, J. Agric. Sci., 58, 59-64 (1962).
72. McEwen, H.B. and B.C. Matthews, Rate of release of non-exchangeable potassium by Ontario soils in relation to natural soil characteristics and management practices, Canad. J. Soil Sci., 38, 36-43 (1958).
73. Merwin, H.D. and M. Peech, Exchangeability of soil potassium in the sand, silt, and clay fractions as influenced by the nature of the complementary exchangeable cations, Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., 15, 125-128 (1950).
74. Miller, C.E., L.M. Turk, H.D. Foth, Fundamentals of soil science, John Wiley & Sons. Inc., New York, p.311 (1965).
75. Mortland, M.M., K. Lawton, and G. Uehara, Alteration of biotite to vermiculite by plant growth, Soil Sci., 82, 477-481(1956)
76. Mortland, M.M., K. Lawton, and G. Uehara, Fixation and release of potassium by some clay minerals, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 21 381-384 (1957).
77. Mortland, M.M., Kinetics of potassium release from biotite, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 22, 503-508 (1958).
78. Mortland, M.M. and B.G. Ellis, Release of fixed potassium as a diffusion controlled process, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 23, 363-364 (1959).
79. Nafady, M.H. and C.G. Lamm, Plant nutrient availability in soils studies on potassium in Danish soils, I. Quantity/Intensity relationships, Acta Agric. Scand., 21 145-149 (1971).
80. Nafady, M.H. and C.G. Lamm, Plant nutrient availability in soils studies on potassium in Danish soils 5. The equilibrium activity ratios and the Q/I relations of representative soil samples and their relation to soil properties, Acta Agric. Scand., 21, 156-162 (1971).
81. Nelson, W.L., A. Mehlich, and E. Winters, The development, evaluation, and use of soil tests for phosphate availability. Amer. Soc. Agron. Mono. 4. p.153-188 (1953).
82. 粘土 Handbook, 日本粘土學會編, 技報堂, p. 847-848 (1967).
83. Nier, A.O., A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, argon, and potassium, Phys. Rev., 77, 789-793 (1950).
84. 農振興廳, 植物環境研究所, 水稻三要素試驗成績 (1965-1969)
85. Nye, P.H., Soil analysis and the assessment of fertility in tropical soils, J. Sci. Food Agric., 14, 277-280 (1963).
86. Reitmeier, R.F., R.S. Holmes, J.C. Brown, L.W. Klipp, and R.Q. Parks, Release of non-

- exchangeable potassium by greenhouse, Neubauer, and laboratory methods, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 12, 158 (1948).
87. Reitmeier, R.F., R.S. Holmes, and J.C. Brown, Available non-exchangeable soil potassium at three northern great plains locations by Neubauer procedure, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 14, 101-105 (1949).
88. Reitmeier, R.F., *Advances in Agronomy*, 3, 113-164 (1951).
89. Rouse, R.D. and B.R. Bertramson, Potassium availability in several Indiana soils: its nature and methods of evaluation, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 14, 113-123 (1949).
90. Schofield, R.K., A ratio law governing the equilibrium of cations in the soil solution, *Proc. 11th Int. Congr. Pure Applied Chem.*, 3, 257-261 (1947).
91. Schofield, R.K., Can a precise meaning be given to available soil phosphorus? *Soils and Fertilizer*, 18 373-375 (1955)
92. Scott, A.D., J.J. Hanway, and E.M. Stickney, Soil potassium moisture relations I: Potassium release observed on drying Iowa soils with added salts or HCl, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21, 498-501 (1957).
93. Seatz, L.F. and E. Winters, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 8, 150 (1943); through Beckett P.H.T., Fixed potassium and the residual effects of potassium fertilizers. *Potash Review* Sept/Oct. 1970.
94. Smith, J.A. and B.C. Matthews, Release of potassium by 18 Ontario soils during continuous cropping in the greenhouse. *Canad. J. Soil Sci.*, 37, 1-10 (1957).
95. Smythe, W.R. and A. Hemmendinger; The radioactive isotope of potassium, *Phys. Rev.*, 51, 146 and 178-182 (1937).
96. Solomon, M. and J.B. Smith, A comparison of methods for determining extractable soil potassium in fertilizer test plots, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21, 222-225 (1957).
97. Steenkamp, J.L., The effect of dehydration of soils upon their colloid constituents: I, *Soil Sci.*, 25, 163-182 (1928).
98. Suttle, A.D. and W.F. Libby, Absolute assay of beta radioactivity in thick solids, *Anal. Chem.*, 27, 921-927 (1955).
99. 濑島康夫, 螢光 X 線法에 依한 岩石, 土壤의 元素分析 (第5報), 日本土壤肥料學會誌, 34, 449-452 (1963).
100. Tucker, B.M., The solubility of potassium from soil illites, I, The dependance of solubility on pH, *Aust. J. Soil Res.*, 2, 56 (1964); through Addiscott, T.M. and O. Talibudeen, The buffering capacity of potassium reserves in soils, *Potash Review*, sept. 1969.
101. Tucker, B.M., The solubility of potassium from soil illites II, Mechanism of potassium release, *Aust. J. Soil Res.*, 2, 67 (1964); through Addiscott, T.M. and O. Talibudeen, *Potash Review*, sept. 1969.
102. Tucker, B.M., The solubility of potassium from soil illites III, Reactivity towards other ions, *Aust. J. Soil Res.*, 5, 173 (1967); through Addiscott, T.M. and O. Talibudeen, *Potash Review*, Sept. 1969.
103. Tucker, B.M., The solubility of potassium from soil illites V, Interlayer hydrogen ions, heats of reaction and synopsis, *Aust. J. Soil Res.*, 5, 203 (1967); through Addiscott, T.M. and O. Tailbudeen, *Potash Review*, sept. 1969.
104. Wild, A., D.L. Rowell, and M.A. Ogunfowora, The activity ratio as a measure of the intensity factor in potassium supply to plant, *Potash Rev.*, July 1971.
105. Wilson, S., N.P.S. Leco, and W. Broomfield, Radioactive determination of potassium content, *Analyst*, 76, 355 (1951).
106. Woodruff, C.M., Ionic equilibrium between clay and dilute salt solution, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19, 36-40 (1955).
107. Yankwich, P.E., T.H. Norris, and J. Huston, Correction for the absorption of weak beta particles in thick samples, *Anal. Chem.* 19, 439-441 (1947).
108. York, E.T., R. Bradfield, and M. Peech, Calcium-potassium interactions in soils and plants I, Lime induced potassium fixation, *Soil Sci.*, 76, 379-387 (1953),