

還元된 土壤懸濁液中 pH, pe, Fe⁺⁺ 및 水溶性 磷酸間の 關係에 関한 研究

尹禎熙 · 洪鍾雲 · 許範亮

Interrelationships among pH, pe, Fe⁺⁺ and Water Soluble Phosphate in Reduced Soil- Water Suspension

Jung- Hui Yoon, Chong- Woon Hong and Beom- Lyang Huh

SUMMARY

As an approach to the explanation of increased availability of phosphate in reduced wetland soils, the interrelationships among pH, pe, Fe⁺⁺ and water soluble phosphate in reduced soil-water suspension was studied.

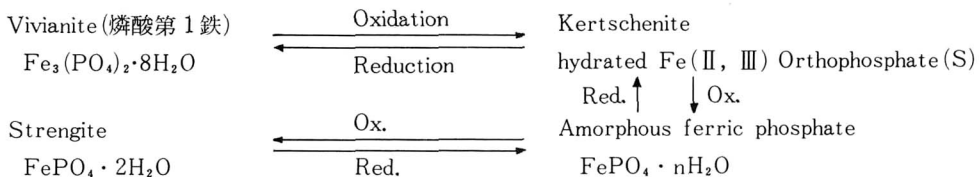
1. pe value of soil incubated for 8 weeks at 30°C under waterlogged condition was sufficiently low to allow the conversion of strengite to vivianite.
2. The concentration of water soluble Fe⁺⁺ in this system was higher than that is allowable by the solubility of vivianite.
3. From the relationship between pH and the concentration of water soluble Fe⁺⁺, the concentration of water soluble Fe⁺⁺ could be determined with the solubility of FeCO₃.
4. No definite relationship between pH and water soluble P was recognized which implied that the concentration of water soluble P in this system could not determined with the solubility of vivianite.

緒 言

湛水에 의하여還元된 畚土壤에서는 磷酸의 有効度가 크게 增加된다. 이에 대한 原因을 Ponnamperruma^(11, 12)와 Patrick等^(9, 10)은 磷酸第2鐵의 磷酸第1鐵로의 變化, 非晶質의 酸化鐵 및 망간에 吸着된 磷酸의 放出, 鐵 또는 알루미늄磷酸의 加水分解와 無機酸의 土壤磷酸에 대한 溶媒役割等으로 說

明하였는데 Chang⁽¹⁾은 磷酸鐵이 畚土壤中 有効磷酸의 主要給源이라고 했다. 따라서 土壤還元에 따른 磷酸鐵의 變換 및 磷酸第1鐵의 沈澱과 溶解反應에 대한 理解는 畚土壤의 磷酸化學을 把握하는데 있어서 重要한 意味가 있다고 본다.

酸化와 還元에 따른 磷酸第1鐵과 磷酸第2鐵의 變換關係를 Nriagu⁽⁸⁾는 다음과 같이 表現하였다.



vivianite가 形成되기 위한 溶液의 pH, 酸化還元程度, 2價鐵濃도와 磷酸濃度條件은 여러 研究者 (6, 8, 14) 에 의하여 發表되었는데 이를 바탕으로 하여 우리나라 畚土壤中 水溶性磷酸의 濃도가 vivianite系에 의하여 決定되는지를 把握하기 위하여 畚土壤化程度가 다른 8 個土壤에서 檢討한 結果를 報告하고자 한다.

材料 및 方法

畚土壤化程度가 다른 砂質系 4 個土壤과 埴質系 4 個土壤에서 表土를 表 1 에서와 같은 깊이에서 採取하여 2mm체를 通過시킨 土壤을 100ml beaker에 넣고 30℃에서 8 週間 湛水恒温 시켰다.

Table 1. Soils used for experiment.

Degree of paddification	Clay soils			Sandy soils		
	Soil series	Depth of top soil (cm)	Lancaster P ₂ O ₅ (ppm)	Soil series	Depth of top soil (cm)	Lancaster P ₂ O ₅ (ppm)
Recently reclaimed	Gopyeong	0 - 20	83	Jungdong	0 - 10	166
Unpaddyfied	Hwadong	0 - 12	22	Gangseo	0 - 12	109
Less paddyfied	Deogpyeong	0 - 15	28	Seogcheon	0 - 10	113
More paddyfied	Geugrag	0 - 15	16	Hamchang	0 - 15	81

結果 및 考察

灰色化정도에 의하여 分類된 畚土壤化 정도가 다른 數種의 土壤溶液中 磷酸濃도가 vivianite系에 의하여 決定되는지의 与否를 알아보기 위하여 이미 報告된 vivianite系의 形成條件들과 供試土壤의 條件들을 比較檢討하였다.

vivianite가 形成되기 위한 pe+pH範圍를 Lindsay⁽⁶⁾ 는 4~8.3이라고 했는데 이는 pH가 7 일경우 酸化還元정도가 pe로 -3~1.3 (Eh -180~78mv) 範圍에 있어야 되고 pH 5 일 경우는 pe가 -1~3.3 (Eh -60~198mv) 範圍에 있어야 된다는 意味가 된다.

使用된 湛水還元土壤의 懸濁液系內 pe+pH 값은 6~8.3 範圍로써 供試土壤들의 還元程度를 vivianite形成條件과 比較하여 보면 土壤은 vivianite가 形成될 수 있을만큼 充分히 還元되었음을 알 수 있다. 그러나 土壤의 pH變化에 따른 pe의 變化는 Kyuma⁽⁴⁾

pH變化에 따른 土壤溶液中 化學性變化를 보기 위하여 湛水還元土壤 40g을 pH-Eh測定瓶⁽¹³⁾에 넣고 蒸溜水 100ml를 부은 다음 고무마개로 密閉시키고 窒素캐스를 서서히 넣어 溶液中 遊離酸素를 除去시키면서 0.1N NaOH와 0.1N HCl로 pH가 여러 水準이 되도록 調節하고 30分後 pH와 Eh測定을 마치고 鐵과 磷酸分析用 溶液을 採取하였다. 採取된 溶液은 0℃, 5000 rpm에서 10分間 遠心分離한 후 濃鹽酸 1滴씩을 넣어 酸性化 시키고 上澄液의 鐵은 原子吸光分析機로 分析하였고 磷酸은 Ammonium molybdate-ascorbic acid法⁽⁷⁾에 의하여 比色定量하였다.

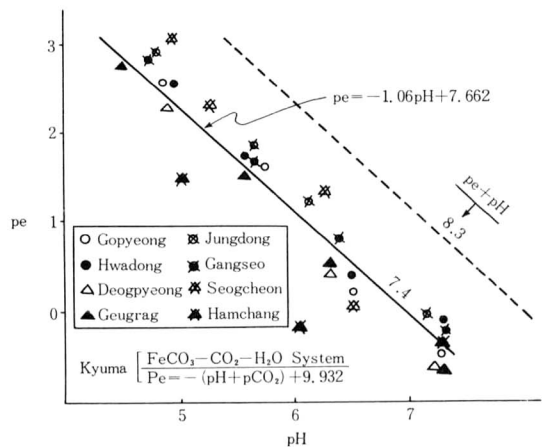


Fig. 1. Changes of pe in different pH of paddy soils.

가 $FeCO_3$ 系에서 理論的으로 算出한 pH와 p_e 의 關係式과 近似한 점으로 보아 $FeCO_3$ 系의 支配를 받는 것으로 判斷되었다.

土壤溶液中 pH와 鐵과의 關係에서 2價鐵의 濃도가 vivianite形成 條件과 符合되는가를 檢討해본 結果, Rosenquist⁽¹⁴⁾는 vivianite가 形成되기 위한 鐵의 濃度條件으로 pH~7.4에서 pFe^{++} 로 4.52보다 높아야 한다고 報告하였는데 本 試驗條件으로 보아 $p\Sigma Fe$ 는 大部分이 Fe^{++} 로 判斷되며 Fe^{++} 濃度は 그림 2에서 볼 수 있는 바와 같이 vivianite系에 의하여 支配될 수 있는 程度 以上으로 充分히 높았다. 그러나 pH에 따른 $p\Sigma Fe$ 의 變化는 vivianite系를 따르는 것이 아니고 Hong⁽²⁾이 導出한 碳酸鐵系의 pH/ pFe^{++} 理論式과 類似한 점으로 보아 碳酸鐵의 溶

解度가 2價鐵의 濃度を 支配한 것으로 判斷된다.

還元土壤溶液의 pH별 水溶性磷酸濃度の 變化를 Nriagu⁽⁸⁾가 提示한 vivianite系에서의 變化模型과 比較해본 結果 磷酸濃度 自体가 vivianite系에 의하여 決定될 수 있는 濃度보다 훨씬 낮았고 磷酸濃度の 變化가 pH變化와 無關하였다.

以上の 試驗結果로 부터 우리나라의 還元된 畚土壤溶液中 磷酸은 短期的으로 보면 大部分이 Li等⁽⁵⁾과 Nriagu⁽⁸⁾가 指摘한 바와 같이 沈澱反應보다 吸着反應에 의하여 土壤의 固相에 保有되어 있으며 특히 Khalid⁽³⁾ 등의 報告와 같이 活性이 큰 無晶形 水酸化鐵의 膠質表面에서의 吸着과 放出에 의하여 磷酸濃도가 支配되는 것으로 생각되나 이에 대하여는 앞으로 더 깊은 研究가 必要하다고 본다.

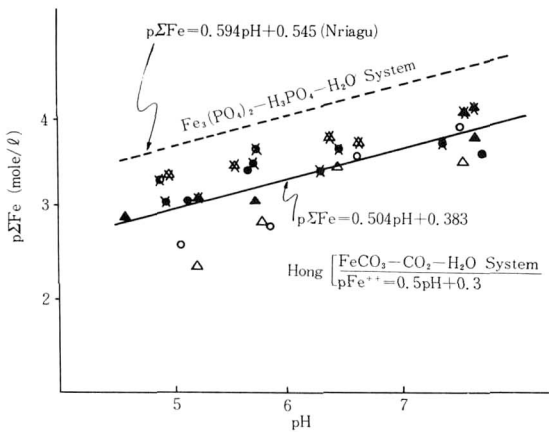


Fig. 2. pH- $p\Sigma Fe$ relationships of paddy soils in comparison with that of vivianite system

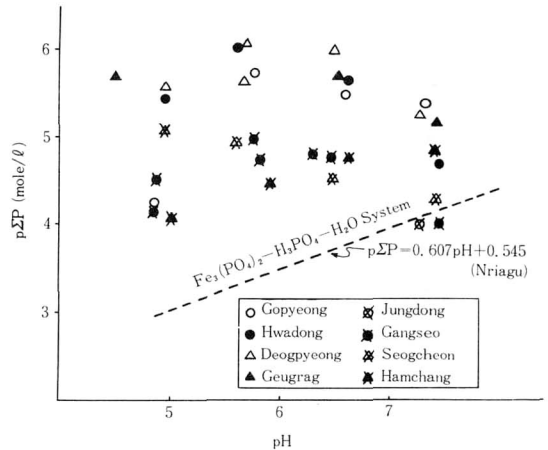


Fig. 3. pH- $p\Sigma P$ relationships of paddy soils in comparison with that of vivianite system.

摘 要

湛水還元된 土壤中 磷酸의 有効度增加 原因을 밝히기 爲하여 30°C에서 8週間 湛水 恒溫시킨 土壤懸濁液의 pH, p_e , Fe^{++} 및 水溶性磷酸間의 關係를 調査한 結果는 다음과 같다.

1. 土壤의 還元程度는 vivianite가 形成될 수 있는 安定範圍에 들었다.
2. 水溶性 Fe^{++} 의 濃度は vivianite가 溶解 되었

을 때 나올 수 있는 값보다 높았다.

3. pH- Fe^{++} 間的 關係로 볼 때 水溶性 Fe^{++} 의 濃度變化는 $FeCO_3$ 系에서와 같은 樣狀으로 나타났다.

4. 水溶性P의 濃도와 pH間에는 一定한 關係가 없는 것으로 보아 이에서 水溶性P의 濃度は vivianite의 沈澱과 溶解에 依하여 決定되는 것 같지는 않다.

引用文献

1. Chang, S.C. 1976. Phosphorus in submerged soils and phosphorus nutrition and fertilization of rice. P. 93-116 in the fertilization of paddy soils and fertilizer application for rice. ASPAC/FFTC, Taipei.
2. Hong, C.W. 1975. Physicochemical relationships of selected iron and sulfur systems in submerged soils and the possible occurrence of H₂S toxicity. Ph. D. Thesis, University of Michigan, East Lansing, USA.
3. Khalid, R.A., W.H. Patrick, Jr., and R.D. Delaune. 1977. phosphorus sorption characteristics of flooded soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 41:305-310.
4. 久馬一剛, 川口桂三郎, 1966. 水田土壤 溶液中の二価鉄平衡と酸化還元電位. 日土肥誌 37(6) : 354.
5. Li, W.C., D.E. Armstrong, J.D.H. Williams, R.F. Harris, and J.K. Syers. 1972. Rate and extent of inorganic phosphate exchange in lake sediments, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36:279-285.
6. Lindsay, W.L. 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons, Inc., New York. P. 179.
7. Murphy, J., and J.P. Riely. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta. 27:31-36.
8. Nriagu, J.O. 1972. Stability of vivianite and ion-pair formation in the system Fe₃(PO₄)₂-H₃PO₄-H₂O. Geochim. Cosmochim. Acta.36:459-470.
9. Patrick, W.H. Jr., and C.N. Reddy. 1978. Chemical changes in rice soils. P. 373-375 in Soils and rice. IRRI. Los Banos, Philippines.
10. _____, and I.C. Mahapatra. 1968. Transformation and availability to rice of nitrogen and phosphorus in waterlogged soils. Advan. Agron. 20:339-354.
11. Ponnamperna. F.N. 1972. The chemistry of submerged soils. Advan. Agron. 24:76-79.
12. _____ . 1978. Electrochemical changes in submerged soils and the growth of rice. P. 426-427 in.
13. _____, Castro, R.U., and Valencia, C.M. 1969. Experimental study of the influence of the partial pressure of carbon dioxide on the pH values of aqueous carbonate systems. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 33:239.
14. Rosenquist I. Th. 1970. Formation of vivianite in Holocene clay sediments. Lithos 3:327-334.