

砂壤土에 珪酸成分肥料 處理時 珪酸溶出量 變化

李基尙* · 安允秀* · 李景洙* · 河浩成**

Changes of Silica Solubility in the Suspension of Sandy Loam Soil Treated with Silicate Fertilizers

Ki-Sang Lee*, Yoon-Soo Ahn*, Gyeong-Soo Rhee* and Ho-Sung Ha**

Summary

A laboratory experiment was conducted to investigate silica solubility in soil with specific reference to the characteristics of iron refinery slag and wollastonite.

The results are as follows;

1. The silica concentrations successively extracted by distilled water and N-NaOAc (pH 4.0) in soil treated with the two silicate fertilizers, is higher in iron refinery slag than in wollastonite, while the pH values of soil-fertilizer suspensions successively extracted by distilled water were the opposite.
2. Silica concentrations due to increasing of fertilizer application were decreased in iron refinery slag-soil suspensions but the concentrations were increased in wollastonite-soil suspensions.
3. The amounts of silica adsorbed in different pH of soil suspension were maximized under the condition maintained pH of near to 9.4.

緒 言

珪酸에 대해서는 지금까지 많은 연구가 遂行되어 왔으나 實際로 土壤에서의 行動에 關한 研究는 많지 않은 實情이다 金等¹⁰⁾은 pH가 높거나 石灰를 施用할 경우 有效珪酸含量은 增加하고 水溶性珪酸含量은 減少함을 밝혔고 李等¹¹⁾은 灌水時 珪酸物質의 土壤酸度矯正能力은 石灰에 比해 낮다고 報告하였으며 Macntric等¹²⁾은 珪酸質肥料中の 石灰는 珪酸石灰로 結合되어 있어 酸度矯正能力이 느리다고 指摘 하였다 高橋¹³⁾은 鑛滓施用에 依한 土壤中 珪酸含量과 植物體의 珪酸吸收量과 相關이 第一 높은 珪酸分析方法은 還元狀態에서의 水溶性 珪酸含量이라 하였다 岡山等¹⁷⁾은 벼 分蘖期 土壤溶液中の 珪酸含量과 벼 莖葉의 珪酸含有率과 相關이 높음을 報告하였다.

一般的으로 土壤溶液中에 存在하는 珪酸의 形態는 單分子인 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 形態로 存在하며^{13, 14)} 珪酸의 吸着量은 pH 9.0—9.5에서 最大吸着을 보이고^{7, 16)} pH가 珪酸의 吸着을 支配하는 主要因子로 알려져 있으며^{7, 16)} 尹等²¹⁾은 土壤의 珪酸吸收量은 硝酸浸出鐵과 正相關임을 밝혔으나 實際로 珪酸質肥料施用에 依한 珪酸의 行動에 對한 研究는 未洽한 實情이었다 따라서 本試驗은 우리나라의 農家에 供給되고 있는 珪酸質肥料 즉 鐵鋼 生産工程에서 必然的으로 副生하는 Slag를 粉碎한 鑛滓珪酸質肥料과 接觸變成作用을 받아 石灰岩에서 產出되는 珪灰石을 粉碎하여 製品化한 珪灰石을 處理하여 連續浸出時 珪酸의 行動과 灌水恒溫時 化學性變化 및 溶液의 pH를 달리 했을때 珪酸의 吸着樣相을 究明하기 위해 室內試驗으로 遂行한 結果를 報告하고자 한다.

* 農業技術研究所 (Agricultural Science Institute, RDA, Suwon Korea)

** 慶尙大學校 農科大學 (College of Agriculture, Gyeong Sang National University, Jinju, Korea)

材料 및 方法

供試土壤은 砂壤土로서 表 1 에서와 같이 有效珪酸含量이 61ppm 으로서 比較의 낮은 土壤이었으며, 使用된 珪酸質肥料의 化學的 性質은 表 2 에서 보논바와 같이 珪灰石에 比해 鑛滓珪酸質肥料에서 珪酸含量 및 Al_2O_3 의 含量이 높았으며 이들 成分含量分析은 國立資材檢査所의 肥料檢査要領⁹⁾에 準했다.

連續浸出試驗 方法은 50 ml 遠心分離管에 土壤 5 g 과 珪酸質肥料 10 mg (200 kg / 10a) 을 넣고 浸出液으로 蒸溜水 25 ml 를 添加한 것과 1N-NaOAc (pH 4.0) 25 ml 를 添加한 것을 60 分間 振盪後 25°C 恒溫器에서 24 時間 放置한 後 遠心分離器에서 10,000 r. p. m 로 30 分間 遠心分離한 後 上澄液 全部를 Whatman No. 50 濾紙에 濾過하여 SiO_2 定量에 使用하였고 다시 蒸溜水 및 1N-NaOAc (pH 4.0) 를 25 ml 씩 再注入하여

Table 1. Physical and chemical properties of the soil used

Soil	pH	O. M. (%)	Avail. P_2O_5 (ppm)	Ex. cations (me / 100 g)			Avail. SiO_2 (ppm)	C. E. C (me / 100 g)	Clay (%)
				K	Ca	Mg			
SL	5.5	1.7	117	0.34	2.20	0.50	61	6.8	11

Table 2. Chemical components of fertilizers used (%)

Fertilizer	0.5N-HCl Soluble			
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
Wollastonite	11.97	1.46	41.36	2.82
Slag	26.12	10.10	38.81	4.60

위의 過程을 되풀이 하였으며 總 5 회에 걸쳐 實施하였다. 珪酸質肥料 施用量에 따른 水溶液의 化學成分變化樣相을 보기 爲해서 plastic Δ flask 에 土壤 20 g + 珪酸質肥料 3 水準 (30, 60, 90 mg) + 蒸溜水 50 ml 를 添加하여 密封하고 1 週日 間隔으로 30 分間 振盪하면서 25°C 恒溫器에서 30 日間 放置한 後 濾過하여 分析하였다.

珪酸吸着試驗은 Calcium Silicate 를 蒸溜水에 녹여 上澄液을 濾過하여 SiO_2 溶液을 얻었으며 試驗 方法은 添加溶液의 pH를 各各 다르게 0.5 N-HCl 및 NaOH 로 調節하여 添加溶液의 SiO_2 濃도가 72.5 ppm으로 調節하여 土壤 1 g 에 珪酸溶液 25 ml 를 添加하고 120 分 동안 振盪하여 30°C 恒溫器에 72 時間 放置後 溶液의 pH 및 SiO_2 를 分析하였다. 分析 方法은 pH는 硝子電極法으로 SiO_2 는 Ammonium Molybdate로 發色시켜 比色定量하였고 陽이온은 原子吸光法으로 定量하였다.

結果 및 考察

珪灰石 및 珪酸質肥料를 土壤에 處理하고 浸出液을

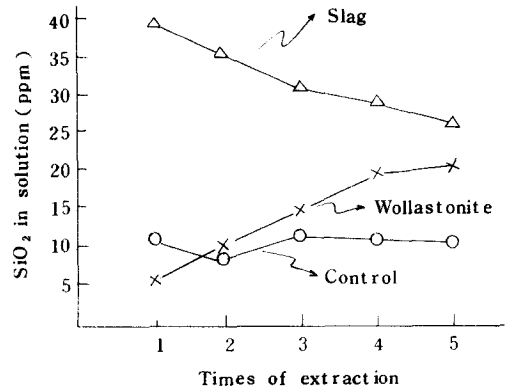


Fig. 1. Changes of SiO_2 concentration in successive extracting solution composed of distilled water.

蒸溜水로 使用하여 連續的으로 浸出했을 때의 浸出液 中에 溶出되는 珪酸濃度를 그림 1 에서 보면 鑛滓珪酸質肥料과 對照에서는 連續浸出할수록 濃도가 낮아지는 傾向을 보였으며 珪灰石에서는 오히려 連續浸出時의 濃도는 높게 維持되는 傾向을 보였다. 이 結果에서 鑛滓珪酸質肥料은 土壤에서 溶出하는 速度가 빠른 反面 珪灰石은 느린 것으로 생각되며 그 絕對量은 可溶性珪酸含量이 높았던 鑛滓珪酸質肥料에서 높게 維持되었다.

浸出液을 1N-NaOAc (pH 4.0) 溶液으로 連續浸出했을 때의 浸出液 中에 溶出되는 珪酸含量을 그림 2 에서 보면 珪灰石 및 鑛滓珪酸質肥料 共히 浸出回數에 따라

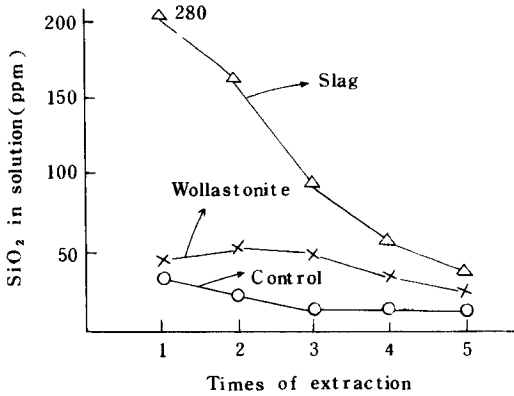


Fig. 2. Changes of SiO₂ concentration in successive extracting solution containing of N-NaOAC (pH 4.0).

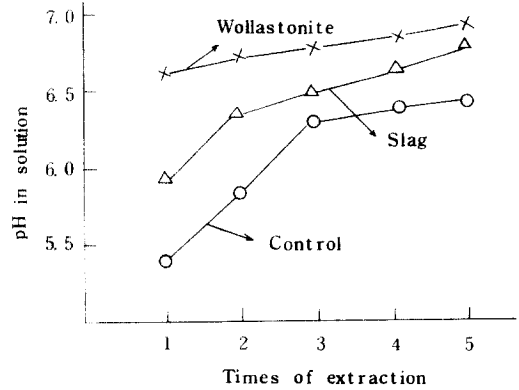


Fig. 3. Changes of pH in successive extracting solution composed of distilled water.

라 減少되는 傾向을 보였으나 그 減少幅은 鑛滓珪酸質肥料에서 컸다. 特히 鑛滓珪酸質肥料에서 1回 浸出時에 急激히 溶出됨을 보였다. 이는 鑛滓珪酸質肥料가 珪灰石보다는 速効性이라고 한 앞의 報告와 一致 하였으며²⁰⁾ 安藤^{1, 2)} 및 Elgawhary 等³⁾은 物質中에 含有된 珪酸은 結晶構造에 따라 溶解度가 各各 다르며 結晶質은 非結晶質에 比하여 溶解度가 낮다고 報告하였다. 따라서 結晶質인 珪灰石에서 非結晶構造를 많이 包含한 鑛滓珪酸質肥料보다 溶解度가 낮아 溶出量이 적었던 것으로 생각되며, Mckeague^{13, 14)}의 報告에 依하면 珪酸의 溶出量은 浸出初期에 急激히 減少하다가 浸出回數가 많아질수록 緩慢한 減少를 보였으며 이 事實은 土壤中 珪酸의 溶解가 土壤中的 特定化合物이나 分解가 容易한 珪酸含有物質의 溶解가 아닌 土壤粒子表面에 吸着된 珪酸의 溶解에 依한 것이라 하였다. 그러나 本試驗에서는 鑛滓珪酸質肥料는 Mckeague의^{13, 14)} 報

告와 一致하나 珪灰石에서는 相異한 傾向을 보였다.

그림 3에서의 pH의 變化는 鑛滓珪酸質肥料보다 珪灰石에서 높게 維持되었으며 珪灰石에서는 浸出回數에 따른 큰 變化는 없었으나 鑛滓珪酸質肥料는 浸出初期보다 浸出할수록 pH는 높아지는 傾向을 보였다.

珪灰石보다 鑛滓珪酸質肥料에서 pH가 낮게 維持된 것은 珪酸의 含量이 높거나 鐵과 알루미늄의 含量이 많은 化合物은 酸度矯正效果가 낮다고 한 中材의¹⁵⁾ 報告와 一致된다고 하겠다.

表 3에서 珪酸質肥料處理 30日後 水溶液中의 化學成分變化를 보면 水溶性珪酸含量은 珪灰石의 경우 施用量이 많아짐에 따라 오히려 낮아지는 傾向이나 鑛滓珪酸質肥料는 높아지는 傾向을 보였다. 이는 水溶性珪酸의 含量은 pH가 높아짐에 따라 낮아진다는 金 等의¹⁰⁾ 報告를 생각하여 볼 때 珪灰石은 一致하나 可溶性珪酸含量이 珪灰石보다 絕對量이 많은 鑛滓珪酸質肥料에서는 pH가 높아짐에도 不拘하고 珪酸含量이

Table 3. Changes on water soluble SiO₂, pH, K, Ca and Mg concentration of soil incubated for 30 days after addition of silicate fertilizers (Unit : ppm)

Treatments	SiO ₂	pH	K	Ca	Mg
Control	13.2	6.4	7.5	1.2	0.4
Wolla. 150 kg/10a	16.4	7.4	6.5	8.4	1.0
" 300 "	10.4	7.9	5.8	20.1	2.0
" 450 "	8.0	8.0	4.7	30.1	2.2
Slag 150 "	26.8	6.9	5.8	3.3	0.8
" 300 "	30.4	7.1	6.8	7.2	1.0
" 450 "	34.4	7.6	7.2	10.3	1.3

增加되었으며 pH는 두 肥種 共히 施用量이 增加됨에 따라 높아졌으나 鑛滓珪酸質肥料보다 珪灰石에서 더 높았다.

加里는 珪灰石 및 鑛滓珪酸質肥料를 施用했을 때 無處理에 비해 오히려 減少하였다. 이는 두 肥種 모두 石灰成分을 多量含有하고 있어 加里의 溶解度를 減少시킨 것으로 생각되며, 朴等¹⁸⁾이 珪灰石 施用時 加里의 増施가 効果的이라고 報告한 것을 뒷받침한다 하겠다.

石灰含量은 두 肥種 모두 施用量이 많아짐에 따라 增加했으며 그 絶對量은 石灰含量이 많았던 珪灰石에서 높았으며 畚土含量 역시 두 肥種 모두 施用量이 많아짐에 따라 그 含量도 높았다.

pH 變動에 따른 珪酸의 吸着樣相을 그림 4에서 보면 pH가 9.4까지 增加함에 따라 珪酸의 吸着量도 增加하다가 pH 9.4 이상에서는 다시 減少하는 傾向을 보였다.

Mckeague¹⁹⁾, Hingston²⁰⁾ 및 Obihara等¹⁶⁾은 珪酸吸着量은 pH가 增加함에 따라 增加하다가 pH가 9.2程度에서 最大吸着을 보이고 그 以上에서는 다시 減少하며 珪酸의 吸着을 支配하는 主要因子는 pH라고 하여 本試驗研究結果와 비슷한 結果를 報告하였고, Beckwith等³⁾과 Jones等⁸⁾은 pH가 9以下일때 pH가 높으면 鐵, 알루미늄 等の 酸化物에 依한 吸着量이 增加하고 pH가 낮아지면 吸着量이 減少하기 때문에 水溶液中的 珪酸濃度는 增加한다고 報告한 結果와도

一致되는 傾向이었다. Beckwith等^{3,4)}은 土壤에 珪酸을 添加할 境遇處理溶液의 濃度, 土壤溶液의 比, 水溶性珪酸의 濃度, 土壤溶液의 pH等 土壤의 特性에 影響을 받아 平衡溶液中的 珪酸濃度는 달라진다고 報告하였다.

摘 要

有效珪酸含量이 61 ppm 砂壤土에서 珪灰石 및 珪酸質肥料施用에 의한 珪酸溶出의 變化에 關해서 室內試驗을 遂行한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 珪灰石 및 珪酸質肥料를 土壤에 處理하고 蒸溜水 및 1N-NaOAc(pH 4.0)로 連續浸出했을 때 各浸出溶液中的 珪酸溶出濃度는 珪灰石보다 珪酸質肥料處理에서 높았다.

2. 珪灰石 및 珪酸質肥料를 土壤에 處理하고 蒸溜水로 連續浸出했을 때 pH는 珪酸質肥料보다 珪灰石處理에서 높았다.

3. 珪灰石 및 珪酸質肥料를 土壤에 處理하고 恒溫했을 때 珪灰石處理는 施用量이 많아짐에 따라 水溶液中的 SiO₂ 및 K濃度는 낮아졌고 珪酸質肥料에서는 높아졌으며 pH, Ca 및 Mg濃度는 두 肥種 모두 높아졌다.

4. 土壤에 pH를 달리하여 珪酸溶液을 吸着시킨 結果 pH 9.4程度에서 最大로 吸着되었다.

引 用 文 獻

1. 安藤淳平, 竹村和夫, 松島文明, 渡邊正人. 1982. 高爐さいと製りんさいのケイ酸の溶出. 日土肥誌 53(4): 299-305.
2. _____, _____, 三弊正巳. 1981. 製鐵高爐さいの構造・溶解性と肥效. 日土肥誌 52(6): 523-529.
3. Beckwith, R.S. and Reeve. 1963. Studies on soluble silica in soils I. The sorption of silicic acid by soils and minerals. Aust. J. Soil. Res. 1:157-168.
4. _____, _____ 1964. Studies on soluble silica in soils. II. The release of monosilicic acid from soils. Aust. J. Soil. Res. 2:33-45.
5. Elgawhary, S.M. and W.L. Lindsay. 1972. Solubility of silica in soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Vol. 36:439-442.

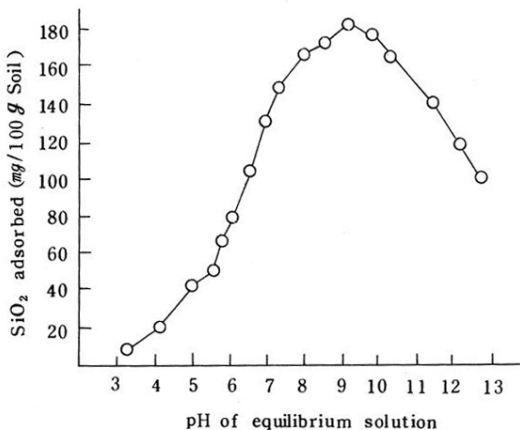


Fig. 4. The effect of pH in the soil-silicic suspension on the amount of silica adsorbed by the soil.

6. Gallez, A.A.J. Herbillon, A.S.R. Juo. 1977. Characteristics of silica sorption and solubility as parameters to evaluate the surface properties of tropical soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* Vol. 41:1146-1150.
7. Hingston, F.J. A.M. Posner, and J.P. Quirk. 1972. Anion adsorption by goibite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.* 23:177-192.
8. Jones, L.H.P. and K.S. Handerk. 1963. Effect of iron and aluminium oxids on silica in solution in soils. *Nature.* 198:852-853.
9. 국립자재검사소. 1980. 비료검사요령.
10. 金元出, 鄭晃, 韓惠瑩, 鄭奎鎔. 1977. 土壤中有效珪酸의 增加와 水稻 生育에 미치는 石灰의 效果. *農振農試研報(土肥)*:121-126.
11. 李允煥, 韓基碩, 金福鎭. 1972. 灌水時 珪酸物質들의 粒度別 土壤酸度 矯正 能力. *韓土肥誌* 5(2): 59-64.
12. MacIntire, W.H., L.J. Hardin, S.H. Winterberg, and J.W.H. 1970. Nature and liming value of quenched calcium silicate slag. *Soil. Sci.* 50:219-237.
13. Mckeague, J.A. and M.G. Cline. 1963. Silica in soil solutions. I. The form and concentration of dissolved silica in aqueous extracts of some soils. *Can J. Soil Sci.* 43:70-82.
14. _____, and _____. 1963. Silica in soil solutions. II. The adsorption of monosilicic acid by soil and other substances *Can. J. Soil Sci.* 43:83-96.
15. 中村輝雄. 1959. 微量及び特殊成分を含有する 新肥料の製造. 品質改良並びに肥效増進に關する研究. *農技研報告 B9.* 1-122.
16. Obihara, C.H. and E.w. Russell. 1972. Specific adsorption of silicate and phosphate by soils. *J. Soil* 23:105-117.
17. 岡山清司, 鎌沖一夫, 吉野喬, 飯田周治. 1981. 水田土壤における珪酸の可溶化(第3報) *土肥要旨集* 27, 93.
18. 朴永善, 朴天結, 金泳燮, 高載英. 1970. 水稻에 있어서 加里의 施用이 珪灰石의 效果에 미치는 影響. *韓土肥誌* 3(1): 1-9.
19. 高橋和夫. 1981. 鐵さいの水稻に對する肥效と水田土壤中の有效態ケイ酸に關する研究. *四國農業試驗場報告* 38: 75-114.
20. 柳順昊, 朴武彥, 朴理達, 盧熙明. 1982. 水稻에 對한 珪酸質 肥料의 殘效. *韓土肥誌* 15(2): 95-100.
21. 尹順熙, 黃氣性. 1984. 石灰 및 澱粉添加에 따른 灌水土壤의 珪酸吸收量 및 吸着特性 變化. *韓土肥誌* 17(1): 35-38.