

마늘 栽培地土壤 中 SO_4^{-2} 의 吸, 脫着

張起喆 · 張相文 · 崔炡*

The Adsorption and Desorption of SO_4^{-2} in the Garlic Field.

Gi-Chul Chang, Sang-Moon Chang, Jyung Choi

SUMMARY

Soil samples were collected from the paddy soils growing two crops of rice and garlic in Kyung-pook province.

To obtain the basic information on the application of S-fertilizer in the garlic field, the adsorption and release amount of SO_4^{-2} in subsoil samples were determined.

The ranges of SO_4^{-2} contents in surface and sub-soil were 59-117 and 34-102 ppm, respectively.

The amount of SO_4^{-2} adsorbed by soil samples was found to be more at lower pH and higher concentration of SO_4^{-2} .

The SO_4^{-2} adsorption constants in Freundlich equation tended to be higher at lower pH.

It is apparent that most of SO_4^{-2} was released in the first extraction. However, the lower the pH of extracted solution, the more the SO_4^{-2} contents was released by distilled water.

緒 言

硫黃은 植物生育에 多量 要求되는 5大 榮養素에 屬한다.¹⁾ 土壤內에서 硫黃은 有機態 및 無機態로 存在하며 大部分은 有機態로 存在한다. 이와같은 有機態 硫黃은 水分, 通氣性, 溫度, pH의 影響아래 微生物의 作用을 받아 SO_4^{-2} 의 形態로 되어 植物에 吸收된다.²⁻⁴⁾

植物體內에서 硫黃은 Methionine, Cysteine Cystine 등의 含硫黃 아미노산 및 Thiamine Biotine 등의 Vitamine 과 같은 成分의 合成에 利用됨으로써, 作物의 品質에 直결된다.^{5,6)}

土壤內에서 SO_4^{-2} 의 吸着은 植物의 硫黃吸收와 密接한 關係가 있으며, 주로 pH⁷⁾, 粘土礦物의 種類^{8,9)}, 및 Fe, Al 등의 加水酸化物含量^{10,11)}에 따라서 影響을 받는다.

外國의 경우 土壤의 SO_4^{-2} 吸着에 대한 研究¹²⁻¹⁵⁾ 가

活發히 進行되고 있으나, 國內에서는 尹들¹⁶⁾에 依한 野山 開墾地土壤의 SO_4^{-2} 吸着에 關한 報文을 除外하고는 거의 없는 實情이다.

특히 마늘의 主成分인 Alliin은 化學名이 (+)-S allyl-L-Cysteine으로서, 硫黃은 含硫黃 Amino acid 및 Alliin의 合成에 必須的인 元素로 알려져 있고, 曹들¹⁷⁾에 依하면 마늘中의 Alliin의 含量은 生育期中의 SO_4^{-2} , NO_3^- , PO_4^{-3} 吸收量과 密接한 關係가 있음이 확인되었다.

著者들¹⁸⁾은 大部分의 마늘栽培地土壤에서 SO_4^{-2} 이 作土戶으로 부터 쉽게 溶脫되어 生育期에는 土壤中 有效態 硫黃含量이 不足할수 있음을 報告한 바 있다.

그러므로 마늘栽培地에서 生育適用에 追肥로 施用할 必要가 있으며, 이때 施用된 硫黃의 土壤中 行動은 重要한 관심의 對象이다.

따라서, 마늘栽培地土壤의 作土尺에서 SO_4^{-2} 의 吸,

* 慶北大學校 農科大學 農化學科(Dept. of Agricultural Chemistry, Coll. of Agri., Kyung-pook National University)

脱着量を 調査하였다.

材料 및 方法

慶北道內에서 마늘의 主栽培園地로 알려진 安東郡과 義城郡에서 마늘栽培地 畚土壤을 採取하였다.

그採取地點은 Table 1 과 같았다.

Table 1. Prescriptions of the cultivating locations

Sample name	Locality
Nam-hu1A ¹⁾	Nam-hu myun An-dong gun Kyung-pook province.
2B ²⁾	"
Nam-hu2A	Nam-hu myun An-dong gun Kyung-pook province.
2B	"
An-pyung 3A	An-pyung myun Eui-seong gun Kyung-pook province.
3B	"
Bong-yang 4B	Bong-yang myun Eui-seong gun Kyung-pook province.
4B	"

1) A : Surface soil (0-15 cm).

2) B : Subsoil (15-30 cm).

安東郡 南後面에서 2點, 義城郡 安平面과 鳳陽面에서 2點을 採取하였으며, 作物根圈의 頂부분(0~15 cm)과 아랫부분(15~30 cm) 土壤을 表土와 心土로 區分하였다.

土壤의 理化學性 分析은 土壤學 實驗法¹⁹⁾에 따라 實施하였다.

SO₄²⁻의 含量은 飽和 CaHPO₄溶液(pH 6.5)으로 浸出시킨 後 比濁法으로 測定하였다.

吸着實驗은 다음과 같은 方法으로 實施하였다.

供試土壤의 心土를 5 g 秤量하여 100 ml用 유리병에 넣고 SO₄²⁻로서 計算된 여러가지 濃度(50~400ppm)의 K₂SO₄溶液을 各各 25 ml씩 添加하였다.

0.1N-HCl과 0.05N-NaOH 溶液으로 pH를 調節한 後 60 strokes/min의 往復振盪機로 4時間 室溫에서 振盪하였다.

이것을 여과(東洋여지 No.5 C)하여 여액中的의 SO₄²⁻濃度를 測定하고 添加濃도와 平衡濃度와의 差를 吸着量으로 하였다.

抽出實驗을 위하여 試料 50 g을 500 ml用 유리병에 秤取하여, K₂SO₄로서 調節한 100ppm과 200 ppm의 SO₄²⁻溶液을 各各 250 ml씩 加하고 4時間 振盪하였다. 遠心分離 後 上澄液은 버리고 沈澱部分을 乾燥하였다.

이와같이 調製된 乾燥試料 10 g을 100 ml用 遠心分離管에 秤取하여 50 ml의 蒸溜水를 加하고 30分間 振盪시킨 後 上澄液이 맑아질때 까지 遠心分離하였다.

이와같은 操作을 연속 5回하였다.

上澄液中的의 SO₄²⁻濃度를 測定하여 SO₄²⁻의 抽出量으로 하였다.

結果 및 考察

本實驗의 供試土壤에 대한 理化學性을 調査한 結果 Table 2와 같았다.

Table 2. Physico-chemical properties of the soils used.

Sample	pH (1 : 2.5)	O.M. (%)	T-N (%)	Clay (%)	Soil Tex- ture	C.E.C. (mg / 100 g)	Available constituents				Exchangeable cations (mg / 100 g)			
							SO ₄ ²⁻ (ppm)	P ₂ O ₅	Fe	Al	K	Ca	Mg	
Nam-hu	1A	4.9	1.58	0.10	21.2	CL	9.69	59.0	30.2	109	6.95	0.50	2.57	1.15
	1B	5.3	1.91	0.10	28.3	LiC	9.54	34.5	22.8	114	2.82	0.23	2.99	0.95
Nam-hu	2A	5.5	2.53	0.16	32.6	LiC	9.29	59.5	66.6	87	1.00	0.81	2.74	0.95
	2B	5.5	2.34	0.13	20.3	CL	8.83	36.5	57.8	90	2.35	0.40	2.72	0.82
An-pyung	3A	5.4	2.74	0.16	32.1	LiC	12.04	117.0	34.4	242	1.70	1.54	4.04	1.44
	3B	6.1	2.27	0.14	20.9	SC	12.07	102.0	30.5	230	1.10	0.41	5.64	2.51
Bong-yang	4B	5.5	3.11	0.18	30.6	LiC	11.95	74.5	85.9	145	1.10	1.12	5.16	1.56
	4B	5.9	2.27	0.16	27.9	LiC	11.30	49.5	56.9	163	0.28	0.36	3.82	1.32

土壤酸度는 全體試料 共히 表土 보다 心土의 pH값이 조금 높았다.

南後土壤이 가장 낮은 pH값을 나타내었고,安平土壤

의 心土 pH가 6.1로 가장 높았다.

有機物含量은 酸性化가 가장 深한 南後土壤이 1.58%와 1.91%로서 가장 낮았으며, 鳳陽土壤의 表土와

心土가 各各 3.11%와 2.27%로서 그 含量이 가장 높았다.

全窒素含量은 表土가 心土 보다 많은 傾向 이었으며, 全體試料 共히 0.10~0.18%의 範圍에 屬하였다.

有效 SO_4^{2-} 의 含量은 全試料 共히 土深 30 cm의 範圍에 屬하는 表土部分에서 SO_4^{2-} 의 상당량이 心土로 溶脫되었음을 알수 있었다. 그 含量은 南後土壤의 경우 表土가 59.0 ppm 정도 이었으며, 心土는 34.5~36.5 ppm 이었다.

安平土壤은 表土와 心土가 各各 117.0 ppm 102.0 ppm이었으며, 鳳陽土壤의 경우에는 74.5 ppm과 49.5 ppm을 各各 나타내어, 安平土壤의 SO_4^{2-} 含量이 第一 많았다.

有效態 Fe의 含量은 南後土壤과 鳳陽土壤의 경우 87-167 mg/100 g의 範圍에 屬하였으나, 安平土壤의 경우에는 表土와 心土에서 各各 242 mg/100 g와 230 mg/100 g로서 나머지 試料에 比하여 월등히 많았다. 有效態 Al 含量은 Fe 含量에 比하여 매우 적었지만, 南後土壤의 表土와 心土가 各各 6.95 mg/100 g와 2.82 mg/100 g로서 安平과 鳳陽土壤에 比하여 약간 많은 傾向이였다.

有效磷酸含量은 南後土壤과 安平土壤의 表土와 心土가 各各 30.2-34.4 ppm과 22.8-30.5 ppm 이었으며, 南後土壤과 鳳陽土壤의 表土가 66.6 ppm과 85.9 ppm 이었으며, 心土가 57.8 ppm과 56.9 ppm을 各各 나타내어 나머지 2개의 試料에 比하여 그 含量이 많았다.

土性は 植壤土와 輕植土에 屬하였으며 CEC는 9-12 me/100 g의 範圍에 屬하는 土壤이였다.

이상과 같은 마늘栽培地 土壤에서 SO_4^{2-} 의 吸脫着 現象을 調査하기 위하여 供試土壤의 心土에 대한 吸着 實驗을 수행한 後, Freundlich 式에 適用시킨 結果는 Fig. 1과 같았다.

SO_4^{2-} 의 吸着量은 土壤膠質粒子와의 吸着力 세기인 K值에 따라 크게 좌우된다.

그리고 土壤의 pH值에 따라 表面의 陰陽荷電量이 달라지므로 吸着力의 세기는 土壤 pH에 의하여 크게 지배를 받는다.^{7,8)}

Fig. 1에서와 같이 結合에너지는 鳳陽 < 安平 < 南後 (2B) < 南後 (1B)의 順序로 增加하였다. 또한 pH가 가장 낮은 南後土壤 (1B, pH=5.3)의 K值가 가장 높았으며, 吸着量은 吸着力의 세기가 클수록 또 平衡濃度가 높을수록 增加하였다.

그리고 安平土壤의 경우, 鳳陽土壤 (4B, pH=5.9)

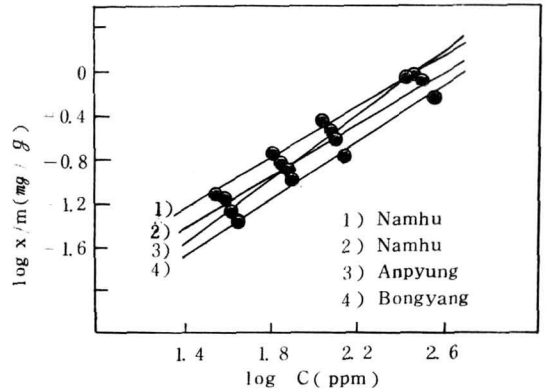


Fig. 1. Freundlich plots of SO_4^{2-} adsorption data for four soils.

에 比하여 pH值는 약간 높지만 吸着力세기는 오히려 더 높았다.

이와같은 現象은 pH가 낮으면 陽荷電量이 많아져서 SO_4^{2-} 와 靜電氣的 結合量이 增加되어 吸着된 全體 SO_4^{2-} 의 平均 結合力세기는 增加하므로 pH가 더 낮은 鳳陽土壤의 K值가 더 커야 하지만 土壤內 陽荷電量을 增加시킬수 있는 活性 Fe의 含量을 比較해 보면 安平土壤은 12.37 me/100 g이고 鳳陽土壤은 8.76 me/100 g으로서, 安平土壤의 경우에 活性 Fe에 依한 陰荷電 減少가 심하여 SO_4^{2-} 의 靜電氣的 吸着量을 結果的으로 增加시켰기 때문으로 思料된다.

Parfitt들¹⁵⁾에 依하면 土壤內 陰陽荷電量은 有機 및 無機膠質의 含量에 따라서 決定되며, 特히 Al, Fe이 加水酸化物 含量이 增加할수록 Fe^{+++} , $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 와 Al^{+++} , AlOH^{++} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 등에 依하여 陽荷電量이 增加된다고 하였다.

供試土壤의 pH別 SO_4^{2-} 吸着量을 調査한 結果는 Fig. 2와 같았다.

同一試料에서 pH值를 달리 하였을때 吸着量의 變化는 pH가 낮을수록 增加하였다. 이는 $[\text{H}^+]$ 및 $[\text{OH}^-]$ 의 影響을 받아 陰陽荷電量의 變化에 基因한 것으로⁷⁾ 全試料 共히 같은 傾向이였다.

Fig. 2를 보면 同一土壤의 SO_4^{2-} 吸着量은 平衡濃度가 比較的 낮은 경우에는 pH變化에 따른 吸着量의 差異가 크게 나타나지만 平衡濃度가 높을 경우에는 그 差異가 작게 나타나는 傾向이였다.

pH와 結合力 세기와의 關係를 나타낸 結果는 Fig. 3과 같았다.

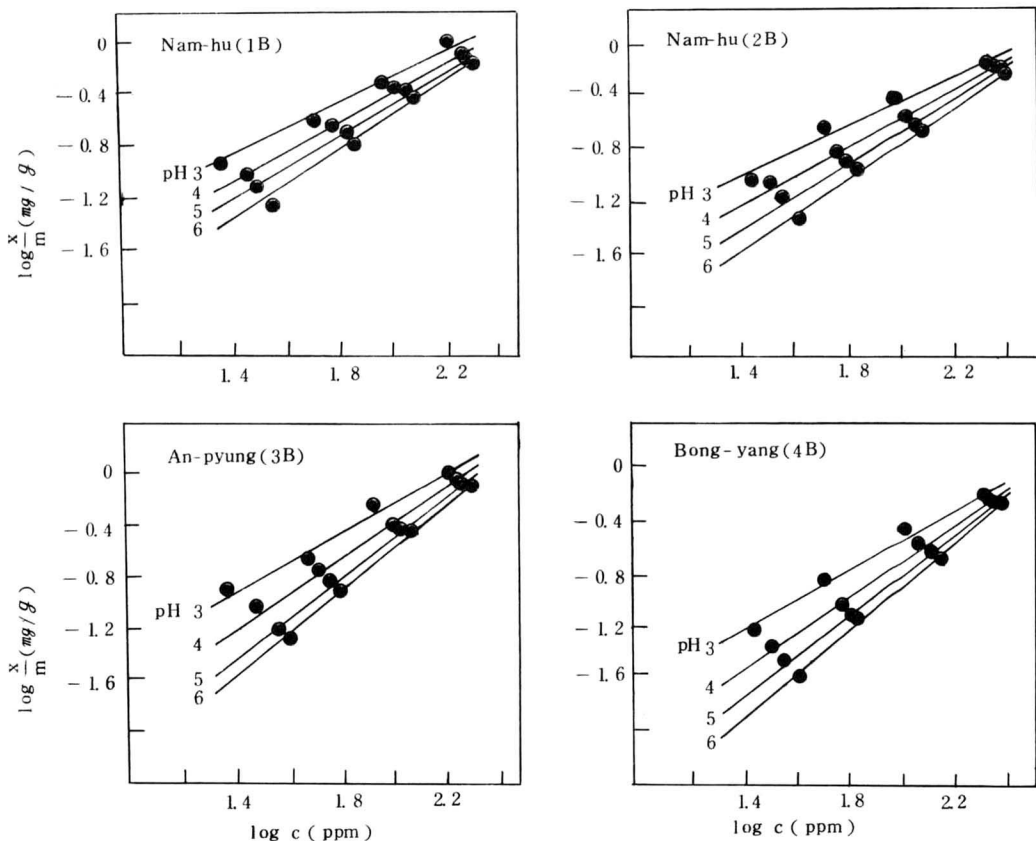


Fig. 2. SO_4^{2-} adsorption by four soils according to Freundlich equation.

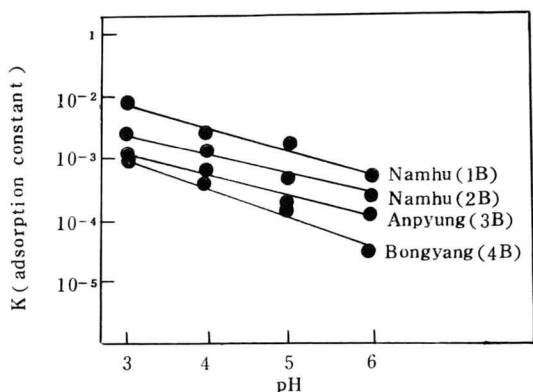


Fig. 3. Relationships between the adsorption constants in Freundlich equation and the pH values for the studies soils.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 pH値가 낮아질수록 K値가 커졌다.

試料別 K値의 差異는 土壤의 pH와 活性 Al, Fe 및

有效磷酸含量의 多少에 따라서 決定되며, 그 順序는 Fig. 1에서 나타낸 結果와 一致하였다. (Fig. 1 참조) 土壤에 添加된 SO_4^{2-} 의 抽出程度는 植物의 SO_4^{2-} 利用 및 土壤內에서 SO_4^{2-} 溶脫과 密接한 關係이 있다.

따라서 100 ppm과 200 ppm의 SO_4^{2-} 溶液을 添加시킨 土壤에 試料의 5倍가 되도록 蒸溜水를 添加하여 振盪함으로써 抽出되는 SO_4^{2-} 의 濃度를 調査한 結果는 Table 3과 같았다.

土壤에 添加된 SO_4^{2-} 는 5回 抽出로서 66-85%가 抽出되었다. pH가 낮을수록 抽出量이 적었고 添加된 SO_4^{2-} 의 濃度 사이에는 거의 差異가 없었다.

蒸溜水에 依해 抽出되지 않는 SO_4^{2-} 는 pH의 增加만으로도 抽出量이 增加되므로 植物이 利用하기 쉽게 될 것이다.

各土壤에서 SO_4^{2-} 의 抽出順序는 鳳陽(4B) > 安平(3B) > 南後(2B) > 南後(1B)로서 吸着力의 세기(Fig. 3)와는 逆順이었다.

SO_4^{2-} 의 抽出量은 1回 抽出時 41.8-84.9 ppm으로

Table 3. SO_4^{2-} amount released by distilled water extraction for four soils

Soil	Initial conc. (ppm)	SO_4^{2-} amount of apparent adsorption (ppm)	SO_4^{2-} amount released (ppm)					Total	% ¹⁾
			1st	2nd	3rd	4th	5th		
Namhu (1B)	100	101.1	41.8	16.8	7.3	3.2	1.2	70.3	69.4
	200	169.3	60.1	31.8	11.8	6.1	2.4	112.2	66.3
Namhu (2B)	100	100.6	45.5	16.0	7.8	3.9	1.7	74.9	74.9
	200	166.0	72.5	33.0	13.2	5.6	2.5	126.8	76.4
Anpyung(3B)	100	152.4	68.3	31.0	11.7	6.6	2.0	119.7	78.6
	200	202.2	84.9	40.4	16.4	7.1	3.0	151.8	75.1
Bongyang(4B)	100	110.2	55.3	21.2	9.4	5.7	2.1	93.7	85.0
	200	173.9	79.6	37.4	15.0	8.5	3.5	144.0	82.8

1) % : $\frac{\text{Total } \text{SO}_4^{2-} \text{ amount released}}{\text{SO}_4^{2-} \text{ amount of apparent adsorption}} \times 100$

서 總抽出量の 53—61%의 程度 抽出되었으며 回數가 增加됨에 따라 抽出量이 점차 減少하였다.

이는 硫黃 施肥 後에 土壤에 吸着된 SO_4^{2-} 를 除外하고는 土壤으로 부터 서서히 溶解 되지 않고 澇水나 降雨初期에 많은 量이 溶解되어 流實될 可能性이 있음을 示唆하고 있다.

따라서 硫黃 施肥의 效果를 높이기 위해서는 植物이 必要로 하는 適期에 分施하는 것이 바람직하다고 하겠다.

摘 要

慶北道內의 마늘 主栽培園地에서 畚土壤을 表土와 心土로 區分하여 SO_4^{2-} 의 含量과 土壤理化學性이 SO_4^{2-} 의 吸脫着量에 미치는 影響을 調査한 結果를 要約하였다.

土壤中 SO_4^{2-} 含量은 表土가 59.0~117.0ppm 이었고 心土는 34.5~102.0ppm의 範圍에 屬하였다.

土壤에 대한 SO_4^{2-} 의 吸着量은 土壤의 pH가 낮을수록 溶液中의 濃도가 높을수록 增加하였으며 Freundlich式에 잘 適用되었다.

土壤에서의 SO_4^{2-} 結合에너지는 平衡溶液의 pH가 낮아질수록 增加하였다.

SO_4^{2-} 가 添加된 土壤에서 蒸溜水에 依한 吸着量은 pH가 낮고 吸着力이 큰 土壤일수록 減少하였다.

引 用 文 獻

1. Freny, J.R. and F.J. Stevenson, 1966, Organic sulfur transformation in soils. *Soil Sci.*, 101:307-316.
2. Brady, N.C., 1974, The nature and properties of

SOILS. Macmillan Publishing Co., New York, pp. 444-455.

3. Robert, L.S., 1966, Oxidation and reduction of sulfur compounds in soils. *Soil Sci.*, 101:297-306.
4. Harward, M.E. and H.M. Reisenaver, 1966, Reduction and movement of inorganic soil sulfur. *Soil Sci.*, 101:326-335.
5. Mengel, K. and E.A. Kirby, 1978, Principle of plant nutrition. International Potash Institute, pp. 329-346.
6. Dijkshoon, W. and A.L. Van wijk, 1967, The sulfur requirement of plant as evidenced by the sulfur nitrogen ratio in the organic matter. *Plant and Soil*, 26:129-157.
7. Kamprath, E.J., Nelson, W.L. and J.W. Fitts, 1956, The effect of pH, sulfate and phosphate concentration on the adsorption of sulfate by soil. *Soil Sci. Soc. Am. Pro.*, 20:463-466.
8. Almore, L.A.G., J.P. Quirk, 1967, Adsorption and desorption of sulfate ions by soil constituents. *Soil Sci.*, 103:10-15.
9. Chang, M.L. and G.W. Thomas, 1963, A suggested mechanism for sulfate adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Pro.*, 27:281-283.
10. Chao, T.T., Harward, M.E. and S.C. Fang, 1964, Iron or aluminum coating in relation to sulfate adsorption characteristics of soils. *Soil Sci. Soc. Am. Pro.*, 28:632-635.
11. Rajan, S.S.S., 1978, Sulfate adsorbed on hydrous alumina ligands displaced, and changes in surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:39-44.
12. Barrow, N.J., 1967, Studies on extraction and on availability to plant of adsorbed plus soluble sulfate. *Soil Sci.*, 104:242-249.
13. Barrow, N.J., 1967, Studies on the adsorption of

- sulfate by soils. *Soil Sci.*, 104:342-349.
14. Mecaru, J. and G. Vehara, 1972, Anion adsorption in ferruginous tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. Pro.*, 36:296-300.
 15. Parfitt, R.L. and R.S.C. Smart, 1978, The mechanism of sulfate adsorption on iron oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:48-50.
 16. 尹淳康, 柳順吳. 1986. Gibbsite 와 有機物處理 및 pH 變化가 土壤의 SO_4^{-2} 吸着에 미치는 影響. 韓土肥誌 19 : 107~113.
 17. 曹秀悅, 李盛雨, 鄭時鍊, 李瑯雨. 1973. 無機質이 米늘의 成長 및 成分에 미치는 影響. 韓國園藝學會誌 13 : 9~14.
 18. 張起喆, 張相文, 崔炡. 1987. 米늘栽 培地土壤中 SO_4^{-2} 의 分布. 韓土肥誌 投稿中.
 19. 崔炡, 金鼎濟, 申榮五. 1985. 土壤學實驗. 螢雪出版社, 大邱 pp. 1~88.