

〈해설〉

燐酸肥効의動力學的解析

沈 相 七 · 李 亨 求

原子力廳 放射線 農學研究所

(1971. 8. 21 접수)

Ⅰ. 燐酸에 對한 4가지 要因과
同位元素利用

흙, 더 정확히 말해서 土壤溶液中的 燐酸濃度는 植物體가 이를 吸收利用 함에따라 濃度는 감소가 되고 本來 土壤과 溶液間에 平衡濃度를 유지하기爲해 土壤粒子로부터 燐酸成分이 녹아나오든가, 人爲的으로 肥料形態로 供給하든가 아니면 天然供給되든지하여 이 土壤과 溶液 두 相間의 平衡은 理化學的인 Energy 均配로서 나타나며 이때의 燐酸濃度를 最少限 植物體 營養要求量이 充足되도록 研究하는 게 各種 土壤檢定이나 土壤作物系研究의 目的이다. 그러나 한층의 흙조차 너무나도 많은 複合組成과 多樣한 反應을 나타내어 作物의 生理라든가 또는 그 生命現象까지 고려해야 하므로 生産性増大를 合目的으로 하는 農學研究의 어려움이란 결코기처럼 單純치 않다는 점 또한 事實이라 하겠다 燐酸研究에 있어서는 더욱 그러하다.

事實, 오늘에 있어서도 어떤 營養成分에 對한 決定的인 論理的 記述이 完成된 것은 하나도 없는바이지만 그 중에서도 燐酸에 對해서는 土壤內 存在形態라든지 供給된 燐酸의 土壤內行動, 또는 뿌리에서 吸收되어 作物體內에서의 生體에너지擔體라는 機能까지 問題點은 한둘이 아니다. 그럼 土壤肥料學의 側面에서 燐酸의 問題性은 무엇인가? 한마디로 줄이면 施用燐酸에 따른 生産性増大효과가 不分明하다는 것이다. 量的調節보다도 燐酸에 對한 諸般基礎資料조차 바람직하게 綜合되어있지 못하다는 것이겠다.

植物體 뿌리로 供給되는 燐酸量을 決定짓는 要因으로 는 다음과 같이 쓰고 있다²⁴⁾. 1) Intensity factor; 식물체 要求量에 不足이 없는 燐酸濃度, 2) Quantity factor; 그 적정濃度를 유지하는 데 필요한 labile-p의 量, 3) Capacity factor; 土壤이 保持하는 燐酸의 量으

로 燐酸濃度에 완충기능을 함, 4) Mobility factor; 土壤으로부터 作物이 吸收하기까지의 몇단계의 反應速度를 결정짓는 要因으로 나눌 수 있으며, 接近方法에 따라서,

- 1) Intensity factor: Bray-P, Olsen-P, Lancaster-P, Organic-P
- 2) Quantity factor: L-value, E-value, A-value
- 3) Capacity factor: Adsorption Isotherm, Fractionation, Clay analysis
- 4) Mobility factor: Dissolution, Diffusion, Removal.

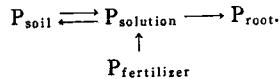
이러한 接近方法의 目的은 앞에서 언급된 것처럼 燐酸의 測定法, 土壤燐酸의 存在形態와 供給燐酸에 對한 反應, 그리고 作物生育과 生産성에 가장 關係깊은 要因이 무엇인가를 밝히려는 것이다.

全燐酸, 有效態, 可給態, 抽出 가능한 量등 여러가지로 불리우기도 한다. 土壤內 燐酸은 1) 土壤粒子表面에 吸着된 인산, 2) 僅少하게나마 活性的이고 溶解過程에 있는 粘土礦物에 依한 인산, 3) 有機物과 複合되어 있는 인산 등으로 存在하며 때로는 粘土礦物이나 珪素礦物의 結晶格子內部에까지 끼어있을 수도 있다.

土壤中에는 보통 30~80ppm, 土壤溶液中에는 0.5~1.0ppm, 植物體에는 0.1~0.5% 정도로 含有되어 있고 作物이 根系吸收를 원할히하는데 要求되는 溶液中的 인산농도는 대략 0.2 ppm 이라고 한다. 土壤燐酸의 理化學的反應에는 어떤 것이 있는가. 均一系平衡과 不均一系平衡反應으로 나눌 수 있는 데³⁾ 均一系平衡이란 土壤溶液內에서 이루어지는 것으로 1) H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} 들의 各 ion 間에 變化로 pH에 따라 特異하게 陽子를 주고받고 하며, 2) 共存하는 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} 등과 可溶性複合體를 쉽게 形成한다. 不均一系平衡이란 溶液相에서 끝나는 에너지均配作用이 아니라 土壤에서 液相과 固相 두 相間에 形成되는 平衡을 뜻하며 1) 可溶性燐酸鹽의 溶解度나 溶解

積이 不明瞭하고 2) 濃度均配則만으로 說明될 수 없는 表面으로의 吸着問題, 3) 두相間에 相互作用과 酸化還元電位 即 自由에너지 등이 不均一系平衡인자들이다.

土壤磷酸研究에서 特히 問題되는 것은 不均一系平衡, 즉 土壤粒子和 溶液相互作用에 따르는 諸反應이라고 할 수 있다.



植物生育과 生産性增加에 현저한 效果가 있는 磷酸을 어떻게 定義하며 어떻게 調節한 것인가에 對해 무엇보다도 土壤磷酸에 對한 Intensity, Quantity, Capacity, 그리고 Mobility factor 를 구명해야했다. 그러나 從來의 化學的인 方法만으로는 이 모든 要因에 적절하게 接近할 수가 없었다가, 同位元素 P-32 를 도입하면서부터는 보다 簡便하고 正確한 手段으로 어필되었다.

Hevesy 와 Hobbie (1932)들은 앞서 소개한 Isotopic dilution 原理와 Tracer kinetics 을 1950年頃부터 活發하게 應用했다. 즉, 同位元素稀釋法이란, 결국 이러한 既知의 放射能을 갖는 同位元素, P-32 를 土壤에 處理하면 土壤磷酸 P-31 存在量에 反比例하여(일정한 反應前後에) 比放射能이 變化하므로 結果적으로 P-32 를 稀釋시킨 土壤磷酸量을 把握할 수 있고 아울러 Tracer kinetics 로서 磷酸反應이 物理化學的으로 指數函數的인 自然現象中的 하나라면 이 反應系에 對한 反應速度와 常數를 算出할 수 있게 될 것이다. 이처럼 同位元素의 應用은 在來의 化學的操作的 不便을 덜고 直接 迅速하게 測定된 比放射能만으로 土壤磷酸에 對한 要因分析이 可能하게 되었던 것이다. 참고로 Isotopic dilution 原理와 Tracer kinetics 를 數式으로 整理해보면 다음과 같다.³⁴⁾

Isotopic dilution 은 $Sa^*/Se^* = Be/Ba$

$$Be = Ba (Sa^*/Se^* - 1) \dots\dots\dots(1)$$

Be: 測定코자 하는 未知의 土壤磷酸量,

Ba: 첨가된 標識化合物로서의 既知量

Sa* " " 比放射能

Se*: 反應後에 平衡에 도달한 溶液의 比放射能

Tracer kinetics 로는 $-\frac{dA'}{dt} = k_1' A_1 + k_1'' A_1 = k_1 A_1$

(Removal, Accumulation)

$$A_1 = A_{1,0} e^{-k_1' t} \dots\dots\dots(2)$$

$$-\frac{dA^*}{dt} = kA^* \dots\dots\dots(\text{Turnover})$$

$$A^* = A_0^* e^{-kt} \dots\dots\dots(3)$$

$$-\frac{dA^*}{dt} = k_1 A_1^* - k_2 A_2^*, \quad A_1^* + A_2^* = A^*_{\text{tot.}}$$

(Exchange)

$$A_1^* - A_1^*, \infty = (A^*_{\text{tot.}} - A^*_{1, \infty}) e^{-k_1' t} \dots\dots\dots(4)$$

그러나 同位元素를 應用했더라도 均一 또는 不均一系 平衡反應中 어느 一面을 두드러지게 強調한다거나, 4가지 要因解析에서도 特定要因을 局限시킨다면 아직도 갑피를 못잡고 있는 土壤磷酸의 有効可給態水準評價 내지 明確한 指數發見은 昏迷를 되풀이 할지도 모른다.

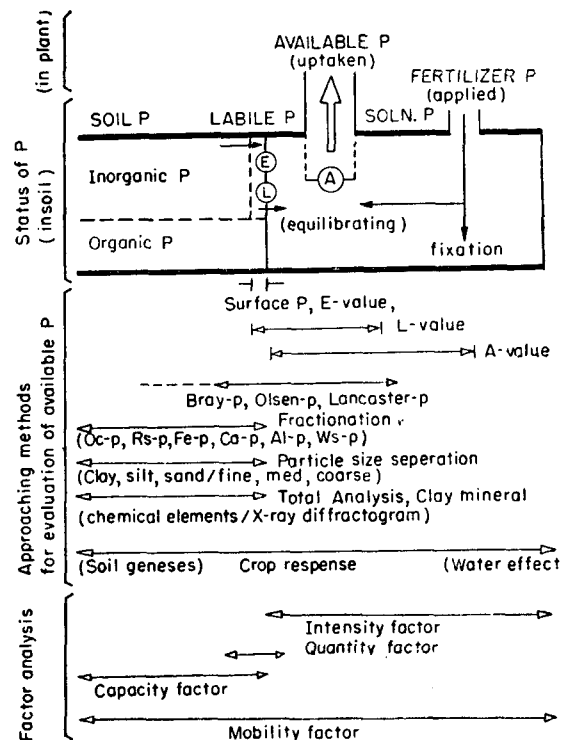


Fig. 1. Proposed scheme on the phosphorus works; status of phosphorus, approaching methods for evaluation of available phosphorus and its factor analysis (from Shim, 1971); A means the adsorption mechanism through the root, L means the Langmuir adsorption isotherm and E means the Edgington equation for isotopic exchange respectively.

Isotopic dilution 原理는 不均一系平衡系와 Quantity factor, 그리고 土壤磷酸中 土壤粒子和 關連된 Labile-P 의 概念을 檢討하는 데 重點으로 應用되었으며 Capacity factor 나 Mobility 를 測定하는 데는 Tracer kinetics 인 Removal, Accumulation, Exchange, Diffusion 등이 效果으로 應用되었다.

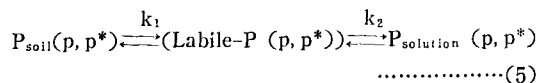
요즘 磷酸肥効를 判定함에 있어서 Labile-P 를 바탕으로 한 Surface-P, L-value, E-value, A-value^{35, 41, 51, 63, 123} 등을 再檢討해본다든가 土壤溶液에서의 磷酸濃

도와 흡착 정도는 Langmuir Isotherm에서¹⁾ 흡착 최대 상수 b 와 결합 에너지 상수 k 로 대신하고 Edgington Equation²⁾을 적용하여 표면 인산염 결정화와 반응 횟수 n 을 비교 검토하여 유효 인산염 지수와와의 관련도를 측정해 보는 등 자못 이론면에서의計량이 활발해졌다.

II. 同位元素 稀釋法과 有効態土壤磷酸 測定法

1. Labile-P에 대하여

Labile-P 또는 lability of P란 土壤으로부터 溶液中으로 移動하여 植物體가 吸收利用할 수 있는 磷酸量을 뜻하는 것으로



式으로表現된다. Russell et al (1955)들은 Labile-P는 Isoionic Exchange에 의해 土壤으로부터 인산이 끊임없이 올라오는 것이라 定義했다. Isotopic Exchange라는 反應 그 自體야말로 오랜세월 地質學의 時間의 흐름 속에 인산의 절대적인 供給源이었던 것이다. 그러므로 單位時間동안에도 쉬지 않고 일정한 量이 용액中으로 移動하고 있다는 事實은 인산의 有効度를 判定하는 데 重要한 要因이 되겠고 이에 따라서 供給磷酸을 조절할 수도 있다는 것이다. Cooke(1966)는 일찌기 Amer(1955)가 사용했던 方法으로 土壤의 인산방출속도를 陰이온교환수지로서 실험한 결과 土壤은 마치 phosphorus sink 또는 pool 처럼 생각되었고 Larsen(1966)은 土壤과 溶液, 두 相 사이에 일어나는 重要한 反應이라고 덧붙였다.

Mattingly(1957), Fried(1964)들은 P-32, 同位元素를 더욱 적절하게 使用해서 PO_4 형태로 방출된 土壤磷酸은 P-32와 置換되어 平衡상태로 進展됨을 관찰했는데 反應前後에 比放射能의 급격한 감소현상으로 미루어 보아 Labile-P는 表面置換에 의한 것이라고 단정했다.

2. 粒子 表面磷酸

$$P^{31} \text{ soil surf: } P^{32} \text{ soln.} = P^{32} \text{ soil surf: } P^{31} \text{ soln.} \dots\dots (6)$$

McAuliffe et al(1948)들은 土壤磷酸反應에서 그 表面 効果를 제기했고 이를 Olsen (1953)이 surface-P라고 定義했다. Neuman과 Neuman(1958)이 Hydroxyapatite (synthetic bone, $Ca_5(OH)(PO_4)_3$)의 현탁액중에서 P-32와의 同位元素置換을 검토했던 바 labile-P란것은 土壤의 表面에 存在하는 인산염을 확신하게 되었다. 이어서 Olsen(1953, 1957)들은 土壤粒子의 表面積測定値와

同位元素置換反應에 따른 比放射能差를 比較하곤 事實 上 符合되다라고만 했을 뿐 表面置換反應이 어떤 機作에 의한 것인가 하는 문제는 Edgington(1965)이²⁾ Tracer kinetics로서 再結晶作用이라 說明하게끔 실머리를 잡게 해준 것이다. 土壤粒子表面에 微細한 結晶들이 形成된다는 가설은 粒子表面에 單分子層을 形成한다는¹⁾ 論理와 함께 有効態인산에 대한 定量的指數로 쓰이기에는 아직 문제점들이 있다. 그러나 최근에 X-ray 廻折分析을 통해 施用한 Ortho-Phosphate가 粒子表面에 Dicalcium Phosphate Dihydrate(DCPD) 結晶을 형성한다고 밝혀 졌다.^{20, 21, 22)} Labile-P로서의 表面磷酸과 粒子表面에서의 反應內容은 다음에 좀더 자세히 언급될 것이다.

3. L-value

Larsen(1950, 1952)은 同位元素置換反應에 의한 Labile-P를 定義하기를 “置換性 土壤磷酸”이라고 하였다. L-value의 특징은 土壤磷酸 Labile-P를 充分한 時間동안 P-32로 置換시켜 平衡상태에 도달했을 때의 磷酸을 植物體로 하여금 吸收케 하여 計量한다는 데 있고 表面磷酸, E-value와 달리 식물체가 도입된다.

$$y = \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right) X \dots\dots\dots (7)$$

C_o : 施用磷酸의 比放射能

C : 植物體가 吸收한 磷酸의 比放射能

X : 施用磷酸量

y : 同位元素로 置換된 土壤磷酸

윗식에서 보는 바처럼 실험조건이 일정 時間內에 置換 平衡에 이르도록 완전하다면 언제나 Y 값은 X 에 對해 獨立的으로 一定하며 時間에 對해서도 영향을 받지 않는다. 即 그 土壤磷酸의 置換度는 Labile-P로 일정하다 할 수 있다. Russell et al(1957)은 X 를 거의 1,000배까지 變化시켰을 때도 일정했다고 보고하고 있다. 다만 反應系를 일정한 條件下에 두고 Carrier 濃度도 되도록 순수하게 해서 置換以外에 不必要한 反應은 억제해야만 한다.

또한 그系가 同位元素平衡狀態에 있을 때 置換되는 土壤磷酸을 植物體內 比放射能으로 決定한다는 事實을 잊어서는 안된다. 또 同位元素로 置換된 土壤磷酸이 全部 吸收되는 것이 아니라는 點과 土壤에 따라 置換平衡에 이르는 時間이 일정하지 않다는 Anderson et al (1961), Larsen and Sutton (1963)의 報告에도 주의해야 한다. Fig. 2는 平衡과 非平衡때의 L-value가 어떻게 變化하는가를 例示하고 있다.

Table 1. Labile phosphorus에 의한 土壤磷酸의 Reaction Rate를 求하는
Surf.-P, L-value, E-value, A-value의 比較

	Surface—P	L—value	E—value	A—value
방 법	Isotopic dilution에 依한 置換反應初期에 급속히 일어나는 表面置換磷酸	Isotopic exchange에 依한 平衡에 도달할 때 까지의 모든 置換性土壤磷酸을 植物體에 吸收시킨	實驗室에서의 L-value에 相當하나 전혀 다른 조건에서 人爲적으로 置換反應을 促進시켜 平衡에 도달케 하는 일정시간안에 置換量	Pot나 圃場에서 行하는 作物이 利用할 수 있는 有效土壤磷酸量을 標準 肥料量으로 계산.
반 응 Syetem	土壤粒子表面, P carrier solution.	土壤, 標識된 磷酸, 植物體 吸收	土壤, P ³² carrier solution	土壤, 標識된 標準肥料, 植物體 吸收
표 현	$P_{soln} = \frac{P_{soil}}{P_{soln}} \times P_{soln}$ $P_{soil}, P_{soln}: P-31$ $*P_{soil}, *P_{soln}: P-32$	$y = \left(\frac{C_0}{C} - 1\right)X$ C ₀ : 施用磷酸의 比放射能 C: 식물체가 吸收한 인산의 比放射能 X: 施用磷酸量 y: Isotopic exchangeable Soil-P 置換性磷酸	$Et = \left(\frac{Si}{Sf} - 1\right)P$ Si: Carrier soln.의 比放射能 Sf: 反應후 Soil Suspension의 比放射能 P: 처음 사용한 Carrier soln.中的 P 함량 Et: 反應時間 t에 置換性 P.	$y = S_{plant}/S_{fert}$ $A = \left(\frac{1-y}{y}\right)B$ S: 식물체와 토양의 比放射能 y: 植物體가 吸收한 標準肥料로부터 由來한 P-32 fraction. B: 標準肥料에 依한 P 供給量 A: A-value
연구자	MCAULIFFE et al(1948) OLSEN (1953) NEUMAN & NEUMAN (1958) EDGINGTON (1965)	LARSEN (1950, 1952) RUSSELL et al (1957) FRIED (1964).	RUSSELL et al (1954) LARSEN & SUTTON (1963)	FRIED & DEAN (1952) FRIED (1964) MITCHELL (1954) RENNIE(1960~1969)

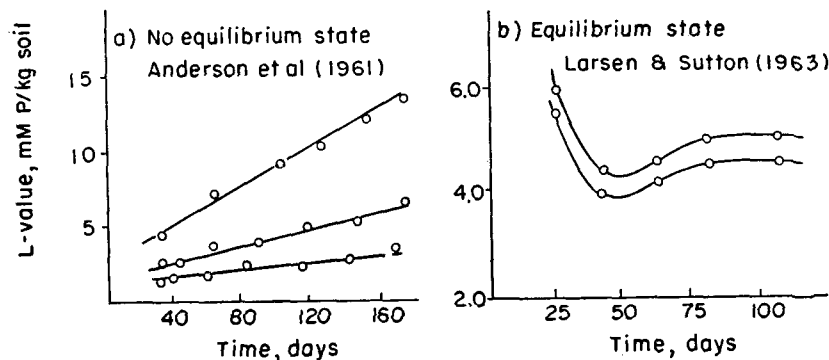


Fig. 2. Relationship between L-value and shaking time on equilibrium and no equilibrium

이밖에도 일반적으로 磷酸含量이 낮은 土壤에서는 P-32와의 置換速度가 빠르고 平衡에 이르는 時間이 짧다는 것도 고려해야 할 것이다.

4. E-value

Russell et al(1954)들은 Larsen(1952)이 제안한 L-value에 대신해서 단순히 實驗室에서 人爲的인 條件下에 土壤磷酸이 置換되어 平衡에 도달하게 했을 때의 置換性土壤磷酸量을 E-value 라고 제시했다. L-value와 다른 점은 長時間 反應시키는 것도 아니고 完全히 平衡狀態가 아니라도 일정한 單位時間內에서의 置換反

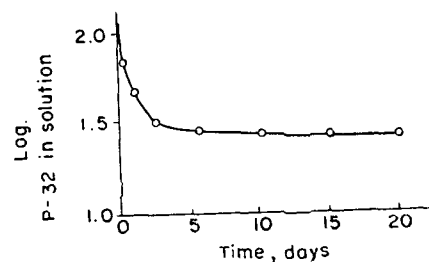


Fig. 3. Rate of isotopic dilution (Russell et al, 1961)

應으로足하며 용액중에 존재하는 Labile-P를 植物體로 하여금 吸收케하여 比放射能을 比較하는 것도 아니고 토양과 용액간에 상호작용만 관찰한다는 점에서 외려 McAuliffe et al (1948)들의 表面磷酸 測定方法과 비슷하다. 단지 labile-P가 꼭 粒子表面에서 置換된다는 假定을 必要로 하지 않는다는 점에서 다를 뿐이다. 그러므로 E-value의 측정은 實驗室에 일정한 온도에서 반응을 촉진시키기 위해 격렬하게 흔들어주고 용액중에 남아있는 P-32를 측정하므로써 반응시간 t 때의 E-value를 다음식으로 계산한다. (Fig. 3)

$$E\text{-value} = \left(\frac{Si}{Sf} - 1 \right) B \dots\dots\dots (8)$$

Si: P-32 Carrier 용액의 比放射能

Sf: 反應時間 t 후에 土壤溶液의 比放射能

B: P-32 Carrier 용액에 첨가되었던 P 濃度

이 數式은 Isotopic dilution의 일반식이나 L-value를 求하는 式과도 그 표현은 같다. 이처럼 개념상으로는 비슷하지만, L-value의 경우와 같이 反應條件이라든가 時間이 다른뿐 아니라 植物體로 하여금 吸收케 하는 것도 아니다. 그러나 E-value의 利點은 비교적 간단하게 特定土壤의 P-32 置換程度를 測定한다는 데 있다.

또 L-value 때는 植物體의 比放射能이 土壤自體의 Isotopic exchange에 依해서만 결정되는 게 아니고 植物體內에서도 Isotopic dilution이 계속진행되지만 E-value에서는 그런 우려가 없게된다.

5 A-value

Isotopic dilution 原理를 도입하여 Labile-P를 測定하

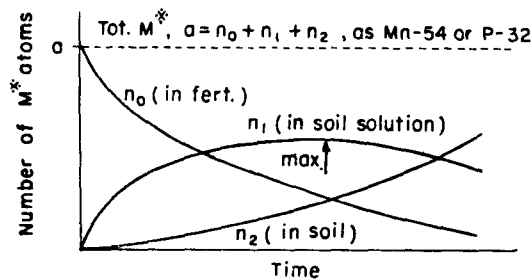


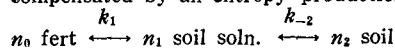
Fig. 4. Diagram showing the number of M* atoms, n, in the phases 0, 1, or 2 as a function of time.

$$n_0 = a \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

$$n_1 = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t})$$

$$n_2 = a \left(1 - \frac{k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t}}{k_2 - k_1} \right) + \frac{k_1 \cdot e^{-k_2 \cdot t}}{k_2 - k_1}$$

Assuming no isotopic effect, the chemical equilibrium of system will remain undisturbed; the flux of M*-atoms from phase 0 to 1 and 2 being an exergon process ($\Delta G < 0$), the free energy produced is almost completely compensated by an entropy production.



는 A-value는 表面磷酸, L-value, E-value와는 다른 몇가지 점에서 좀 특이한 概念을 內包하고 있다. 본시 Fried Dean(1952)이 제창한 A-value는 作物體가 吸收할 수 있는 培地의 有効可給態磷酸이 얼마나 되는가를 測定하겠다는 것인데 Fried(1964)의 定義에 따르면『A-value란 어떤 特定營養成分을 同位元素로 標識하여 이 標準肥料量을 基準으로 삼아 土壤의 有効成分含量을 測定하는 方法으로 첫째 同一養分이 두가지의 形態로 용액중에 존재하면 植物體는 그 두가지 形態의 양분存在比率에 따라 比例的으로 吸收할 것이므로 植物體를 分析해서 定量的인 比例關係를 比放射能으로 測定할 수 있으며, 둘째 두가지 形態의 養分存在比率을 一定하다고 전제해야하므로 되도록 土壤과 供給된 다른 形態의 肥料成分間에 어떤 相互作用도 最少로 하여야한다.』

위와같은 定義를 數式으로 表現해 보면 다음과 같다.

$$a:b=A:B$$

$$A=B\left(\frac{a}{b}\right)$$

$$y=S*\text{plant}/S*\text{fert}=\frac{b}{a+b}$$

$$A=B\left(\frac{1-y}{y}\right) \dots\dots\dots (9)$$

a: 植物體가 吸收한 P-31 量

b: " " P-32 量

A: 標準肥料單位量으로 계산된 土壤중에 有効態 磷酸 A-value

B: 土壤에 施用한 標準肥料量 P-32

S*: 植物體와 土壤에 供給된 標準肥料의 比放射能

y: 植物體 磷酸中 標準肥料로부터 由來한 fraction

1-y: " " 土壤磷酸으로부터 由來한 "

A-value가 論理的으로 타당성을 지니기 위해서 그 두가지 前提條件을 滿足시켜 주어야 하는 데, 定量的이고 比例的으로 吸收한다는 것과 土壤과 標準肥料間에

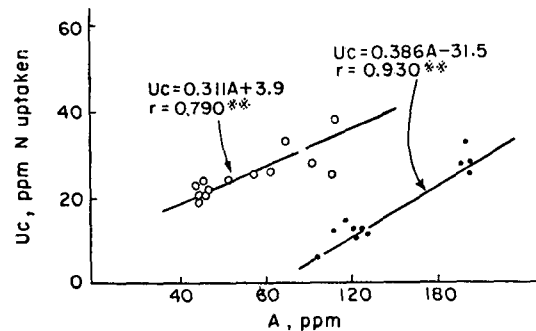


Fig. 5. Relationship between plant uptake of soil N and A-values calculated from the data of Aleksic et al

Table 2. A-value 와 L-value 의 差異點

	A-value	L-value
測定條件	標準肥料單位로 求한 土壤磷酸의 availability 를 測定하기 위한것	作物體에 有効한 置換性土壤磷酸 total quantity 를 측정하기 위한것.
反應條件 ①土壤과 肥料間의 相互作用 ②Carrier 와 同位元素 稀釋法 ③Soil System.	最少限으로 줄여야하고 短期間 實驗 P ³² 로 標識된 標準肥料 混合함이 없이도 根系에 對한 P ³² placing 이 가능하다.	平衡에 도달할때까지 充分한 反應條件과 長期間 實驗 Carrier free 에 가까울수록 置換反應이 促進 均質하게 混合시켜야 하고 no placing.
結 果 ① Pot 實驗 ② 圃場實驗 ③ 單 位	A-value 값은 土壤利用 정도에 따라 從屬的, pot 內의 흙 전체가 利用되었다면 L-value 와 同一하다. 土壤磷酸의 利用度, 有効化를 特長적으로 평가할 수 있다. 有効態磷酸量(標準肥料로서) 單位土壤量	L-value 값은 土壤利用 정도에 對해 獨立的 不可能하다 置換性磷酸量 單位土壤量

相互作用을 最少로 해야한다는 前提는 일면 많은 論難의 餘地를 남겨놓고 있다. 즉 吸收時間은 最少限 播種後 自家營養時間을 지나야하며 標準肥料로서 標識된 成分을 첨가하면 아무리 相互作用을 無視해야한다해도⁵⁾ L-value 와 다를 바가 없기때문이다. 이런點에서 歐州地域에서는 A-value 代身에 차라리 土壤과 施用된 標識成分間에 相互作用을 充足시켜 置換平衡에 도달케 한後 植物體로 하여금 吸收케 한다는 L-value⁵⁾를 택하기도 한다. 또 Table. 2에서 보는 바와 같이 A-value 와 L-value 의 單位에 있어서 有効態磷酸과 置換性磷酸사이의 구체적인 差異가 없는 듯이 보인다.

A-value 에 영향을 미치는 要因에는⁵⁾

① 作物의 種類와 그 營養要求性 ② 吸收期間 ③ 土壤水分 ④ 다른 營養要素와의 相互關係 ⑤ 施用肥料形態 ⑥ 施用量 ⑦ 施用部位等 매우 복잡하다. 그中 土壤學的인 面에서 明確히 固定시켜야 할 것은 L-value 와 區別짓기 爲해서라도 과연 相互作用이 없을 수 있겠는가, 또 比例의으로 吸收한다는 根據는 어디에 있는가 하는 點들이다. 따라서 A-value 가 도입된지 10餘年이지났지만 現在도 그 論理的 妥當性如否가 再檢討되고 있으며 A-value 가 植物에 有効한 養分量을 測定한다는 概念 그 自體보다도 A-value 를 應用하기 위해선 그 以前에 모든 實驗條件에 對해^{5) 14)} 확실한 解析이 수반되어야 할 것이다.

A-value 는 同位元素가 農學的으로 利用된 以後 가장 널리 알려진 概念中에 하나다. P-32, N-15 등 실제로 圃場에서⁴⁾ 實施되어 많은 성과를 올린 것도 事實이지만 1962年 Austria 에서 개최된 同位元素의 農學的利用

이란 심포지움에서 A-value 를 제창한 當者인 M. Fried 와 L. A. Dean 과 各國의 學者들 사이에 論難된것을 참고해 보면 아직도 실제로 모호한 점이 한두가지가 아니다.

Fried: A-value 에 定量的인 意味를 주는 두가지 前提條件의 論理的 妥當性如否에 대해서는 예전처럼 주장하고 싶지만 어쨌든 유효양분량의 가장 理想的인 計量법을 찾지 못한건 사실이다.

Lamm: 이제까지 장시간동안 A-value, L-value 에 對해 토론했지만 나로서는 아직도 혼란된 채로 묻고 싶다. 한마디로 A-value 가 어떤 의미에서 作物에 有効성분량 (availability)이라고 하는가? 나는 否定的이다.

Dean: 어쨌든 A-value 와 L-value 는 다른 概念이다. 어떤 조건에서 같은 값이 나올수도 있겠지만, L-value 보다는 A-value 가 더 廣義라고도 할 수 있고……

Ulrich: A-value 假定中에 施肥量 多少에 따라 同一-표준비로라도 變化하지 않는다는게 事實인가? 또 土壤磷酸 多少에 따라 비례적 吸收가…….

Fried: 實驗的인 意味로 받아들여져야 할 것이다. 또 토양인산량이 처음부터 아주 낮은 토양이라면 A-value 실험자체가 무리한 것이다. 극단적예에 불과하다.

Harward: FRIED와 DEAN의 說明에도 나는 아직도 A-value 와 L-value 를 區別 못하겠다. 똑같은 토양에다 다른 종류의 표준비료를 사용한다면……

Dean: 적대치. 즉 그 표준비료량에 따라 다르게 환산될 것이다.

Mokady: A-value 는 availability 를 측정한다고 하는데 대체 어떤 양분의 availability 란 무엇인지?

Dean: 매우 어려운 질문이다. 솔직히 말하면 나 자신도 availability 를 정의내리기 곤란하다. 농학자들 마다 서로 다른 개념으로 받아들이고 있다. 한가지 사실로는 약 100년전쯤부터는 어떤 양분의 토양존재량 전부가 식물체에 要求되는게 아니므로 식물체가 필요로하고 또 생육이나 결실, 생산력등에 영향을 미치는 양을 뜻한 것

이다.

Fried: 그 용어의 뜻 그대로 有効量이다.

Mokady: 그렇다면 토대체 어떻게 availability란 개념조차 정의되지 않은채 A-value를 주장한단 말인가?

Dean: 종래에 화학적인 추출방법으로 쓰이던 available과 구별지워 측정한다는 뜻으로 쓴 것이지만, 하여튼 availability 개념에 명확한 정의가 필요한 것 같다.

Amer: A-value가 availability에 표준처럼 주장한 것에 수긍할 수 없다.

Dean: 되풀이하는 것 같지만 A-value는 토양성분의 유효량에 대한 표준으로 쓰일 수 있다고 확신한다.

Essafi: 논란은 분분하지만 어느 누구도 결론내리기는 곤란하다. 나로서는 有効成分 측정예 physiological Analysis를 응용할 가능성을 제시하고 싶다. Isotopic dilution보다도 더 높은 相關을 나타냈다는 보고가 있다.

이 심포지움에 참석했던 Denmark의 Lamm은 다음과 같이 요약해서 말하고 있다.^{5, 6)} (Fig. 4)

『同位元素稀釋法이 有效量分量的의 指數算出에 使用되고 있지만 前提條件에 따르면 實驗過程上 매우 難點이 많다. 그렇다고 해서 전혀 度外視하자는 건 아니다. 이 방법 역시 圃場試驗에서조차 疑問점이 많다. 앞으로는 실제로 土壤과 養分間에 여러가지 反應과 作用을 몇개의 要因으로 分析하여 한가지씩 살펴본 後에 有効度를 判定할 만한 方法을 包括的인 指數로서 成立시키는 게 타당하리라 본다.』

다시 말해서 앞에 언급된 Fig. I의 土壤에서의 磷酸存在樣式, 이에 對한 이제까지의 갖가지 接近方法, 그리고 要因分析을 綜合的으로 다루어야 할 것으로 생각된다. 지금까지 置換性磷酸, L-value, E-value, A-value들은 labile-P와 Isotopic dilution에 依한 어느一面을 重點的으로 살펴본 것에 지나지 않는다.

더구나 畚作中心에 湛水土壤^{4), 15), 32)}인 경우는 磷酸에 對한 위에 4가지 要因中 어떤 장애요인에 의한 것인지 未知數지만 磷酸施用效果가 뚜렷지 못하다는 事實은 湛水土壤에 對한 4가지 要因들을 상세하게 再構成해야 한다고 주장하기에까지 이르고 있다.¹²⁾

III. Adsorption Isotherm과 Capacity factor

1. 土壤에 依한 磷酸吸着

膠質化學에서 取扱해 온 吸着理論은 주로 고체나 액체에 依한 Gas에 對한 吸着關係이지만 土壤에서는 土壤溶液中の 磷酸을 吸着하여 土壤粒子表面의 인산농도가 용액보다 훨씬 높은 경우를 말한다. 養分의 Quantity

factor로서 Labile-P를 가지고 表面磷酸, L-value, E-value, A-value를 推定하는 것은 Capacity factor로서 吸着과 土壤磷酸存在形態를 究明한다든지 실제로 粒子自體를 把握코저하는 內容들과는 對象과 接近方法이 다르다. 다시말해서 Isotopic dilution이나 Exchange는 土壤溶液(또는 식물체에 吸收시켜)에서의 反應結果를 測定하는 데 反해, 吸着은 土壤粒子表面을 對象으로 하기 때문이다.

토양입자에 吸着되는 機作은 매우 複雜하지만 脫着⁸⁾(粒子로부터 용액으로 이동)에 關한 연구와 함께 대개의 경우 純粹한 粘土鑛物, Al 또는 Fe 化合物, 이온교환수지, Hydroxyapatite 같은 單位粒子를 가지고 研究되어 왔다.

吸着現象을 論하기 前에 우리는 吸着劑(Adsorbents)인 土壤粒子의 組成과 機能을 알아야 하는데 土壤에서의 磷酸이 어떤 形態로 結合되어 있는가를 알려면 分別抽出(Fractionation)을 해야하고 粒子의 結晶에 對해서는 X-ray 廻折分析和 粒徑分離를 해보아야 한다.^{8), 9), 10), 19), 30)} 그 理由는 供給磷酸이 土壤溶液에서 溶解되어 그 中 磷酸成分이 粒子表面에 吸着되는 것은 粒子性質에 따라 左右되기 때문이다. 밝혀진 바에 依하면 土壤내 磷酸은 水溶性 磷酸(Ws-P), 알루미늄과 結合되어 있는 인산(Al-P), 철과 結合되어 있는 인산(Fe-P), 이중에 강한 환원제에 의해서 추출되는 Fe-P를 Rs-P라 함), 칼슘과 結合되어 있는 인산(Ca-P), 그리고 結晶格子内部에 강하게 결합되어 있는 Al-P, 또는 Fe-P(Oc-P)等으로 存在한다고 알려져 왔다.

即 土壤粒子의 化學的 組成에 따라 Ws-P, Al-P, Fe-P, Rs-P, Ca-P, Oc-P 등의 형태가 되는데 各기 磷酸에 對한 親和度, 結合方式이나 行動들이 相異하기 때문에 吸着作用에 있어 여러가지의 重要的 역할을 하는 것이다. 이러한 역할들은 나아가서 Capacity factor로서의 인산공급을 파악하려 할 때도 Labile-P라는 要因과 밀접한 相關이 있음은 물론이고 直接的으로 磷酸有效도와 연결지워 생각할 수도 있다.¹⁹⁾

酸性土壤에서는 대부분이 Al-P, Fe-P로 存在하고 알카리성 토양에선 상대적으로 Ca-P의 存在가 支配의이다. 또한 吸着 또는 置換反應이 經時的으로 進行됨에 따라 存在形態相互間의 比率이 바뀌는 것이므로^{27), 29), 33)} 吸着이나 有効度문제를 다루는데 있어 留意해야 한다. 그러나 反應進展에 따라 그것의 結合에너지를 살펴서 Gas 吸着에서처럼 單純한 物理吸着(Van der Waals 吸着)과 化學吸着(Activated 吸着)을 吸着熱(kcal/mole)의 差異로서 區別하듯이 Ws-P, Al-P, Fe-P, Rs-P, Ca-P, Oc-P들의 吸着熱의인 해석이 可能하기만하다면 Lang-

muir Isotherm 을土壤磷酸吸着에 적용시켰을 때도 gas-solid 系の 경우처럼 單分子層을 形成하는 지의 여부와 Edgington 이主張하는 것처럼 表面에서의 吸着이 結晶成長理論에 符合되는지의 如否도 좀더 明快하게 밝혀질 것이다.

土壤에 依한 인산흡착, 즉 앞에서 말한 6가지의 存在形態를 labile-P 와 같은 어떤 土壤의 磷酸供給能으로 가정한다면 吸着程度는 供給能의 反對過程으로^{8, 15, 19, 23)} 생각할 수도 있다. McLean 과 Logan 은²⁵⁾ 2價, 多價 陽이온에 依한 水溶性인산염의 不溶性化를 검토하면서 이러한 吸着固定能이 낮은 土壤에서는 옥수수유묘의 P 함량이 施用肥料의 人산성분 溶解度와 직접비례하여 增加했고 吸着固定能이 높은 土壤에서는 그 濃도가 증가하면 幼苗의 P 吸收량이 줄어들었다고 보고하고 있다. 또 이렇게 人산吸着이 높은 土壤에 石灰施用을 해도 根本的인 施用磷酸의 吸着을 막을 수는 없었다.

DeDatta et al 들은¹⁵⁾ 舊土壤에 對한 Capacity factor 를 관찰하면서 Olsen(1963)이나 Chang(1964)처럼 湛水土壤에서의 磷酸有効度を 供給하게 單정짓지 말라는 충고를 하고 있다. 湛水상태에서는 施用인산이 5~9日만에 吸着固定되는 데 P-32로 표지된 施用磷酸의 吸着은 酸性및 中性土壤에서는 상당히 빠른 속도로 일어나서 土壤溶液中的 人산농도가 급격히 저하되었고 알칼리성 토양에서는 그래도 상당기간 人산 농도가 保持된다고 하면서 labile-P 또는 置換性인산이 同位元素置換에 의한 것이기는 하나 이러한 吸着固定機作으로 보아 다분히 Capacity factor 인 分別抽出인산형태와 粘土鑛物學的인 要素에 支配되는 것 같다고 결론짓고 있다. 施用인산으로부터 吸收된 식물체내인산의 비율은 전체 人산량의 약 8~27%가량 되며 湛水土壤의 pH 變化和 酸化還元시스템에 따라 Al-P, Fe-P 의 濃도 차이를 관찰할 수 있었다고 했다. 또한 P-32의 濃도內 잔류정도는 약 4日間の 平衡條件下에서 kaolin 형의 酸性 latosolic 土壤에서 제일 적었고 montmorillonite 형의 土壤에서는 상당히 많은 편이었으나 알칼리성 토양에서는 吸着이나 同位元素置換에 따른 損失이 거의 없었다.

이처럼 土壤에 依한 磷酸供給能이나 有効度는 Intensity factor 나 Quantity factor 만으로는 斷定하기 어렵기 때문에 Capacity factor 까지 열두에 두고 연구해야 할 것이다. Tripathi, Tandon, Tyner 들은¹⁹⁾ 印度地方의 砂質土壤을 가지고 연구한바, Ca-P 와 植物體 吸收磷酸과는 高度의 相關이 있었고 土壤檢定方法中 Olsen-P가 有効能인산測定值에 가장 가깝다고하면서 이는 Larsen (1967)이나 Mehta 와 Patel(1963)의 연구결과와도 일치했고 Al-P:Fe-P:Rs-P:Ca-P=1:1.5:10의 비율로 存

在하며 labile-P 와 직접상관은 없었으며 대략 Ca-P 는 약 41%로 CaCO₃ 결정내부에 存在하는 것 같았고 Al-P 는 Olsen-P 44.2%, 와 Bray-P 66.9%등으로 구성되고 이는 P-32 置換性P로 약 58.9%가량이라고 했다.

沖積土壤에 對한 分別抽出法과 粒徑分析을 종합한 연구로는 Syers et al (1969)⁹⁾들이 있는데 Hanley et al (1965)²⁶⁾, Scheffer et al(1960) 들처럼 Sand 에 있는 磷酸은 주로 土壤自體가 含有하고 있던 磷酸이고 Clay 에 있는 人산은 2次的인 것으로 蓄積이나 土壤有機無機磷酸으로 構成된다고 하면서 새로이 발달되는 沖積土에 Ca-P 는 전체무기인산의 약 2/3, 오래전에 발달된 沖積土에선 좀 줄어들어 1/5정도라고 보고하고 있다.

앞서, labile-P 가 同位元素로 置換되는 機作과 土壤無機磷酸의 存在形態를 關係지어보면 置換性磷酸의 大部分은 Al-P 와 Fe-P 로서 初期置換에선 주로 Al-P > Fe-P 였다가 時間이 길어지면 Fe-P 의 분포량이 증대했다.³³⁾ 즉, 置換이나 吸着에서 反應性的 差異를 엿볼수가 있다. Tandon 과 Kurtz 는 이어서 Al-P 와 Fe-P 와의 相互變換은 反應時間 30分동안에는 28~162ppm P/hr. 였고 이후에는 22~72ppm/hr. 로 進行되다가 24時間經過後엔 低下되어 겨우 2ppm/hr. 정도를 넘지 않음으로써 置換이나 吸着反應時에 土壤無機磷酸의 內部的인 動態를 重要視하기에 이르렀다.

Muljadi, et al(1966)³³⁾들은 粘土鑛物 Kaolinite, Gibbsite, Bentonite 같은 Al₂O₃ 結晶粒자를 使用해서 pH 3~10, 濃도인산농도를 10⁻⁵~10⁻¹M 범위에서 吸着되는 차이를 관찰하여 濃도에 따라 다음 세가지로 뚜렷이 區別된다고 했다. I) 10⁻⁵~10⁻⁴M 사이, II) 10⁻⁴~10⁻³M, III) 10⁻³~10⁻¹M. 이 磷酸濃도에 따라 結晶에는 서로 다른 反應部位가 있어 I), II)는 結晶面으로서에 위치한 Al 原子에 依한 吸着이고 III)은 吸着等溫式에서 直線으로 表現할 수 있는 것으로 結晶構造의 不定形部位로 磷酸이 끼어드는 現象일 것이라고 推定했는데 여기서 吸着反應에 대한 等溫式的 成立을 시사하고 있는 點은 주목할만하다. Fried 와 Shapiro(1956)에 의하면 吸着의 어떤 反應部位, 即 分別抽出法에 依한 土壤磷酸의 6가지 存在樣式은 吸着이건 脫着이건 證류수로 抽出을 거듭해 보면 抽出初期에는 상당량씩 抽出되다가 어느횟수에 이르러선 급격히 감소하는 脫着形反應과, 抽出횟수에 따라 變化가 그다지 크지않고 완전하게 抽出되는 酸性土壤에서의 磷酸化合物로부터 소량씩 溶해되는 경우로 명확히 區別지을 수 있었다고 했다. 그러므로 水溶性磷酸에 대한 研究라든가 長期間 反應시켜도 Al-P, Fe-P 의 대부분이 어떤 變化나 活性의 差異를 보여주지 않는 경우가 있다는 사실로 미루어 吸着이나 脫着에서

分別抽出의 各各의 存在형태가 重要な 기능을 하고 있는 것이 아닌가 생각된다.

結果的으로 이들의 吸着現象이 Isotherm에 적합한가 아닌가를 論하기 前에 잠깐 Capacity factor에 또 다른 重要な 要素인 土壤粒徑分析과 磷酸問題, 母岩관계 등을 살펴보자. Hanley와 Murphy(1970)는 보고하기를 대체로 粘土礦物에 磷酸이 제일 많이 分布했고 Sand는 제일 적었으며 前者는 주로 Fe-P, 後者는 Ca-P를 많이 含有하고 있었고 母岩組成과 淋排水條件도 P分布와 含量에 많은 差異를 보여주었다고 했다. 이처럼 土壤自體의 性格을 規定짓고 있는 要素들은 吸着現象을 論할 때 결코 소홀히 넘겨버릴 수 없는 것들이다.

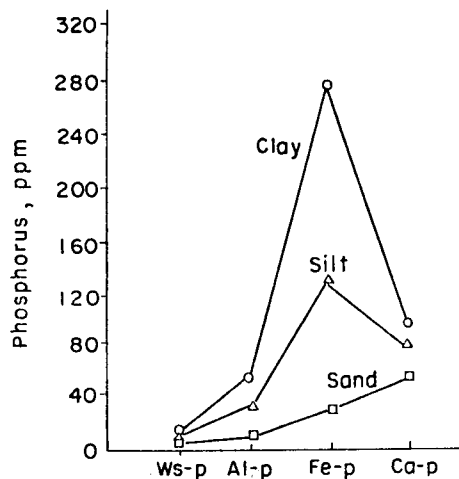


Fig. 6. Phosphorus forms in particle size separates of soil (from Hanley, 1965.)

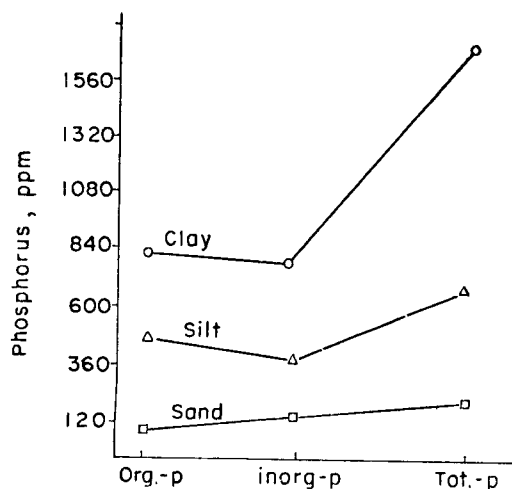


Fig. 7. Organic, inorganic and total-p in particle size separates of soil (from Hanley, 1965)

2. 吸着等溫式

Gas 粒子가 固體表面에 吸着될 때 壓力이 增加하거나 溫度가 낮아지면 吸着이 增加하는 것처럼 吸着은 Le Chatelier 法則에서의 Heat Content 또는 Enthalpy의 變化 ΔH , 即 吸着熱을 생각했었다. 土壤에서는 이와 다른 機作에 依한 것이겠지만, 一定한 溫度下에서 壓力代身에 溶液의 濃度を 因數로하고, 化學吸着이 10~100 kcal/mol 일때 gas 分子의 單分子層까지만 成立되고 以上の 吸着은 그 化學吸着力이 급격히 低下된다는 Langmuir(1916) 吸着等溫式을 적용해서 Olsen과 Watanabe(1957)는 土壤에 依한 磷酸吸着을 說明하려 했다. 이들은 처음에는 一定溫度, t에서 壓力과 吸着과의 關係를 實驗的으로 表現한 다음의 Freundlich 吸着等溫式을 도입했었다.

$$X = a \cdot c^b, \quad \log X = \log a + b \log c \quad \dots\dots\dots (10-1)$$

X: 單位土壤當 吸着되는 磷酸量

c: 溶液의 磷酸濃度

a, b: 吸着劑와 吸着質의 常數(t°C 때)

그 결과 이 式은 극히 제한된 농도에 成立되고 이 경우 아무런 意味도 없는 常數 a, b를 가지고 實驗的으로 成立시킨 等溫式이었을 뿐이다.

그런데 Gas 分子와 壓力과의 力學的關係는 磷酸分子와 濃度の 概念으로 바꾸어 볼 수 있겠고¹⁾ 또 固體表面에선 吸着과 脫着이 어떤 平衡狀態에 있게 될 것이므로, 지금 磷酸分子가 吸着되어 가리워진 固體表面積을 $1-\theta$ 라 하고 아직 吸着되지 않았거나 脫着된 表面積을 θ 라 하면

$$kc(1-\theta) = k'\theta, \quad \theta = \frac{kc}{kc+k'} \quad \dots\dots\dots (10-2)$$

k와 k'는 各各 $1-\theta$ 와 θ 에 對한 Rate constant. 이러한 論理下에 整理해 gas 吸着과 人山吸着을 비교하면

(gas-solid) (liquid-solid)

$$v = \frac{v_m k p}{1 + k p} \longrightarrow \frac{x}{m} = \frac{k b c}{1 + k c} \quad \dots\dots\dots (10-3)$$

$$\frac{v}{p} = \frac{1}{k v_m + p} + \frac{p}{v_m} \longrightarrow \frac{x}{m} = \frac{1}{k b} + \frac{c}{b} \quad \dots\dots\dots (10-4)$$

v: 固體單位 무게當 吸着되는 gas 量

$\frac{x}{m}$: 土壤 100gm 當 吸着되는 磷酸量

p: gas 壓力

c: 平衡상태의 磷酸濃度

v_m : 固體表面에 gas 分子 單分子膜을 形成할 때의 最大吸着 gas 量

b: 最大吸着量

k: 固體의 gas 原子에 對한 結合 energy, 常數

k: 磷酸에 對한 土壤粒子의 結合 energy로서 의 常數

式(10-3)은 흡착방정식이고 式(10-4)는 이의 직線式이다. $\frac{1}{b}$ 또는 $1/v_m$ 은 기울기 (slope), $1/kb$ 또는 $1/kv_m$ 은切片(intercept)이 되며, 흡착시의 energy는

$$k = \frac{\theta}{(1-\theta)c} \approx \frac{(\text{slope})}{(\text{intercept})} \quad (10-5)$$

θ 는 앞서 gas 흡착에서처럼 磷酸濃度 c 일때 最大吸着의 表面積에 따른 fraction이다. $\theta=0.5$ 일 때 土壤粒子表面은 半정도 飽和되고 이때 $k=1/c$ 이 된다. 용액濃度の 逆數를 取하면 半飽和되었을 때의 k 값을 求할 수 있다는 말이다. k 값에 對해서는 自由에너지 概念으로 取扱할때 아직 문제점이 없는 것이 아니므로 土壤에서 吸着等溫式을 적용할때 좀더 자세한 論理的展開을 必要로 한다.

Olsen과 Watanabe는 비교적 低濃度磷酸용액에 吸着反應을 等溫式으로 說明함에 있어 첫째 表面置換으로서 吸着極大를 얻으면 이를 하나의 土壤特性 即 Capacity factor로 定量的인 測定이 可能하고, 둘째 磷酸을 吸着하는 힘의 強度를 k 값으로 比較할 수 있는 有利한 點이 있다고 했다.

일반적으로 磷酸固定은 두단계反應을 거친다고 알려져 왔다. Haseman et al(1950), Kurtz, et al(1946)들이 이미 밝혀낸 바 있고 앞에서 Labile-P의 表面置換磷酸反應에서도 나타난 事實이지만 反應初期에 迅速한 反應과 그 後에 비교적 緩慢한 反應이 그것이다. 즉 많은 論文들이 밝혔듯이 粒子表面에서 Hydroxyl ion에 對해 磷酸이 置換되는 初期의 迅速한 反應이 그 한 단계이며

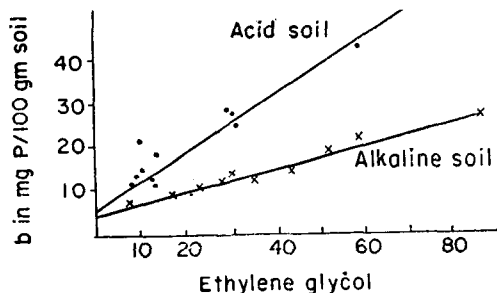


Fig. 8. Relationship between the phosphorus adsorption maximum from the Langmuir isotherm and the amount of ethylene glycol retained by two groups of acid and alkaline soils (from Olsen and Watanabe, 1957)

Low와 Black(1950)이 지적한 것처럼 일정단계에 이르러선 沈澱鐵과 알루미늄磷酸, Fe-P와 Al-P,의 크기가 서서히 增大되는 反應이 제2단계가 된다. gas 粒子들이 固體表面에 吸着되어 單分子層을 形成한다는 Langmuir Isotherm은 單純한 物理的 置換이나 吸着이 아니고 粘土礦物이나 金屬의 Hydrrous oxide 結晶格子面 모서리에

있는 置換性 Fe, Al, Ca 이온들과의 反應이 進行되는 原子價結合에 依한 化學吸着이라고 한다.³⁾ 때문에 乾燥시킨 土壤이나 長時間反應을 시켰을 때는 吸着磷酸의 일부는 P-32와 非置換性으로 되는 데 이 경우 眞正한 意味의 置換平衡이라고 할 수는 없을 것이다. 이렇게 일단 吸着된 磷酸은 表面置換은 물론이고 Al-P, Fe-P, Ca-P 또는 이들의 複合體로 存在하기도 하여 우리가 表面磷酸이라고 부르는 인산은 이들 各各의 存在形態와 混在되어 있고 實際로 表面置換인산과 作物이 吸收利用할 수 있는 有效成分량과의 關係를 論할 때 分別抽出된 各 磷酸形態를 반드시 고려해야 할 것이다.^{8, 9, 19, 24)}

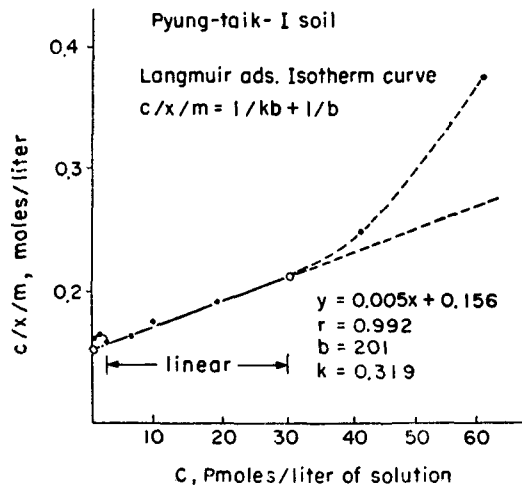


Fig. 9. Linear relationship between $c/x/m$ and c , obtained from the Langmuir isotherm (from Shim, 1971)

吸着極大常數 b 는 幾何學的인 表面積(Fig. 8)의 크기와 직접 相關되는 것인데 알카리성토양보다 酸性土壤에서 더 큰값이 되며 k 값 또한 酸性土壤에서 더 크므로 결국 산성토양이 보다 많은 인산을 강한 힘으로 吸着한다고 쉽게 짐작할 수 있다. 그런데 Al이나 Fe의 化學的存在形態를 左右하는 것은 土壤溶液의 酸化還元정도로써 b 와 k 값이 粒子結晶面의 性質이나 母岩의 風化정도와 직접상관이 없는 것 같다는 사실은 좀더 상세히 연구되어야 할 것이 아닌가 싶다.

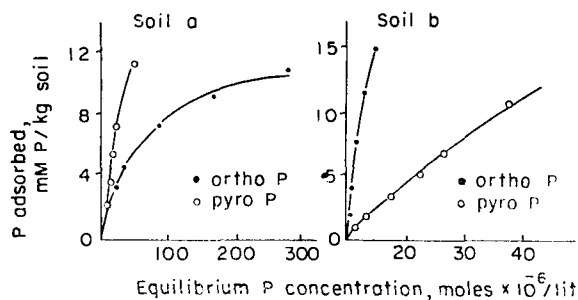
Langmuir Isotherm에 對해 Adamson(1960)은 다음 세가지 사항을 推定하였다. ① 吸着에너지는 일정하며 吸着部位는 있으나 吸着物質 상호간에 작용은 없다. ② 吸着은 局所 部位에서도 可能하지만, 表面吸着된 인산분자間에는 轉移運動이 없다. ③ 吸着極大를 單分子層형성이 完了된 것과 관련지을 수 있다. 그러나 이러한 推定은 인산용액濃도가 높을 때는 單分子層으로 끝나는 것도 아닐테고 直線關係式이 幅이 좁은 농도범위에서만 成立된다는 등 몇가지 點에서는 아직도 一般化시킬 수

Table 3. Relationship between Adsorption maximum and Bond force from the Langmuir adsorption isotherm (from Shim, 1971)

Soil code No.	1/b, slope $\times 10^{-2}$	b, ads. max. mg. p/100gm soil	1/kb, intercept	k, bond force, lit. /p moles $\times 10^{-1}$	r, regression
Yangpyung I	2.22	45.05	0.130	1.725	0.9970
" II	2.21	45.21	0.124	1.791	0.9932
Puchun	1.96	50.92	0.137	1.437	0.9900
Pyungtaik I	0.50	200.80	0.156	0.319	0.9919
" II	1.37	73.13	0.143	0.955	0.9758

없는 것이다. 그래도 Gunary와 Sutton(1967)은 b와 k 값을 가지고 置換性인산량이나 有効인산량을 결정짓는데 충분히 利用할 수 있다고 主張하고 있다.

萬一 肥料로 施用되는 인산의 형태가 다를 때 等溫式은 어떻게 變化하는가. (Fig. 10) Sutton과 Larsen (1964)¹⁶⁾, Gunary (1966)들의 보고에 의하면 pyrophosphate, $H_4P_2O_7$ 를 施用했을 때의 b 값이 orthophosphate, H_3PO_4 에 보다 더 크며 k 값은 낮았다. 그렇다면 다음 두가지 점에서 흥미롭다. 첫째 pyro-P 분자는 두개의 磷酸源을 包含하므로 同一粒子表面積 또는

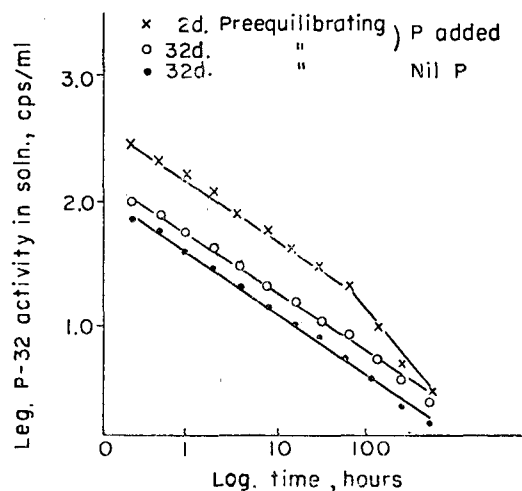
**Fig. 10. Adsorption isotherms for orthophosphate and pyrophosphate in two contrasting soils (from Gunnary, 1966)**

吸着部位에 더 잘 吸着될 것 같지만 分子크기로 보아 ortho-P 보다 크다면 더 많이 吸着될 것만도 아니다. 둘째 pyro-P 이온의 原子價가 더 높고 電荷量이 크지만 陰이온 吸着機作에서 왜 k가 낮은가? 명확히 밝혀지지 않은 이 두 가지 事實은 인산이온이 單純한 反應機作에 依해 吸着固定되는게 아니라는 뜻이다. 이를 粒子表面에서의 微細結晶形成過程中에서 비롯되는 것이라고 주장하는 이들도 있다. ortho-P는 우선 粒보기 吸着 pattern이 hydroxy apatite의 아주 적은 微細結晶을 形成해서 活性部位에 付着되어가는 데 비해서 pyro-P는 이런 正常的인 結晶形成이 아닌 더 작고 덜 定定된 상태의 微細粒子로 進行된다고 보는데 그러나 이러한 說明이 完全하게 論證되기에는 해결되지 못한 점 아직도 많은 것 같다. ^{20, 21, 22)}

V. Edgington Equation과 Reaction Order

土壤磷酸에 對한 Intensity, Quantity, Capacity, Mobility 要因中 動的側面에서 磷酸集積過程을 力學的으로 表現하고자 시도되는 理論은 Edgington의 方程式이 있다. 本來 Mobility factor는 粒子로부터 磷酸成分이 溶解되어, 용액中에서 다시 植物體 뿌리에依해 吸收되는 全過程을 통해 濃度均配 또는 에너지 均配원리에 作用하는 factor를 뜻한다.

Fig. 1으로 되돌아 가보자. 要因分析面에서 보면 Mobility factor 以外에 다른 要因들은 모두 어떤 에너지 平衡原則에 立脚한 靜的要素에 지나지 않는다. 이제까지 磷酸肥効를 如何히 測定할 것인가라는 目的을 가지고 Isotope dilution, Exchange, A-value, Adsorption 등을 살펴보았지만 土壤과 溶液, 溶液과 徑根吸收라는 서로 다른 相間에 測量結果에 대해 總括하여 “왜”라는 疑問을 던져보면 새삼 Mobility factor의 意味가 眞實하

**Fig. 11. Effect of preequilibrium time and phosphorus addition on P-32 exchange (from Larsen, 1967)**

게 부각된다. 이疑問에 대한 解答이 完全할수만 있다면 어쩌면 肥効의 計量化를 可能케 할지도 모르겠지만, 그러나 적어도 土壤系에 관한 限 너무도 관여하는 要因이 많아 問題는 그리 쉽지가 않다. 아마 최소한 經時的 變化를 函數의 表現을 빌어 그 反應의 內容이 “어떻게” 進行된다는 說明에 滿足해야 할지도 모른다.^{1), 5), 24)}

일찍이 McAuliffe, et al (1948)들이 관찰한 Isotopic dilution에서 土壤현탁액이 보여주는 初期에 迅速한 反應과 次後에 緩慢한 反應은 적어도 두段階의 서로 다른 反應임을 알 수 있게 하며 Talibudeen(1958)의 主張처럼 P-32 carrier 용액의 放射能測定결과가 經時的으로 増減한다는 事實은 置換, 吸着反應의 速度가 一律의 아니라는 것을 증명한다. Fig. 11, 12은 Larsen의 실험에서 용액중에 放射能變化를 時間에 따라 측정하고 이를 log-log로 나타내면 일정한 기울기의 直線式이 되어 Rate of reaction을 計算할수 있음을 보이고 있다.

실제로는 土壤粒子和 溶液, solid와 liquid phase, 을 대충 平衡에 도달케 한 後 p-32를 첨가하여 同位元素 置換速度를 관찰하게 되는 데 이때 주의할 점은 土壤微生物의 影響을 上記 反應系에서 억제해야하는 일이다. Goring(1955)과 Larsen(1967)은³⁾ 各各 微生物의 代謝産物의 影響과 特히 CO₂의 影響을 검토한 바, 이들의 影響으로 反應次數에 現저한 差異가 있음을 지적했다.

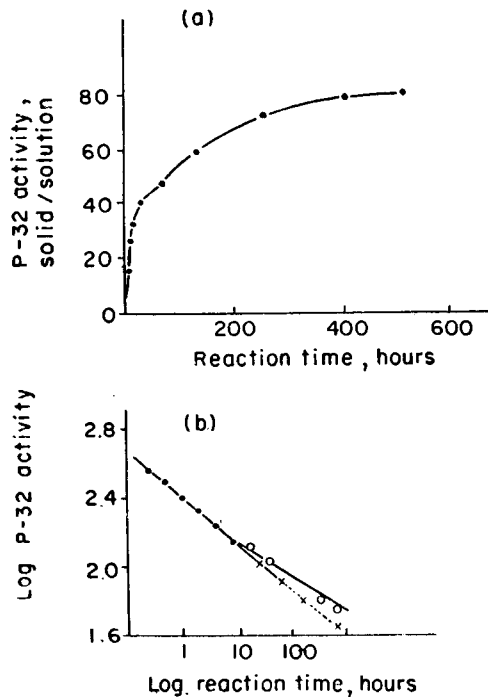


Fig. 12. The distribution of p-32 between solid and liquid phases as a function of the time (from Larsen, 1967)

Fig. 11과 12를 보면 어느 일정시간까지는 일정한 기울기로 진행되다가 변화하는데 Larsen은 이를 同位元素置換反應이 어느 때 가서는 土壤으로부터 溶解되어 나오거나 또는 置換速度의 차이때문이라고 설명했다. 이런 현상을 좀더 구체화시킨 것이 Edgington의 再結晶形成이라 볼수 있다.

Edgington(1965)²⁾이 이르기까지 본래 Hydroxy apatite에 의한 tracer kinetics로는 交換, 擴散, 再結晶反應 등이 있으나 反應을 長時間 持續시켰을 때는 再結晶作用이 가장 dominant할 것이라며, 粒子表面에 磷酸의 微細한 結晶生成에 의한 그 表面積의 増加를 無視할 수 있다면 (11-9)와 같은 反應式으로 나타낼 수 있다고 했다.

生體內 뼈속에서 RI tracer를 注入했을 때 뼈속에 保持되는 tracer kinetics에 對해서는 Glass(1962), Weikel(1958), Neuman과 Neuman(1958), Holtzman(1965)들의 활발한 研究로 retention, R은

$$R = a_1 e^{-\beta_1 t} + a_2 e^{-\beta_2 t} + \dots + a_n e^{-\beta_n t} \dots (11-1)$$

로 $R = At^{-b}$ 라는 指數函數가 된다. 전체적인 반응을 통해서 結晶成長 過程은

$$\frac{dr}{dt} = V k_p C^n - V k_d \dots (11-2)$$

결과적으로 時間에 따른 結晶化와 粒子表面에 沈澱附着되는 粒子半徑의 變化 dr 은 처음 半徑 r 에 따라서

a) r , initially small, $k_p C^n \ll k_d$,

$$\frac{dr}{dt} = V k_p C^n \dots (11-3)$$

로 表示할 수 있고 이를 溶液과 粒子에서의 反應으로 각각 分離하면

結晶形成反應 $a = V/V_\infty$

溶液內反應 $(1-a) = C/C_0$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{3} \gamma a^{-\frac{1}{3}} \cdot \frac{da}{dt} (\because \gamma = \gamma a^{\frac{1}{3}}) \dots (11-4)$$

式11의 3.4로부터

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{3} \gamma a^{-\frac{1}{3}} \cdot \frac{da}{dt} = V k_p C_0^n (1-a)^n \dots (11-5)$$

b) γ , initially large, $\gamma + \Delta\gamma > \gamma$,

γ 이 상대적으로 크므로 $\gamma + \Delta\gamma \approx \gamma$,

$$\frac{dr}{dt} = \gamma \frac{da}{dt} = V k_p C_0^n (1-a)^n \dots (11-6)$$

$$\frac{da}{dt} = V k_p C_0^n (1-a)^n / \gamma_\infty \dots (11-7)$$

式 11-7을 $dr/dt = k(1-a)^n$, $k = V k_p C_0^n / \gamma_\infty$ 라고 보고 積分한다면,

$$(1-a) = [(n-1)kt + 1]^{1/(1-n)} \dots (11-8)$$

이 되며 $\gamma[k(n-1)]$, $b = (n-1)^{-1}$ 이라하면

$$(1-a) = \left(\frac{t + \gamma}{\gamma} \right)^{-b} \dots (11-9)$$

Table 4. Relationship between A-, E-value and n reaction order from the Edgington Equation (from Shim, 1971)

Soil code No.	A-value (P_2O_5 kg/ha)	E-value (P_2O_5 kg/ha)	n reaction order					b slope				
			eq. soln.	Al-P	Fe-P	Rs-P	Ca-P	eq. soln.	Al-P	Fe-P	Rs-P	Ca-P
Yangpyung- I	407	386	3.05	17.67	9.87	5.37	6.10	0.25	0.06	0.09	0.23	0.20
" - II	682	745	3.51	38.04	11.20	5.83	5.20	0.22	0.03	0.08	0.21	0.24
Puchun	792	628	6.81	20.23	12.16	5.17	6.45	0.13	0.05	0.08	0.24	0.18
Pyungtaik - I	1381	1270	15.39	9.33	10.77	4.97	6.00	0.06	0.12	0.09	0.25	0.20
" - II	816	797	5.06	13.35	11.50	4.61	14.51	0.17	0.08	0.08	0.28	0.07

* stand and fertilizer, $Ca(H_2P^{32}O_4)_2$

바로 Edgington 이 Hydroxyapatite 에 의한 Ca-45, P-32, Y-91, Rd-226 등의 Fraction retention 을 검토한 실험식이 된다.

NOTE: R: 粒子에 의해 Retention 되는 fraction,

n: 反應次數 보통 2~9의 값.

γ : 土壤粒子半徑, V: 吸着되어지는 물질의 分子體積, C: 吸着되어지는 물질의 溶液濃도 k_p : 粒子的 常數, k_d : 粒子的 溶解反應速度

C_0 : t_0 때의 吸着되는 물질의 濃度.

α : 結晶되는 反應 정도, $1-\alpha$: 溶液에서의 反應 정도 即 용액중에 남아있는 RI tracer의 量.

V: 粒子的 分子體積

V_∞ : $\alpha=1$ 일때의 粒子크기

ΔV : 粒子的 分子體積變化

r_∞ : $t=\infty$, $\alpha=1$ 일때의 粒子半徑.

單純하게 생각할 때 Isotopic Exchange 에 따르던 solid 와 liquid phase 間에 平衡狀態에서 RI tracer 를 吸收하는 機作은 일차반응으로 充分하다고 인식되어 왔고 tracer 의 濃度均配는 均質하게 되므로 逆反應같은 것이 無視되어도 좋다고 생각했으나 不均一系에서는 이처럼 單純치 않다는 점을 앞서 여러번 지적한바 있다. Edgington 은 初期에 迅速한 置換 反應 또는 吸着反應이 어느정도 일어난 이후에는 置換된 tracer 이온이 緩慢하게 土壤粒子內部로 擴散해가고 粒子表面에는 새로이 tracer 이온과 置換될 수 있는 이온이 生成되어 置換이 서서히 進行된다고 하므로서 不均一系平衡에 있어 置換反應은 土壤粒子自體의 變化와 理化學의 상태에 크게 영향받는다는 것을 암시하고 있다^{20, 23}). 앞서의 Capacity factor 를 論하면서 分別抽出法에 의한 土壤磷酸의 化學的存在形態(Fig. 12)나 粒徑이나 粘土礦物의 母岩構成까지²⁶) 相互關連되어 있었음을 상기할 때 Mobility factor 또한 土壤粒子自體의 status 를 重視해야 할 것이다. (Table 4.) 이러한 土壤粒子的 經時的인 status 의 理化

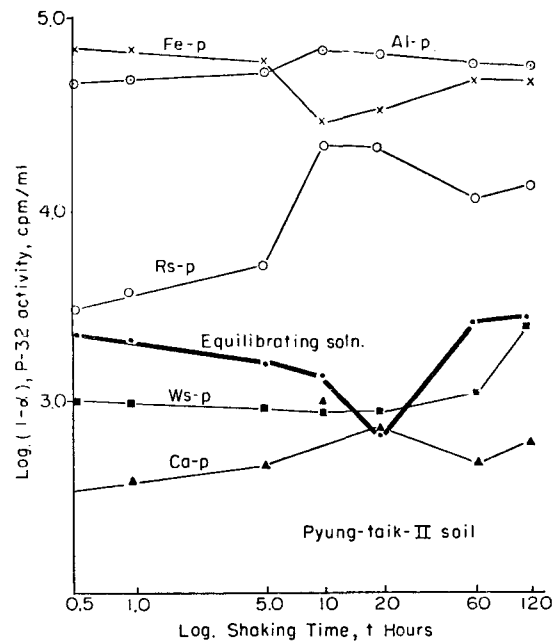


Fig. 13. Relationship between $\log(1-\alpha)$ of Ws-P, Al-P, Fe-P, Rs-P, Ca-P fractions and Equilibrating solution and $\log t$, the various reaction time, obtained from the Edgington Equation (from Shim, 1971)

學的인 變化는 용액과의 置換 吸着, 結晶反應에 reaction order 를 결정케 하는 것이다.

$\log(1-\alpha)$ 對 $\log t$ 의 그림은 그 기울기가 $-b$ 에 이를 때 감소되는 게 보통이지만 $(1-\alpha)=1$ 이 되면 즉 완전히 表面置換되었거나 平衡되었다면 이 직선을 外插하여求한 γ 은 時間 t 의 값과 同一하게 된다.

이러한 論理下에 labile-P의 置換反應은 Larsen 이 연구한 Hydroxyapatite 의 微細한 磷酸結晶體의 確認 또 水溶性磷酸鹽을 施用했을 때 土壤粒子表面에 結晶化를 현미경으로 확인할 수 있었다는 일련의 사실은 Edgington 의 結晶現象과 反應次數 n 가 實際 토양에서도 꼭

일치될지는疑問이겠으나 상당히 적절한 解析으로 보아 지며 최근의 沈들(1971)의 연구결과와도 부합되어 주목되고 있다.

참고로 Edgington 이 $(1-\alpha)=[(t+r)/r]^{-b}$ 라는 반응식으로 Hydroxyapatite에 대한 n 는 ^{45}Ca , ^{226}Rd 은 $n=10$, ^{32}P 는 $n=7.3$, ^{91}Y 에선 $n=3.4$ 로 추정되어 結晶反應에서의 n 는 單位粒子內 ion數와 밀접한 상관이 있는데 Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 에서는 인산 ion數 6과 $n=7.3$ 과는 거의 가깝다고 보아도 無妨할 것이다.

V. 또 다른 要因들

이제까지 磷酸肥効를 測定하는 데 對한 土壤學的인 側面만을 4가지 要因으로 살펴보았다. 그러나 比較的 單純化 시킨 無機磷酸의 要因分析만 擧論되었을 뿐 아직도 전혀 言及되지 않은 要因이 있다. 왜냐하면 肥効라는 用語自體가 土壤과 作物이라는 有機的體系^{17, 28)}를 뜻하는 것으로 土壤과 無機的인 要因에 限定되는 게 아니기 때문이다. 本稿에서 土壤磷酸만을 다루려해도 매우 重要的 두가지 側面을 간과할 수 없는 데 바로 土壤有機磷酸과 他營養要素와의 相互作用을 어떻게 要因分析에 적용하는 가 하는 문제다.

從來에 磷酸肥効를 해석할 때 거의 無視되어온 有機磷酸의 量的인面만 보더라도 土壤磷酸의 8~27%나 占有한다. 또 N, P, K, Fe, Mn, Ca, 等과의 相互作用은 술한 研究過程에서 갖가지로 해석되어 왔다.

土壤은 숨쉬며 살아있는 生命體와 같다. 결코 폐쇄된 시스템도 아니고 靜의상태로 파악하기엔 너무나도 dynamic하다^{34, 35)}는 主張은 이제 새삼스러울 것도 없다. 化學分析法에 依한 어떤 單一系와 斷面만으로는 이런 動的시스템을 구명키엔 不足하다. P-32와 함께 C-14으로 標識된 土壤有機磷酸研究³⁵⁾나 N-15, Mn-54, Zn-65으로 標識시키면 他營養素와의 動的인 相互關係를 效果的으로 觀察할 수도 있을 것 같다.

무엇보다 重要的 것은 磷酸肥効는 이 살아있는 土壤內에서 어떤 limiting factor들에 依한 Multi-rate-effect라는 點이다³⁴⁾.

本稿에 다른 4가지 要因들과 A-value, 吸着極大常數, 그리고 反應次數等을 이런 複合시스템에서 어떻게 處理할 것인가. 또 磷酸肥効에 對한 計量을 왜 必要로 하며 어느 정도의 正確性을 가진 計量이 生産性增加를 가져다 줄 것인가. [實驗室에서의 微視的인 limiting factor의 대한 論理性이 實際로 肥料를 주며 耕作하는 農夫에게는 어떤 意味가 있는가.

生産性增大와 아울러 우리나라 畜土壤에 對한 磷酸肥 沃度調査 報告書는 韓國의 土壤肥料學的인 問題는 加里

와 磷酸肥効에 對한 收量과의 相關을 밝히는 일이라고 지적한 바 있다. 그 理由로

첫째, 韓國畜土壤條件下에서 收量과 相關되는 磷酸定 量法을 새로이 確立해야 하고

둘째, 土壤有機成分의 把握과 他成分 特히 微量要素와의 關係를 밝혀야 한다고 결론지었다.

同事業에서는 土壤磷酸의 Intensity factor를 Lancaster-P 定方法으로 算出한 圃場試驗結果였다. 이는 하나의 土壤磷酸 檢定手段으로 擇한 有効態磷酸指數라할 수 있지만 肥効判定에 關與하는 諸因子를 說明해주지는 않는다. A-value 또한¹²⁾ 비슷한 限界性을 지니고 있음은 앞서 말한 바와 같고 吸着極大常數나 反應次數等도 各 各의 斷面이고 限定된 要因임을 알 수 있다.

結論의으로 磷酸肥効의 計量化를 爲해선 土壤肥料學的인 面에서 다음과 같은 基礎情報의 體系化가 時急하다 하겠다. 複合要素로 살아있는 土壤中の 磷酸을 Capacity factor→Mobility factor→Quantity factor→Intensity factor로서 各各의 limiting factor가 分析綜合된 後에나 生産性增大에 直結되는 計量化가 可能하리라 믿는다. 과연 磷酸肥効의 計量化는 可能할 것인지. 그러나 難點이나 複合性보다도 實現시켜야만 한다는 必然的인 慾求가 우리를 사로잡는다.

References

- 1) Olsen, S. R. and F. S. Watanabe 1957, A Method to Determine a phosphorus Adsorption Maximum of Soils as Measured by the Langmuir Isotherm, S. Sci. Soc. Proc. **21**; 144-149
- 2) Edgington, D. N. 1965, A proposed Mechanism for the Uptake of Radioactive Tracers by an in Vitro Hydroxyapatite System; Radiation Research **25**; 257-268
- 3) Larsen, S. 1967, Soil phosphorus in Agronomy, **19**; 151-210
- 4) Rennie, D. A. and E. D. Spratt 1962, Factors Affecting and the Significance of "A" values Using Band Placement; Radioisotopes in Soil-Plant Nutrition Studies; IAEA, Vienna. STI/PUB /55, 332-342
- 5) Ramm, C. G. 1962, Factors Affecting the Ratio in the Plants of a Nutrients Derived from the Fertilizer and the Soil, ibid.; 343-352
- 6) Dean, L. A. 1962, Applications of Radioisotopes to the Study of Fertilizer Usage; A Critique; ibid. 407-417

- 7) Petersen, G.W. and R. B. Corey 1966, A. Modified Chang and Jackson Phosphorus Fractionation, Soil. Soc. Proc., **30**: 563-565
- 8) Olsen, S.R. and F.S. Watanabe 1970, Diffusive Supply of Phosphorus in Relation to Soil Textural Variations, Soil Sci., **110**: 318-327
- 9) Syers, J.K., et al. 1969, Fractionation of phosphorus in Two Alluvial Soils and Particle-Size Separates, Soil Sci. **108**: 283-288
- 10) Sree Ramulu, U.S. and P.F. Pratt 1970, Influence of Various Treatments on the Dissolution of Dicalcium Phosphate in Soils, Soil Sci. **109**: 186-189
- 11) John, Matt. K. 1970, Colorimetric Determination of phosphorus in Soil and Plant Materials with Ascorbic Acid, Soil Sci., **109**: 214-220
- 12) Lee, C. Y. and H. Park 1970, Studies with P^{32} Tracer on Laboratory Index of Available Phosphorus in Paddy Soil, Korea (Ⅱ), J. of the Korean Agr. Chem. Soc., **13**: 73-79
- 13) Smith, S. J. and G. Standford 1971, Evaluation of a Chemical Index of Soil Nitrogen Availability; Soil Sci., **111**: 228-232
- 14) Broadbent, F. E. 1970, Variables Affecting "A" values as a Measure of Soil Nitrogen Availability, Soil. Sci **110**: 19-22
- 15) DeDatta S.K., et al. 1966, Phosphorus Supplying Capacity of Lowland Rice Soils, Soil Sci. Proc., **30**: 613-617
- 16) Sutton, C.D. and S. Larsen 1964, Pyrophosphate as a source of Phosphorus for Plants; Soil Sci., **97**(3): 196-201
- 17) Martin, J. K. 1970, Organic Phosphate Compounds in Water Extracts of Soils; Soil. Sci., **100**: 362-374
- 18) Williams, J. D. H., et al. 1970, A Comparison of Method for the Determination of Soil Organic Phosphorus; Soil Sci., **110**: 13-19
- 19) Tripathi, B. R., et al. 1970, Native Inorganic phosphorus forms and their Relation to some Chemical Indices of Phosphate availability for soils of Agra District, India; Soil Sci., **109**: 93-101
- 20) Bell, L.C. and C.A. Black 1970, Comparison of Methods for Identifying Crystalline phosphates Produced by Interaction of Orthophosphate fertilizers with Soils, Soil Sci. Soc. Proc., **34**: 579-582
- 21) ibid, 1970, Transformation of Dibasic Calcium Phosphate Dihydrate and Octacalcium Phosphate in Slightly Acid and Alkaline Soils, Soil Sci. Proc., **34**: 583-590
- 22) ibid, 1970, Crystalline Phosphates Produced by Interaction of Orthophosphate Fertilizers with slightly Acid and Alkaline Soils, Soil Sci. Proc. **34**: 735-740
- 23) Phillips, R. E. and D.E. Peaslee 1970, Effect of Chemical Pretreatment of Kaolinite Clay upon the Apparent Self-Diffusion of Phosphorus-32, Soil Sci. Soc. Proc., **34**: 743-746
- 24) Fox, R.L. and E. J. Kamprath, 1970, Phosphate Sorption Isotherms for Evaluating the phosphate Requirements of soils, Soil Sci. Soc. Proc., **34**: 902-907
- 25) Mclean, E. O. and T. J. Logen, 1970, Sources of Phosphorus for Plants Grown in Soils with Differing Phosphorus Fixation Tendencies, Soil Sci. Soc. Proc., **34**: 907-911
- 26) Hanley, P. K. and M. D. Murphy 1970, Phosphate forms in Particle Size Separates of Irish Soils in Relation to Drainage and Parent Materials, Soil. Sci. Soc. Proc. **34**: 587-590
- 27) Shim, S. C., H.K. Lee and I.G. Valencia, 1971, Phosphate Characterization of Some Low productive soils in Korea by Isotopic Exchange, unpublished.
- 28) ibid, 1971, Phosphate Fixation and Availability in some Low Productive Paddy Soils of Korea, unpublished
- 29) ibid, 1971. Fractionation of Soil Phosphorus in some Low Productive Paddy Soils developed on Alluvial Deposits in Korea, unpublished
- 30) ibid, 1971, The Clay Mineralogy of some Low Productive Paddy soils Developed from Granitic Alluvial Deposits in Korea, unpublished
- 31) Shim, S.C. et al. 1971, Status of Organic phosphorus during the soil-phosphorus fractionation, unpublished
- 32) Mandal, L.N. and R.K. Das 1970, Transformation of Applied Water Soluble Phosphate in Acidic Lowland Rice Soils, Soil Sci., **110**: 263-

267

- 33) Tandon, H. L. S. and L. T. Kurtz 1968, Isotopic Exchange characteristics of Al-and Fe-bound Fractions of Soil Phosphours, Soil Sci. Soc. Proc. **32**: 799-802

- 34) Limiting Steps in Ion Uptake by Plants from Soil, 1966, IAEA, VIENNA, STI/DOC/10/65
- 35) Isotopes and Radiation in Soil Organic-Matter Studies 1968, IAEA, VIENNA, STI/PUB/190