

製紙污泥의 施用이 논 土壤의 化學性과 水稻生育에 미치는 影響

II. 土壤中 腐植形態에 미치는【슬러지의 影響

許 鍾 秀* · 金 廣 植**

(1985년 11월 14일 접수)

Effects of Paper Sludge Application on the Chemical Properties of Paddy Soil and Growth of Paddy Rice

II. Effects of Paper Sludge Application on the Seasonal Variations of Humus in Paddy Soil

Jong-Soo Heo* and Kwang-Sik Kim**

Abstract

To investigate the effects of paper sludge on the seasonal variations of soil humus, paper sludges were applied to the pots at the rates of 600kg/10a which was either preadjusted C/N ratio to 30:1 or not adjusted. The effects were compared with those of control.

1) The contents of ether soluble materials, resins, water soluble polysaccharides, hemicellulose, cellulose, ligno-protein, humic acid and fulvic acid were higher in the sludge treated soil than in the control, furthermore, the content of ligno-protein had positive correlation with that of organic nitrogen in soil.

2) Optical density of UV and visible spectra of humic acid obtained from all the treated soil was decreased with increasing wavelength. In functional groups of humic acid, phenolic-OH/alcoholic-OH ratio was slightly higher in the sludge treated soil than in the control. The types of humic acid in all treated soil were P and Rp types.

3) The infrared spectra of humic acid extracted from the soil were characterized by main absorption bands in the regions of 3,400cm⁻¹(H-bonded OH), 2,900cm⁻¹ (aliphatic C-H stretching), 1,630cm⁻¹ (aromatic C=C and/or H-bonded C=O) and 1,050cm⁻¹ (Si-O of silicate impurity).

緒 論

土壤中 腐植의 形態에 관한 研究報告는 多數가 있다.

廣瀬等⁽¹⁾에 의하면 土壤有機物은 分解하여 一次의 으로 cellulose, hemicellulose 및 lignin으로 되며 이들은 腐植의 構成因子로서 地力의 維持向上에 不可缺한 것이라 하였고, 奧田⁽²⁾은 動植物의 遺體는 土壤微生物

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

**全南大學校 農科大學(College of Agriculture, Chonnam National University, Kwangju, Korea)

에 의하여 可溶性 無窒素物은 거의 分解되고 最終의 으로 ligno-protein complex로 남게 되어 土壤腐植의 主體를 이룬다고 하였다. Schnitzer 등^(3,4)은 腐植酸 spectra의 類似性은 그 化學的 構造가 비슷하기 때문이라고 하였으며 腐植의 典型的인 發色團은 C=C와 C=O로서 UV spectra는 極大 및 極少가 없는 spectra라고 하였다. 熊田⁽⁵⁾에 의하면 腐植化의 程度는 $\Delta \log K$ ($\log K_{400} \sim \log K_{600}$)가 작을수록 E_6 (波長 600nm 에서의 optical density)가 클수록 크다고 하였으며. Kononova⁽⁶⁾는 腐植化가 進展되고 重合度가 클수록 E_4/E_6 가 낮은 傾向을 보인다고 하였다. Kumada⁽⁷⁾는 A 및 B型의 腐植酸은 腐植化의 成熟段階에 있는 土壤中에 存在하며 RP型은 褐色森林土나 赤色土의 A 및 B層에서 볼 수 있으며 이것은 腐植酸의 初期段階나 腐植化의 非成熟段階을 意味하는 것이라고 하였다. 그리고 Bloom⁽⁸⁾, Hargrove 등⁽⁹⁾, Stephen⁽¹⁰⁾ 및 Stevenson⁽¹¹⁾은 腐植物質의 作用基에 無機成分이 吸着 또는 置換된다고 하였다. Kumada⁽⁷⁾는 腐植酸의 infrared spectra에서 深은 吸收 band를 正確하게 解釋하기는 어려우나 IR spectra의 分析은 作用基의 確認手段으로서 利用할 수 있다고 하였다. Dawson 등⁽¹²⁾은 森林土壤中의 fulvic acid(yellow organic acid)의 分子量을 810~930이라 推定하기도 하였으며, Inoko 등⁽¹³⁾은 土

壤腐植物質의 分子量은 $0.1 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4$ 範圍라 하였고, Hatcher 등⁽¹⁴⁾은 腐植酸의 NMR spectra를 測定하기도 하였다.

以上에서 보는 바와 같이 土壤中 腐植의 形態에 대하여는 報告가 多數 있으나 製紙슬러지와 같은 有機物施用後 時期別로 이들의 含量變化를 檢討한 바는 별로 없는 것 같다.

따라서 本報에서는 1報에 이어 製紙슬러지를 논 土壤에 施用함으로써 土壤中 腐植의 形態變化와 腐植酸의 紫外部 및 可視部領域에서의 吸收 spectra, infrared spectra 및 作用基含量을 調査하였으며 그 結果를 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 供試材料 및 處理內容

供試材料 및 處理內容은 1報와 同一함.

2. 土壤分析方法

1報와 同一處理의 pot土壤中 3要素區, 製紙슬러지 600 kg/10a區 및 600 kg/10a의 C/N率調節(30:1)區의 土壤을 採取하여 다음과 같이 分析하였다.

1) 有機物의 分別定量 : Bremner法⁽¹⁵⁾에 따라 Fig. 1과 같은 方法으로 分析하였다.

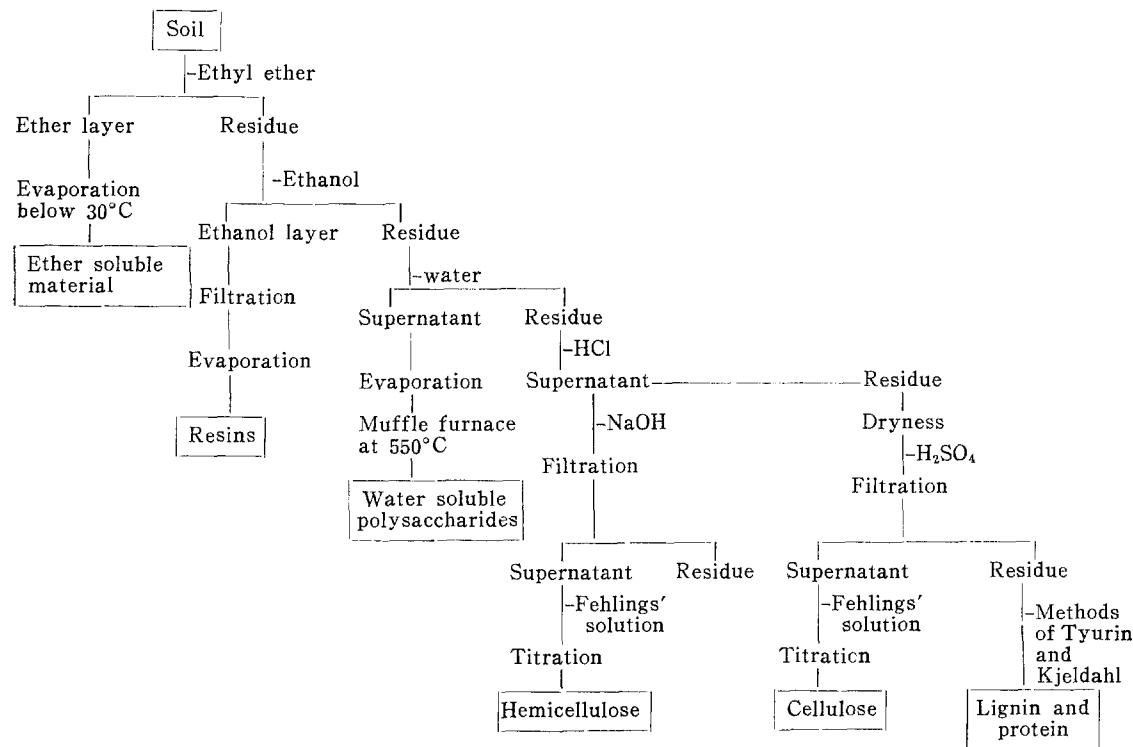


Fig. 1. Fractionation method of organic matter in soil

2) 腐植의 分別定量: 土壤腐植의 分析은 Simon法의 改良法⁽¹⁶⁾으로 다음과 같이 하였다.

① 浸出: 0.5% NaOH 可溶成分을 腐植溶液으로 하였으며 腐植溶液에 다시 conc. HCl을 加하여沈澱되는 部分을 腐植酸, 非沈澱物質을 풀보산으로 하였다.

② 酸化滴定: 必要에 따라 적당히 稀釋한 腐植酸과 풀보산溶液의 一定量을 Erlenmeyer flask에 取하고 0.1N-KMnO₄ 25mL와 4N-H₂SO₄ 10mL를 加한 다음 격렬히 끓는 恒溫水槽에서 15分間 沈澱시키고 즉시 약간 過剩(25mL程度)의 0.1N-H₂C₂O₄를 加하여 脱色시키고 0.1N-KMnO₄로 逆滴定하였다.

③ 腐植酸의 吸光度測定: 腐植酸 一定量을 1% NaOH로써 完全히 溶解시키고 蒸溜水를 加하여 적당히 稀釋한 후 波長 200~700nm에서 UV spectrophotometer로 測定하였다.

④ 實驗結果의 表示: PQ%(沈澱比率), RF值(相對色度) 및 $\Delta \log K$ (色調係數)의 計算은 Simon法의 改良法⁽¹⁶⁾에 準하였다.

3) 腐植酸의 分析

① 腐植酸의 作用基: 腐植酸의 作用基의 分析은熊田 등⁽¹⁷⁾ 및 Schnitzer 등⁽¹⁸⁾의 方法에 따라 다음과 같이 하였다.

全酸度: 腐植酸 粉末試料 50mg을 Erlenmeyer flask에 取하고 0.2N-Ba(OH)₂, 20mL을 加하여 溶解시키고 5kg/cm²壓力下에서 N₂ gas를 충전시킨 다음 24時間 진탕하여 濾過한 後 phenolphthalein을 加하여 0.5N-HCl로 滴定하였다.

Carboxyl基: 腐植酸 50mg에 N-(CH₃COO)₂Ca 10mL을 加하고 다시 CO₂가 없는 蒸溜水 50mL을 加한 다음 18時間 진탕하고 濾過한 다음 phenolphthalein을 加하

여 0.1N-NaOH로써 滴定하였다.

全OH基: 腐植酸 100mg에 pyridine: acetic anhydride (1:1) 10mL을 加하여 N₂ gas를 충전시키고 2~3時間 還流(85°C)하여 冷却시킨 다음 중류수를 약간 加하여 濾過하였다. 濾紙上 殘渣를 真空 dessicator에서 乾燥시키고 Soxhlet수기에 넣어 3N-NaOH 25mL을 加하여 다시 N₂ gas를 충전시키고 다음 2時間 還流시켰다. 여기에 6N-H₂SO₄ 25mL와 蒸溜水 25mL을 加하여 蒸溜裝置에서 약 50mL을 流出시키고 그 蒸溜液에 phenolphthalein을 加하여 0.1N-NaOH로 滴定하였다.

Phenolic-OH: phenolic-OH는 全酸度에서 Carboxyl基를 뺀 彙으로 計算하였다.

Alcoholic-OH: alcoholic-OH는 全酸度에서 phenolic-OH를 뺀 彙으로 計算하였다.

② 腐蝕酸의 infrared spectra測定: 腐蝕酸의 infrared spectra測定은 Simon法⁽¹⁶⁾, Khan,⁽¹⁹⁾, Kummada⁽²⁰⁾ 및 Tan⁽²¹⁾의 方法에 따라 100°C에서 數時間 乾燥한 腐蝕酸 約 0.2mg을 KBr 400mg에 混合粉碎하여 disk를 製作하여 infrared spectra를 測定하였다.

結果 및 考察

슬리지施用後 時期別 土壤中 有機物의 分別定量値를 보면 Table 1과 같다. Ether可溶物質, resins 및 水溶性 polysaccharides含量은 모두 3要素區에 比하여 製紙슬리지區가 높았으며, 특히 슬리지區에 있어서 resins은 生育後期로 갈수록 增加한 반面 水溶性 polysaccharides는 後期로 갈수록 減少하였다. 이와같이 resins이 後期로 갈수록 增加한 것은 이것은 비교적 分解되기 어려운 物質이어서 土壤에 계속 落積되기 때문인 것으로

Table 1. Fractionation of organic matter in paddy soil (Unit: mg/100 g)

Treatments	Ether soluble materials			Resins			Water soluble polysaccharides		
	25	48	111	Days 25	after 48	treatment 111	25	48	111
NPK	21.6	29.0	19.0	202	247	203	68.4	34.6	35.5
Paper 600	26.8	65.6	71.8	201	258	253	133.0	24.5	50.5
sludge 600 (C/N)	94.2	63.3	51.0	222	231	522	86.6	37.6	37.0

Treatments	Hemicellulose			Cellulose			Ligno-protein		
	25	48	111	Days 25	after 48	treatment 111	25	48	111
NPK	84.5	98.5	78.6	96.4	102.5	80.6	1,084	936	954
Paper 600	155.4	136.1	196.4	160.4	145.1	207.5	1,784	1,966	2,034
sludge 600 (C/N)	121.1	192.4	210.8	172.4	134.3	221.2	1,995	2,346	2,586

보며 水溶性 polysaccharides가 後期로 갈수록 減少한 것은 이것이 쉽게 간단한 물질로 分解되었기 때문인 것으로 생각된다.

그리고 hemicellulose, cellulose 및 ligno-protein含量에 있어서는 슬러지區가 3要素區에 比하여 增加되었다. 특히 ligno-protein含量에 있어서는 後期로 갈수록 3要素區는 減少한 反面에 슬러지區는 增加하는 傾向이 있다. 이와같이 3要素區에서 ligno-protein含量이 後期로 갈수록 微微한 減少를 보인 것은 이것이 微生物에 대한 分解抵抗力이 비교적 큰 物質이긴 하지만 時日이 경과함에 따라 微量이나마 分解됨으로써 減少된 것으로 생각하며 슬러지區에서 ligno-protein含量이 後期로 갈수록 增加된 것은 이것이 微生物에 대한 分解抵抗力이 비교적 크므로 分解되는 量에 比하여 有機物이 分解되면서 生成된 ligno-protein量이 더 많아져 이의 蓄積量이 增加된 것으로 생각할 수 있었다. 이와같이 슬러지區에서 ligno-protein의 含量이 後期로 갈수록 增加된 것은 有機物의 腐植化가 계속 進行中인 것으로 볼 수 있으며 이와같은 事實은 有機物이 土壤微生物의 分解를 받아 可溶性無氮素物은 거의 分解되고 最終的으로 ligno-protein complex로 남게 된다는 廣瀬等⁽¹⁾, 奥田⁽²⁾ 및 Foth⁽²²⁾의 報告가 잘 뒷받침하고 있다.

그리고 土壤中 ligno-protein과 有機態窒素의 關係는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 ligno-protein의 含量이 높을수록 有機態窒素의 含量이 높았다.

다음 土壤中 腐植의 分別定量值를 보면 Table 2와 같이 腐植酸 및 풀보산含量은 모두 슬러지區가 3要素區에 比해 높게 나타났으며 슬러지區의 腐植酸含量은

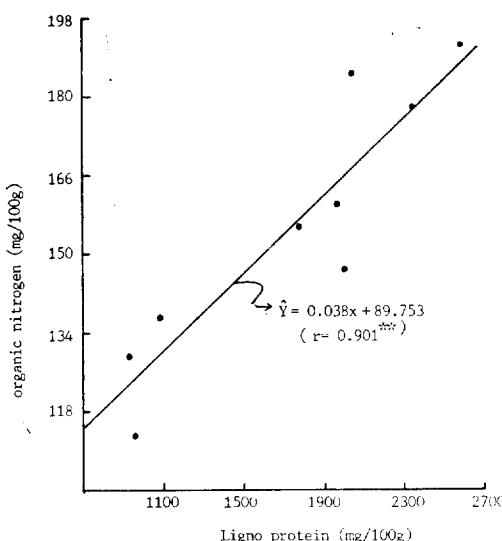


Fig. 2. Relationship between ligno-protein and organic nitrogen contents in paddy soil

대체로 幼穗形成期가 가장 높았으나 풀보산含量은 生育後期로 갈수록 계속 增加되었다. 收穫期 土壤中 腐植의 含量은 3要素區가 698mg/100g인데 比하여 슬러지區는 1,177~1,256mg/100g으로서 슬러지區가 현저히 높게 나타났다. 따라서 슬러지가 土壤中 腐植의 增加에 크게 기여한 것으로 보였다. 그리고 Kumada⁽⁷⁾의 報告에 의하면 腐植酸은 土壤有機物의 約 $\frac{1}{3}$ 程度밖에 되지 않는다고 하였으나 本實驗結果 슬러지 600kg/10a區의 收穫期 土壤中 腐植酸은 土壤有機物의 約 $\frac{1}{2}$

Table 2. Seasonal variations of humus in paddy soil (Unit: mg/100g) Humic acid

Treatments	Effective tillering stage	Maximum tillering stage	Young panicle formation stage	Harvesting time
NPK	202	247	338	293
Paper 600	318	360	720	518
sludge 600 (C/N)	278	315	415	325
Fulvic acid				
NPK	431	459	325	405
Paper 600	371	461	360	738
sludge 600 (C/N)	489	522	506	852
Humus (Humic acid+ Fulvic acid)				
NPK	633	706	663	698
Paper 600	689	821	1,080	1,256
sludge 600 (C/N)	767	837	921	1,177

정도 含有하고 있었으며 3要素區는 約 $\frac{1}{3}$ 정도였다.

土壤中 抽出腐植物質로부터의 PQ%, RF值 및 $\Delta \log K$ 值은 Table 3에서 보는 바와 같이 收穫期 土壤中 이들 數值를 보면 슬러지區는 3要素區에 比하여 RF值는 낮은데 比하여 $\Delta \log K$ 值은 높았다. 이와같은 結果를 미루어 볼 때 3要素區에서는 既存 土壤中에 存在하는腐植化가多少 進展된 腐植物質이 存在하는 것임을 알

수 있었고 슬러지區에서 RF值가 낮고 $\Delta \log K$ 值가 높은 것은 分解되지 않은 신선 슬러지가 土壤中에 加해짐으로써 腐植化度가 낮은 것임을 알 수 있었다. 이와같은 結果는 李等⁽²³⁾이 一般土壤은 腐植化度가 높은 火山灰土壤에 比해 腐植의 色濃度는 열고 RF值는 낮은 反面 $\Delta \log K$ 值은 높은 것으로 報告한 것과 類似한 傾向이었다.

Table 3. Seasonal variations of PQ %, RF value and $\Delta \log K$ of humic materials obtained from paddy soil

Treatments	PQ %			
	Effective tillering stage	Maximum tillering stage	Young panicle formation stage	Harvesting time
NPK	68.9	55.3	65.0	52.6
Paper 600	52.7	63.2	54.4	52.4
sludge 600 (C/N)	68.2	62.8	59.5	54.7

RF value				
NPK	20.6	13.3	12.7	19.8
Paper 600	13.4	10.3	6.4	4.7
sludge 600 (C/N)	12.4	10.2	13.9	10.1

$\Delta \log K$				
NPK	0.70	0.71	0.66	0.70
Paper 600	0.67	0.71	0.66	0.75
sludge 600 (C/N)	0.71	0.72	0.66	0.77

Table 4. Seasonal variations of humic acid/total carbon, fulvic acid/total carbon and fulvic acid/humic acid ratio in paddy soil

Treatments	Humic acid/total carbon (unit: %)			
	Effective tillering stage	Maximum tillering stage	Young panicle formation stage	Harvesting time
NPK	17.2	21.2	29.9	24.8
Paper 600	21.6	29.2	58.0	41.4
sludge 600 (C/N)	20.4	23.5	36.1	27.3

Fulvic acid/total carbon (unit: %)				
NPK	45.3	39.2	28.8	34.3
Paper 600	11.6	21.2	29.0	59.0
sludge 600 (C/N)	13.8	38.9	44.0	71.6

Fulvic acid/humic acid (unit: ratio)				
NPK	2.13	1.86	0.96	1.38
Paper 600	1.17	1.28	0.50	1.42
sludge 600 (C/N)	1.76	1.66	1.22	2.62

Humic acid/total carbon, fulvic acid/total carbon 및 fulvic acid/humic acid를 보면 Table 4와 같다. 여기서 特異한 것은 슬러지區가 3要素區에 比하여 fulvic acid/total carbon 및 fulvic acid/humic acid가 매우 높게 나타난 것이며 이와 같은 現象은 Table 2에서 보는 바와 같이 슬러지區에서 풀보산含量이 腐植酸에 比하여 相對的으로 대단히 높았기 때문인

것으로 본다. Tan⁽²⁴⁾의 報告에 의하면 fulvic acid/humic acid가 增加하면 土壤中 窒素는 減少하고 相對的으로 炭素는 增加한다고 하였으며, 유등⁽²⁵⁾은 fulvic acid/total carbon은 보통 담肥 > 사질 담肥 > 미숙 담肥 > 염해 담肥 順으로 높다고 報告하고 있다.

3要素區와 C/N率을 調節하지 않은 슬러지 600kg/10a區의 土壤으로부터 抽出한 腐植酸의 紫外部와 可視

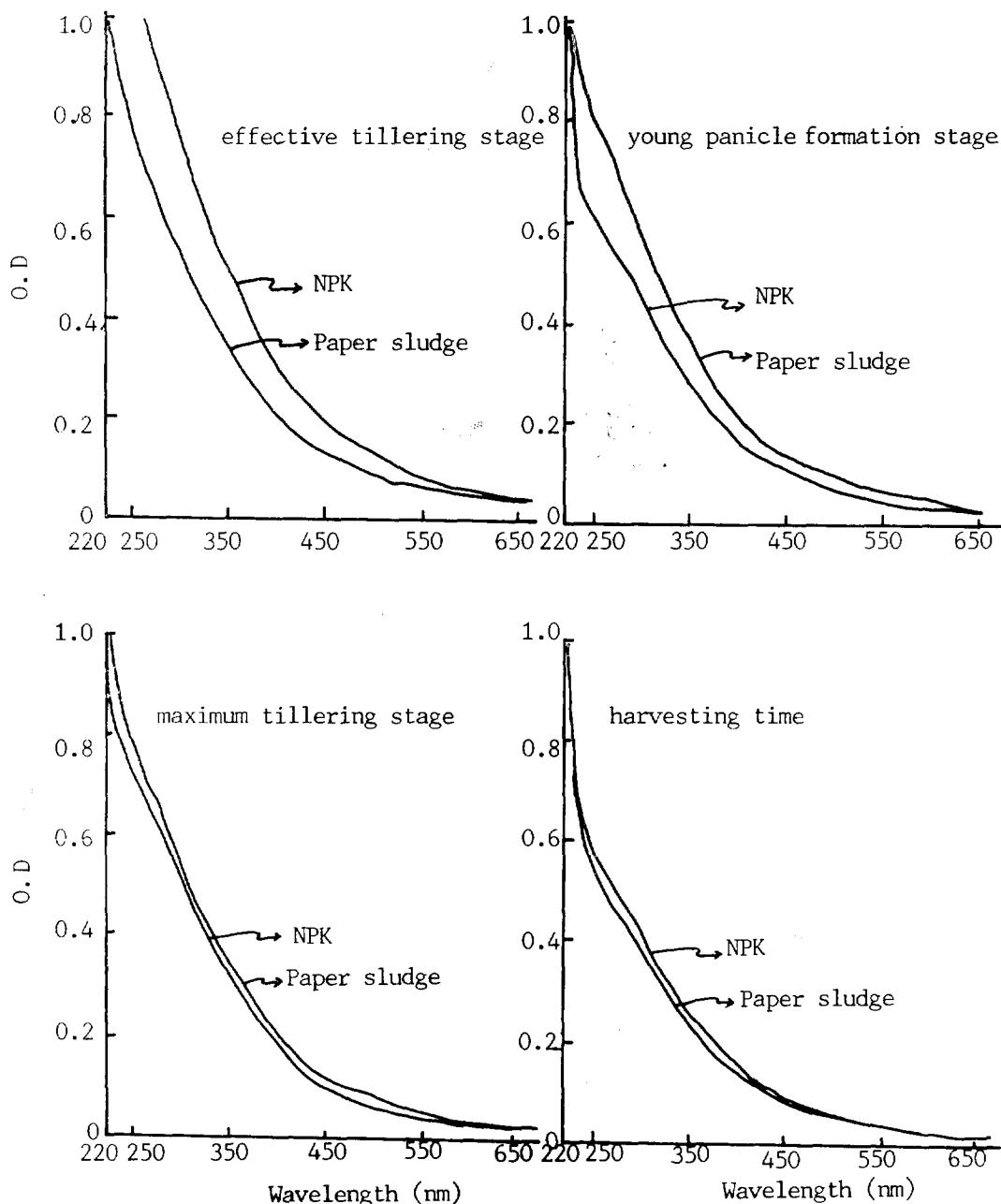


Fig. 3. Absorption spectra of humic acid obtained from paddy soil

部領域에서의 UV吸收 spectra는 Fig. 3과 같다. 모든處理 및時期에 있어서腐植酸의 紫外部 및 可視部吸收 spectra는 어떤極大나極少를 갖지 않는 별로特徵있는現象은 없었으나波長이 길어질수록 optical density는減少하는傾向이 있다. 이는文⁽²⁶⁾의報告와비슷한傾向이었으며, Schnitzer 등⁽³⁾은元素組成이나性質이 다른데 spectra樣相이 같은 것은 주목할만한 일이라고하였다. 그리고 이들吸收 spectra를 log K値으로換算한結果는 Fig. 4와 같이 모두直線的으로나타났다.

그리고各處理의水稻栽培 및無栽培區土壤에서抽出된腐植物質로부터의RF值와△log K值로써Kumada⁽⁷⁾의分類法으로分類한結果는Fig. 5와같다. 여기서보면大部分의腐植酸이Rp型과P型이었으며A型과B型은없었다. Kumada에의하면腐植化度가높은土壤일수록A型및B型腐植酸이많으며腐植化度가낮은土壤일수록Rp型및P型이많다고한것으로보아本土壤中腐植物質은모두腐植化度가매우낮은것임을알수있었다.

그리고收穫期의土壤中腐植酸의infrared spectra

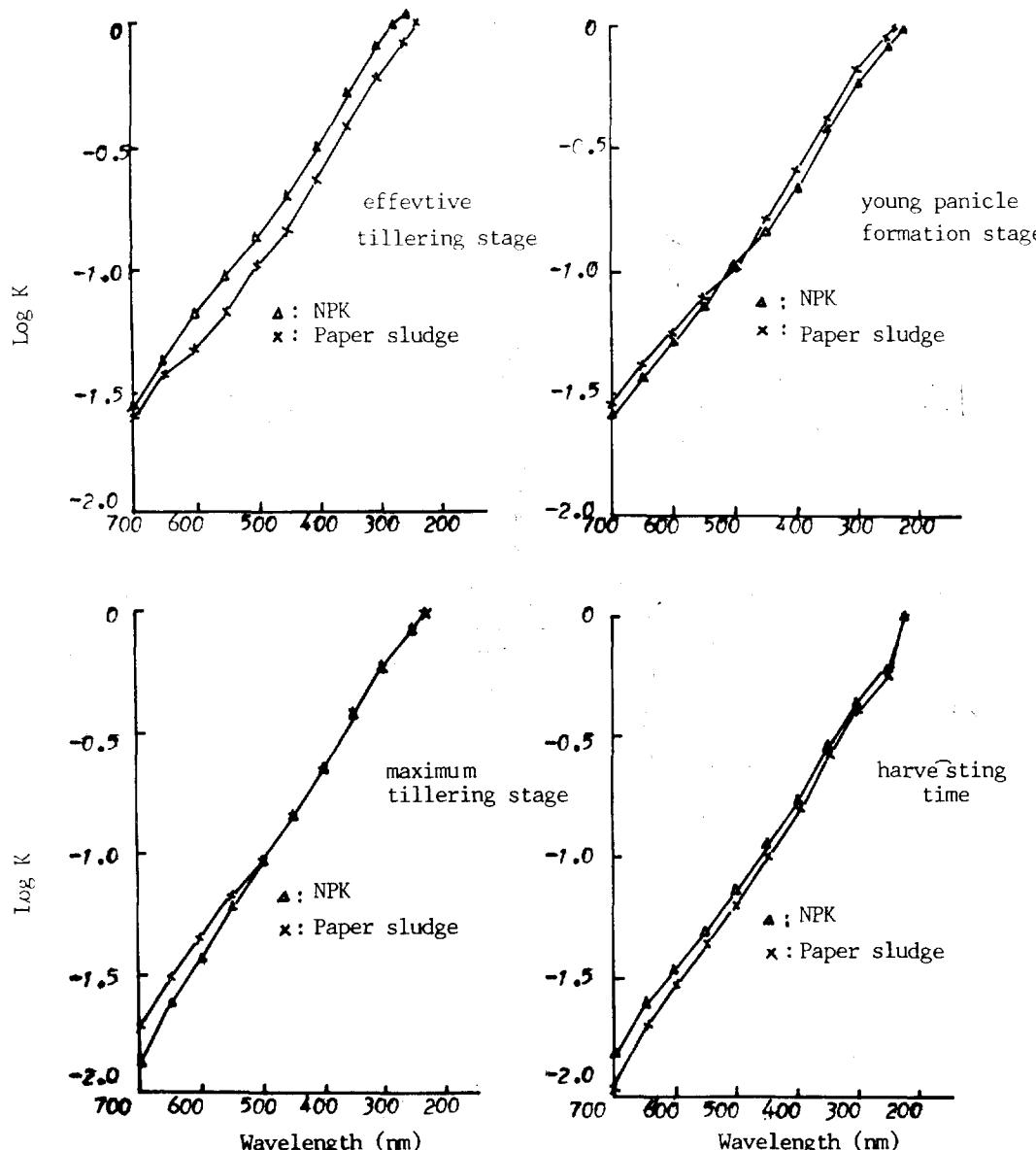


Fig. 4. Absorption spectra of humic acid obtained from paddy soil

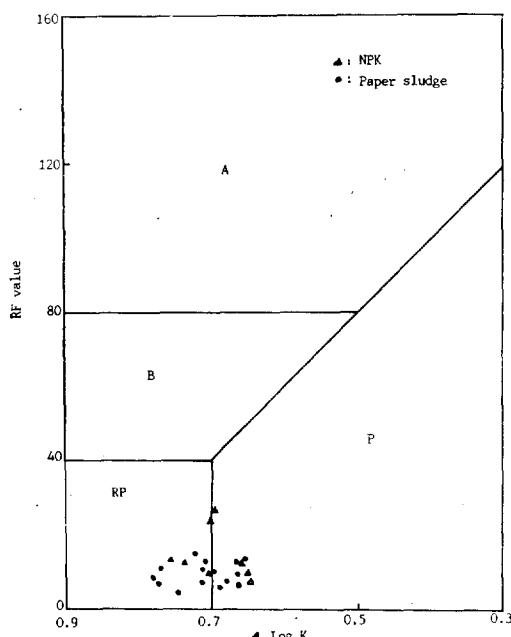
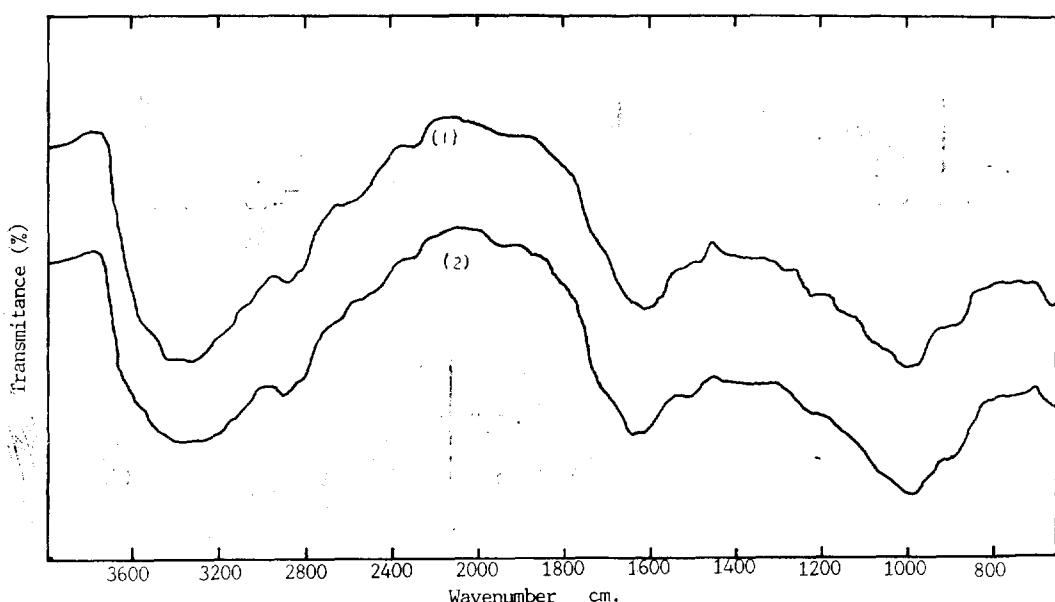


Fig. 5. Classification diagram of humic acids

를 测定한 結果는 Fig. 6과 같다. 腐植酸의 IR spectra의 넓은 吸收 band를 정확하게 解析하기는 어려우며 IR spectra의 解釋은 腐植酸에 대한 化學構造의 完全解説에는 적합한 것이 아닌 것으로 보며, Kumada⁽⁷⁾에 의하면 적어도 作用基의 確認手段으로서 주요 吸收 带에 따라 基 또는 結合狀態를 追究할 수 있을 것이라 하였다. 本實驗結果 슬러지 및 3要素區의 土壤에서 分離한 腐植酸의 IR spectra를 Fig. 6에서 보면 共通의 인 주요한 吸收帶는 $3,400\text{cm}^{-1}$, $2,900\text{cm}^{-1}$, $1,630\text{cm}^{-1}$ 및 $1,050\text{cm}^{-1}$ 이었으며 그 結果를 Tan^(21,27,28), Teng 등⁽²⁹⁾, Schnitzer⁽³⁰⁾, Inoko 등⁽¹³⁾, White⁽³¹⁾, Goh 등⁽³²⁾, Stevenson 등⁽³³⁾, Khan⁽¹⁹⁾ 및 Kumada 등⁽²⁰⁾의 報告에 根據하여 解釋하면 $3,400\text{cm}^{-1}$ 부근의 broad band는 hydrogen-bonded OH(phenolic 또는 alcoholic -OH)에 起因되고, $2,900\text{cm}^{-1}$ 부근의 吸收는 aliphatic C-H stretching에 의한 것이었으며 $1,630\text{cm}^{-1}$ 부근의 吸收는 aromatic C=C에 hydrogen-bonded C=O로 推測되고 $1,050\text{cm}^{-1}$ 부근의 強한 吸收 band는 硅酸不純物의 Si-O結合에 起因된 것으로 解釋되었다. Stevenson 등^(33,34)은 $3,400\text{cm}^{-1}$ 에서의 吸收 band는 吸



note: (1) NPK (2) Paper sludge 600kg/10a

Fig. 6. IR spectra of humic acid

수분의 影響이며 수분除去를 위해 100°C 에서 2시간 試料를 乾燥시킬 것을 주장하였으나 Tan⁽³⁵⁾은 試料를 乾燥시켜 實驗한 結果 이 吸收帶는 OH基가 強하게 bonding된 것이며 自由吸收水로서 作用하지 않은 것이라고 報告하였다. 따라서 本 IR spectra測定에서

$3,400\text{cm}^{-1}$ 부근의 吸收 band는 수분의 影响에 의한 것인 아님을 알 수 있었다.

그리고 有效分蘖期, 最高分蘖期, 幼穗形成期 및 收穫期의 土壤中 腐植酸의 作用基를 分析한 總平均值는 Table 5에서 보는 바와 같이 全處理의 全酸度는 7.0~

Table 5. Functional groups of humic acid (Unit: me/g. H.A)

Treatments	Total acidity	Carboxyl	Hydroxyl			Phenolic*
			Total	Phenolic	Alcoholic	Alcoholic
NPK	7.5	4.5	3.5	3.0	0.5	6.0
Paper 600	7.3	4.0	3.7	3.3	0.4	8.3
sludge 600 (C/N)	7.2	4.2	3.5	3.0	0.5	6.0

*: ratio

7.5me/g·humic acid範圍, 그리고 carboxyl基는 4.0 ~4.5me/g·humic acid範圍였으며 특이한 것은 슬리지區에서 phenolic-OH/alcoholic-OH가 3要素區보다 높게 나타난 것이었다.

要 約

製紙슬리지가 논 土壤의 化學性에 미치는 影響을 檢討코자 슬리지를 600 kg/10a施用하여 pot試驗을 實施함으로써 土壤中 有機物 및 腐植의 形態變化와 腐植酸의 紫外部 및 可視部領域에서의 吸收 spectra, infrared spectra 및 作用基含量을 經時的으로 調査한 結果는 다음과 같다.

1) 土壤中 ether可溶物質, resins, 水溶性 polysaccharides, hemicellulose, cellulose, ligno-protein, 腐植酸 및 풀보산의 含量은 3要素區에 比하여 슬리지區가 높았다.

2) 腐植酸의 紫外部 및 可視部領域에서의 吸收 spectra는 모든 處理區가 極大나 極少가 없는 一定한 吸收曲線을 나타내면서 波長이 길어질수록 optical density는 減少하는 傾向이 있다. 腐植酸의 作用基中 phenolic-OH/alcoholic-OH는 슬리지區가 3要素區에 比하여 약간 增加하는 傾向이 있다. 腐植酸의 形態는 모든 處理區가 주로 P型 및 Rp型이었다.

3) 腐植酸의 infrared spectra의 共通的인 主要 吸收 band는 $3,400\text{cm}^{-1}$, $2,900\text{cm}^{-1}$, $1,600\text{cm}^{-1}$ 및 $1,050\text{cm}^{-1}$ 附近이 있으며 $3,400\text{cm}^{-1}$ 附近의 넓은 吸收 band는 hydrogen-bonded OH에 因因되었고 $2,900\text{cm}^{-1}$ 附近의 吸收는 aliphatic C-H stretching에 의한 것이었으며 $1,630\text{cm}^{-1}$ 附近의 吸收는 aromatic C=C와 hydrogen-bonded C=O로 推測되었으며 $1,050\text{cm}^{-1}$ 附近의 強한 吸收 band는 硅酸 不純物의 Si-O結合에 因因된 것으로 解釋되었다.

參 考 文 獻

1. 廣瀬春郎, 熊田恭一(1972) : 物理的に分離した稻わ

- ら堆肥の 性狀(その1)植物遺體の 腐朽過程に 關する 化學的研究(第 2 報), 日土肥誌, 43(1) : 24.
2. 奥田東(1957) : 土壤肥料綜說 : 40.
3. Schnitzer, M. and Khan, S.U. (1972) : *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker, Inc., New York 55~82.
4. Schnitzer, M. and Khan, S.U. (1972) : *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker, Inc., New York, 39~45.
5. 熊田恭一(1977) : 土壤有機物の化學, 東京大學出版會, 22~23.
6. Kononova, M.M. (1963) : *Soil Organic Matter*, Pergamon Press: 183~228. 94~108. 190~199.
7. Kumada, K. (1975) : *The chemistry of soil organic matter*. Food & Fertilizer Technology Center. ASPAC. Technical Bulletin No. 22 : 1 ~37.
8. Bloom, P. R. (1981) : Phosphorus absorption by an aluminum-peat complex, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45 : 267.
9. Hargrove, W.L. and Thomas, G.W. (1981) : Extraction of aluminum from aluminum-organic matter complexes, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45 : 151.
10. Stephen, A.B. (1981) : The mechanism of copper (II) binding by humic acid: An electron spin resonance study of a copper (II)-humic acid complex and some adults with nitrogen doners, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45 : 745.
11. Stevenson, F.J. (1977) : Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method, *Soil Sci.*, 123 : 10.
12. Dawson, H.J., Hrutfiord, B.F., Zasoski, R.J. and Ugolini, F.C. (1981) : The molecular weight and origin of yellow organic acids, *Soil Sci.*, 132 : 191.

13. Inoko, A. and Tamai, M. (1977) : Studies on soil humus with special reference to its molecular weight systems, *JARQ*, 11 : 30.
14. Hatcher, P.G., Schnitzer, M., Dennis, L.W. and Maciel, G.E., (1981) : Aromaticity of humic substances in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45 : 1089.
15. Black, C.A. (1976) : *Organic Matter. Methods of Soil Analysis*, Agronomy No. 9. Part 2. American Society of Agronomy : 1397~1421.
16. 熊田恭一(1963) : 繕日本作物試験法, 農業技術協会刊, 361~362.
17. 熊田恭一, 川村征法(1965) : 腐植酸の 極限粘度および官能基について, 日土肥誌, 36(12) : 367~372.
18. Schnitzer, M. and Gupta, U.C.(1965) : Determination of acidity in soil organic matter, *Soil Sci. Soc. Pro* : 274~277.
19. Khan, S.U. (1971) : Distribution and characteristics of organic matter extracted from the black solonetzic and black chernozemic soils of Alberta: The humic acid fraction. *Soil, Sci.*, 11 2 : 401.
20. Kumada, K. and Aizawa, K. (1958) : The infrared spectra of humic acids, *Soil and Plant Food*, 3 : 152.
21. Tan, K.H. (1977) : Infrared spectra of humic and fulvic acids, containing silica, metal ions, and hygroscopic moisture, *Soil Sci.*, 123 : 235.
22. Foth, H.D. (1978) : *Fundamentals of Soil Science* (6th), John Wiley & Sons : 225~291.
23. 李相圭, 車圭錫, 金仁卓(1983) : 濟州道 灰山灰土壤의 理化學的 特性 및 有機物性狀에 關한 研究, 韓土肥誌, 16(1) : 20.
24. Tan, K.H. (1978) : Variations in soil humic compounds as related to regional and analytical differences, *Soil Sci.*, 125 : 351.
25. 유익동, 이상규(1976) : 논밭토양의 유기물성상에 관한 연구, 농기연시험연구보고서, 735~803.
26. 文武相(1980) : 韓國產 泥炭有機物과 土壤有機物의 化學的 組成 및 性質에 關한 比較研究, 서울大學校 大學院 碩士學位論文, 1~53.
27. Tan, K.H. (1975) : Infrared absorption similarities between humatomelanic acid and methylated humic acid, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39 : 70.
28. Tan, K.H. (1976) : Infrared spectroscopy of pyrolyzates of soil humic and fulvic acids, *Soil Sci.*, 122 : 52.
29. Teng, B.K.G., Wake, J.R.H. and Posner, A.M. (1966) : The infrared spectrum of humic acid, *Soil Sci.*, 102 : 70.
30. Schnitzer, M. (1972) : *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker, Inc., New York : 71.
31. White, J.L. (1971) : Interpretation of infrared spectra of soil minerals, *Soil Sci.*, 112 : 22.
32. Goh, K.M. and Stevenson, F.J. (1971) : Comparison of infrared spectra of synthetic and natural humic and fulvic acids, *Soil Sci.*, 112 : 392.
33. Stevenson, F.J. and Goh, K.M. (1974) : Infrared spectra of humic acids: Elimination of interference due to hygroscopic moisture and structural changes accompanying heating with KBr, *Soil Sci.*, 117 : 34.
34. Stevenson, F.J. and Goh, K.M. (1972) : Infrared spectra of humic and fulvic acids and their methylated derivatives, *Soil Sci.*, 113 : 334.
35. Tan, K.H. (1966) : Infrared spectra of Humic and Fulvic acids containing silica metal ions and hygroscopic moisture, *Soil Sci.*, 102 : 85.