

토양유기물 I



담당교수: 김권래
농학한약자원학부

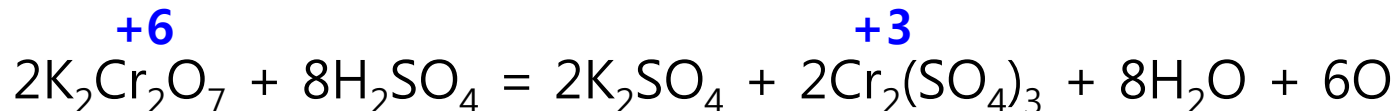
< 토양 유기물 분석법 종류 >

1. Tyurin법 (개량법) - 적정법
2. Tyurin법 (개량법) - 비색법
3. Walkley & Black법 - 적정법
4. Walkley & Black법 - 비색법
5. 원소분석기(Elemental Analyzer) 측정법
6. 작열 손실량 측정법

1. 원리

- 습식·산화분해법으로 특수한 장치없이 열판에서 유리삼각플라스크에 시료와 분해액을 취하여 200°C에서 5분간 가열 후 식혀서 적정과정을 거치는 방법
- 탄소량을 구하는 방법으로 간편하면서도 빠르게 분석할 수 있는 장점 뿐만 아니라 탄소회수율이 높은 방법 중 하나
- 현재 국내에서 가장 널리 사용하고 있는 방법 중 하나
- 토양유기탄소를 진한황산에 의한 강산성 조건에서 강력한 산화제인 $K_2Cr_2O_7$ 일정량을 가해서 반응시킨 다음, 반응하고 남은 $K_2Cr_2O_7$ 의 양을 환원제인 $(NH_4)_2SO_4FeSO_4$ (황산제일철암모늄)으로 적정하여 알아냄 (역적정법, 산화환원반응)
- 탄소함량에 유기물환산계수 1.724(토양부식 중 탄소함량의 비, 100/58)를 곱해서 부식(유기물)의 양으로 하는 방법

< $K_2Cr_2O_7$ 의 산화능>



<탄소의 산화>

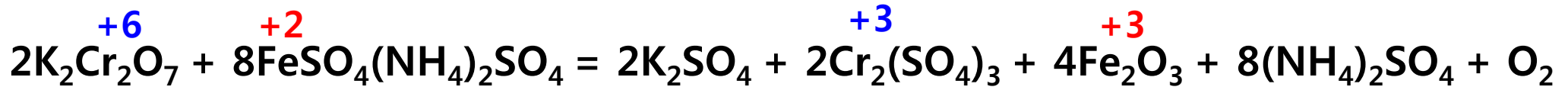


I. Tyurin법 (개량법) – 적정법

1. 원리

➤ 적정 시 종말점을 나타내는 지시약은 주로 Diphenylamine을 사용

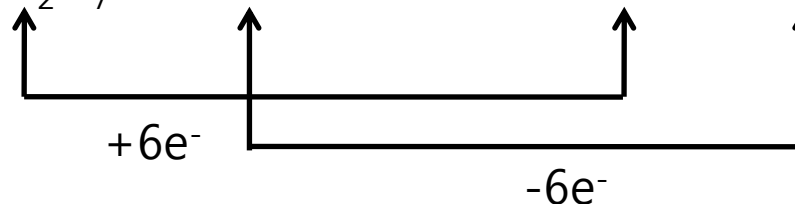
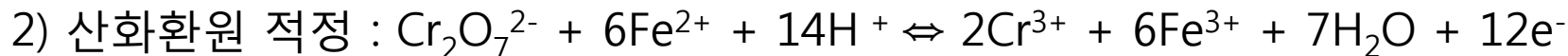
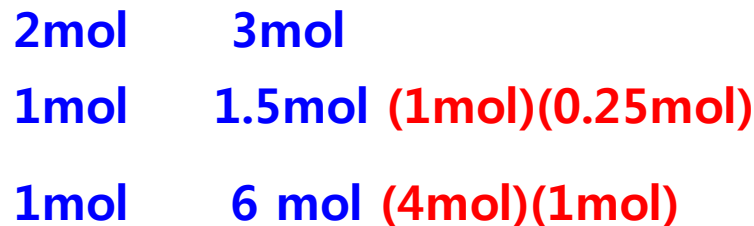
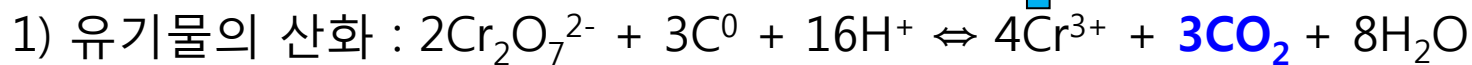
➤ 적정 반응 : $K_2Cr_2O_7$ 의 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ 에 의한 적정



➤ 토양 탄소(C)와 반응하고 남은 양 적정(산화환원적정) ⇒ Tyurin법

<전체 반응>

➤ 토양 탄소(C)와 반응하여 생성된(환원된) 양 비색측정 ⇒ Walkley Black법



2. 시약

1) 0.4 N(0.068M) 중크롬산칼륨황산혼합액(분해액)-침상결정이 안 생기는 방법('13 개정)

- (1) 2 L 메스플라스크에 유리 깔대기를 올려놓고 증류수 약 700~800mL를 넣은 후 수돗물에 담근다.
- (2) 여기에 진한 H_2SO_4 (비중 1.84 이상) 1 L를 급격히 발열하지 않도록 서서히 넣는다.
- (3) 다 섞은 후 냉각시키고 나서 2 L 메스플라스크를 교반기 위에 올려놓고 Stirrer bar를 넣고 교반한다. 여기에 특급의 중크롬산칼륨($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 분자량=294.19) 40 g을 정확히 칭량하여 넣는다. 깔대기가 막히지 않도록 조금씩 넣으며, 막히면 물을 사용하여 녹여 넣는다. 이 때 2L 메스플라스크의 눈금선을 넘지 않도록 주의한다.
- (4) 중크롬산칼륨이 잘 녹지 않으나 4시간 정도 교반하여 완전히 녹인다. 완전히 녹은 것을 확인한 후 눈금까지 증류수를 가하여 2 L로 한다.

- 2) 0.2 M (0.2 M) 황산제일철암모늄용액 : 1 L의 용량플라스크를 준비한다. GR급(특급) $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MW=392.14) 78.44 g을 칭량하여 넣은 후 증류수를 가하여 녹인다. 20 mL의 conc. H_2SO_4 을 넣고(발열반응) 완전히 녹인다. 용액이 실온이 되면 최종 1L가 되도록 눈금까지 증류수를 채운다.

※ 이 용액은 보존시 역가가 떨어지므로 수시로 0.02 M(0.1 M) KMnO_4 용액으로 표정하여 사용해야 한다.

3) 지시약(Diphenylamine, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ or $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$, MW=169.23)

: 물 20 mL에 H_2SO_4 100 mL를 가한 뒤 diphenylamine 0.5 g을 녹인다.

4) 85% H_3PO_4 (비중 1.7)

3. 조작

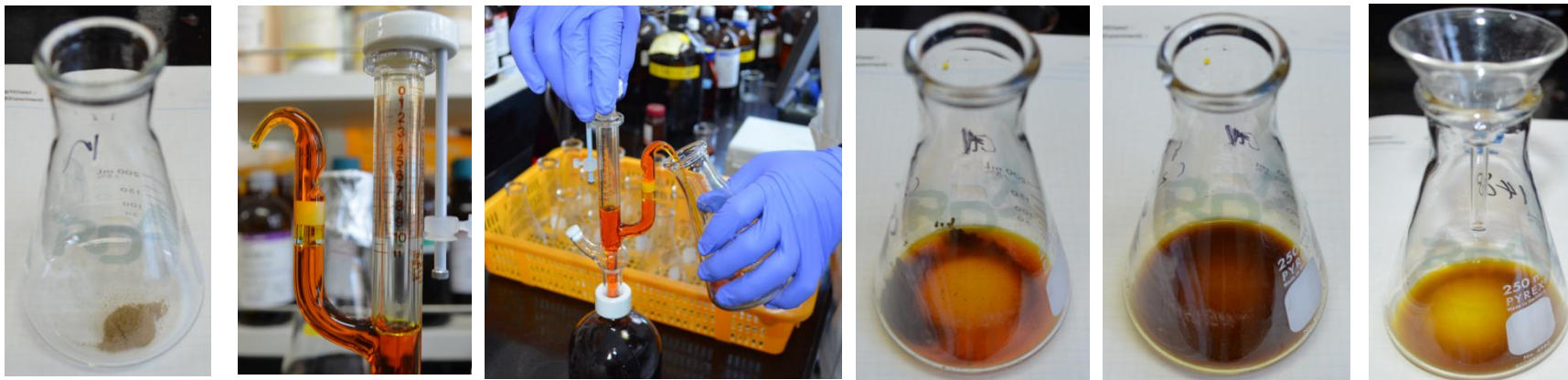
- 1) 2 mm체를 통과한 시료 한 스푼을 유발에 넣고 막자로 갈아서 토양입자가 0.5 mm (35 mesh, No. 35) 체를 모두 통과하도록 조제하여 사용하여야 한다.

(막자로 충분히 갈면 0.5mm체로 치지 않아도 될 것이다. 볼밀(ball mill)로 분쇄해도 좋다.)



- 2) 분쇄하여 균질화된 토양시료 0.3 g을 250 mL 유리삼각플라스크에 취하고 10 mL의 0.068 M 중크롬산칼륨 황산혼합용액을 정확히 가하고 흔들어 토양이 고루 퍼지도록 한다.

※ 토양시료를 넣지 않은 공시험(Blank test)을 2개 만든다.



I. Tyurin법 (개량법) – 적정법

3. 조작

- 3) 소형 유리 깔대기를 덮고 200℃의 뜨거운 전열판에서 가열한다. 용액의 온도가 올라감에 따라 플라스크 바닥에서 기포가 발생하기 시작하면 정확히 5분간 끓인 다음 전열판에서 내린다.
- 4) 후드 안에서 냉각시키고 유리깔대기와 삼각플라스크 내부에 묻어 있는 중크롬산칼리 황산혼합 용액을 증류수로 씻어 내린 다음 플라스크의 눈금선 약 150 mL까지 증류수를 채운다.
- 5) 85% H_3PO_4 5 mL를 분주기를 이용하여 넣는다.
- 6) 지시약 Diphenylamine용액 5~6방울을 스포이드로 넣는다.



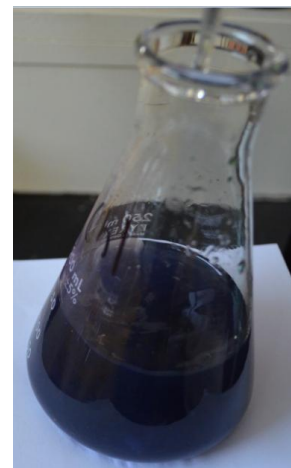
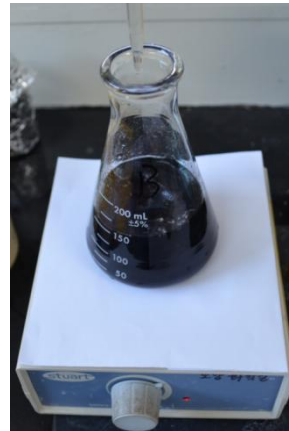
I. Tyurin법 (개량법) – 적정법

3. 조작

7) 0.2 M 황산제일철암모늄용액으로 적정한다.

용액의 색은 검은색에서 시작하여 종말점이 가까워지면 남청색을 나타내며 이 때부터 한 방울씩 서서히 가하여 초록색으로 될 때를 종말점으로 한다.

※ 공시험(blank)의 적정액은 약 20~22mL(이론치 20.395mL)의 범위를 보인다.



3. 계산

$$1) \text{ 토양 유기물(OM) g/kg} = (B-T) \times 0.2 \times f \times 0.25 \times 12 / 1,000 / \text{토양무게(g)} \times 1000 \times 1.724$$

$$= (B-T) \times f \times 1.0344 / \text{토양무게(g)}$$

- B : 공시험(blank) 적정치(mL) - T : 시험액(test) 적정치(mL)
- f : 적정액의 농도보정계수 - 0.25 는 적정액 1mol에 대한 토양 C의 반응 몰수
- 12 : 탄소의 원자량
- 1.724 ※ 토양부식 중 탄소의 평균 함량 58% (100/58=1.724)

$$2) \text{ 토양 유기물 함량 (\%)} = \text{OM (g/kg)} / 10$$

4. 주의

- 토양 중 유기물함량에 따라 표 1과 같이 토양 시료량과 중크롬산칼륨 황산혼합용액의 양을 달리 취하는 것이 좋다.

표 1. 토양 유기물함량별 적정시료량 및 K₂Cr₂O₇용액 사용량

유기물함량(%)	토양 시료량(g)	K ₂ Cr ₂ O ₇ (mL)
10~15	0.05	25
7~10	0.1	20
4~7	0.2	10
2~4	0.3	10
2 이하	0.5~1.0	10

<참고 1> 토양유기물 분석-Walkley & Black법

- **원리** : (기본 원리는 Tyurin법과 같음) 토양 중 유기물질을 진한 황산의 산성조건에서 중크롬산칼륨으로 산화시키고 1) 제일철염으로 적정하거나, 2) 토양의 유기물의 함량에 따라 반응 후 녹색으로 변하는데, 이 녹색의 강도를 비색계로 측정
- Tyurin법과는 달리 유기물을 산화시킬 때 외부에서 별도의 열을 가하지 않고, 중크롬산칼륨수용액에 진한(conc.) H_2SO_4 를 가할 때(발열반응) 발생하는 열을 이용.
- **장점**
 - 1) 일시에 많은 시료를 분석하는데 유리한 방법으로 알려져 있음
 - 2) Tyurin법에서 토양에 중크롬산칼륨황산혼합액을 넣고 가열할 때 균일한 가열(시간, 강도)을 하지 못하는 데에서 유발되는 오차를 줄일 수 있음
 - 3) 중크롬산황산칼륨수용액에 conc. H_2SO_4 를 섞는 복잡한 시약 제조과정을 생략할 수 있으며
- **단점**
 - 1) H_2SO_4 의 희석열 자체만으로는 토양 중 유기물을 충분히 산화시키지 못함
(산화분해에 의해서 토양유기탄소의 약 77%가 산화됨).
 - 2) **유기탄소 함량을 알고 있는 토양** 또는 **표준물질(glucose)**로 **표준곡선**을 만들어 비색정량
 - 3) H_2SO_4 의 첨가를 일정하게 하여 발열이 일정하게 할 필요가 있음. 황산이 다량 소비됨

<참고 2> 원소분석기(Elemental Analyzer) 측정법

- 최근에는 원소자동분석기를 이용한 토양 중 탄소함량을 분석이 증가하고 있는 추세
 - 단점 : 장비구입비가 고가일 뿐만 아니라 소모품(가스 및 컬럼)의 주기적 교체 필요
 - 장점 : 신속, 간편하며, 정확성이 높고, 총질소 동시 분석 가능
- 원리 : 1,000°C 내외의 고온에서 시료를 연소시켜 발생한 CO_2 , N_2 가스를 분리하여 각 가스의 열전도도를 측정하여 C, N, S, O, H의 원소를 정량

<참고 3> 작열 손실량(Loss on Ignition, LOI) 측정법

- 작열 손실량에 의하여 유기물함량을 추정. 주로 결합수, 유기물의 연소, 탄산염의 분해 등에 의해 무게가 감소함. 얻고자 하는 정도에 따라 가열온도는 다르며, 420~450°C에서 가열하면 유기물이 연소하고, 850°C에서는 탄산염의 분해와 점토광물 결정구조 내의 수분 일부를 잃게 됨.
- 석회질토양에 부적합(CaCO_3 의 존재시 방해)하며, 105도에서 건조한 토양을 이용
- 일반 농경지의 토양 유기물함량을 측정에는 별로 권장되지 않음.
- 일반 농경지의 유기물함량은 5% 미만으로, 이 방법의 오차한계(0.2~0.5%)를 극복하기 힘들
- 퇴비나 이탄토 같은 유기질토양(유기물 함량 30% 이상 토양)의 유기물함량을 구하고자 할 경우 간이 측정법으로 사용 가능

3. 계산

$$1) \text{ 토양 유기물(OM) g/kg} = (B-T) \times 0.2 \times f \times 0.25 \times 12 / 1,000 / \text{토양무게(g)} \times 1000 \times 1.724$$

$$= (B-T) \times f \times 1.0344 / \text{토양무게(g)}$$

- B : 공시험(blank) 적정치(mL) - T : 시험액(test) 적정치(mL)
- f : 적정액의 농도보정계수 - 0.25 는 적정액 1mol에 대한 토양 C의 반응 몰수
- 12 : 탄소의 원자량
- 1.724 ※ 토양부식 중 탄소의 평균 함량 58% (100/58=1.724)

$$2) \text{ 토양 유기물 함량 (\%)} = \text{OM (g/kg)} / 10$$

4. 주의

- 토양 중 유기물함량에 따라 표 1과 같이 토양 시료량과 중크롬산칼륨 황산혼합용액의 양을 달리 취하는 것이 좋다.

표 1. 토양 유기물함량별 적정시료량 및 K₂Cr₂O₇용액 사용량

유기물함량(%)	토양 시료량(g)	K ₂ Cr ₂ O ₇ (mL)
10~15	0.05	25
7~10	0.1	20
4~7	0.2	10
2~4	0.3	10
2 이하	0.5~1.0	10