

석사학위논문

Microwave 가열법을 이용한 토양
유기물 측정법 확립



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
제주대학교 대학원

농화학과

부 창 호

1999년 12월

Microwave 가열법을 이용한 토양 유기물 측정법 확립

지도교수 유 장 결
부 창 호

이 논문을 농학 석사학위 논문으로 제출함



부창호의 농학 석사학위 논문을 인준함

심사위원장	_____	(인)
위 원	_____	(인)
위 원	_____	(인)

제주대학교 대학원

1999년 12월

Establishment of Soil Organic Matter Analysis by Microwave Heating

Chang-Ho Boo

(Supervised by Zang-Kual U.)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE
REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF
AGRICULTURE

DEPARTMENT OF AGRICULTURAL CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1999. 12.

목 차

Summary

I. 서 론	1
II. 재료 및 방법	4
1. 표준시료	4
2. 토양시료	4
3. Microwave oven을 이용한 토양 유기물 분석조건 확립	4
가. 공시료의 시료분해용기수와 가열시간의 결정	4
나. 시료분해용기수와 가열시간의 결정	5
다. 토양 시료의 가열시간 결정	5
4. 시료 위치에 따른 유기물 측정치의 변화	5
가. 가열방법에 따른 시료 위치별 액온 비교	6
나. 가열방법에 따른 시료 위치별 토양 유기물 측정치 비교	6
5. Microwave oven 방법과 기존 방법의 비교	6
가. 유기물 분석	6
나. 토양시료에 산처리 후 유기물 함량 비교	7
6. 경제성 분석	7

III. 결과 및 고찰 -----	8
1. Microwave oven을 이용한 토양 유기물 분석 조건 확립 -----	8
가. Microwave oven의 원리 -----	8
나. 시료 용기수와 가열시간이 공시료의 적정량과 액온에 미치는 영향 -----	9
다. 시료 용기수와 가열시간이 표준물질의 유기탄소측정치와 액온에 미치는 영향 -----	11
라. 가열시간과 토양 유기물 측정치와의 관계-----	13
2. 시료위치에 따른 유기물 측정치 변화 -----	14
가. 공시료에 대한 hot plate와 microwave oven에서의 시료위치에 따른 액온의 변화 -----	14
나. 토양시료에 대한 hot plate와 microwave oven에서의 시료위치에 따른 유기물 측정치 변화-----	16
3. Microwave oven 방법과 기존 방법의 비교 -----	18
가. 미지의 토양 시료에 대한 유기물 분석법간의 측정치 비교	18
나. 토양 시료에 산처리 후 유기물 함량 측정 -----	20
4. 경제성 분석 -----	21
IV. 적 요 -----	23
V. 참고문헌 -----	25

Summary

This study was conducted to establish the analytical method of organic matters in soil by microwave heating. This method was compared with some other methods being used such as Tyurin method, Walkley & Black method, wet oxidation-redox titration method and Duma's method, by investigating the factors related to heating time and temperature.

1. The more numbers of flasks in microwave oven, the more time needed to get the oxidation temperature. The titer for blank sample was decreased as the sample temperature exceeded the oxidation temperature, indicating that the oxidant is decomposed.

2. When the organic matter content of glucose was measured, the heating time varied with the number of flasks placed in microwave oven. It took 3 minutes with 2 flasks and 8 minutes with 7 flasks, the heating time being increased with increment of flask number.

3. Eight minutes of heating time was enough for analyzing soil organic matters when seven flasks were used.

4. The temperature differences depending on the location of microwave oven and hot plate were examined using blank samples. It was found that the standard deviation ($SD=3.05$) from the microwave heating method was lower than that ($SD=6.96$) from the hot plate method.

5. The microwave heating method proved to be superior to the other methods being used until now in aspect of accuracy and precision. Furthermore it was shown that this method could save electric power, chemical reagents and analyzing time.



I. 서론

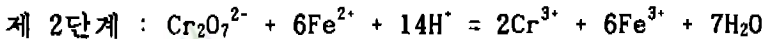
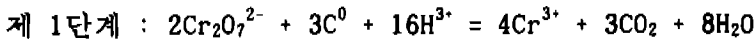
토양 유기물은 수분 흡착 및 보유력, 치환성 염기의 저장, 질소, 인산 등 다른 양분의 공급능, 토양 구조의 안정성, 적합성 및 통기성 등 토양의 화학적, 물리적 특성에 중요한 영향을 미친다(Walkley 등, 1934; Graham, 1948; Tinsley, 1952; Allison, 1960).

일반적으로 유기물은 당, 전분, 셀룰로오스 성분 등과 같은 여러 물질이 다양한 비율로 존재되어 그 함량과 조성을 나타내기 힘들기 때문에 일반적으로 $C_n(H_2O)_m$ 의 구조식으로 나타내고 유기물 중 탄소함량을 측정하여 그 값에 일정한 상수를 곱해서 유기물 함량으로 환산하고 있으나 불확실한 화학적 조성 때문에 오래전부터 분석치에 대한 많은 논란이 있어 왔다(A. J. Metson 등, 1979).

토양의 유기탄소 분석방법에는 크게 연소방법과 산화방법으로 나눌 수 있다. 유기물을 태웠을 때 발생한 CO_2 를 정량하는 연소방법(Allison, 1969)은 건식연소와 습식연소로 나누어진다. 건식연소에는 석영관내에 공기 또는 산소를 공급하여 시료를 회화시키는 관 회화로(tube furnace)방법과 고주파로 고온의 열을 발생시켜 시료를 태우는 고주파 유도 회화로(high-frequency furnace)방법이 있다(Walkley 등, 1934; Robertson 등, 1935; Allison, 1960). 이와 같은 건식방법은 기존의 유기물 측정방법과 달리 복잡한 여러 실험단계를 줄일 수 있어 분석방법이 간편하다는 장점이 있지만, 고가의 장비가 요구되며 토양 시료 조제의 어려움과 고도의 숙련된 기술이 필요하다는 것(Metson 등, 1979; Bremner 등, 1984)과 석탄 및 숯 같은 탄산염 화합물이 영향을 받기 쉽다는 단점이 있다. 습식연소에는 황산:중크롬산+인산(60:40) 혼합액을 이용하는 방법과 Van Slyke-Folch 시약을 이용하는 방법 등(Walkley 등, 1934; Allison, 1960; Robertsons 등; Hans, 1971)이 있는데, 건식연소방법과 마찬가지로 시료 중에 존재하는 탄산염과 무기탄소가 유기물과 동시에 정량되므로 측정값이 높아질 우려가 있다.

한편 산화방법은 토양유기물의 환원력에 근거한 것인데 사용되어진 산

화제의 소비량과 생성된 산화제의 환원형태인 Cr^{3+} 의 양으로부터 계산되어진다(Walkley 등, 1934; Nelson 등, 1982). 산화방법에는 외부열을 이용하는 것과 회석열을 이용하는 것이 있는데, 외부열을 이용하는 방법에는 Tyurin법(Tyurin, 1931), wet oxidation-redox titration 방법(Nelson 등, 1982)이 있는데 토양의 유기탄소를 진한 황산에 의한 강산성 조건에서 강력한 산화제인 $K_2Cr_2O_7$ 로 산화시키고, 소모된 산화제의 양으로부터 탄소함량에 교정인자인 1.724 즉, 토양부식 중의 탄소함량비를 곱해서 부식의 양으로 하는 방법이다. 탄소산화에 소모된 산화제의 양을 아는 방법으로 소위 역적정법을 쓰고 있는데 시료의 탄소함량에 따라 $K_2Cr_2O_7$ 을 가해서 반응시킨 다음 잔량의 $K_2Cr_2O_7$ 을 환원제인 $(NH_4)_2SO_4FeSO_4$ 로 적정하여 탄소의 산화에 소모된 $K_2Cr_2O_7$ 량을 알게 되는 이 적정은 일종의 산화환원반응이다. 그 반응은 아래의 식과 같다.



이 방법은 산화정도가 일반적으로 90~100% 범위이다(Tyurin, 1935; Tinsley, 1950). 그러나 hot plate의 위치에 따라 가열온도가 불균일하기 때문에 시료가 불완전하게 산화한다는 단점이 있다.

회석열을 이용하는 방법 중 대표적인 방법으로 Walkley & Black 방법(Walkley 등, 1935)이 있는데 이 방법은 수용성 중크롬산과 황산의 혼합에 의해 생성된 회석열로 토양 유기태 탄소를 산화시키는 것이다. 그 산화정도는 70~75% 정도이다(Walkley 등, 1935). 이 방법은 회수율이 63~93%로 비교적 낮고 일정치 못하는 단점이 있다(Browning, 1939; Allison, 1960).

Microwave oven은 마그네트론이라는 고주파 발생장치를 이용하여 시료 중 물 분자의 쌍극자에 고주파를 발생시켜 전기 극성의 방향을 연속적으로 바꾸어 이 때 분자간에 충돌하는 마찰열이 증가되어 가열되는 원리인데, 외부열을 이용한 microwave energy 방법은 신속히 가열온도를 상승

시킬 수 있을 뿐만 아니라 균일하고 정확한 가열조건 등으로 인하여 우수한 외부 가열 도구로 사용되어 질 수 있다고 사료되어 본 실험에 채택하였다.

따라서 본 실험의 목적은 가열시간과 시료용기수에 따른 표준물질과 토양시료의 유기탄소함량과의 관계를 검토하여 최적 가열 시간과 적산온도를 알아내고, 기존의 유기물 측정법인 Tyurin 법, Walkley & Black 법, wet oxidation-redox titration 법, Dumas 법과의 유기물 함량 분석치를 비교하여, microwave 가열법을 이용한 토양 유기물 분석법을 확립하는데 있다.



II. 재료 및 방법

1. 표준시료

표준시료로써 이론적인 유기탄소 함량이 39.6%인 glucose(Fluka AG., 99.0%)를 사용하였다.

2. 토양시료

Microwave oven을 이용한 토양 유기물 분석조건(액온, 가열시간) 확립을 위한 실험을 위하여 도내 일원의 토양을 채취·분석하여 보 관중인 토양 시료 5000점의 시료에서 유기물 함량에 따라 5% 이하, 10~15%, 20%이상인 토양을 각각 20점씩 선별하여 혼합한 후 마쇄하고 0.15mm체를 통과시켜 40℃에서 48시간 건조 후 시료로 이용하였다. 그리고, 유기물 분석 방법 간에 유기물 함량 추정치를 비교하기 위하여 제주도내 경작지 토양 12점을 채취하여 0.15mm체로 친 후 40℃에서 48시간 건조시켜 시료로 이용하였다.

3. Microwave oven을 이용한 토양 유기물 분석조건 확립

가. 공시료의 시료분해용기수와 가열시간의 결정

0.4N $K_2Cr_2O_7$ 용액을 20ml 채운 시료 분해 용기를 2개에서부터 7개까지 순차적으로 microwave oven(대우, KOR-81AK, KOREA)에 넣은 뒤 1분에서 13분까지 가열하여 액의 온도는 수은온도계(FISHER, 14-985B, USA)로 측정하였고, 산화용액의 분해 여부를 알기 위해서 0.2N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 로 산화·환원 적정을 실시하였다.

나. 시료분해용기수와 가열시간의 결정

표준물질인 glucose를 0.0505~0.0549g 취하여 0.4N $K_2Cr_2O_7$ 용액을 20ml 채운 시료 분해 용기를 2개에서 7개씩 차례대로 microwave oven에 넣고 1분에서부터 13분까지 가열하여 액의 온도는 수은온도계로 측정하였고, 0.2N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 로 적정한 후 유기탄소함량을 계산하여 적절한 가열시간을 찾았다.

다. 토양 시료의 가열시간 결정

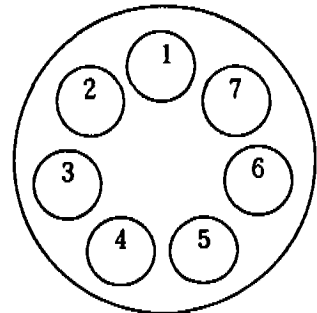
토양시료의 유기물 함량이 5%이하일 경우 0.42g, 10~15%일 경우 0.28g, 20%이상일 경우 0.15g을 취하였다. 여기에 0.4N $K_2Cr_2O_7$ 용액을 20ml 채운 시료 분해 용기 7개를 microwave oven에 넣고 1분에서부터 13분까지 가열 후 0.2N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 로 적정한 후 유기물함량을 계산하였다. 반복횟수는 3반복으로 하였다.



4. 시료 위치에 따른 유기물 측정치의 변화

1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21

< Hot plate >



< Microwave oven >

Fig. 1. Sample position on the hot plate and the microwave oven.

가. 가열방법에 따른 시료위치별 액온 비교

Fig. 1과 같이 microwave oven에 0.4N $K_2Cr_2O_7$ 용액을 20ml 채운 시료분해용기 7개를 넣고 8분간 가열 한 후 액온을 측정하였다. 한편 hot plate(CHANG SHIN, C-PH, KOREA) 위치에 따라 21개의 시료분해용기를 올려놓은 뒤 5분 후와 45분 후에 표면온도 및 액온을 수은온도계로 측정하여 비교하였다.

나. 가열방법에 따른 시료 위치별 토양 유기물 측정치 비교

Fig. 1과 같이 microwave oven을 이용한 방법에서는 $K_2Cr_2O_7$ 용액 20ml를 채운 시료분해용기 7개에 토양시료를 넣고, 8분간 가열하여 유기물 함량을 측정하였고, Tyurin법에서는 hot plate 위치에 따라 $K_2Cr_2O_7$ 용액 20ml를 채운 시료분해용기 21개에 토양시료를 넣고 200℃에서 5분간 끓여서 유기물 함량을 측정하였으며, wet oxidation-redox titration법에서는 hot plate 위치에 따라 $K_2Cr_2O_7$ 용액 20ml를 채운 시료분해용기 21개에 토양시료를 넣고 150℃에서 45분간 가열하여 유기물 함량을 측정하였다. 이때 각 위치별 반복횟수는 3반복으로 하였다.

5. Microwave oven 방법과 기존방법의 비교

가. 유기물 분석

유기물 함량이 다른 토양 시료 12점을 3반복으로 Table 1과 같은 조건으로 microwave 법, wet oxidation-redox titration 법, Tyurin 법, Walkley & Black 법, Dumas 법으로 측정하여 비교하였다.

Table 1. Analytical conditions of the five different methods.

	Microwave	Tyurin	Wet oxidation - redox titration	Walkley & Black	Dumas
Heating method	Microwave	Hot plate	Hot plate	Heat-of-dilut ion	Oxygen gas
Digestion reagent	0.4N $K_2Cr_2O_7$	0.4N $K_2Cr_2O_7$	0.4N $K_2Cr_2O_7$	1N $K_2Cr_2O_7$	-
Titration reagent	0.2N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ $\cdot 6H_2O$	0.2N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ $\cdot 6H_2O$	0.2N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ $\cdot 6H_2O$	0.5N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ $\cdot 6H_2O$	-
Heating time	8min.	5min.	45min.	30min.	5-10 sec.
Maximum temp. (°C)	130	200	150	80	1200

나. 토양시료에 산처리 후 유기물 함량 측정

Dumas법에서 토양 중의 탄산염 영향을 제거하기 위해서 유기물 함량이 크게 다른 토양시료 4점에 대해 0.1N 또는 1N HCl을 첨가하여 100°C에서 1시간 정도 가열한 후 냉각하여 이를 원소분석기 (FISONS, EA1108, ITALY)로 탄소 함량을 측정하였다.

6. 경제성 분석

토양 시료 100점을 기준으로 하여 유기물을 분석할 때 소요되는 전력소모량, 시약소모량, 측정 시간 등을 비교하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Microwave oven을 이용한 토양 유기물 분석조건 확립

가. Microwave oven의 원리

Microwave oven은 쌍극자 회전 및 전기전도에 의한 유전가열의 원리를 이용하여 가열하는 장치이다. 유전가열이란 마그네트론이라는 초고주파발전관에서 2450MHz의 초고주파를 발생시키면 시료내의 쌍극자가 1초에 24억 5천만번 회전하게 되고 이때 많은 마찰열이 발생하게 되는데 이 열에 의하여 시료가 가열된다는 것이다. 그리고 모든 식품은 전기적으로 부도체, 즉 중성이지만 그 식품을 구성하고 있는 분자구조 자체는 양극 및 음극으로 분류되어 분자의 한 쪽 끝은 양전하를 띠고 다른 한 쪽 끝은 음전하를 띠고 있는 분자 쌍극자로 되어 있다. 이러한 물체에 전장을 가하면 물체를 구성하고 있는 모든 분자들이 양전하를 띤 부분은 음극을 향하고, 음전하를 띤 부분은 양극을 향하여 정렬하게 된다. 이때 전기의 방향이 바뀔때 앞서 정렬되어 있던 분자들은 전기의 방향을 따라 회전하여 재정렬하게 되며 이 과정에서 분자간의 마찰이 일어나 열이 발생하게 된다. 따라서 전기의 방향을 연속적으로 바꾸어 주면 마찰열이 증가하여 물체의 전 부분이 가열되는 것이다.

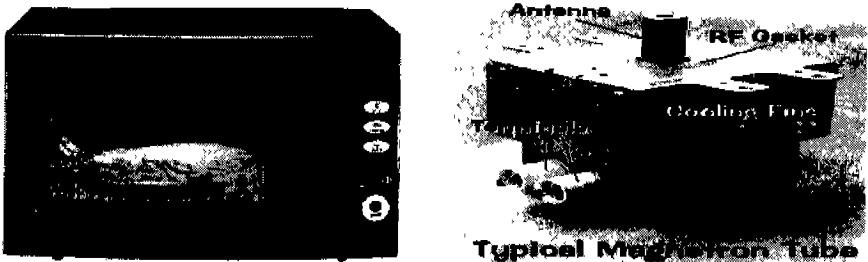


Fig. 2. Structure of the microwave oven and magnetron tube.

나. 시료용기수와 가열시간이 공시료의 적정량과 액온에 미치는 영향

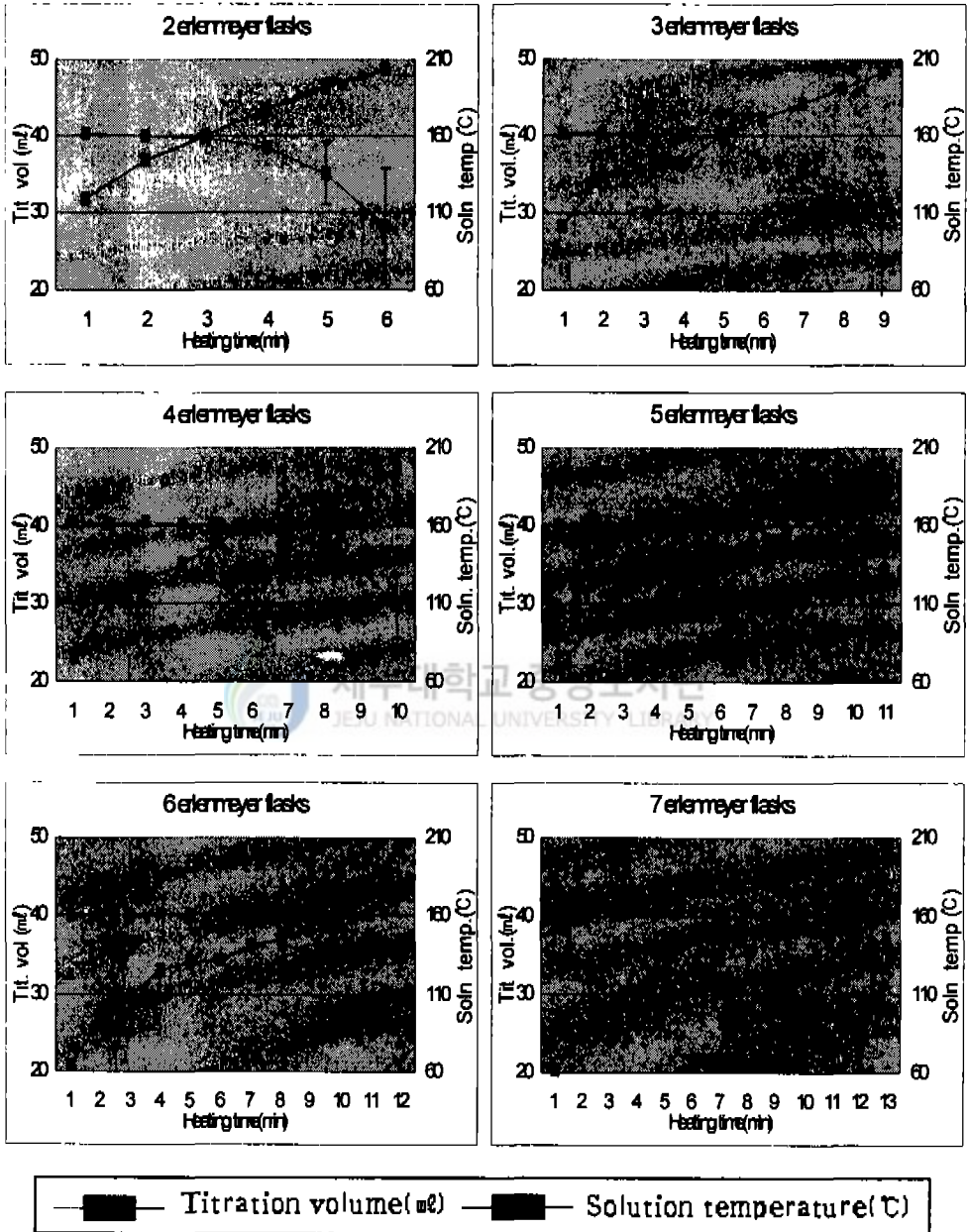


Fig. 3 Effect of the number of sample vessels and the heating time on blank titer and the solution temperature.

Fig. 3은 시료 용기수와 가열시간에 따른 공시료의 적정량과 액온에 미치는 영향을 측정한 결과이다.

공시료의 적정치는 가열시간을 너무 증가시키면 점차 감소되는 경향을 보이고 있는데 이는 공시료 중의 $Cr_2O_7^{2-}$ 용액이 분해되어 산화환원 적정에 영향을 주었기 때문이라고 사료된다(Metson 등, 1979).

또한 시료의 용기수가 많아짐에 따라 가열 상한 시간도 점차 높아졌으나 공시료의 적정치가 감소하기 시작하는 지점의 액온은 용기수가 2개일 때는 3분간에 $162^{\circ}C$ 가 된 반면 7일 때는 8분에 걸쳐서 $138^{\circ}C$ 에 이르게 되어 더 낮은 온도에서 공시료 적정치가 감소하기 시작했다. 이는 가열시간이 길어짐으로써 시료가 받은 적산온도가 더 컸기 때문인 것으로 사료된다.

다. 시료용기수와 가열시간이 표준물질의 유기탄소측정과 액온에 미치는 영향

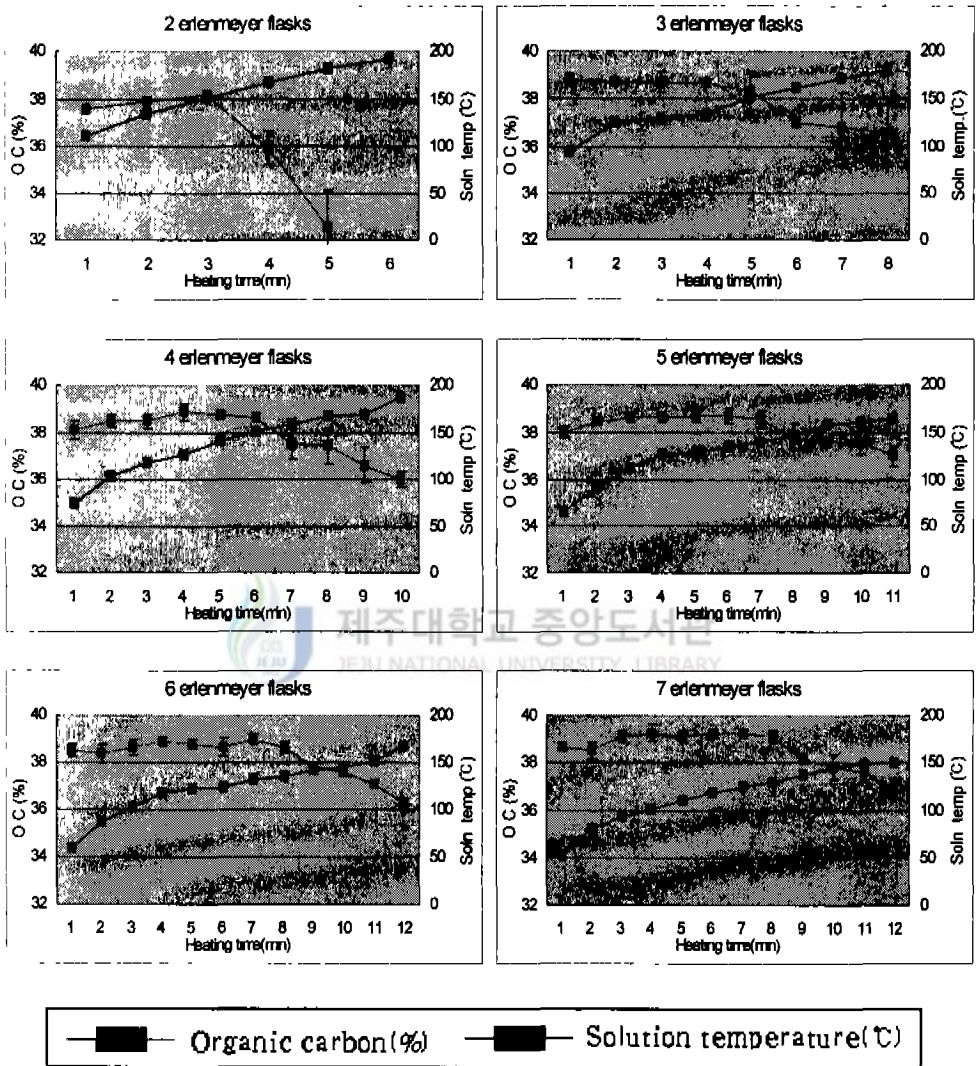


Fig. 4. Effect of the number of sample vessels and the heating time on measurement of organic carbon of glucose and the solution temperature.

Fig. 4는 시료용기수와 가열시간이 표준물질의 유기탄소측정치와 액온에 미치는 영향을 나타낸 그림이다.

공시료의 경우와 마찬가지로 가열시간에 따른 액온의 증가율은 시료의 용기수가 증가함에 따라 낮아졌고, 가열시간의 증가에 따른 측정된 유기탄소함량은 용기수가 적을 때 보다 많을 때, 보다 낮은 액온에서부터 그 값이 감소되기 시작하였다. 이처럼 분해 시료 용기수에 따라 가열 시간이 다르게 요구되고 있는데, 2개, 3개, 4개, 5개, 6개, 7개 넣었을 때 각각 3분, 4분, 5분, 7분, 8분, 8분이 적당한 것으로 사료된다. 그러나 본 실험에서 사용된 microwave oven의 가열능력과 다른 경우에는 적정 가열시간도 상이할 것으로 생각된다.

라. 가열시간과 토양 유기물 측정치와의 관계

Table 2는 시료 분해용기 7개를 사용했을 때 가열시간과 토양 유기물 함량과의 관계를 나타낸 것으로써 유기물 함량에 관계없이 가열시간은 똑같았고 가열초기에는 불완전 산화에 의해 유기물 함량이 낮게 분석되었는데 가열 시간이 8~10분 일 때, 유기물함량이 적은 토양에서 4.14~4.17%, 유기물함량이 중간인 토양에서 11.98~12.01%, 유기물함량이 높은 토양에서 22.20~22.87%로서 유기물 함량이 최대치를 나타냈고, 그 이후 감소되는 경향을 보이고 있다. 따라서 microwave oven을 이용하여 토양 유기물 분석시 가열시간을 8분으로 하는 것이 좋다고 생각된다. 그러나, 8분이라는 가열시간은 모든 microwave oven에 적용되는 것이 아니고 기기의 성능에 따라 일정온도에 도달되는 가열시간이 다르기 때문에 이에 대한 사전 예비 실험이 필요하다고 생각된다.

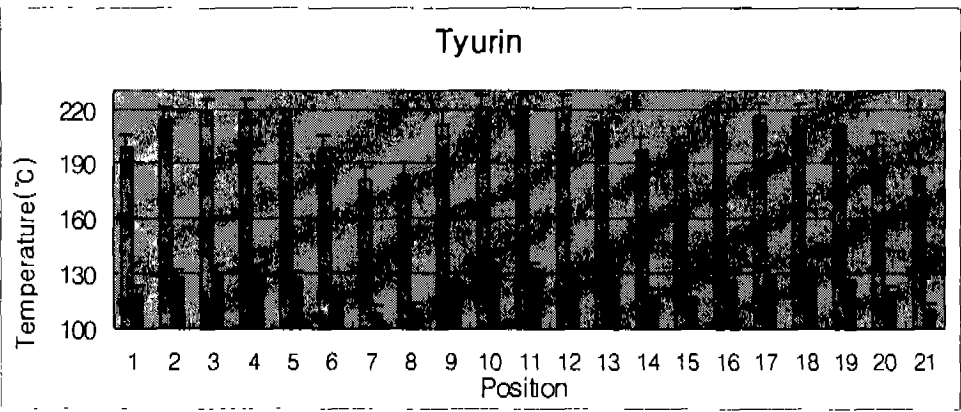
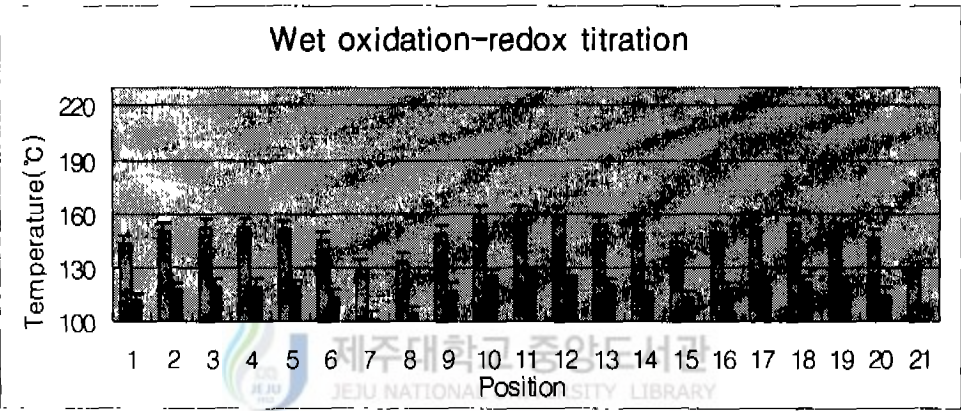
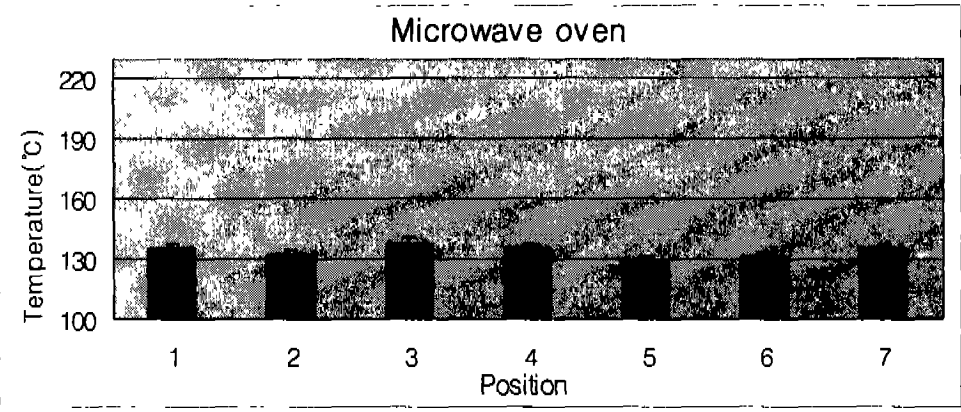
Table 2. Relations between the heating time and the measurement on organic matter in soil samples.

sample Heating time (min)	content of organic matter					
	Low		Medium		High	
	Aver. (%)	S. D.	Aver. (%)	S. D.	Aver. (%)	S. D.
2	2.93	0.02	8.73	0.08	16.8	0.43
3	3.32	0.02	9.66	0.02	18.8	0.11
4	3.57	0.04	10.4	0.09	20.0	0.31
5	3.77	0.00	10.7	0.23	20.7	0.12
6	3.77	0.01	11.1	0.13	21.3	0.43
7	3.93	0.12	11.3	0.03	21.9	0.64
8	4.14	0.07	12.0	0.11	22.2	0.06
9	4.17	0.05	12.0	0.02	22.7	0.25
10	4.15	0.03	12.0	0.01	22.9	0.24
11	3.78	1.59	11.5	1.48	22.0	1.38
12	3.61	1.69	11.0	1.71	20.1	1.59

2. 시료 위치에 따른 유기물 측정치 변화

가. 공시료에 대한 hot plate와 microwave oven에서의 시료위치에 따른 액온의 변화

Fig. 5는 공시료에 대한 hot plate와 microwave oven에서의 시료 위치에 따른 액온의 변화를 나타낸 것이다. hot plate는 가열온도에 따라 온도의 편차가 컸으나(wet oxidation-redox titration법은 6.96, Tyurin법은 7.67) microwave oven의 경우는 표준편차가 3.05로 매우 적었다. 이는 microwave oven이 turn table에 의해서 회전되면서 균일하게 가열되기 때문에 열선 또는관이 깔려 있는 hot plate에 비해 위치에 따른 온도편차가 적은 것으로 사료된다.



Solution Temp.(°C)
 Surface temp.(°C)

Fig. 6. Variations of solution temperature depending on blank sample position when heated by hot plate or microwave oven.

나. 토양시료에 대한 hot plate와 microwave oven에서의 시료위치에 따른 유기물 측정치 변화

토양시료에 대한 hot plate와 microwave oven에서의 임의의 시료 위치에 따른 유기물 함량 변화를 나타낸 표이다(Table 3). Wet oxidation-redox titration 법, Tyurin법과 microwave법 간에 큰 차이는 없었으나 microwave 법이 보다 낮은 표준편차 값을 보였기 때문에 상대적으로 보다 나은 유기물 분석방법인 것으로 사료된다.

Table 3. Variations of organic matter values depending on the sample position as determined by Tyurin method, wet oxidation - redox titration and microwave.

Method Position	Wet oxidation-redox titration(%)	Tyurin (%)	Microwave (%)
1	22.4	20.9	23.4
2	23.4	22.4	23.2
3	23.4	22.8	23.6
4	24.2	22.8	23.4
5	23.6	22.6	23.4
6	23.9	22.4	23.2
7	23.0	21.4	23.2
8	22.9	21.3	
9	23.2	21.9	
10	23.3	22.6	
11	23.8	22.6	
12	23.6	22.6	
13	23.4	22.2	
14	22.7	21.3	
15	22.2	20.2	
16	22.6	21.6	
17	23.2	21.7	
18	23.4	22.2	
19	23.6	22.6	
20	23.0	21.9	
21	22.8	20.9	
Aver. (%)	23.2	21.9	23.3
S.D.	0.50	0.72	0.13

3. Microwave oven방법과 기존 방법의 비교

가. 미지의 토양 시료에 대한 유기물 분석법간의 측정치 비교

Table 4는 미지의 토양시료 12점을 microwave법, wet oxidation-redox titration법, Tyurin법, Walkley & Black법과 Dumas법에 따라 유기물함량을 측정하여 비교한 것으로서, microwave와 wet oxidation-redox titration 법에서는 비슷한 유기물 함량을 보였고, Tyurin법에서는 다소 낮은 경향을, Walkley & Black법에서는 다소 높은 경향을 보였는데 Tyurin법에서는 유기물함량이 17% 이상으로 함량이 많아질 경우 5분간의 가열시간이 부족했기 때문에 산화반응이 완전히 일어나지 못하여 낮은 값을 나타냈고 반면 Walkley & Black법에서는 일률적으로 곱해주는 환산인자의 값이 부적절했기 때문에 모든 측정치가 계통오차를 갖게 되는 것으로 사료된다. Dumas법은 타 방법보다 유기물함량이 높은 편이었는데, 특히 다른 방법에서 유기물 함량이 낮은 경향을 보인 시료 1, 2, 3, 4, 5번의 경우에는 매우 높게 나타났다. 이는 본 연구의 (나)에서 검토된바와 같이 토양 유기물이외의 다른 무기탄소등이 영향을 준 것으로 사료된다. 한편, 표준편차는 microwave법이 타 방법보다 훨씬 낮아서 분석의 정밀도가 제일 높았다.

Table 4. The content of organic matter in soil determined by five different methods.

Method Sample number	Microwave		wet oxidation - redox titration		Tyurin		Walkley & Black		Dumas	
	O.M. (%)	S.D.	O.M. (%)	S.D.	O.M. (%)	S.D.	O.M. (%)	S.D.	O.M. (%)	S.D.
1	1.84	0.07	1.75	0.14	1.81	0.05	2.14	0.09	18.2	0.12
2	4.69	0.11	4.59	0.15	4.86	0.13	6.38	0.41	19.4	0.18
3	10.8	0.25	10.6	0.22	10.1	0.16	12.9	0.30	18.2	0.21
4	11.5	0.16	11.8	0.22	11.3	0.27	14.5	0.05	20.3	0.08
5	14.2	0.12	14.2	0.57	13.6	0.21	17.2	0.45	21.3	0.08
6	16.0	0.12	17.1	0.39	16.0	0.22	16.5	1.46	20.3	0.06
7	17.4	0.24	18.0	0.27	17.0	0.19	18.7	0.59	21.3	0.18
8	17.5	0.14	18.6	0.15	17.5	0.17	17.2	1.40	22.2	0.23
9	17.7	0.04	18.1	0.32	16.9	0.22	20.3	0.18	22.0	0.13
10	19.2	0.09	20.4	0.20	18.3	0.50	22.9	1.88	30.8	0.24
11	21.3	0.32	21.1	0.19	20.3	0.13	25.8	1.37	25.9	0.16
12	23.2	0.13	24.1	0.22	21.9	0.26	23.7	1.09	28.1	0.11

나. 토양시료에 산처리 후 유기물 함량 측정

Table 5는 토양시료에 0.1N 과 1N HCl를 0.03ml와 0.06ml씩 처리하여 원소분석기로 분석한 결과이다. Dumas법을 이용한 토양 유기물 측정시 산화법보다 비교적 높은 유기물 함량을 보였는데 이는 토양 내의 carbonate 계통의 화합물들 때문이라고 보고되고 있다(Metson 등, 1979). 따라서 산처리에 의해 토양 내의 탄산염 계통의 화합물을 제거하고 유기물 함량을 측정하여 보면 microwave법에 의한 측정치 값과 비슷한 경향을 나타냈고, 토양 중에 존재하는 탄산염의 양에 따라 산농도와 첨가량이 검토되어야 할 것으로 사료된다.

Table 5. Determination of soil organic matter after acid-treatment with 0.1N and 1N HCl. (%)

Method	Dumas					
	Non-treatment	addition of 0.1 N HCl		addition of 1N HCl		Microwave
		0.03ml	0.06ml	0.03ml	0.06ml	
Sample						
1	18.2	17.1	17.2	11.1	4.7	1.8
2	19.4	18.8	18.5	12.1	5.8	4.7
3	18.2	16.6	17.0	12.8	12.0	10.8
4	21.3	20.5	19.6	16.6	15.7	14.2

4. 경제성 분석

Table 6과 Table 7은 토양 시료 100점을 기준으로 microwave법과 타방법간의 전력소모량 및 시약소모량을 비교해 본 것으로써 전자레인지에 이용한 유기물 측정방법은 전력소모량이 적었으며, hot plate 시판 가격보다 저렴하고, 시약 소모량도 훨씬 적었다.

따라서, microwave법은 경제적인 측면에서도 유리하다고 사료된다.

Table 6. Comparisons of electric power consumption between the four different methods. (per 100 samples)

Method	Microwave	Walkley & Black	Wet oxidation - redox titration	Tyurin
Number of samples	100 ea	100 ea	100 ea	100 ea
Blank	1 ea	1 ea	21 ea	21 ea
1 Batch	7 samples	100 samples	21 samples	21 samples
Oxidation time	8min×15bat. = 120min.	about 60min	45min×6bat. = 270min	8min×6bat. = 48min
Pre-heating time	-	-	3min	5min
Sample exchange time	1min×14bat. = 14min	-	3min×5bat. = 15min	3min×5bat. = 15min
Total	134min	about 60min	288min	68min
Power consumption	1100W	-	3000W	3000W
Power consumption rate	2.2kW.h	-	14.4kW.h	3.4kW.h

Table 7. Comparisons of reagent consumption between the four different methods. (per 100 samples)

Method	Microwave	Walkley & Black	Wet oxidation - redox titration	Tyurin
Number of samples	100 ea	100 ea	100 ea	100 ea
Blank	1 ea	1 ea	21 ea	21 ea
Gram of $K_2Cr_2O_7$	40 g	50 g	47 g	47 g
Volume of H_2SO_4	1010 ml	2020 ml	1210 ml	1210 ml
Gram of titration reagent	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 159 g	$FeSO_4 \cdot H_2O$ 141 g	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 190 g	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 190 g
Volume of H_3PO_4	505 ml	-	605 ml	605 ml
Total reagent cost(Won)	14,000	18,000	16,000	16,000

IV. 적 요

토양유기물의 분석을 위해서 기존에 사용하고있는 분석방법(Tyurin 법, Walkley & Black 법, wet oxidation-redox titration 법, Dumas 법)과 달리 microwave를 이용해서 가열하는 방법을 새롭게 고안하기 위해서 microwave oven을 이용해서 가열시간 및 온도에 관련되는 인자들을 검토했다. 본 논문의 목적은 mirowave 가열법을 이용한 토양 유기물 분석법을 확립하는 데에 있다.

1. Oven내에 들어가는 시료의 용기수가 늘어남에 따라 일정온도에 이르는 시간이 길어졌고, 공시료의 적정치는 일정 가열시간 이상이 되면 감소되기 시작했다.
2. glucose중의 유기탄소를 측정했을 때 최적 가열 시간은 시료 분해 용기수에 따라 상이했는데, 용기수가 2일 때 3분이었고 7일 때는 8분으로 증가했다.
3. 시료 분해용기 7개를 사용하여 토양 유기물 함량을 측정했을 경우 microwave oven의 가열시간을 8분으로 하는 것이 가장 적당하였다.
4. 공시료를 이용해서 hot plate와 microwave oven에서의 시료 위치에 따른 액온의 상이도를 조사한 결과 microwave oven에서의 표준편차 ($SD=3.05$)가 hot plate의 것($SD=6.96$)보다 낮아서 훨씬 안정된 값을 보였다.
5. 동일한 토양 시료에 대하여 기존의 방법과 microwave 가열법으로 유기물 함량을 측정한 결과 정확도와 정밀도면에서 microwave 가열법이 우수했다.



6. microwave 가열법은 기존방법에 대해 전력소모량 및 시약소모량도 적게 들어서 경제적인 뿐만 아니라 측정시간도 단축할 수 있었다.



V. 참고문헌

- Allison, L.E. 1960. Wet-combustion apparatus and procedure for organic and inorganic carbon in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*:36~40.
- Alper, Pauline. 1938. An accurate wet-combustion method for the determination of carbon in soils. *Journal of Agricultural Science, Cambridge* 28:187~196.
- Ball, D.F. 1964. Loss on ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soils. *Journal of Soil Science* 15:84~92.
- Bornman, J.J., Borman, L., and Barnard, R.O. 1998. The effects of calcium carbonate and calcium hydroxide on plant growth during overliming. *Soil Science*, 163(6):498~507.
- Bremner, J.M. & Yoemans, J.C. 1988. Laboratory techniques for determination of different forms of nitrogen. In *Advances in Nitrogen Cycling in Agricultural systems* (ed. J.R. Wilson):399~414.
- Browing, G.M. 1939. A comparison of the dry combustion and the rapid dichromate titration methods for determining organic matter in soil. *Soil Science Society of America, Proceedings* (1938):158~161.
- Clark, N.A., Ogg, C.L. 1942. A wet combustion method for determining total carbon in soils. *Ibid.* 53:27~35.

Dominique Arrouays, Joel Daroussin, Jean Luc Kicin, and paulin Hassika. 1998. Improving topsoil carbon storage prediction using a digital elevation model in temperate forest soils of france. Soil Science 163(2):104~108.

Donald D.Van Slyke. 1954. Wet carbon combustion and of its applications. Analytical Chemistry 26(11):1706~1712.

Enwezor, W.O., Cornfield, A.H. 1965. Determination of total carbon in soils by wet combustion. Journal of the Science of Food and Agriculture 16:277~280.

Gillman, G.P., Sinclair, D.F. & Beech, T.A. 1986. Recovery of organic carbon by the Walkley and Black procedure in highly weathered soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis 17:885~892.



Graham, E.R. 1948. Determination of soil organic matter by means of a photoelectric colorimeter. Soil Science 65:181~183.

Grewal, K.S., Buchan, G.D., & Sherlock, R.R. 1991. A comparison of three methods of organic carbon determination in some New Zealand soils. Journal of Soil Science 42:251~257.

Hans Nömmik. 1970. A Modified Procedure for Determination of Organic Carbon in Soils by Wet Combustion. Sol Science 111(5):330~336.

Kaiser, K., and Zech, W. 1998. Rates of dissolved organic matter release and sorption in forest soils. Soil Science Vol(9):714~725.

Kosaka, J., Honda, C., Iseki, A. 1959. A new rapid and accurate method for the determination of carbon in soils. Soil and Plant Food, Japan 5:77~83.

Metson, A.J., Blackmore, L.C. & Rhoades, D.A. 1979. Methods for the determination of soil organic-carbon: a review and application to New Zealand soils. New Zealand of science 22:205~228.

Nelson, D.W. and Sommers, L.E. 1975. A rapid and accurate procedure for estimation of organic carbon in soils. Proc. Indian Acad. Sci. (for 1974) 84:456~462

Nelson, D.W. & Sommers, L.E. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. In Methods of Soil Analysis, Part 2:539~579.

Nommik, H. 1971. A modified procedure for determination of organic carbon in soils by wet combustion. Soil Science 111:330~336.

Robertsons, I.M., Shewan, J.M. 1935. A modified chromic acid method for the determination of carbon. Journal of the Society of Chemical Industry: 35T~36T.

Salinas-Garcia, J.R., Hons, F.M., and Matocha, J.E. 1997. Long-Term effects of tillage and fertilization on soil organic matter dynamics. Soil Sci.Soc.Am.J., 61:152~159.

Schollenberger, C.J. 1926. A rapid approximate method for determining. Ohio agricultural Experiment Station:65~68.

Schollenberger, C.J. 1926. Determination of soil organic matter. Ohio agricultural Experiment Station:53~56.

Snyder. J.D. & Trofymow. J.A. 1984. A rapid accurate wet oxidation diffusion procedure for determining organic and inorganic carbon in plant and soil samples. Communications in Soil Science and Plant Analysis 15:587~597.

Stuczynski, T.I., McCarty, G.W., Wright, R.J., and Reeves, J.B. 1998. Impact of coal combustion product amendments on soil quality: Mobilization of soil organic carbon. Soil Science 163(12):960~969.

Thorn, J.A., Shu, P. 1951. A new apparatus for rapid carbon determination by wet combustion. Canadian Journal of Chemistry 29:258~262.

Tinsley, J. 1950. Methods for assessing the organic matter status of soils. Transactions, International Society of Soil Science 1:22~30.

Tyurin, I.V. 1931. A modification of the volumetric method of determination soil organic matter by means of chromic acid. Pochvodenye 26:36~47.

Walkley, A., and Black, I. A. 1934. An examination of the Degtjareff method and a proposed modification of the chromic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science:29~38



감사의 글

본 논문의 완성되기까지 아낌없는 지도와 격려를 아끼지 않으신 유장걸 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 바쁘신 중에도 본 논문을 심사하여 주신 류기중 교수님, 이남호 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

또한 평소 많은 가르침을 주신 김형욱 교수님, 강순선 교수님, 고정삼 교수님, 현해남 교수님, 김찬식 교수님께도 깊은 감사드립니다.

본 연구를 위해 많은 조언을 아끼지 않으신 송성준 박사님, 홍경애 박사님, 김양록 선배님께도 심심한 감사를 드립니다. 그리고 항상 옆에서 들봐준 오상호 선배님께도 진심으로 감사드립니다. 그리고 강태우, 정영수, 고현석, 고금석, 이창훈, 김기혁, 박원표, 정승원 등 실험실 후배에게도 고마움의 뜻을 전합니다. 그리고 대학원 동기들, 과 조교 선생님께도 진심으로 고마움의 뜻을 전합니다. 죽마고우인 동네친구들에게도 고마움을 전합니다.

끝으로 여태껏 나를 키워주신 부모님, 그리고 형제들, 그리고 조카들에 깊은 감사를 드리며 이 논문을 바칩니다.

