

PCPの土壤吸着について

(主として魚毒性および吸着不活性との関連において)

迫 村 寿 男
角 田 博

Pentachlorophenol (PCP) Adsorption on Soil

Toshio Sakomura
Hiroshi Tsunoda

The relation between PCP adsorption on soil and properties of the soil was studied. Five of the properties of the soil were selected for the purpose of the studies, and a number of sample soils of differing degrees of these properties were subjected to tests.

The experiments showed highly significant correlation between PCP adsorption and pH, and similarly between that and organic matter content, while a significant correlation was found between PCP adsorption and cation exchange capacity. The tests also showed that no correlation exists between clay content or phosphate fixation and PCP adsorption.

Studies of the influence of PCP adsorption on its herbicidal effects by bioassay showed that it has no direct relation to PCP inactivation and that the inactivation of PCP is apparently closely related to organic matter content of the soil. This seems to suggest that there must be some specific involvement of PCP by organic matter.

Equilibrium adsorption of PCP was then measured in the experimental condition to predict its toxicity to fish. From the results of the experiments it can be said that much more PCP will have to be used in highly adsorptive soil such as peat soil than the sandy soil to produce the same degree of fish toxicity.

1. ま え が き

PCPの魚毒性は施用される土壤の種類により著しい差異のあることが報告されている。¹⁾ それによると、一般に腐植の多い土壤では魚毒性が少く、粘土質土壤ではやや多く、砂質土壤においては著しく多い傾向がある。この事実は、土壤の種類によりPCP吸着に差異のあることを示唆しているが、能勢らの報告^{2),3)}によると、PCP吸着量は土壤によって顕著な差があり、ある範囲でフロイドリッヒ式によく適合することを明らかにしている。またPCP吸着と土壤の物理的性質の関係についても考察されている。⁴⁾

一方、PCPの土壤吸着とその除草力との関係につい

ては、PCPの吸着量の多い土壤は一定量のPCPによる「ヒエ」の除草効果が低く、これに対して吸着量の少ない土壤では除草効果が高かったという報告⁵⁾がある。

本報では、前報⁶⁾および別報における供試土壤を山口県内の土壤型を異にする各種土壤と対比しつつ、そのPCP吸着能およびそれに及ぼす土壤の理化学的性質について検討するとともに、PCPの土壤吸着とその魚毒性および吸着不活性化との関係について考察した。

2. 実 験 の 部

〔1〕土壤の種類とPCP吸着能 〔供試土壤〕

供試土壤の理化学的性質を表1に示す。

表 1 供試土壤の理化学的性質など

No.	土 壤	pH (H ₂ O)	T—C (%)	塩基置換容量 (me/乾土100g)	リン酸吸収係数 (P ₂ O ₅ mg/乾土100g)	粘土含量 (%)	土 壤 類 型 名
1	徳 佐(中)	5.14	4.49	27.13	720	31.48	泥炭質粘土型
2	岩 国	6.10	2.2	6.8	85	9.9	強グライ土壤砂土還元型
3	日 置	5.41	2.3	17.8	588	34.3	黄褐色強粘土型
4	徳 佐(上)	5.40	5.88	32.29	1,470	25.35	粘土質火山腐植型
5	柳 井	6.10	2.4	13.4	667	32.9	強グライ土壤強粘土還元型
6	西 岐 波	6.51	2.35	18.87	1,250	31.41	〃
7	徳 山	6.80	1.2	4.9	51	5.9	沖 積 土 壤
8	富 田	5.46	1.9	12.6	606	13.8	洪 積 土 壤

供試土壤の中、No. 1～6のものは山口県農業試験場よりいただいたが、これら土壤の理化学的性質および土壤類型名については、同農試研究成績^{7),8)}に記載のものをそのまま採用させていただいた。なお富田土壤は前報⁹⁾の供試土壤である富田土壤Cと同一のものである。

〔実験方法〕

200ml 容三角フラスコに各供試土壤（風乾土）10gずつとり、これにPCP-Na水溶液（PCPとして800ppm）を100mlずつ加え、30分間振とう後、遠心沈澱器（9000 r.p.m.）で処理して得た上澄液について、カセイソーダおよび炭酸ソーダ溶液を用いてpH 10.0～10.50の0.025%炭酸ソーダ溶液を調製し、前報⁹⁾記載の4—アミノアンチピリンによる比色法によってPCPを定量した。

〔実験結果および考察〕

風乾土壤100gが吸着するPCP（mg）を便宜的に該土壤のPCP吸着能と考え、次式により算出した。

PCP吸着能=800（ppm）—上澄液中のPCP濃度（ppm）供試土壤についてPCP吸着能を求めると（表2参照）、それは土壤の種類によって異なり、最高の吸

表 2 土壤の種類とPCP吸着能

No	土 壤	PCP吸着能 (PCP mg/乾土100g)
1	徳佐(中)	662
2	岩 国	173
3	日 置	410
4	徳佐(上)	566
5	柳 井	248
6	西 岐 波	169
7	徳 山	64
8	富 田	380

着能を示した徳佐（中）土壤は最低の吸着能を示した徳山土壤の10倍以上の値を示した。

PCP吸着能と土壤の理化学的性質との関係を明らかにするため、表1、表2よりその相関係数を求めた（表3参照）。

表 3 PCP吸着能と土壤の理化学的性質との相関係数（r）

	pH	T—C	塩 基 置 換 容 量	リ ン 酸 吸 収 係 数	粘 土 含 量
PCP 吸着能	-0.935 ^a	0.810 ^b	0.847 ^a	0.498	0.495

註) a, bはそれぞれ1%, 5%水準で有意

これによると、PCP吸着能と高度の相関をもつものはpHおよび置換容量であり、一方、リン酸吸収係数および粘土含量との間には明らかな関係が認められなかった。これらの結果をPCP-Naの不溶化と土壤の性質との関係を求めた九州農試成績¹⁰⁾と比較すると、PCPの不溶化と粘土含量との間に明らかな相関があるとする同農試の成績を除けばほぼ類似の結果が得られた。

PCP吸着能と土壤 pH とは負の相関があり、pH の低下によりPCP吸着能は急激に増大するが、これはpH の低下にともないPCPの溶解度が減少するため過剰のPCPが沈澱するためと考えられる（図2参照）。したがって、本実験で問題にしている「PCP吸着能」という言葉は、本来の吸着とPCPの単なる不溶化による「みかけの吸着」の両方を含んでいる。

PCP吸着能と炭素含量および置換容量との間には明らかな相関が認められるが、粘土含量とPCP吸着能とはそれが認められないことを考えると、有機物による

PCPの特殊な吸着作用が想定される。

PCP吸着能とリン酸吸収係数との関係については、PCP-Naがイオン化するとアニオンになるので、PCP吸着はおそらくリン酸の吸収、固定と同一機構によるものと予想したが、予期に反して有意の相関が認められなかった。したがって、土壤によるPCP吸着はリン酸の吸収、固定とは異った機作によるものと考えられる。

PCP吸着能と粘土含量との間には明らかな相関が得られなかったが、pHの影響が考えられるのでpHとの相関を求めてみると、粘土含量の場合は炭素含量および置換容量の場合に比べてより低い相関を示した(表4参照)。そこで表1においてほぼ同じpHを示した日置、

表4 pHと土壤の性質との相関係数

	T-C	塩基置換容量	リン酸吸収係数	粘土含量
pH	-0.627	-0.666	-0.331	-0.416

徳佐(上)および富田土壤においてPCP吸着能と粘土含量との関係をみると、粘土含量のより少ない徳佐(上)土壤のPCP吸着能が粘土含量の多い日置土壤のそれより著しく高くなっている。また同じpHを示す岩国土壤と柳井土壤において、粘土含量が著しく異なるにもかかわらずPCP吸着能に大差のないことを合せ考えると、PCP吸着能と粘土含量との間には明らかな相関が認め難い。

〔2〕土壤のPCP吸着能と施用されたPCPの魚毒性の関連について

〔供試土壤〕

表1の中の徳佐(上)、徳山および富田土壤の3種類

〔実験方法〕

供試土壤 10gに各種濃度のPCP-Na水溶液(PCPとして800, 400, 200, 100および50ppm)を100mlずつ加え、以下前回と全く同様に上澄液中のPCPを定量した。

〔実験結果および考察〕

実験結果を表5に示した。これによると土壤のPCP吸着能は上澄液すなわち外液中のPCP濃度によって異なり、外液中の濃度が低いほど土壤のPCP吸着率(添加されたPCPに対する土壤吸着されたPCPの比)は増加する。

一般に固体が溶液と接するときはその界面において溶質の吸着平衡が成立し、それに関してフロイドリッヒの吸着等温式がよく用いられる。すなわち

表5 各種土壤のPCP吸着

供試土壤	初濃度 (ppm)	上澄液中のPCP濃度 (ppm)	土壤中のPCP濃度 (ppm)
徳佐(上)	800	234	5660
	400	109	2910
	200	38	1620
	100	14	860
	50	5.5	445
徳山	800	736	640
	400	370	300
	200	177	230
	100	88	120
	50	44	60
富田	800	420	3800
	400	201	1990
	200	86	1140
	100	32	680
	50	17	330

$$x/m = kC^n \quad \text{または} \quad \log x/m = \log k + n \log C$$

ここに x/m は単位質量の吸着剤により吸着された溶質量、 C は平衡時の溶液の濃度、 k および n は与えられた系について定数である。ところで k は $c=1$ のときの x/m 、すなわち外液中の濃度が1ppmの場合の土壤中の濃度を示すことになる。また n は吸着指数と呼ばれるもので、直線の勾配を示す。吸着エネルギーの大きなものは n 値は低い、吸着エネルギーの小さなものは n 値が高く、その値は1に近づくことが知られている。

表5の結果について土壤中のPCP濃度とこれに接する外液中のPCP濃度との関係をみると、フロイドリッヒの法則を満足させ、最小自乗法によって求めた回帰直線と観測値はよく一致した。その関係を図1および表6に示す。

表6 供試土壤の吸着等温式

徳佐(上)土壤 : $x/m = 147 C^{0.653}$ (分散比 $F = 766^a$)
 徳山土壤 : $x/m = 3.24 C^{0.705}$ ($F = 160^a$)
 富田土壤 : $x/m = 45.7 C^{0.721}$ ($F = 259^a$)

註) a : 1%水準で有意

これによると徳佐(上)土壤の k 値は徳山土壤のその40~50倍であり、これは両土壤のPCP吸着能のひらきより著しく大きい。

さてPCPによる魚毒性は、通常の場合田面水中に溶存するPCP濃度に左右され、不溶性化したPCPには

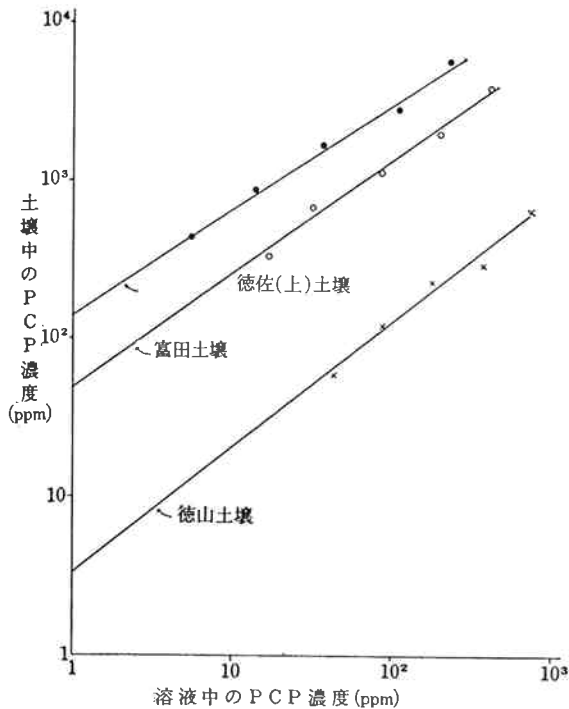


図1 土壌によるPCP吸着

影響をうけないと考えられる。したがって、PCPの魚毒性は施用される土壌のkおよびn値によって著しく差異が生ずるはずである。いま仮りに上記供試土壌にPCPを施用する場合、魚毒性の生ずるPCP施用量の限界を検討することにし、フロインドリッヒ式を圃場条件下の供試土壌に適用してみよう。そこで能勢らの仮定⁹⁾にならって圃場状態およびPCPの施用方法を次のように考えてみる。すなわち水深5cmの水田10a当りの水量を 5×10^4 lとし、また乾土1gが水中で占める容積を1mlとすれば、本実験における吸着平衡はPCPを表層5mmの土壌とよく混和して成立した場合の吸着平衡を意味する。さてPCPに対する魚類の耐薬限界をかりに0.3ppmとし、また供試土壌についてフロインドリッヒ式が完全に成立したとする。表6の徳佐土壌を例にとれば $C=0.3\text{ppm}$ における x/m (土壌1gの吸着量 μg)を求めると、66.7ppmとなるので、施用されたPCP濃度は0.3ppmと6.67ppm(土壌の深さは水深の $\frac{1}{10}$ であるから $66.7 \times \frac{1}{10}=6.67$)との和6.97ppmとなる。したがってそのときの10a当りのPCP施用量は $6.97 \times 5 \times 10^4 \text{ mg}$ すなわち約349gと計算される。この値は徳佐土壌において魚毒性の懸念なく施用されるPCPの限界施用量を示すが、この量を通常10a当りに施用されるPCP量(保証値86%の水溶剤1kgを施すとするとPCP換算で約800gとなる。)と対比すると半分以下である。そこでPCPの限界施用量が800gになるためにはPCPをどの程度の深さの土壌と混和する必要

があるかを検討した。フロインドリッヒ式の利点は土壌と溶液との割合いかんにかかわらず成立することである。したがって、PCPを土壌と深く混和するにつれて魚類の耐PCP限界量の0.3ppmと平衡する土壌中のPCP量は増加する。すなわち限界施用量は増加するはずである。限界施用量をA(g)、PCPを混和する土壌深度をL(cm)とすれば、徳佐土壌の場合は次式が成立する。

$$A = \left(6.67 \times \frac{L}{0.5} + 0.3\right) \times 50 = 667L + 15$$

上式において、 $A=800\text{g}$ とすれば、 $L=1.18\text{cm}$

すなわち徳佐土壌においてはPCPを深度1.2cmの土壌とよく混和すれば限界施用量が800gになるわけであるから、通常のPCP水溶剤1kgをさらに深く、たとえば全層施用するときには平衡が成立さえすれば、直ちに田面水中のPCPによる魚毒性の懸念がなくなるものと考えられる。

徳山および富田土壌についても全く同様にAとLとの関係を求めると次のようになる。

$$A = 13L + 15 \quad (\text{徳山土壌})$$

$$A = 192L + 15 \quad (\text{富田土壌})$$

供試三土壌のA-L直線の勾配から明らかなように、徳佐土壌ではPCPを土壌と深く混和するにつれて急激にその魚毒性が減少するのに対し、徳山土壌では土壌深度を大きくしても魚毒性の減少度は著しくない。 $A=800\text{g}$ とすれば $L=60.4\text{cm}$ となり、この土壌においてはたとえ全層施用しても魚毒の懸念がある。

無論この実験はフロインドリッヒ式を圃場状態に適用するため特殊な状態を想定したので、現地にそのまま適用することは種々の点で問題があるが、PCP吸着能の著しく低い土壌ではもちろん、吸着能の低くない土壌においてもPCPの除草力を期待するためには表層施用の必要があり、したがって魚毒の懸念が生ずる場合も多いと思われる。このような条件下では、PCP塩加磷安などのようなフェノール型のPCPを含む粒状肥料を施用すれば、魚毒性の軽減に役立つのではなからうか。

〔3〕粘土と有機物のPCP吸着能

〔供試材料〕

酸性白土	(市販品)
白とう土	(")
農薬用クレー	(水簸製)
ニトロフミン酸	(商品名アズミン)

〔実験および考察〕

供試材料各10gにPCP-Na水溶液(PCPとして800ppm)100mlずつを加え、以下実験〔1〕の場合と全く同様に処理して上澄液のPCPを定量するとともにその

pH を測定した結果を表7に示した。

表7 粘土および有機物のPCP吸着能

供試材料	pH		上澄液中のPCP濃度 (ppm)	PCP吸着能 (PCP mg/100g乾土)
	H ₂ O	KCl		
酸性白土	4.31	3.60	5.10	38
白とう土	6.49	5.65	7.20	782
農薬用クレー	3.49	3.42	6.21	305
ニトロフミン酸	7.63		7.60	488

表7で明らかなようにPCP吸着能は粘土の種類により異なり、モンモリン型の酸性白土はカオリン型の白とう土の数十倍の吸着を示した。しかし同じカオリン型と考えられる農薬用クレーのPCP吸着能がかなり高いことから、PCP吸着能は粘土の種類よりもpHに左右されることが予想されたので供試材料のpHを測定すると、農薬用クレーがむしろ酸性白土よりpHが低い結果となった。しかし本実験のような方法でPCP吸着能を測定する場合はむしろPCP-Na水溶液を添加、振とうした後の上澄液のpHを測定する必要がある。測定の結果は酸性白土の方が農薬クレーのそれより低くなり、上澄液のpHの高低とPCP吸着能の強弱が一致した。したがってPCP吸着能を検討する場合単に土壤の活酸性のみでなく潜酸性を含めたpHを考慮しなければならない。

次にpHとPCPの溶解度との関係を見るため、種々のpHを示すNa₂HPO₄-KH₂PO₄およびNa₃C₆H₅O₇・2H₂O-HClの緩衝溶液を調整し、その溶液100mlに対しPCP-NaをPCPとして800ppmとなるように添加し、30分間振とう後、上澄液のPCPを常法どおり定量するとともにそのpHを測定し、pHとPCP溶解度との関係を求めた。なお供試材料(表7)および供試土壤(表5)の上澄液についてそのPCP濃度とpHとの関係を図示し、PCP溶解度曲線と対比させたのが図2である。

先ず供試材料の場合についてみると、粘土類では上澄液のPCP濃度はそのpHにおけるPCPの溶解度に比べてほとんど差がないのに対し、ニトロフミン酸では上澄液のPCP濃度はPCP溶解度より著しく低い。すなわちニトロフミン酸においては粘土類と異なり溶解度に抗してPCPを積極的に吸着しているといえる。粘土類の中、白とう土では上澄液のpHは7.20であり、このpHに対応するPCP溶解度は800ppm以上であるから、積極的吸着が僅かながら認められる。他方酸性白土

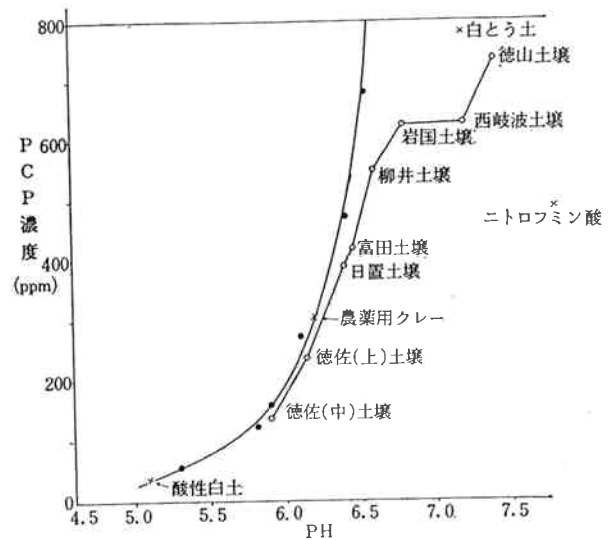


図2 PCPの溶解度曲線と各供試材料の上澄液におけるPHとPCP濃度との関係

や農薬用クレーにおいては積極的吸着が認められないように思われるが明らかでない。何故ならPCPの4-アミノアンチピリンによる発色は、緩衝液中の塩類により幾分妨害されることがわかったので、pHの低い場合にはPCPの定量にさいして上澄液の炭酸ソーダ溶液による希釈度が少く、したがってPCPの定量値は実際の値よりやや低くなっていると考えられるからである。

つぎに供試土壤については、その上澄液のpHとPCP濃度の関係を示す各点はいずれもPCPの溶解度曲線より下方にあり、したがってPCPを積極的に吸着することがわかる。ニトロフミン酸が粘土類よりもPCPの積極的吸着性が強いことを考えると、土壤による積極的吸着は主として有機物のそれに起因するように推察される。

図2において供試土壤の上澄液のpHとPCP濃度の関係を示す点を結ぶ折線とPCPの溶解度曲線のあいだの部分は、土壤により積極的に吸着された主としてアニオン型のPCPと考えられるが、この量がpHの低い範囲において少いことは、PCP吸着能として測定されているものの中には多くの不溶性化したPCPを含むことを意味している。pHが中性に近づくにつれ土壤に吸着されるPCPはほとんど全てアニオン型となるが、供試土壤を示す折線とPCPの溶解度曲線が平行しなくなることから考えると、土壤はアニオン型を吸着しやすいように思われるが簡単には結論し得ない。

〔4〕PCPの土壤による吸着不活性化

〔供試土壤〕

表1記載の中徳佐(中)および柳井土壤を除いた6種のを供試土壤とした。

〔実験結果および考察〕

実験方法は、直径9 cmのシャーレに風乾土20 gをいれ、これに各種濃度のPCP-Na水溶液(PCP-Naとして25 ppm, 50 ppm および 100 ppm)を10 mlずつを加え、あらかじめ保温器に40時間保って発芽させた「大根」20個体を精撰、移植した後、さらに保温器中に48時間保って根および茎の伸長をはかり、各土壌のPCP無添加区に対する伸長阻害率を算出した。

その結果、茎伸長阻害と根伸長阻害とはほぼ同じ傾向が得られたが、ここでは茎伸長阻害率のみ図3に示し

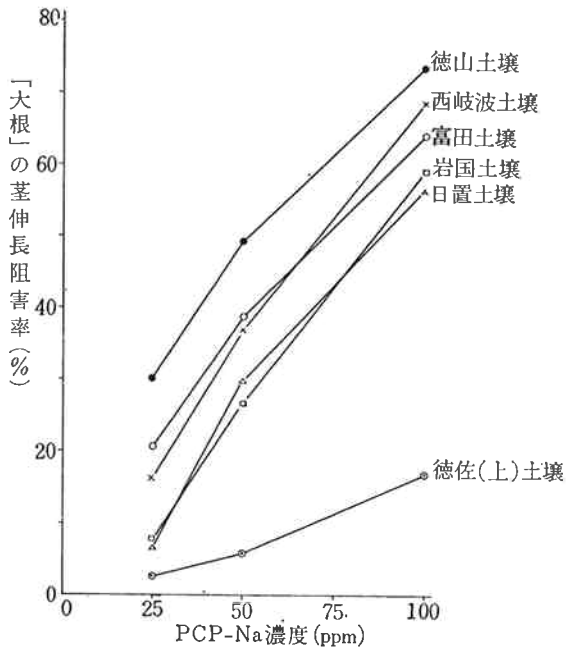


図3 各土壌におけるPCPの吸着、不活性化

た。これによるとPCPによる阻害率は土壌によって著しく異なり、徳山土壌では阻害率が最も高く、徳佐(上)土壌ではそれが最低であった。ところでPCPの伸長阻害力に対しpHが如何なる影響を与えるかを検討するため、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ の緩衝液をつくり、その溶液を用いてPCP-Naが25 ppm および 50 ppmになるように供試液を調整し、砂20 gに供試液7 mlを加えて前記と全く同様に処理し、蒸留水区に対する「大根」の茎伸長阻害率を算出し、その結果を図4に示した。それによると緩衝液のみの伸長阻害はpHが中性に近づくにつれてやや大きくなること、また緩衝液にPCPを添加した場合にはPCPによる阻害率はpHの低い場合に僅かながら増加することがうかがわれる。したがって、蒸留水区に対してではなく、各pHにおける緩衝液区に対してPCP添加区の伸長阻害率が求められれば、伸長阻害率はpHの低い場合に比較的高く、pHの高い場合に低くなる傾向がより判然とする。図3において各土壌による

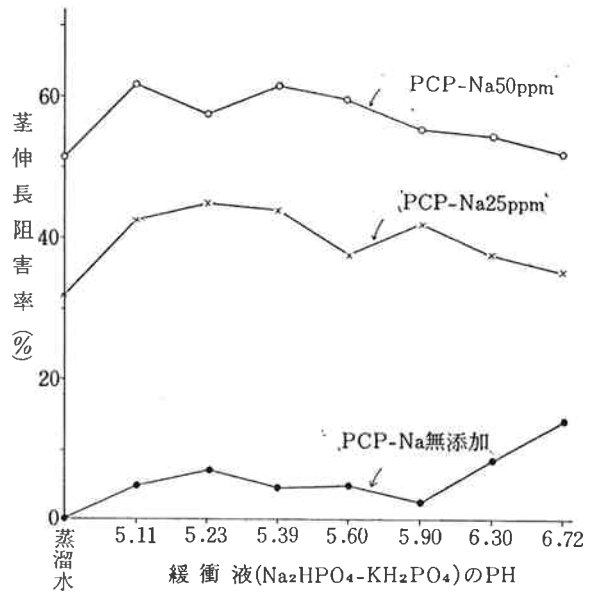


図4 PCPの「大根」の茎伸長阻害に及ぼすPHの影響

伸長阻害率には土壌 pH は関係がない。何故なら図4の結果では pH が低い場合に阻害率が高くなる傾向があるのに対し、図3においては pH の低い土壌がむしろ低い阻害率を示すからである。したがって図3における各土壌の示す伸長阻害率の差異は、PCPの土壌による吸着、不活性化の差によるものと考えられる。図3と表2を対比するとPCPの吸着能の高い土壌においてはPCPが吸着、不活性化し易い傾向が認められるが、個々の土壌についてみれば必ずしもその傾向と一致しない。たとえば吸着能の比較的低い西岐波および岩国土壌における伸長阻害率が比較的吸着能の高い富田および日置土壌のそれとそれぞれほぼ同等の結果を示している。このことは吸着されているPCPが全て不活性化しているわけではなく、その吸着の形態および強度によっては吸着されたPCPの中かなりの部分が活性化の状態であると推察される。図3において徳佐土壌の場合にはPCPの濃度の増加に対する伸長阻害率の増加率が他の土壌におけるよりも低くなっているが、これをもって直ちに徳佐土壌におけるPCPの吸着、不活性化の様態が他の土壌の場合と著しく異なるとは断言できない。何故なら各供試土壌のPCP無添加区における茎伸長は表8に示すように4.40~4.96 cmの範囲にあるが、徳佐土壌においては3.51 cmで他の土壌におけるより著しく伸びが悪い。すなわち徳佐土壌の場合には他の土壌の場合に比し「大根」の茎伸長に及ぼすなんらかの阻害要因が考えられるからである。

表8 各土壤にPCPを加えない場合の
「大根」の茎長について

土壤の種類	岩国	日置	徳佐	西岐波	徳山	富田
茎長 (cm)	4.96	4.52	3.51	4.40	4.73	4.54

PCPの吸着、不活性化に及ぼす土壤の理化学的性質の影響をみるため図3と表1を対比すると、PCPの吸着、不活性化に対しては土壤のpHおよび粘土含量などよりも炭素含量の影響がより顕著であると思われる。pHの影響が著しく認められないとすればそれはPCPの形態と土壤による吸着、不活性化との間には特に関係のないことを意味する。しかしPCPの吸着、不活性化を検討するためには先ず土壤による吸着機構が明らかにされねばならず、この方面の研究成果が待たれる次第である。

3. ま と め

理化学的性質を異にする各種土壤について、PCP吸着能に及ぼす理化学的性質、PCP吸着能と魚毒性の関係およびPCPの吸着、不活性化等について検討した。

(1) PCP吸着能と相関の認められる理化学的性質としてはpH、置換容量、炭素含量などであり、一方粘土含量およびリン酸吸収係数との間には有意の相関がみられなかった。ほぼ同じpHを示す土壤を比較しても置換容量、炭素含量がやはり粘土含量よりもPCP吸着能との関係が深いように思われた。

(2) 供試土壤の中、徳佐、富田および徳山土壤についてそのPCP吸着がフロイドリッヒ式によく適合する

ことがわかった。そしてその式を用い土壤に施用されたPCPの魚毒性について考察した結果、PCP吸着能の高い徳佐土壤ではPCPを表層土壤と混和すれば直ちに田面水中のPCPによる魚毒性はなくなるが、PCP吸着能の低い徳山土壤ではたとえ全層施用したとしてもなお魚毒性を防止し得ないことを明らかにした。

(3) PCP吸着能の高い土壤においては、がいしてPCPが吸着、不活性化し易い傾向が認められるが必ずしも一致しない。PCPの吸着、不活性化に及ぼす土壤の理化学的性質としては、土壤pHおよび粘土含量よりも炭素含量がより関連が深いと考えられる。

終りに供試土壤および研究資料の御提供をいただいた山口農試坂上室長に深謝する。

文 献

- 1) 滋賀農試 : 土壤の種類とPCP及びPCP尿素の魚毒性 (1962)
- 2) 能勢, 福永 : 農薬生産技術 6, 27 (1962)
- 3) 能勢, 鈴木, 福永 : 日土肥誌 34, 243 (昭38)
- 4) 能勢, 鈴木, 福永 : 第4回農薬研究会資料 (昭37)
- 5) 桑野 : 農業及園芸 37, 1957 (1962)
- 6) 迫村, 角田 : 東洋曹達研究報告 7, 68 (1963)
- 7) 山口農試 : 施肥改善事業の調査研究成績第8報 (昭36)
- 8) 山口農試 : 施肥改善事業の調査研究成績第9報 (昭37)
- 9) 迫村, 角田, 山本 : 東洋曹達研究報告 7, 60 (1963)
- 10) 九州農試 : 昭和36年度成績概要