

微量元素の土壌生成論的研究

第1報 陰イオン交換分離—吸光光度法による土壌中の マンガン、コバルト、銅および亜鉛の分離と定量

河内 知道・米田 茂男・永瀬 秀雄*

Genetiic Studies on the Trace Elements in the Soils

I. Anion-Exchange Separation and Colorimetric Determination of Manganese, Cobalt, Copper and Zinc in the Soils

Tomomichi KOUCHI, Shigeo YONEDA and Hideo NAGASE

The method of anion-exchange separation by the colorimetric determination of Mn, Co, Cu and Zn in the soils is examined. The procedures of separation are described as follows.

Put 20 ml of 6 N HCl into a 35 cm by 9 mm column of Dowex 1-X8 (200 to 400 mesh) and let it drain prior to placing the sample on the column. A small amount of 6 N HCl acid soil solution of the sample is added to the resin columns, and wash the inside of column reservoir with a few drops of 6 N HCl after the sample solution has passed through the column.

Mn and other salts not adsorbed by the resin are eluted from the column in one fraction with 30 ml of 6 N HCl followed by 10 ml of 4 N HCl. (first fraction)

Co is then eluted with 20 ml of 4 N HCl followed by 10 ml of N HCl. (second fraction)

Cu is eluted with 30 ml of N HCl after Co is removed. (third fraction)

The column is washed with 20 ml of N KCl to reduce acidity and to remove Fe remained in the column. This effluent is discarded.

Zn is then eluted with 35 ml of 0.001 N HCl. (fourth fraction)

Mn, Co, Cu and Zn are determined colorimetrically as follows.

Mn : Chlorides and organic substances are removed by boiling in sulfuric acid and are determined by the periodate-method.

Co : Evaporate 30 ml of effluent solution from the column (second fraction) to dryness in a 50 ml beaker. Add 5 ml of water and then Co is determined by the nitroso-R salt method.

Cu : Evaporate the third fraction to dryness in a 100 ml beaker, and determine by the diethyldithiocarbamate method. Interference from Fe is prevented by the addition of 50 % citric acid. (Table 9)

Zn : Transfer 35 ml aliquot of effluent from the column containing Zn (fourth fraction) to a 50 ml volumetric flask. Zn is determined by the use of Zincon.

The separation and determination of Mn, Cu, Co and Zn by the above procedures are considered suitable for determination of these elements in the soils.

*前岡山大学農学部 現岡山県農林部

緒 言

塩素錯塩法による金属の陰イオン交換分離は、Kraus ら¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ によってめざましい進歩をとげ、現在各方面で応用されている。本分離法の土壌分析への応用については、Pratt らの土壌中の全銅および亜鉛の分離⁵⁾ に続いてAl, Mg, Ni, Mn, Co, Cu, Fe, Mo および Zn の分離定量⁶⁾ に関する報告がある。イオン交換分離法は溶媒抽出法に比べて操作に時間がかかるが、同時に数種の元素を分析対象とする場合は時間的にみてもむしろ有利であり、また操作が簡単なこと、操作時における器具などからの汚染が少ないなどの利点もある。

筆者らは水田土壌生成作用にともなう微量元素の動向を究明するための微量元素の定量法として、本分離法と吸光光度法の組合せによる定量法を確立する目的で、まずマンガン、コバルト、銅および亜鉛の系統的分離の条件と吸光光度定量法を検討したのでその結果を報告する。

I. 樹脂カラムの作製および試料濃度の調整

1. 樹脂の前処理 樹脂カラムは Dowex 1-X8 (200~400 mesh), 0.9 × 35 cm を使用したが、カラム作製に先立ち樹脂の前処理を行なう必要がある。すなわち、微細部分を除去するため沈降法を繰返して粒径を均一にする。しかる後不純物を除去する目的で、大型のカラムを用いて樹脂量とほぼ同量の濃塩酸、1:1 塩酸、1:5 塩酸、水の順に3回繰返して洗浄する。

2. 樹脂カラムの作製 前処理の終わった樹脂をカラムにやや多量に一度に流し入れ、樹脂が沈降した後、余分の樹脂を取り去り、規定の長さにする。しかる後、樹脂中に残存している不純物を除去するため、6 N 塩酸、4 N 塩酸 各 30 ml, 1 N 塩酸 40 ml, 1 N 塩化カリ 20 ml, 0.001 N 塩酸、水各 35 ml でカラムの洗浄を行なう。保存にはカラム上部に水を加え塵埃などの混入をさけるため小ビーカーで覆をしておく。使用に際しては、試料を添加する直前に 6 N 塩酸 20 ml をカラムに通しておく。

3. 水および塩酸の精製 水および塩酸からの微量不純物の混入を防ぐため、イオン交換水を再度強酸性陽イオン交換樹脂を通して再精した純水を使用する。つぎに本研究対象元素は全て濃塩酸中で塩素錯イオンを形成して Dowex 1 樹脂に吸着されるので、市販特級濃塩酸を記要前領で清浄にした樹脂の 3 × 12 cm 程度のカラムを通し、最初の流出液は捨て精製して使用する。

4. 試料溶液の濃度調整 試料溶液をカラムに通す際の塩酸濃度であるが、前記 Kraus ら²⁾ および Bradford ら⁶⁾ は 12 N 塩酸濃度の溶液試料を用いている。その理由は、両者とも濃塩酸中においても塩素錯イオンを形成しないニッケル、アルミニウム、マグネシウムなどと、濃塩酸中で弱い錯イオンを形成するマンガンの分離を試みたためである。本研究においてはマンガンを純粋に分離する必要はないので、試料をコバルトとの分離に必要な塩酸濃度である 6 N 塩酸溶液として、イオン交換分離を行なった。

II. 実験結果および考察

1. 溶出条件の検討

1) マンガンの溶出 マンガンの溶出には Kraus ら²⁾ は 6 N 塩酸を、また Bradford ら⁶⁾ は 8 N 塩酸を用いている。Kraus ら²⁾ によるとマンガンの溶離定数が 1 を越える塩酸濃度は 7~8 N の間であり、コバルトの場合は 4 N である。このことはマンガンの溶出塩酸濃度は 4~8 N でコバルトとの定量的分離が行なえる濃度を選ぶ必要があることを意味する。本研究においてはマンガンの溶出塩酸濃度を 6 N と定め、溶出条件を決定するため 6 N 塩酸の溶

液試料をカラムに静かに加え、溶液の流出した後、溶離液（6 N 塩酸）をカラムの内壁を洗うように静かに加え、流出液を 10 ml ずつのフラクションに分け、各フラクション中の溶出マンガンを測定した（Table 1）.

Table 1. Elution of Mn in 6 N HCl from 0.9×3.5 cm Columns of Dowex 1-X 8 (200~400 mesh) Anion-exchange Resin

Number of 10 ml fraction	Micrograms Mn found for indicated amounts of Mn added			
	264 μ g	528 μ g	1320 μ g	5280 μ g
1	0	0	0	0
2	174	343	952	4030
3	86	179	375	1300
4	0	0	0	0
Total Mn found	260	522	1327	5330
Recovery (%)	98	99	101	101

Table 1 に示すように、添加マンガンの量の多少にかかわらず、全ての試料において 20 ml および 30 ml のフラクション中に溶出し、その回収率は 98~101 % の良好な結果を示し、マンガンは 6 N 塩酸で容易にかつ定量的に溶出することが判明した.

2) コバルトの溶出 コバルトの溶出には Kraus ら²⁾は 4 N 塩酸を、Bradford ら⁶⁾は 4.5 N 塩酸を使用している. 前者によればコバルトの樹脂中での移動は 4 N 塩酸の方が大きく、またこの濃度は次の分離対象元素銅に対しても安全であると考えられるので、本研究では溶出塩酸濃度を 4 N とし、溶出条件を検討した. 前記マンガンと同様に調整した試料溶液をカラムに添加し、6 N 塩酸 40 ml を樹脂に通した後、溶離液を 4 N 塩酸に切換えてカラムからの溶出液 10 ml ずつのフラクションについてコバルトを定量した（Table 2）.

Table 2. Elution of Co by 4 N HCl*

Number of 10 ml fraction	Micrograms Co eluted for indicated amounts of Co added		
	5.04 μ g	30.2 μ g	50.3 μ g
1	0	0	0
2	2.5	21.15	31.15
3	2.55	8.65	18.65
4	0	0	0
Total Co eluted	5.05	29.8	49.8
Recovery (%)	100	99	99

*Co added to columns in 6 N HCl, washed with 40 ml of 6 N HCl, and then Co eluted with 4 N HCl

Table 2 からわかるように、コバルトは 6 N 塩酸 40 ml フラクションには全く溶出せず、定量的に樹脂に吸着されており、かつ 4 N 塩酸によって容易にカラムから溶出し、定量的に回収されることが判明した.

3) 銅の溶出 銅の溶出条件として問題になるのは、続いて樹脂中を移動している鉄との

分離である。前記 Kraus ら²⁾によると樹脂に殆んど吸着性を示さなくなる塩酸濃度は銅の場合 2 N、鉄が 1 N であり、樹脂中では銅の直後を鉄が移動していることになる。しかも土壌中には ppm の次数でしか存在しない銅に対して、鉄は%の次数で存在し、その完全分離は非常に困難なことが予想される。

銅と鉄の分離については Kraus ら²⁾は 2.5 N 塩酸で銅を溶出し、鉄との分離を行なっているが、これは等量存在下での分離であり、また Pratt らははじめ 3 N 塩酸を用いて銅と鉄の分離を行なった⁵⁾が、続く 1965 年の報告⁶⁾では 1 N 塩酸を用いて鉄、銅、モリブデンを分離することなく同時に溶出している。

筆者らは、土壌溶液を想定して、銅と鉄の分離を Table 3 に示す条件下で詳細に検討した。すなわち鉄を約 10 mg 含む銅の試料をカラムに添加し、6 N および 4 N 塩酸各 40 ml をカラムに通した後、3~0.5 N の塩酸で洗浄して溶液中の銅と鉄を分析し、その行動を調べた。

Table 3. Recovery of Cu and Fe by Various Concentration of HCl*
(51.6 μ g Cu, 9880 μ g Fe added to each column)

Concentration of HCl Element Number of 10 ml fraction	3 N		2.5 N		2 N		1.5 N		1 N		0.5 N	
	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
1	0	0	0	0	0	0	0	0	Tr	0	0	0
2	Tr	0	Tr	0	2.6	0	8.9	50	47.7	4303	35.8	4688
3	16.7	0	23.3	0	30.7	75	42.5	5730	3.5	5213	15.2	5143
4	6.5	0	5.5	0	14.7	2045	Tr	2425	0	250	0	0
5	3.6	0	11.8	75	1.9	2413	0	795	0	63		
6	4.0	0	8.6	1050	Tr	1588	0	363				
7	3.7	0	Tr	2675	0	963	0	178				
8	4.3	0	0	2695	0	603						
9	5.0	0	0	2155	0	428						
10	3.5	0	0	1765	0	278						
11	Tr	0										
12	0	160										
13	0	595										
Total recovered	47.3		49.2		49.9		51.4		51.2		51.0	
Recovery (%)	92		95		97		100		99		99	

*Cu and Fe added to columns in 6 N HCl, washed with 40 ml of 6 N HCl and 4 N HCl, and then eluted

その結果、Table 3 に示すように、3 N 塩酸でかろうじて銅と鉄の分離が可能であったが、2.5 N 以下の濃度においては不可能であった。以上の結果から本研究においては、銅と鉄を分離することなく同時に溶出し、後述するように定量段階で鉄の妨害を除去する方法を検討した。次に同時に溶出するための溶離液としては、亜鉛に影響をおよぼさず、しかも本フラクション中の鉄含量を少なくする理由で 1 N 塩酸を用いることにした。

Table 4 に 1 N 塩酸を用いての銅の回収成績を示すが、前記マンガン、コバルトと同様添加量の多少に関係なく、20 ml および 30 ml のフラクションで全量回収され、回収率も満足すべき結果を得た。

Table 4. Recovery of Cu by 1 N HCl*

Number of 10 ml fraction	Micrograms Cu recovered for indicated amounts of Cu added		
	5.2 μg	25.8 μg	51.6 μg
1	0	0	Tr
2	1.8	17.9	30.3
3	3.3	7.6	21.3
4	0	0	0
Total Cu recovered	5.1	25.5	51.6
Recovery (%)	98	99	100

*Cu added to columns in 6 N HCl, washed with 40 ml of 6 N and 4 N HCl, and then eluted

4) 亜鉛の溶出 亜鉛の溶出に関しては, Bradford ら⁶⁾の方法に準拠した. すなわち 6 N 塩酸溶液試料をカラムに加え, 6 N, 4 N, 1 N 塩酸各 40 ml でカラムを洗浄した後, 亜鉛の溶出に先立ち 1 N 塩化カリ 20 ml でカラムを洗浄し, 塩酸濃度を減少させるとともに, 樹脂内に残存している少量の鉄を除去する. この溶出液は捨て, 続いて 0.001 N 塩酸で亜鉛を溶出する (Table 5).

Table 5. Elution of Zn by 0.001 N HCl*

Number of 10 ml fraction	Micrograms Zn eluted for indicated amounts of Zn added		
	10.0 μg	50.1 μg	100.3 μg
1	0	0	0
2	10.0	49.2	98.2
3	0	0	0
4	0	0	0
Total Zn eluted	10.0	49.2	98.2
Recovery (%)	100	98	98

*Zn added to columns in 6 N HCl, washed with 40 ml of 6 N HCl, 4 N HCl, 1 N HCl and 20 ml of 1 N KCl, and then eluted with 0.001 N HCl

Table 5 に示すように, 亜鉛は 1 N 塩化カリ洗浄までの一連の操作を通じて, カラムから溶出することなく完全に樹脂に吸着保持されており, 0.001 N 塩酸によりはじめて溶出することが判明した. なおその回収率も前記 3 元素と同様満足すべき結果を得た.

2. 分離操作

上記で検討したように, マンガン, コバルト, 銅および亜鉛は以上の分離操作により定量的に分別回収されることが判明したので, 分離時間を短縮するため操作中の不必要部分を省略して一連の分離操作を下記のように定めた.

① 前処理の終了した樹脂カラムに 6 N 塩酸溶液とした試料の 2~5 ml を静かに注加し, 少量の塩酸で洗浄した後, 6 N 塩酸をその含量が 30 ml になるようカラムに加え, 続いて 4 N 塩酸 10 ml で洗浄し, 流出液をケルダール分解瓶にとりマンガン定量用試料とする (第 1 溶出液).

② マンガン溶出後, 4 N 塩酸 20 ml, 続いて 1 N 塩酸 10 ml で溶出を行ない, 流出液を 50 ml

容ビーカーにとりコバルト定量用試料とする（第2溶出液）。

③ コバルト溶出後のカラムを30mlの1N塩酸で洗浄し、流出液を100ml容ビーカーにとり銅定量用試料とする（第3溶出液）。

④ 銅の回収後、1N塩化カリ20mlでカラムを洗浄し、この部分は捨てる。

⑤ 35mlの0.001N塩酸でカラムを洗浄し、流出液を50ml容メスフラスコにとり亜鉛定量用試料とする（第4溶出液）。

⑥ 分離操作終了後のカラムは精製水で洗浄し、保存する。

3. 検 証 実 験

上記分離操作の確実性と、土壌試料への適用性を検討するため、下記の実験を行なった。

1) 調合試料による回収実験 鉄20mlを共存させた調合試料からの各元素の回収成績を示せば Table 6 のようである。

Table 6. Recovery of Mn, Co, Cu and Zn from Synthetic Sample, added with 20 mg Fe (III)

Element	Sample No. 1				Sample No. 2			
	Mn	Co	Cu	Zn	Mn	Co	Cu	Zn
Present (μg)	264	5.0	5.1	10.0	1320	20.1	25.8	30.1
Found (μg)	262	5.1	5.3	10.3	1333	20.1	25.9	29.2
Recovery (%)	99	102	102	103	101	100	100	97

Table 6 より明らかなように、各元素は含量の多少に関係なく、それぞれのフラクション中に連続的に分離され、その回収率も亜鉛を除けば99~102%の範囲を示した。亜鉛は他の元素に比して回収率に若干の誤差を生じたが、これは定量法の不安定性によるものと判断した。

2) 土壌処理液による回収実験 土壌中の微量元素の可動形態および全量分析用の土壌処理液に各元素の既知量を添加し、その回収率を求めた。その結果は Table 7 と Table 8 に示すとおりである。

Table 7. Recovery of Mn, Co, Cu and Zn Added to Aliquots of Tamm's Solution
Extract of a Soil Sample

Element	Mn	Co	Cu	Zn
	$\mu g/g$ soil			
In aliquot	300	2.15	21.0	16.2
Added to aliquot	132	5.05	12.9	10.0
Total recovered from aliquot	435	7.15	33.8	26.2
Recovered weight of that added to aliquot	135	5.00	12.8	10.0
Recovery (%)	102	99	99	100

Table 7 は0.2M シュウ酸アンモニウム溶液 (pH 3.0) による土壌抽出物を蒸発乾固し、450°C で焼いて、残渣を1:1塩酸で溶解し、ケイ酸分離後の試料に各元素の既知量を添加し、6N塩酸溶液としてイオン交換分離した結果を示したものである。添加元素の回収率は99~102%の範囲を示し、何れも満足すべき結果を得た。

Table 8. Recovery of Mn, Co and Cu added to Aliquots of HF-H₂SO₄ Decomposition of a Soil Sample

Element	Mn	Co	Cu
	$\mu\text{g/g soil}$		
In aliquot	1473	14.3	44.3
Added to aliquot	880	33.6	43.0
Total recovered from aliquot	2340	48.0	86.7
Recovered weight of that added to aliquot	867	33.7	42.4
Recovery (%)	99	100	99

Table 8 は土壤をフッ化水素酸—硫酸で処理し、低温で焼いて有機物を分解した残渣に各元素の既知量を加え、6 N 塩酸溶液にしてイオン交換分離した結果である。本実験において亜鉛の分離を削除したが、これは SO_4^{2-} は RCl 形陰イオン交換樹脂に吸着され、亜鉛との交換を妨害する⁸⁾ ためである。本実験においても前記 Tamm 液抽出物同様満足すべき回収率を示し、本分離法は土壤中の微量元素の分離分析法として充分利用し得ることが判明した。

4. 各元素の吸光光度定量法

1) マンガン ケルダール分解瓶に採取した第1溶出液に硫酸 2 ml を加え、硫酸の白煙が出るまで加熱して塩化物を追い出し、数滴の硝酸を加えて樹脂の分解による少量の有機物を分解した後、過ヨウ素酸法¹¹⁾ により定量する。

2) コバルト カラムよりの第2溶出液をアルミ板上で静かに蒸発乾固する。乾固後はすみやかに熱源からおろし、水 5 ml を加えて内容物を溶解しニトロソー R 塩法⁹⁾ により定量する。本法によるコバルトの定量に際しては、鉄、銅、ニッケル、マンガン、チタンおよびジルコニウムなどの妨害があるが、本分離法による場合コバルト以外に本フラクション中に溶出可能な元素はヒ素(Ⅲ)のみである⁴⁾ ので直ちに測定を行なうことができる。

3) 銅 銅の定量法としてジエチルジチオカルバミン酸法¹¹⁾ を採用したが、本法で問題になる元素は鉄、マンガン、コバルト、ケイ素、ニッケル、亜鉛およびモリブデンなどである。これらの元素のうち、第3溶出液中には鉄のみが溶出してくるためその妨害を除去する必要がある。従来 20% クエン酸を 10 ml 添加して鉄をマスクする方法が採用されているが、本法

Table 9. Prevent from Interference of Fe for the Determination of Cu by Diethyldithiocarbamate Method

Fe added (mg)	Proposed procedure { 50 % citric acid 10 ml 0.1 % Na-DDTC* 2 ml	Conventional Procedure { 20 % citric acid 10 ml 0.1 % Na-DDTC* 10 ml
	absorbance	
0	0.284	0.285
5	—	0.288
10	0.283	0.291
15	—	0.295
20	0.284	0.296
30	0.286	
40	0.294	

*Na-diethyldithiocarbamate

による場合鉄の許容量は5 mg程度までである。しかし土壌抽出物を対象にする場合は鉄の共存量が10 mg から20 mg に達する場合があります、したがって鉄を溶媒抽出によって除去するか、あるいはマスク量を増大する方法を講じる必要がある。本実験ではマスク量を増大する方法について検討した結果 Table 9 に示すようにクエン酸の濃度を50%に増大し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム液を2 ml に減少することにより、鉄の共存は30 mg 程度まで影響しないことが判明した。なお修正法による場合四塩化炭素相への転容がやや困難なように見受けられるので振とうを充分に行なう必要がある。

定量操作は第3溶出液をアルミ板上で静かに蒸発乾固した後、内容物を5 ml の3 N 塩酸で加熱溶解し、上記のように一部を修正したジエチルジチオカルバミン酸法により定量する。

4) 亜鉛 現在土壌および植物中の亜鉛吸光光度定量にはジチゾン法が多く使用されているが、処理に長時間を要し、かつ再現性の悪い点が指摘されている¹¹⁾。ジンコンによる亜鉛の定量は Rush ら⁷⁾、Pratt ら⁵⁾ および水野ら¹⁰⁾ によって検討され、ジチゾン法に比べて短時間に、かつ簡単な操作で定量できることが報告されているので本実験においてもジンコン法⁵⁾を採用した。すなわちカラムよりの第4溶出液を50 ml 容メスフラスコにとり、緩衝液によりpHを8.5~9.0に調整し、ジンコン溶液を加えて定容にして20分後に波長620 mμで吸光度を測定する。本法による場合多くの妨害元素があるが¹⁰⁾、ほとんどの元素は分離時に除去されているので定量には影響はないものと考えらる。

なお硫酸を用いて土壌の前処理を行なう場合、前記のように亜鉛の陰イオン交換樹脂による分離には問題があり、また鉛を対象にする場合もフッ化水素酸—硫酸分解法は不適当である。これらの点を考慮して別報で土壌の処理法を含めて亜鉛や鉛の陰イオン交換分離法を詳細に検討する予定である。

要 約

水田土壌の生成にともなう微量元素の動向を解明するための定量法を確立する目的で、土壌中のマンガンを、コバルト、銅および亜鉛の定量に塩素錯塩法による陰イオン交換分離法を応用して吸光光度定量する方法を検討した結果、本分離法は操作の簡単なことと器具等からの汚染が少なく、また同一分解液から同時に数種の元素を分離できるなどの利点を有し、土壌中のこれら微量元素の定量に充分利用できることが判明した。下記に分離定量法の概略を示す。

前処理の終わった樹脂カラム(Dowex 1-X8, 200~400 mesh, 0.9×35 cm)に6 N 塩酸溶液とした試料を加え、少量の6 N 塩酸でカラムの内壁を洗浄した後、6 N 塩酸30 ml と4 N 塩酸10 ml でマンガンを溶出する。マンガンの流出後4 N 塩酸20 ml と1 N 塩酸10 ml でカラムを洗浄してコバルトを溶出する。コバルト流出後1 N 塩酸30 ml で銅と鉄を同時に溶出する。次いで1 N 塩化カリ溶液20 ml でカラムを洗浄した後、0.001 N 塩酸35 ml で亜鉛を溶出する。

各流出液につき、マンガンは塩酸を追い出し有機物を分解した後過ヨウ素酸法により、コバルトはニトロソ-R 塩法、銅は鉄をマスクしてジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム—四塩化炭素抽出法、亜鉛はジンコン法によりそれぞれ吸光光度定量する。

本分離法を土壌中の微量元素の定量に応用する場合の問題点としては、土壌の処理法と分離時間を短縮するためのカラムの長さの検討などが指摘できる。

文 献

- 1) MOORE, G. E. and K. A. KRAUS (1950) : *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5791~5793
- 2) KRAUS, K. A. and G. E. MOORE (1953) : *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1460~1462
- 3) KRAUS, K. A., F. NELSON and G. W. SMITH (1954) : *J. Phy. Chem.* 58, 11~17
- 4) KRAUS, K. A. and F. NELSON (1955) : *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy*, Geneva 7, 113
- 5) PRATT, P. F. and G. R. BRADFORD (1958) : *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 22, 399~402
- 6) BRADFORD, G. R. and P. F. PRATT (1965) : *Soil Sci.* 100, 309~318
- 7) RUSH, R. M. and J. H. YOE (1954) : *Anal. Chem.* 26, 1345~1347
- 8) 小玉数信・蟹江照行 (1955) : 分化, 4, 627~629
- 9) 水池 敦・平野四蔵 (1958) : 分化, 7, 545
- 10) 水野直治・緒方敏夫・高尾欽弥 (1969) : 分化, 18, 1077~1080
- 11) 山添文雄・越野正義 (1966) : 土肥誌, 37, 74~80

岡山大学農学部学術報告 No.39 正誤表

頁	行	誤	正										
31	下から10	N-10-silage	N- 10 ¹⁶ -silage										
47	上から 5	Genetiic Studies	Genetic Studies										
48	上から25	記要前領	前記要領										
52	10	鉄20 _{ml} を共存	鉄20 _{mg} を共存										
52	15	<table><tr><td rowspan="2">Ellement</td><td>Sample No. 1</td></tr><tr><td>Cu</td></tr><tr><td>Present (_{μg})</td><td>5. 1</td></tr></table>	Ellement	Sample No. 1	Cu	Present (_{μg})	5. 1	<table><tr><td rowspan="2">Element</td><td>Sample No. 1</td></tr><tr><td>Cu</td></tr><tr><td>Present (_{μg})</td><td>5. 2</td></tr></table>	Element	Sample No. 1	Cu	Present (_{μg})	5. 2
Ellement	Sample No. 1												
	Cu												
Present (_{μg})	5. 1												
Element	Sample No. 1												
	Cu												
Present (_{μg})	5. 2												
54	10	亜鉛吸光光度定量	亜鉛の吸光光度定量										