

土壤環境に投与された硝酸性窒素の地下水への 移行に与える吸着材の効果

宮城雅彦 安部暢哉 大瀧 勝 山竹定雄 * 越智久尚

Adsorbents effects on the mobility of NO₃-N applied to soil environment toward underground water

Masahiko MIYAGI, Nobuya ABE, Masaru OOTAKI, Sadao YAMATAKE, Hisanao OCHI

Behavior of the applied NO₃-N to soil environment was studied. Unconsumed NO₃-N by plants was flowed in underground water, and polluted it. Then we studied the use of the adsorbents to prevent the pollution of underground water, and good results were obtained. The results were as follows: ① Inorganic adsorbent, Akadamatsuchi and Kanumatsuchi showed good correspondence with the theory of Freundlich. ② Organic adsorbents, rice straw and Sugi bark showed correspondence with the theory of Freundlich, but it was worse correlation than Akadamatsuchi and Kanumatsuchi. ③ The orders of amounts of adsorbed maximum NO₃-N on adsorbents were sugi bark > rice straw > Akadamatsuchi > Kanumatsuchi > artificial zeolite > sludge (a paper mill) > ando soils > Diatomite > natural zeolite > brown forest soils. ④ Organic adsorbents suggested that they might be good adsorbents. ⑤ Proper adsorbents might prepare by composing some adsorbents and adjusting the composition amounts. ⑥ It was suggested that the national standard of NO₃-N and NO₂-N for underground water might be satisfied by using both 3.7 cm thickness of Akadamatsuchi and 5.2 cm of rice straw.

Keywords : NO₃-N, underground water, adsorbents, theory of Freundlich

1はじめに

環境省によると、平成15年度の地下水の水質汚濁に係る環境基準に係る項目のうち硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素（以下「硝酸性窒素等」という。）は環境基準超過率が6.5%であり、環境基準項目のうち最も超過率が高かったと報告している。本県における同年度の超過率は、7.3%（82地点中6地点）であり、中国・四国地区で最高水準であった。とくに、中山間地域、島嶼部において超過傾向がみられ、汚染地下水の長期継続摂取によるメトヘモグロビン血症等ヒトの健康被害が懸念されている。

硝酸性窒素等による地下水汚染の原因は、施肥、生活排水、家畜排泄物等汚染原因が多岐にわたり、また、汚染が広範囲に及ぶことが多い。このうち、農業を基幹産業としている地域においては、施肥が地下水汚染に繋がる可能性が高い。農業で使用される肥料は、おもにN, P, Kの三要素で構成されている。このうち窒素肥料は、田畠において植物に利用されるほか微生物学的・化学的形態変化を受け、その余剰分は、河川、湖沼、海域、地下水等に流出し、さらには微生物的作用を受けて窒素

ガスとなり、大気中に回帰する一連の窒素循環サイクルを形成している。それゆえ、窒素肥料の過剰投与は、窒素循環サイクルを破壊し環境汚染に繋がる原因となる。

本県の硝酸性窒素等に係る環境基準超過地域をみると基幹産業が農業であり、地域経済の活性化・安定化を図るために、農産物増産への要望は強い。その結果、過剰の肥料が農地に投与され、そのうち余剰の肥料が流出し、公共用水域、さらには地下水を汚染するという悪循環に陥っている実態がある。このような実態に鑑み本研究では、安価かつ容易に実施できる持続可能な地下水汚染防止技術を開発し、ヒトの健康保護、地域環境の保全及び農業振興に寄与することを目的とし、吸着材を使用した地下水汚染防止対策技術の開発を研究するものである。

2 実施機関および実験期間

機関名：愛媛県立衛生環境研究所環境研究課
実験期間：平成17年4月～18年3月

3 実験方法

農地における施肥はステップワイズ（段階的）に投与する形態がおおく、それゆえ一時的に高濃度の肥料が農

地に存在することとなる。このため、農作物が短期間では利用しきれない余剰の肥料が河川、湖沼、海域等公共用水域へ流出し、さらには地下へ浸透し地下水質を汚染する。したがって、投与した肥料（硝酸性窒素等）が一時農地に保持され、その適量が徐々に連続溶出すれば、農作物は効率的に肥料成分を利用でき、その結果流出量が減少し水質汚染防止策に繋がる。このことから、肥料（硝酸性窒素等）を効率的・効果的に吸脱着する吸着材を検討した。

3.1 吸着試験

土壤等の吸着材による物質の吸着は、フロイントリッヒ、ラングミュア、ヘンリー等の吸着等温式に従うことが報告されている¹⁾。本研究では、このうちフロイントリッヒの吸着等温式に従うものと仮定し吸着等温式を作成した。

[フロイントリッヒの吸着等温式]

$$X / M = k C^{1/n} \quad (1)$$

X：吸着材に吸着された被吸着物質量

M：吸着材量

C：溶液中の被吸着物質濃度

k, 1/n：常数

[実験方法]

容量300mlの三角フラスコに一定量の吸着材を加え、後NO₃-N標準液(1～200mg/l)を50mlずつ添加し、室温(約15℃)で24時間振とうする。静置後遠心分離及びミリポアフィルターでろ過し、ろ液の硝酸イオン濃度をイオンクロマトグラフで測定する。

(実験吸着材)

○ 赤玉土

○ 鹿沼土

○ 稲わら

3.2 破過曲線

吸着材の破過曲線を作成し吸着容量を把握する。

[実験方法]

吸着材(10, 20g)をガラスカラム(Φ2cm)に充填する。100ml以上の蒸留水で展開(1ml/分)し、吸着材中のNO₃-Nを溶出させる(終点: NO₃-N不検出)。続いて10mg/lのNO₃-N標準液を通水(1ml/分)し10mlに分画する(100～140mlの間は20mlに分画)。各分画溶液について、イオンクロマトグラフでNO₃濃度を測定する。破過曲線を作成し、吸着材の最大吸着量等を算出する。

(吸着材)

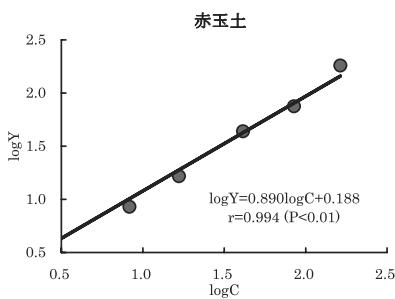


図 1.1 吸着等温線（赤玉土）

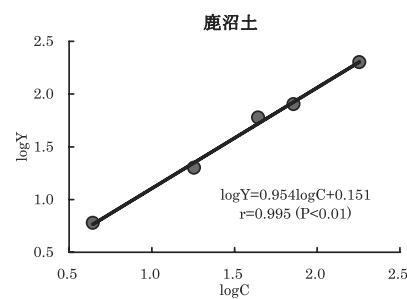


図 1.2 吸着等温線（鹿沼土）

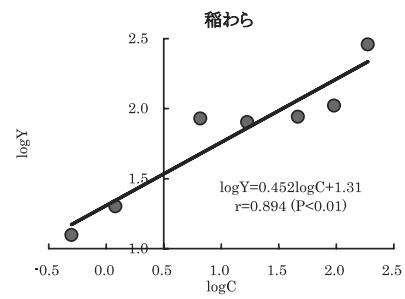


図 1.3 吸着等温線（稻わら）

- 鹿沼土 ○ 赤玉土 ○ 黒ボク土
- 天然ゼオライト ○ 人工ゼオライト
- 褐色森林土 ○ 製紙スラッジ(焼却灰)
- 稲わら ○ スギ樹皮 ○ 珪藻土

4 結果及び考察

4.1 吸着等温式

(1) 式は $\log Y = A \cdot \log C + K$ ($Y: X/M$ $A: 1/n$ $K: \log k$) と変形され、吸着材中濃度は平衡濃度の関数となり対数線形式で表される。吸着材3種(赤玉土、鹿沼土、稻わら)を使用した時の吸着平衡濃度の変化及び算出した吸着等温式を表1及び図1.1～1.3に示す。

赤玉土、鹿沼土(無機素材)及び稻わら(有機素材)について、フロイントリッヒの吸着等温式に当てはめ回帰すると、3素材とも有意な回帰式($P < 0.01$)が得られ、同吸着等温式が適用できることが明らかとなった。特に赤玉土、鹿沼土は、ばらつきが小さい良好な結果が得られたが、稻わらは、多少吸着等温線からのばらつきが認められた。この有機素材については、無機素材に比較して密度が小さく、使用に当たって容積がかさばる欠点があるが、無機素材はない自然界で分解されることから繰り返し現場に投入できること、さらに、有機肥料としての効果も考えられることから、今後、一層検討する価値があるものと考えられる。

4.2 破過曲線

吸着材による物質の吸脱着は、吸着と脱着の間に平衡関係が成立するように反応が進行する。従って、吸着物質の吸着材中の垂直方向の移動は、イオン交換クロマトグラフィー等の段理論^{2, 3)}により吸着帯が徐々に下方に移動し、最終的に吸着物質が吸着材層から流出し、高濃度の吸着物質濃度が検出されることとなる。この流出

表 1 吸着材による溶液中のNO₃-N濃度変動

吸着材 重量	NO ₃ -N標準液							使用量(mL)
	濃度(mg/l)							
初期	1	2	10	20	50	100	200	50
赤玉土 10g	初期	0.7	1.6	8.3	16.7	41.3	85.0	163.8
	平衡	5	20	50	80	200		
鹿沼土 5g	初期	4.4	18.0	44.0	72.0	180.0		
	平衡	0.5	1.2	6.6	16.8	46.5	95.8	188.5
稻わら 2g	初期	1	2	10	20	50	100	200
	平衡	0.5	1.2	6.6	16.8	46.5	95.8	188.5

注1) 吸着実験は、室温(約15℃)で実施した。

注2) 平衡吸着濃度は、プランク値(初期濃度0mg/l)で補正した値である。

点が破過点と言われ、吸着能力評価に重要な因子となり、田畠等現実の自然界においても、これと同様の現象が存在すると考えられる。

田畠の土壤等に硝酸性窒素肥料が投与された場合を想定すると、投与された肥料は、降雨・散布水等に溶解し、移動相となって土壤間隙中を垂直方向に移動する（重力水）。この間は、移動相と土壤の間で硝酸性窒素の分配がおこり、吸着能力の強い土壤では、硝酸性窒素が土壤に強く保持されるため流出速度が遅くなり、従って、下層方向への硝酸性窒素の移動が遅れることとなる。このため、土壤層に硝酸性窒素が長期間存在し、その間に栽培作物に利用され、その結果、地下水への流出量が減少すると共に、肥料成分の効率的な利用が可能となる。以上の機構を想定し、吸着材10種類について破過曲線を求め、吸着能力（破過点、破過容量等）の評価した。

流出展開液中の硝酸性窒素濃度の変化を表2及び図2に示す。なお、破過曲線の作成に当たっては、各吸着材の空隙率が不明のため、吸着材を充填したカラムは、展開開始後直ちに展開液で置換され、また、許容できる破

過濃度として地下水の環境基準（10mg/ml）を仮定し、破過点を求めた。破過するまでの容量（破過容量）については、赤玉土が最高（140ml）を示し、次いで人工ゼオライト（120ml）、鹿沼土（90ml）で高容量であった。一方、検討した有機素材（2種類）では、スギ樹皮（80ml）、次いで稻わら（70ml）であり、無機素材に比べてやや低値を示した。これは、無機素材に比べて密度が小さく、その結果、使用重量が無機素材に比べて半分であったためである。従って、無機素材と同量使用すれば、破過容量が大きい素材となり、吸着効果が大きい素材であるものと考えられる。

以上の結果から、硝酸性窒素の吸着については、無機素材では鹿沼土、赤玉土が効果的なことが判明した。無機素材のうち、ゼオライト（人工及び天然）は、分子構造上負電荷に帶電していることから、硝酸イオン等の陰イオンの吸着は、相互に反発するため不利であると考えられる。これに対し黒ボク土は、一般的に陰イオンの吸着力が強いが、今回は、顕著な結果は得られなかった。今後の検討が必要である。一方、有機素材についても吸

表2 各種吸着材における $\text{NO}_3\text{-N}$ 溶出濃度の変動

吸着材	使用量(g)	展開液: $\text{NO}_3\text{-N}$ 溶液 (100mg/l), 液量: ml, 濃度: mg/l												
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	140
鹿沼土	20	0	0.1	0.6	3.1	6.0	7.4	8.8	8.9	9.9	10.0	10.3	10.5	10.5
赤玉土	20	0	0.0	1.1	4.3	4.3	5.5	6.8	7.8	8.5	9.1	9.3	9.8	10.0
黒ボク土	20	0	0.2	4.0	7.8	8.7	9.6	10.2	10.2	10.3	10.4	10.3	10.4	10.4
天然ゼオライト	20	0	1.5	7.6	9.2	9.6	9.7	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
人工ゼオライト	20	0	0.1	2.3	5.3	7.2	8.2	8.8	9.2	9.4	9.5	9.6	9.8	9.8
褐色森林土	20	0	1.5	8.1	9.5	9.8	9.9	9.8	10.0	—	—	—	—	—
製紙スラッジ	20	0	0.0	0.7	6.2	9.4	9.8	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.7	—
稻わら	10	0	0.1	1.0	5.1	8.0	9.2	9.7	10.0	9.8	9.9	9.9	9.9	9.8
スギ樹皮	10	0	0.0	0.1	2.8	7.5	9.3	9.8	9.7	10.1	10.1	10.0	—	—
珪藻土	20	0	0.0	0.6	5.3	9.3	(10.0)	(10.0)	10.2	9.9	9.9	(10.0)	10.1	—

注1) -は測定せず。

注2) ()は、展開液の最大濃度に修正した。

注3) ■ は、破過点を示す。

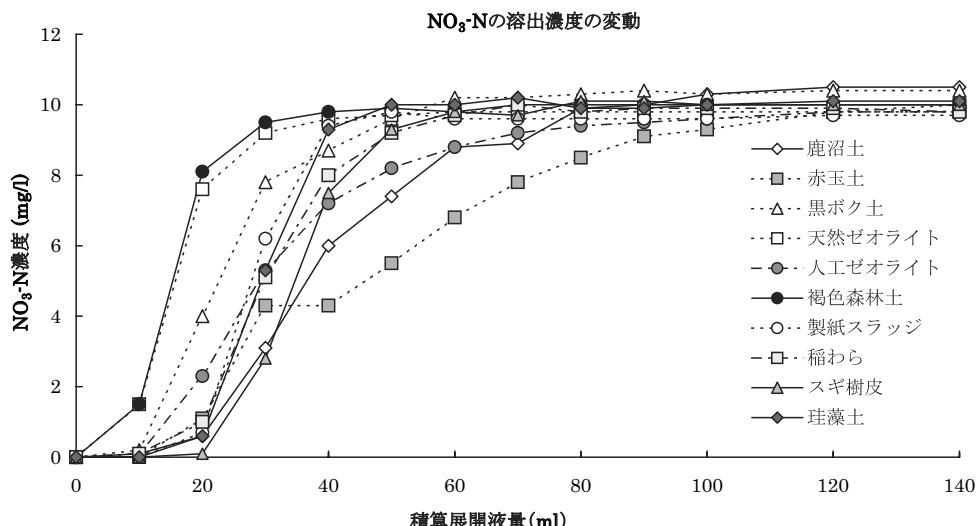


図2 吸着材破過点の $\text{NO}_3\text{-N}$ に係る破過曲線

着力が大きい素材の存在が考えられ、より効果的な素材の開発が期待できる。

4.2.1 吸着量の比較

地下水の硝酸性窒素等に係る環境基準（10mg/l）を破過濃度としたときの吸着能力を比較するため、先に求めた破過曲線（図2）から、最大吸着量（使用吸着材当たり及び単位吸着材当たり）を算出した（表3）。

単位重量当たりの最大吸着量は、スギ樹皮、稻わらの有機素材に高値がみられ、吸着効果が大きいことが推察された。一方、赤玉土、鹿沼土等無機素材は最大吸着量の差が大きく、検討した素材では赤玉土が最高を示した。とくに、天然ゼオライトは負電荷に帶電していることから、陽イオンに比べて陰イオンに対する効果が小さいことが推察され、実験結果と一致した。

4.2.2 吸着能力の比較

破過曲線を検討した素材の最大吸着量（単位重量当たり）は、高値順に素材を並べると、スギ樹皮>稻わら>赤玉土>鹿沼土>人工ゼオライト>製紙スラッジ>黒ボク土>珪藻土>天然ゼオライト>褐色森林土であった。

また、本結果とさきに求めたフロイントリッヒの吸着等温式から算出した最大吸着量を比較した（表4）。

赤玉土、鹿沼土の無機素材は、破過曲線から求めた最大吸着量の方が高結果を示し、一方、有機素材の稻わらは逆の結果を示した。とくに稻わらの結果は、両者の偏差が大きく、今後の検討が必要である。

4.3 吸着効果の推定

吸着効果は、吸着材が、一般的な施肥量の硝酸性窒素^{4~6)}を吸着保持する場合に必要な吸着材の層高もって評価した。計算には、破過曲線から算出した最大吸着量（破過濃度10mg/l）を用い、田畠10a当たり10kgの窒素を施肥した後、10mmの降雨があり、全て溶解した場合を吸着初期濃度と仮定し、層高を求めた（表5）。吸着材の必要層高は、密度を考慮すると、吸着力の大きい有機素材より無機素材の方が有利な結果が得られた。また、検討した素材では、赤玉土が17cmと最小値を示したが、この層高を確保する場合においてさえ、膨大な量（453t）の素材が必要であり、耕作地に投入するには非現実的である。これは、单一吸着材を使用し、さらに、吸着材の吸着量が間隙水等の平衡濃度の関数であることを考慮せず、地下水の環境基準（10mg/l）を破過濃

度とした時の最大吸着量のみを使用したためと考えられる。このため、吸着平衡が、フロイントリッヒの吸着等温式に従ことを考慮し考察した。なお、計算には、さきの計算要件（表5）を使用した。まず、4段階の破過濃度を想定した最大吸着量を表6に示す。窒素肥料投入当初に想定される高濃度（1000mg/l）においては、赤玉土、鹿沼土は吸着量が顕著に増加し、一時的には多量の硝酸性窒素を保持できることを示している。しかし、周囲の濃度が低下すると吸着量も大きく低下し、逆に周囲に溶出されることになる。これに対し稻わらは、吸着等温式の勾配が小さく、また、切片が大きいことから、赤玉土、鹿沼土に比べると周囲の硝酸性窒素濃度の変動に対する依存性が小さく、低濃度域においても吸着量が大きく減少せず、したがって低濃度で効果的に作用する吸着材¹⁾と言える。しかし、稻わらは密度が小さく、その結果容積が大きくなる欠点があり、単独使用することは現実的でない。このため、高濃度域で効果的に吸着し高密度な無機素材と低濃度域で効果的に吸着し低密度な稻わらを組み合わせて使用すれば、より実用可能な吸着材使用量になるものと考えられた。

以上のことから、さきに吸着等温式を求めた鹿沼土及び稻わらについて、2層モデル（1層目で100mg/l、2層目で10mg/lを破過濃度とする）を仮定し、さきの設定要件（表5、表6）を使用し必要層高を計算した（表7）。

鹿沼土の層高は、両破過濃度において3~4cmであるのに対し、稻わらでは5~18cmであり、高密度である鹿沼土が小結果を示した。しかし、鹿沼土等無機素材は分解せず再投入に適さないことから単独で使用するよりは、肥料としての効果が期待できる稻わら等有機素材

表3 吸着材の最大吸着量の比較

吸着材 使用量(g)	破過点 (ml)	最大吸着量 μg	単位最大吸着量 μg/g	吸着力順位	
鹿沼土	20	352	18	4	
赤玉土	20	437	22	3	
黒ボク土	20	195	10	7	
天然ゼオライト	20	126	6	9	
人工ゼオライト	20	308	15	5	
褐色森林土	20	112	6	10	
製紙スラッジ	20	239	12	6	
稻わら	10	269	27	2	
スギ樹皮	10	307	31	1	
珪藻土	20	225	11	8	

表4 破過点におけるNO₃-N吸着量の推定値

素材名	吸着等温式		破過曲線
	回帰式	最大吸着量 (μg/g)	
赤玉土	logY=0.890logC+0.188	12	22
鹿沼土	logY=0.954logC+0.151	13	18
稻わら	logY=0.452logC+1.31	58	27

注)破過濃度は、NO₃-N等の環境基準値(10μg/l)とした。

と組み合わせて使用することがより実用的であると推察される。表7から推定すると、高濃度域用として鹿沼土3.7cm（上層）、低濃度域用として稻わら5.2cm（下層）の2層を作成・使用すれば、10kg/10a程度の硝酸性窒素施肥量であれば、地下水の環境基準（10mg/l）を達成できる可能性が示唆された。

今後、無機素材及び有機素材を組み合わせて使用する方法を検討し、硝酸性窒素による地下水汚染防止対策技術への応用を進めたい。

5まとめ

(1) 赤玉土、鹿沼土、稻わらによる硝酸性窒素の吸・脱着は、フロイントリッヒの吸着等温式が適用できることが分かった（P<0.01）。このうち、赤玉土、鹿沼土

は、良好な吸着等温線が得られた。

- (2) 無機素材の破過容量は、赤玉土（140ml）、人工ゼオライト（120ml）、鹿沼土（90ml）等の順であった。
- (3) 破過容量は、有機素材>無機素材の傾向がみられ、有機素材の吸着力が効果的である可能性を示唆した。
- (4) 最大吸着量は、スギ樹皮>稻わら>赤玉土>鹿沼土>人工ゼオライト>製紙スラッジ>黒ボク土>珪藻土>天然ゼオライト>褐色森林土であり、有機素材の吸着力の大きいことが示唆された。
- (5) 破過曲線から算出した最大吸着量（破過濃度10mg/l）を用い、地下水の環境基準達成に必要な吸着材の層高を試算した。硝酸性窒素（施肥量10kg/10a、降雨量10mmを仮定）に対する必要層高は、密度を考慮すると無機素材の方が有利な結果が得られ、赤玉土

表5 吸着材を単独使用した時の田畠におけるNO₃-Nの推定吸着量

素材名	密度 t/m ³	破過濃度 mg/l	① 必要吸着量 g/m ²	② 最大吸着量 μg/g	③ 必要重量 kg/m ²	④ 必要層高 cm
鹿沼土	2.1 ⁴⁾			18	563	27
赤玉土	2.7 ⁴⁾			22	453	17
黒ボク土	2.0			10	1,015	51
天然ゼオライト	2.4 ⁴⁾			6	1,571	65
人工ゼオライト	2.4	10	9.9	15	643	27
褐色森林土	2.0			6	1,768	88
製紙スラッジ	2.0			12	828	41
稻わら	0.3			27	368	123
スギ樹皮	0.4 ⁵⁾			31	322	81
珪藻土	2.0			11	880	44

注1) 試算条件として、窒素施肥量は10kg/10a、降雨10mmに全て溶解した場合を想定した。

これは、施肥量10g/m²、溶解濃度1000mg/lに相当することから、当溶解濃度を吸着初期濃度とした。

注2) ①～④は、以下のとおりである。

- ① 破過濃度に達するために必要な吸着量
- ② 破過濃度における吸着材中の濃度（フロイントリッヒの吸着等温式から算出した。）
- ③ ①の吸着量を確保するために必要な吸着材の重量
- ④ ①の吸着量を確保するために必要な吸着材の厚さ（密度補正済み）

注3) 吸着材の密度は、文献値がないものについては、類似物質から類推した。

表6 破過濃度を変化させた時のNO₃-N吸着量の変化

素材名	吸着等温式	最大吸着量(μg/g)				
		破過濃度 (mg/l)	10	100	500	1000
赤玉土	logY=0.890logC+0.188		12	93	389	721
鹿沼土	logY=0.954logC+0.151		13	115	532	1030
稻わら	logY=0.452logC+1.31		58	164	339	463

表7 吸着材を使用した場合の吸着材層高試算結果

素材名	密度 t/m ³	破過濃度 mg/l	① 必要吸着量 g/m ²	② 最大吸着量 μg/g	③ 必要重量 kg/m ²	④ 必要層高 cm
鹿沼土	2.1	100	9	115	78.3	3.7
		10	0.9	13	69.2	3.3
稻わら	0.3	100	9	164	54.9	18.3
		10	0.9	58	15.5	5.2

注1) 試算条件として、窒素施肥量は10kg/10a、降雨10mm(10 l/m²)に全て溶解した場合を想定した。
これは、施肥量10g/m²、溶解濃度1000mg/lに相当することから、当溶解濃度を吸着初期濃度とした。

注2) ①～④は、以下のとおりである。

- ① 破過濃度に達するために必要な吸着量
- ② 破過濃度における吸着材材中の濃度(フロイントリッヒの吸着等温式から算出した。)
- ③ ①の吸着量を確保するために必要な吸着材の重量
- ④ ①の吸着量を確保するために必要な吸着材の厚さ(密度補正済み)

が17cmと最小値を示した。

- (6) 有機素材及び無機素材の吸着能力を把握し、これを組み合わせることにより、より効果的な吸着材が調製できる可能が考えられた。
- (7) 施肥量が10kg/10aの硝酸性窒素は、鹿沼土3.7cm、稻わら5.2cmを組み合わせて使用すると、地下水の環境基準を達成できる可能性が示唆された。

[引用文献]

- 1) 井出哲夫：9.4吸着等温線，396–425，水処理工学，技報堂，東京（1978）
- 2) 本田雅健他：イオン交換クロマトグラフィー，40–56，イオン交換樹脂，廣川書店，東京（1981）
- 3) 宮崎元一ほか：逆相クロマトグラフィーによる光吸收のないイオンの吸光度検出法，57–72，新しいイオンクロマトグラフィーの手ほどき，南江堂，東京（1986）
- 4) 糸永貴範ほか：団粒ろ材を利用した河川の直接浄化に関する基礎研究
<http://www.f.waseda.jp/ishizaki/ronbun/dannryuurozai.doc>
- 5) 兵庫県立丹波年輪の里（林産指導課）：林産だより，Vol.55（平成11年11月）
http://www.hk.sun-ip.or.jp/wood/rin/rinsan_news/rin55.html
- 6) 奥田東：第17章窒素質肥料，151–166，土壤肥料総説，養賢堂，東京（1967）

[参考文献]

- ① 愛媛大学：石炭灰を中心とした産業廃棄物の人工ゼオライト転換処理及びリサイクル技術
<http://web.agr.ehime-u.ac.jp/~soil/azeotext.htm>
- ② 環境省環境管理局水環境部：硝酸性窒素による地下

水汚染対策事例集（平成16年7月）

- ③ Royal Roads University : Protocol for the estimation of site-specific adsorption coefficients, Kd, CANADA (2005)
- ④ Schimel J.: Soil processes, vegetation, and cattle grazing: What regulates nitrate leaching into groundwater?, University of California, USA (2003)
<http://danr.ucop.edu/ihrmp/oak129.htm>
- ⑤ Lemann J et al.: Subsoil retention of organic and inorganic nitrogen in a Brazilian savanna Oxisol, Soil Use and Management, 20, 163–172 (2004)
- ⑥ Burden D et al.: Fundamentals of soil science as applicable to management of hazardous wastes, EPA Ground water issue, USA (1999)
- ⑦ Ishigro M et al.: Nitrate and sulfate transport in volcanic ash soil of A and B horizons, WCSS 17th Symposium no.54, Paper no. 290 (2002)
- ⑧ Nimenya H et al.: Inorganic adsorption of ammonium and nitrate on some animal litters and their role in ammonia volatilization. Laboratory results, Ann. Zootech., 49, 129–140 (2000)
- ⑨ Katou H et al.: An unsaturated transient flow method for determining solute adsorption by variable-charge soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 65, 283–290 (2001)
- ⑩ Allred B et al.: Enhanced animal waste management through application of surfactants to soil material: Laboratory feasibility testing, American Society of Agricultural Engineers, 44, 513–524 (2001)
- ⑪ 古坂澄石：3.3環流土壤，44，土壤微生物入門，共立出版，東京（1976）