水耕培養液の窒素形態と pH がそ菜の銅過剰障害に及ぼす影響

大沢孝也・田附明夫

大阪府立大学農学部 591 堺市百舌鳥梅町

The Effect of Form of Nitrogen Supplied and pH Level of the
Nutrient Solution on Copper Toxicities in Vegetable Crops

Takaya OSAWA and Akio TAZUKE

College of Agriculture, University of Osaka Prefecture,
Sakai, Osaka 591

Summary

Bean, spinach, lettuce, and radish were grown in solution culture to investigate the effect of form of N supplied and pH level of the nutrient solution on Cu toxicities. Copper was supplied at levels of 0.02, 0.3, and 1 ppm. At each Cu level, NO_3 , NO_3+NH_4 (1:1), and NH_4 were supplied, with the total N concentration being held constant at 12 me/liter. The pH of the nutrient solution was adjusted to two levels, 4 and 6.

1. At the normal Cu level (0.02 ppm), the growth of plants supplied with NO_3 and NO_3+NH_4 was excellent in any vegetable crops, but NH_4 plants produced inhibited growth except for lettuce. In vegetable crops except for bean, pH 6 produced better growth than pH 4. The growth reduction due to excess Cu in the nutrient solution was more marked at pH 4 than at pH 6. At pH 4, NO_3+NH_4 was more advantageous than NO_3 for reducing the Cu toxicity, while NH_4 treatment did not show the same effect because of NH_4 toxicity.

2. In any vegetable crops, roots were found to accumulate a larger concentration of Cu than leaves, the difference being more marked where excess Cu was supplied. The Cu accumulation in roots was generally larger at pH 4 than at pH 6. This was considered to be due to the markedly higher concentration of Cu^{2+} in the nutrient solution at pH 4 than at pH 6, as the result of the influence of pH on the extent of chelate formation of Cu with EDTA supplied as Fe-EDTA. The application of NH_4 had effects to suppress the Cu accumulation in roots. In NO_3 and NO_3+NH_4 treatments, there was a close relationship between the Cu accumulation in roots and the reduction of plant growth. The root Cu-plant growth relationship in NH_4 treatment was quite different from that in NO_3 and NO_3+NH_4 treatments; especially in spinach and radish, the plant growth was almost constantly poor regardless of the root Cu concentration.

緒 言

著者の一人、大沢はこれまでそ菜について、必須微量重金属元素である Mn, Zn, Cu の過剰障害に関する一連の水耕試験を行ってきたが、Cu は他の 2 元素と異なって根に高濃度に蓄積し、とくに根に著しい障害を与えるのが特徴的であった(8)。また Fe(11)や Ca(12) のようなカチオン要素の適度の増施は、Cu の吸収を拮抗的に抑制して、Cu 過剰障害を軽減する効果のあることを認めた。このような観点から、そ菜の主要な N 給

源であるアニオンの $\text{NO}_3\text{-N}$ とカチオンの $\text{NH}_4\text{-N}$ が、Cu 過剰障害にどのように影響するかを比較検討することは興味ある問題である。Mn や Zn が過剰の場合に、 NH_4^+ や H^+ がそ菜による Mn や Zn の吸収を抑制し、過剰障害を軽減する効果のあることは既に報告した(9, 10)。一方 Tills・Alloway(14) は NH_4^+ がコムギなどの Cu 吸収を抑制する効果を認めている。

そこで本報では、前述のように Mn や Zn とは障害の機作がやや異なる Cu 過剰の発生に及ぼす、培養液の N 形態と pH の影響について検討するため、4 種そ菜を供試して水耕試験を行った結果を報告する。

1990 年 6 月 8 日 受理。そ菜の重金属過剰障害に関する研究。第 12 報。

材料及び方法

供試そ菜は第1表に示した4種類で、Hoagland 第1液を用いて養液育苗した。

水耕はガラス室内において、直径42 cmで約15 l容のプラスチック製容器を用い、木製のふたに小孔をあけて植物体をさしこみ、必要に応じて植物体を支柱で保持して行った。1容器当たり14 lの培養液を与え、ブローアを用いて通気した。1容器当たりの株数は、インゲンマメは4株、ホウレンソウ、レタスは8株、ハツカダイコンは16株で、いずれも1区2容器とした。

処理区の構成は、Cuは0.02, 0.3, 1 ppmの3レベル、Nは全N濃度を12 me/l一定としてNO₃, NO₃+NH₄(1:1), NH₄の3区、pHは4, 6の2レベルとし、これらを組み合わせて合計18処理区を設けた。なお、Cu 0.02 ppm・NO₃・pH 6の区を標準区とした。

共通基本培養液はKH₂PO₄:1, K₂SO₄:2, MgSO₄:2, CaCl₂:4 mMの組成とし、微量要素はFe(Fe-EDTAによる):3, B:0.5, Mn:0.5, Zn:0.05, Mo:0.01 ppmを与えた。この共通基本培養液にCuSO₄を所定の濃度に加用してCu濃度処理を行った。またNaNO₃と(NH₄)₂SO₄を所定の濃度に施用することによりN処理を行った。培養液のpHは1 NのH₂SO₄またはNaOHにより、ガラス電極pH計を用いて毎日1回調節した。培養液の作成や蒸発散による液の減量分の補給には、比抵抗10°Ω/cm以上の脱塩水を用いた。

処理期間は第1表に示したように、そ菜の種類によって異なった。培養液の更新は週1回行った。

栽培期間中に随時、外観症状を調査した。またインゲンマメでは開花日を5日ごとのグループに区切り、各グループのさやをその最終開花日から12日後にまとめて合計3回収穫し、収量調査ののち、70℃で数日間熱風乾燥して乾物収量を求めた。いずれのそ菜も水耕打切り後収穫した植物体は、生育調査を行ったのち部位別に熱風乾燥し乾物重を求めた。乾物試料は粉碎し

てデシケーター中に保存し、分析に供した。分析は乾燥粉末試料250 mgを、550℃の電気炉中で灰化したのち、1:1 HClで溶解し、ろ過後50 mlの定容とした供試液について、Cuを原子吸光分光分析法により定量した。またNCアナライザーにより全Nを定量した。

結 果

生育・収量

第1図は4種そ菜についてpH別に、Cu濃度・N形態処理が生育・収量に及ぼす影響を示したものである。まず各pHでCu標準レベル(0.02 ppm)におけるN形態処理の影響についてみると、各そ菜ともNO₃, NO₃+NH₄両区では生育良好であったが、多くの場合後者の方がより優れた。NH₄区ではレタス以外の3種そ菜は著しく生育不良で、インゲンマメは枯死をきたした。Cu標準レベルの各N形態区におけるpHの影響は、インゲンマメ以外の3種そ菜で認められ、いずれもpH 6の方が生育が優れ、とくにホウレンソウでその傾向が著しかった。

Cu処理がpH及びN形態との関連において、生育・収量に及ぼした影響は次のようであった。まずpH 6について各N形態区ごとにみると、4種そ菜ともCu処理によってそれほど著しい生育阻害をきたさなかった。なおNH₄区においては、レタス以外の3種そ菜ではCu害よりNH₄害による生育阻害の方が問題であった。しかしpH 4ではCu害の様相は著しく異なり、NO₃区では4種そ菜ともCu 1 ppm処理で著しい生育阻害をきたし、NO₃+NH₄区においてもインゲンマメ以外の3種そ菜では同様であった。なおpH 4におけるNO₃, NO₃+NH₄両区を比較すると、インゲンマメとレタスではCu 0.3及び1 ppm処理において、また他の2種そ菜ではCu 0.3 ppm処理において、NO₃+NH₄区の方がCuによる生育阻害を軽減する効果を示すことから有利であった。しかしNH₄区は、NH₄耐性の強いレタスでもCu害を軽減する効果を示さなかった。なお、Cu過剰条件下における各N形態区の生育を両pH間で比較すると、多くの場合pH 6の方が優れた。

第1表. 供試材料と処理期間.

種 類	品 種	処理開始時 展開本葉数	処理期間
インゲンマメ	つるなし丸さや三度豆	2枚	51日
ホウレンソウ	ニュー・アジア	4	26
レタス	グレート・レックス 366	5	28
ハツカダイコン	コメット	2	21

第1図. 培養液のpH, Cu濃度, N形態が4種そ菜の生育・収量に及ぼす影響.
乾物収量指数はpH 6・Cu 0.02 ppm・NO₃区を100とする。

Cu 害症状は主として根に現れ、とくに生育阻害の著しかった処理区では、根はかっ変して伸長が阻害され、獅子尾状根が観察された。

植物体の分析結果

第2表に4種そ菜の葉中全N含有率を示した。同一のpH・Cuレベルで、NO₃区とNO₃+NH₄区を比較すると、多くの場合後者的の方が全N含有率が高かった。NH₄区については、レタス以外の3種そ菜は生育が極端に悪いので同列には論じられない。そこでレタスのNH₄区についてみると、おおむね他の2区より全N含有率は高かった。Cu処理やpHが全N含有率に及ぼす影響については、明らかな傾向は認められなかった。

第3表に4種そ菜の部位別のCu含有率を示した。葉と根(ハツカダイコンでは細根)を比べると、同一条件下では根の方がCu含有率が高く、その較差はCu高濃度区ほど大きかった。インゲンマメのさや、ハツカダイコンの肥大根のCu含有率は、葉とほぼ同レベルであった。このように植物体に吸収されたCuは根に高濃度に蓄積したので、とくに根中Cu含有率に及ぼす処理の影響についてみると次のようである。まず同一pH・CuレベルでNO₃区とNO₃+NH₄区を比較すると、多くの場合後者的の方がCu含有率が低かった。NH₄区は、生

育が比較的良好であったレタスについてみると、他の2区より低いCu含有率であった。すなわちNH₄の施用割合の増加はCu吸収、ひいては根中のCu蓄積を抑制する効果があった。一方、pHの影響についてみると、同一条件下ではおおむねpH 4の方がpH 6よりも根中Cu含有率が高く、その差はCu高濃度区において著しかった。

第2図は4種そ菜について、pH別に根中Cu含有率と地上部の生育との関係を示したものである。NO₃, NO₃+NH₄両区においては、一般に根中Cu含有率が高いほど生育阻害が著しく、またこの関係は両区間で差がないといえる。しかし、NH₄区では上記の2区とは著しく異なった関係がみられ、とくにホウレンソウ及びハツカダイコンでは、Cu含有率とは無関係に生育量がほぼ一定して低かった。

考察

培養液中のCu濃度が標準レベル(0.02 ppm)の場合、一般にNO₃, NO₃+NH₄両区に比べてNH₄区が生育不良であったことは従来の報告(4, 5, 9, 10)と同様である。なお、NO₃区とNO₃+NH₄区のいずれの生育が優れるかは、そ菜の種類、培地組成など種々の要因で変わることが考えられるが、今回の試験では多くの場合

第2図. pH, Cu, N形態処理を行った4種そ菜の根中Cu含有率と地上部の生育との関係。
地上部乾物収量指数は第1図の注を参照。

第2表. 培養液のpH, Cu濃度, N形態が4種そ菜の葉中全N含有率に及ぼす影響。

処 理		全 N 含有率 (乾物中%)				
pH・Cu・N 形態		インゲンマメ	ハウレンソウ	レタス	ハツカダイコン	
(ppm)						
4	0.02	NO_3	4.09	5.79	5.10	6.68
		$\text{NO}_3 + \text{NH}_4$	4.44	6.02	5.10	7.00
		NH_4	— ^z	3.87	6.08	6.92
	0.3	NO_3	4.04	5.85	4.41	6.88
		$\text{NO}_3 + \text{NH}_4$	4.36	6.17	5.90	6.94
		NH_4	—	3.37	5.48	6.87
	1	NO_3	4.20	3.44	3.11	4.97
		$\text{NO}_3 + \text{NH}_4$	4.44	3.40	4.87	5.43
		NH_4	—	3.24	4.73	5.33
6	0.02	NO_3	4.12	5.72	4.84	6.91
		$\text{NO}_3 + \text{NH}_4$	4.03	5.59	5.48	7.01
		NH_4	—	6.81	5.75	7.10
	0.3	NO_3	4.32	5.74	5.48	6.84
		$\text{NO}_3 + \text{NH}_4$	4.46	6.20	5.27	7.00
		NH_4	4.75	6.70	5.93	7.08
	1	NO_3	4.29	5.63	5.36	6.82
		$\text{NO}_3 + \text{NH}_4$	4.66	6.13	5.78	6.69
		NH_4	5.20	6.24	5.96	7.01

※ — は植物体の枯死による欠測。

NO₃+NH₄ 区の方が優れた。また Cu 標準レベルの各 N 形態区における pH の影響は、インゲンマメ以外の 3 種そ菜で認められ、いずれも pH 6 の方が pH 4 よりも生育が優れ、とくにハウレンソウでその傾向が著しかった。

Cu 過剰条件下における各そ菜の生育反応に関して、まず注目すべきことは pH の影響であった。すなわち、最高 1 ppm までの Cu 濃度処理による生育阻害は、pH 6 ではそれほど問題でなかったが、pH 4 ではしばしば著しく認められ、pH 6 より生育が劣った。また pH 4 では、NO₃ 区と NO₃+NH₄ 区とは Cu 害の発生に対して明らかに異なった影響を及ぼした。すなわち、インゲンマメとレタスでは Cu 0.3 および 1 ppm 処理において、また他の 2 種そ菜では Cu 0.3 ppm 処理において、NO₃+NH₄ 区の方が Cu による生育阻害を軽減する効果があり有利であった。しかし NH₄ 区は、NH₄ 耐性の強いレタスでもそのような効果を示さなかった。以上を要するに、Cu 害は pH 6 より pH 4 において著しく、

また pH 4 では、NO₃ 区に比べて NO₃+NH₄ 区は Cu 害を軽減する効果により有利であった。

このように Cu 過剰条件下で pH 4 の方が pH 6 よりも不利であったことは、既報の Mn(9) や Zn(10) の過剰障害の試験結果とは逆の傾向であった。すなわち Mn や Zn が過剰の場合には、同一の N 処理区の生育はしばしば pH 4 の方が pH 6 よりも優れたが、このことは H⁺ がカチオンとして Mn や Zn の吸収を拮抗的に抑制する効果によるものと理解された。一方、今回の試験では、おおむね pH 4 の方が pH 6 よりも植物体とくに根の Cu 含有率が高く、Cu 害が著しいという結果となっており、Cu 吸収に対しては H⁺ による拮抗的な効果は認められなかった。これらの現象には、茅野(1)、Guinn・Joham(3)、武長ら(13)が報告しているような、溶液中の重金属と鉄キレート反応に及ぼす pH の影響が関与すると考えられる。Guinn・Joham(3)は、pH 6 の溶液中に Fe 2 ppm が Fe-EDTA として存在しているところへ、Cu 1 ppm を CuSO₄ として加えた場合を想定して論じて

第 3 表. 培養液の pH, Cu 濃度, N 形態が 4 種そ菜の植物体中 Cu 含有率に及ぼす影響。

処 理 pH・Cu・N 形態 (ppm)		Cu 含有率 (乾物中 ppm)											
		インゲンマメ				ハウレンソウ		レタス		ハツカダイコン			
		葉	茎	さや ^z	根	葉	根	葉	根	葉	肥大根	細根	
4	0.02	$\begin{Bmatrix} \text{NO}_3 \\ \text{NO}_3 + \text{NH}_4 \\ \text{NH}_4 \end{Bmatrix}$	15	15	15	26	10	26	16	26	17	7	24
			14	13	14	19	12	18	11	11	22	6	41
			—	—	—	—	11	38	8	11	24	29	77
	0.3	$\begin{Bmatrix} \text{NO}_3 \\ \text{NO}_3 + \text{NH}_4 \\ \text{NH}_4 \end{Bmatrix}$	16	17	16	74	38	162	26	221	19	22	88
			23	17	18	47	29	86	16	40	14	21	89
			—	—	—	—	30	199	13	31	28	79	376
	1	$\begin{Bmatrix} \text{NO}_3 \\ \text{NO}_3 + \text{NH}_4 \\ \text{NH}_4 \end{Bmatrix}$	75	58	40	876	40	349	26	642	62	130	1112
			72	46	28	516	49	278	36	496	63	140	1092
			—	—	—	—	41	317	31	461	74	175	1326
6	0.02	$\begin{Bmatrix} \text{NO}_3 \\ \text{NO}_3 + \text{NH}_4 \\ \text{NH}_4 \end{Bmatrix}$	18	16	16	28	17	22	18	32	13	4	22
			15	14	14	27	16	21	12	20	11	4	59
			—	—	—	—	14	16	11	16	18	21	40
	0.3	$\begin{Bmatrix} \text{NO}_3 \\ \text{NO}_3 + \text{NH}_4 \\ \text{NH}_4 \end{Bmatrix}$	18	18	16	71	24	70	18	56	18	12	49
			18	19	20	61	22	89	19	55	13	11	46
			38	23	72	256	30	74	19	48	15	61	127
	1	$\begin{Bmatrix} \text{NO}_3 \\ \text{NO}_3 + \text{NH}_4 \\ \text{NH}_4 \end{Bmatrix}$	24	28	17	234	19	166	20	191	24	23	194
			21	20	17	149	25	209	29	288	20	59	122
			28	38	52	861	43	316	29	173	41	99	293

* 第 3 回収穫物の分析結果。

ノ — は植物体の枯死による欠測。

いるが、Fe と Cu が置きかわることにより、全 Cu の 92% が Cu-EDTA として存在することを示している。今回の試験では、pH 4, 6 の 2 レベルにおいて、Fe 3 ppm を Fe-EDTA として与え、Cu を最高 1 ppm 加えた。そこで上記の Guinn らの手法に従い、また錯生成反応に対する pH の影響(6)も考慮に入れて、Cu 1 ppm 加用の場合における Cu と EDTA の錯結合の比率を計算したところ、第 3 図に示したようであった。即ち、Cu は pH 6 では約 95% がキレート態となるため Cu^{2+} は少ないが、pH 4 では逆に殆どキレート化せずにイオン状態であるという結果が得られた。このように Cu と EDTA の結合は、pH 4~6 の範囲では pH 依存性が強く、pH 4 では pH 6 に比べて Cu^{2+} の濃度ははるかに高いため、Cu の吸収ひいては Cu 害が著しく、結果として H^+ による拮抗が現れなかったと理解される。 Cu^{2+} と Cu-EDTA の害作用の比較に関しては、Majumder・Dunn(7)はトウモロコシについて、Cu-EDTA の方が害が軽度なことを認め、また Guinn・Joham(2)は、ワタの根中 Cu 含有率が EDTA の添加によって減少したことを報告している。なお、既報の Mn(9)、Zn(10)の試験結果と比較考察するため、 H^+ による拮抗がしばしば認められた Mn 100 ppm 及び Zn 30 ppm の場合について、上記と同様の手法で計算したところ、第 3 図に示したように、いずれも pH 4~6 の範囲では、殆ど或いは大部分がイオン状態であるという結果が得られた。Mn や Zn が過剰の場合に H^+ による拮抗が認められたのは、このような理由によるものと思われる。

一方 pH 4 の場合、 NO_3 区に比べて $\text{NO}_3 + \text{NH}_4$ 区の方が Cu 害を軽減して有利であったのは、 NH_4^+ が Cu^{2+}

の吸収を拮抗的に抑制したためと考えられ、既報の Mn(9)や Zn(10)の過剰障害の場合と同様であった。ただ、Cu の場合は根に高濃度に蓄積し、主として根に障害を与えるタイプであるため、とくに根中の Cu 蓄積の抑制が害軽減に有効であったと思われる。なお NH_4 区ではたとえ Cu 吸収が抑制されても、 NH_4 害の方が問題であるため、Cu 害軽減効果が認められなかったものと思われる。このことは、第 2 図に示した根中 Cu 含有率と生育との関係からも裏付けられよう。

摘 要

培養液の N 形態と pH がそ菜の Cu 過剰障害に及ぼす影響について検討するため、インゲンマメ、ホウレンソウ、レタス、ハツカダイコンを供試して水耕試験を行った。Cu は 0.02, 0.3, 1 ppm の 3 レベル、N は全 N 濃度を 12 me/l 一定として NO_3 、 $\text{NO}_3 + \text{NH}_4$ (1:1)、 NH_4 の 3 区、pH は 4, 6 の 2 レベルとし、これらの組み合わせによる 18 処理区を設けた。

1. Cu 標準レベル(0.02 ppm)における生育は、各そ菜とも NO_3 、 $\text{NO}_3 + \text{NH}_4$ 両区では良好なのに対して、 NH_4 区ではレタス以外は著しく劣った。またインゲンマメ以外では、pH 6 の方が pH 4 より生育が優れた。Cu 高濃度処理による生育阻害は、pH 6 よりも pH 4 の方が著しかった。pH 4 では、 NO_3 区よりも $\text{NO}_3 + \text{NH}_4$ 区の方が Cu 害を軽減する効果を示すことから有利であったが、 NH_4 区では NH_4 害のため同様の効果は認められなかった。

2. 各そ菜とも葉より根に高濃度の Cu を蓄積し、その較差は Cu 高濃度区ほど大きかった。また根中の Cu 蓄積は、おおむね pH 6 より pH 4 の方が著しかった。これは培養液中の Cu と Fe に随伴する EDTA の錯結合が pH に影響される結果、pH 4 の方が Cu^{2+} 濃度が著しく高いためと考えられた。 NH_4 施用は根中の Cu 蓄積を抑制する効果があった。一般に NO_3 、 $\text{NO}_3 + \text{NH}_4$ 両区では、根中の Cu 蓄積と生育阻害との間に等しく密接な関係が認められた。しかし、 NH_4 区ではこれら両区と著しく異なった関係がみられ、とくにホウレンソウとハツカダイコンでは、根中 Cu 含有率とは無関係に生育量がほぼ一定して低かった。

謝 辞 本稿を草するに当たり貴重な助言を頂いた東京大学農学部教授茅野充男博士、並びに大阪府立大学工学部青木豊明博士に深謝の意を表する。また本研究の遂行に際して助力を与えられた宮島希代子君に謝意を表する。

第 3 図. Fe-EDTA 溶液中に重金属塩を加えた場合に重金属が EDTA と錯結合する比率に及ぼす pH の影響に関するシミュレーション。ただし Fe 濃度は 3 ppm、重金属濃度は Cu 1, Zn 30, Mn 100 ppm とする。

引用文献

1. 茅野充男, 1967. 重金属元素の植物に対する害作用特に重金属誘導鉄クロロシスの発生機構に関する研究. 茨大農学術報告. 15: 105-164.
2. GUINN, G. and H. E. JOHAM. 1962. Effects of two chelating agents on absorption and translocation of Fe, Cu, Mn, and Zn by the cotton plant. *Soil Sci.* 94: 220-223.
3. GUINN, G. and H. E. JOHAM. 1963. Displacement of iron from ferric ethylenediaminetetraacetic acid and ferric hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid by copper and zinc. *Soil Sci.* 95: 101-104.
4. 池田英男・大沢孝也, 1979. 施用窒素形態とそ菜の適応性. (第1報). 水耕栽培において硝酸, アンモニア, 亜硝酸を窒素源とした果菜の生育並びに窒素同化. 園学雑, 47: 454-462.
5. 池田英男・大沢孝也, 1980. 施用窒素形態とそ菜の適応性. (第2報). 水耕栽培において硝酸, アンモニア, 亜硝酸を窒素源とした葉菜の生育並びにアンモニア態および硝酸態窒素蓄積の差異. 園学雑, 48: 435-442.
6. 河合 聡・木下俊夫・辻 章夫・渡辺光男, 1982. 定量分析化学. p.191-193. 丸善, 東京.
7. MAJUMDER, S. K. and S. DUNN. 1959. Modifying effect of EDTA on copper toxicity to corn in nutrient solution. *Plant and Soil* 10: 296-298.
8. 大沢孝也・池田英男, 1974. そ菜の重金属過剰障害に関する研究. (第4報). 水耕培養液中の銅濃度がそ菜の生育に及ぼす影響. 園学雑, 43: 267-272.
9. 大沢孝也・池田英男, 1980. そ菜の重金属過剰障害に関する研究. (第8報). 水耕培養液の窒素形態と pH がそ菜のマンガン過剰障害に及ぼす影響. 園学雑, 49: 197-202.
10. 大沢孝也・池田英男, 1985. 水耕培養液の窒素形態と pH がそ菜の亜鉛過剰障害に及ぼす影響. 園学雑, 53: 427-431.
11. 大沢孝也・池田英男, 1989. 水耕培養液中の鉄濃度がそ菜の銅過剰障害に及ぼす影響. 園学雑, 58: 673-678.
12. 大沢孝也・田附明夫, 1990. 水耕培養液中のカリ, カルシウム濃度がそ菜の銅過剰障害に及ぼす影響. 園学雑, 59: 365-370.
13. 武長 宏・牧田幸三・麻生末雄, 1971. フミン酸の肥効発現に関する研究. (第6報). 鉄・銅イオン共存時におけるニトロフミン酸のキレート作用について. 土肥誌, 42: 286-290.
14. TILLS, A. R. and B. J. ALLOWAY. 1981. The effect of ammonium and nitrate nitrogen sources on copper uptake and amino acid status of cereals. *Plant and Soil* 62: 279-290.