

## 東南アジア水田土壌の肥沃度分析法に関する研究

松 尾 嘉 郎

### Improvement of the methods of fertility characteristics determination for the paddy soil samples from Southeast Asia

by

Yoshiro MATSUO

#### はじめに

本研究は京都大学農学部土壌学研究室において、1963年末以来、川口桂三郎教授を中心に、研究室員の協力のもとに行なわれてきている東南アジアの水田土壌の研究のうち土壌肥沃度に関する分野の一環としてなされたものである。同時に京都大学東南アジア研究センターにおける農業生産班の土壌部門内での研究の一部でもある。

さて、この東南アジアの水田土壌に関する一連の研究のなかで行なう現地調査に加え、土壌の理化学的特性の測定と解析は、この研究の重要な部分を占めている。とくに後者については、この研究遂行上、ごく一般的な理化学的第1次特性値だけで年間延約15,000点の測定が必要とされた。これは従来の方法を採用するかぎり、分析を本業とする分析技術員によっても約1200日・人、優に4人・年の分析量である。しかし、研究室の現状からみて、4人・年の研究員を一般的な土壌分析に専属的にまわすことは不可能に近く、したがって、分析能率を2倍から3倍に飛躍的に高めることが急務となった。このため、特性値としての利用価値が高いにもかかわらず、分析能率の低い方法、分析能率はよいがバラツキが大きくて使いものにならない方法、特別な訓練をしなければ分析できない方法、などが重点的にとりあげられ、統計学的手法で解析され、次々と合理化された。そして、とくにこの合理化に役立ったのは統計的品質管理の理論とその手法であった。

ここで報告する実施例は、特に重点的に行なったものの一部であり、これ以外にも数多くの合理化に成功し、いちおう所期の目標である年間延15,000点の第1次特性値は、現在約500日・人で十分測定し終える体制ができた。そこで、この実施例の一部と共に、土壌分析法の合理化と分析管理の基本理念、合理化の問題点、さらに理想的合理化法である推測法あるいは省略法などについて報告するが、同時に合理化に至る過程でのちょっとしたテクニック、あるいはア

アイデアなどについても述べておきたい。

そして全章を通じ強調する合理化の理念は、多量の土壌試料をかかえて分析にふりまわされている研究所や試験場、とくに日本のみならず広く東南アジア全域にある農業試験場でも必ず役立つであろう。さらに、平凡な分析にあけくれしている分析要員に対しては、データの質を決して低下させないで、いや、むしろ向上させながら、かつ十分楽しみつつ、うまく手を抜いていく方法がある、そして、これが本当の合理化だと気付かせてくれるであろうと思う。そしてまた、うまく手を抜きながら、それでいてけっこう分析の能率をあげていく方法が、自分でも開発できるという意欲をおこさせてくれればそのほうがなお幸いである。そして、さらにまた、本報で述べる土壌分析の再現精度や信頼性の概念は、土壌の特性を、このような手法で得た理化学的特性値で理解しようとする人達に対して、より客観的な判断を下す基準を明らかにしてくれるであろうし、また、近年しだいに脚光をあびつつある大量情報処理法の一つである多重回帰分析法は、単相関の概念では理解できなかった多因子の複雑に混入する天然物としての土壌、あるいは農業の生産手段としての土壌を、新しい解析法で理解するのに十分役立ててもらえるにちがいない。

この報告がこのような意味で土壌分析法およびその結果を大量情報処理の立場から再検討してみる動機を与えることになればさいわいである。

## 第1章 土壌分析法の合理化と分析管理の基本理念\*——土壌中の有効態リンの定量法を例として——

### I は じ め に

分析数値に要求される正確さ、精度およびそれらの信頼性は、そのデータの適用目的によってそれぞれ異なる。一般に、正確さ、精度およびそれらの信頼性を高めようとする、分析の能率は下がる。そこで、方法を合理化し、分析能率を高めつつ、分析数値の利用価値を低下させず、しかも一定の信頼度を与える分析法が要求される。

本研究は、上記要求のもとに、従来土壌分析法に、管理図法、直交配列表による多要因解析、相関分析、多重回帰分析、抜取検査法など各種の統計的手法を適用し、バラツキ原因の追求、分析の簡易化と規格化、精度と正確さの管理、新定量法の開発、分析数値の信頼度維持などを目標に、土壌分析法の合理化を行なおうとするものである。

この関係を図示すると、図1-1のようになる。そして同図はさらに次のことも示している。

\* 松尾嘉郎，堀川幸也，大槻貞男，川口桂三郎「土壌分析法の合理化に関する研究（第1報）——再現精度の管理と分析数値の信頼性，可給態リン酸を例として——」『日土肥講要集』12，22（1966）

すなわち、数値のバラツキ幅の絶対値および相対値は、合理化という見地にたてば、実用上の適用価値をそこなわない範囲で、第1種のアヤマチの確率、すなわち、土壌の化学分析では、たとえば2数値間の比較で、真差がないのに差ありと判定する危険率 $\alpha$ を、ある一定の割に押え、その信頼性が維持されれば、第2種のアヤマチの確率、たとえば真差があるのに有意差が発見できない確率 $\beta$ は、実際的に、かつ技術上の問題として決定されるべきである。この見地にたてば、第1種のアヤマチの確率に信頼性がある限り、第2種のアヤマチが実際問題として許されなくなる範囲まで、数値のバラツキ幅は大幅

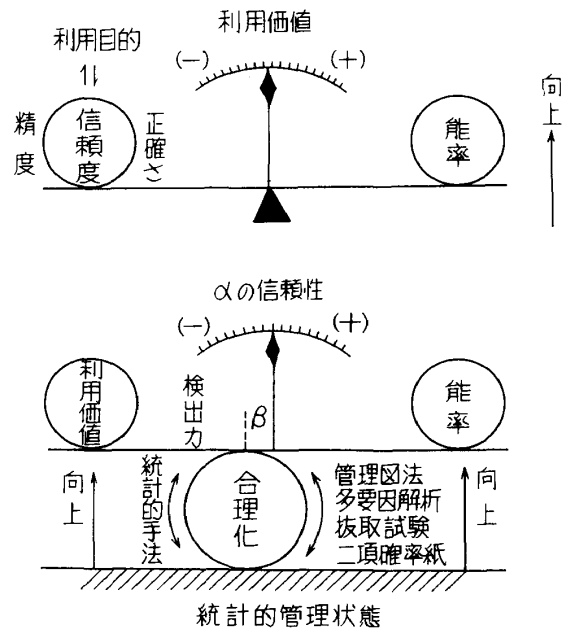


図 1-1 土壌分析法合理化の基本的理念

にゆるめられるべきである。そしてここに分析法合理化の基本理念を置いておくべきである。

これをより具体的に述べるならば、たとえば土壌の化学分析の目的を、土壌調査の客観的判定基準として行なおうとするときには、何らかの形で問題となる数値の判定区分基準がある。検出力はそれを基準に考え、第1種のアヤマチの一定確率のもとで、一定の検出力を持つ必要な精度が算出できる。そして現定量法の精度が、それに見合わせないほど悪いときに、はじめて精度の向上を合理化の理念のもとで行なうこと、また、その精度が必要以上に良すぎる時には、それが実用上許容される範囲までゆるめてよいということである。バラツキ幅をゆるめることは、バラツキを合目的に小さくする努力よりは、はるかにやさしいからである。それは20.0gのサンプリングに化学天秤でmgまで秤る愚をしないのと同じである。

一方、正確さについては、その正確さ(カタヨリ)が実用上の問題になる許容限界を越えないよう、合理的に管理されればよい。たとえば、長い期間にわたり、多人数で行なった多数データの比較では、数値のカタヨリ、広い意味での再現精度の管理が問題である。

くりかえし精度はこれらの数値間の比較に全く無力である。この場合には、数値の信頼性はカタヨリがいかにか統計的に管理されたか、どのような手順で解析されたかが問題となろう。

従って、土壌分析法の合理化は、精度と正確さの両面から、生産されるデータの適用価値が、その分析目的をそこなわない範囲で、生産コストを低下させつつ、分析を行なうものの立場にたって、できるだけ簡易化する方向に進めるべきである。この意味では、天秤に沢山の種類があって、それが使用目的によって使い分けられると同様、土壌の分析法も、目的によって使い分けられるようにしておくべきである。

そして、ここに報告するこの一連の研究は、上記事項を考慮しつつ、より能率のよい分析法、精度と正確さのそれぞれに、ある一定の信頼のおけるマスプロ法を求めているが、本章では、まず可給態リン酸の定量法である BRAY 法と、0.2*N* 塩酸可溶法を例にとり、多要因解析と管理図法の適用によるバラツキ原因の追求、標準試料による再現精度の管理、抜取試験による再現精度の推定、および、これらの数値の信頼性などを例にとり、合理化のすすめ方、および分析管理の基本理念などについてまず述べる。

## II BRAY 法に対する統計的解析

### 1. 目的

BRAY 法は土壌中の有効態リン酸の敏速定量法として現在広く用いられている。ここでとりあげた方法は、いわゆる No. 2 といわれる方法<sup>27)</sup>であり、青峰・原田の実験ノート<sup>15)</sup>も同時に参考にした。原理は、風乾細土に対し、0.1*N* 塩酸溶液中に 0.03*N* となるようフッ化アンモンを含ませた溶液で、敏速に土壌中の有効態リン酸（本溶液に対して活性な、ある形態の土壌リン酸）を推定しようとするものである。しかし、その精度（主として再現精度）、およびその信頼性などについては未だ不明な点も多く、またその定量法の操作の中で、どの部分がバラツキの主原因になるか、あるいは、どの操作は、あまりバラツキ原因にはならないのか、この点に関してもしっかりしていない。そこで、これらの点をはっきりとさせれば、バラツキ主原因の操作を規格化することで、大きな労なくバラツキ主原因が押えられる。また、バラツキの大きな原因にはならない操作部が判明すれば、これは神経質になることなく、より簡便にして、敏速な操作で代行できる。これらの点を解明するのが、その第 1 の目的である。

第 2 の目的は、規格化すれば、再現精度はどのくらいになるか、また、これは実用上の問題として、第 1 種のおよぼしの確率一定のもとで、どの程度の検出力をもつかなど解明することである。

従って、実測数値の実際土壌学への適用、あるいは、適用の妥当性、信頼性および圃場におけるサンプリング誤差の管理などは、土壌学的技術の問題として別の課題でとりあげる予定である。

### 2. 多要因解析によるバラツキ主原因の追求

分析数値のバラツキ主原因が、分析操作のどこに、どのような割合で存在するかを解析するため、まず BRAY 法 (No. 2) の特性要因図を書いた。これを図 1-2 に示す。ついで、とりあげる要因をきめたが、そのとりあげ方は、簡単に処置のとれる要因であること、また、とりあげることに意味のある要因であることに重点を置いた。したがって分析化学的に興味があっても、実際に分析を行なう者の立場にたてば、かえって操作が複雑になるだけで合理化にならないもの、さらには、経験的にバラツキ原因の対象となりえないことがはっきりわかっている要因な

どはその対象から除いた。その結果、第1の実験としては表1-1に示すような9要因を、それぞれ2水準でとりあげた。

ここでとりあげた9要因は、いずれも同一要因内での水準変更は解析実験として、技術的に容易なものばかりであるので、すべて3次因子と

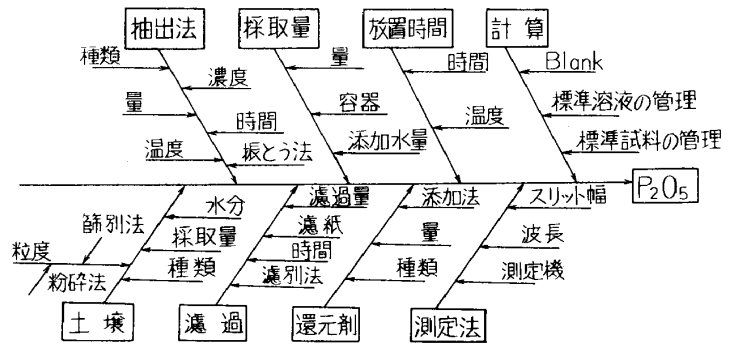


図1-2 BRAY法の特性要因図

考えてよい。また交互作用については主効力が十分大きくなると推定できる要因CとHの第1次交互作用以外はとくに先験的情報もなかったもので、この交互作用のみ計算できるよう残し、他はすべて誤差項に入れ、直交配列表線点図の  $L_{16}(2^5)$  型、(1)のaにわりつけた。わりつけ列と要因との関係は表1-1の右端列に示す。さらに要因はすべて容易に水準の変更できるものであることから、16個の実験はパンチカードを用い一度に実施した。ついで測定値は、土壤単位重量当りのモリブデン青の吸光係数に換算し、再び対応するパンチカードに記入し、分散分析を行なった。その結果は表1-2に示す。

この分散分析法からわかるように、試料の第2次F比、 $F_0'$ では要因C、D、H、および第1次交互作用C×Hが高度に有意となった。しかし、F比はその分散の有意性を判定するのに役立っても、このバラツキが全変動の中でどのくらいの割合を占めているかは示さない。そして実際にはこの割合のほうがむしろ重要であり、処置はこの値を技術的に解釈した上でとるべきである。そこで、有意でない効果を合して誤差項として、純効果を推定した。

表1-1  $L_{16}(2^5)$ 型直交配列表によるわりつけ

要 因	水準数	φ	水 準		わりつけ列
			1	2	
A 粉 碎 度	2	1	風 乾 細 土	さらに粉砕	7
B 採 取 量	2	1	3.57 g	4.0 g	9
C 抽 出 液 量	2	1	25 ml	50 ml	4
D 振 と う 法	2	1	振りどおし	始めだけ振る	11
E 振 と う 時 間	2	1	40 秒	2 分	10
F 濾 過 法	2	1	自 然	吸 引	3
G 濾 液 採 取 量	2	1	1 ml	2 ml	1
H 添 加 水 量	2	1	10 ml	20 ml	8
I 放 置 時 間	2	1	10分～20分	20分～30分	5
C × H		1			12
e 誤 差		5			2, 6, 13, 14, 15
合 計		15			

表 1-2 BRAY 法バラツキ原因の多要因解析の分散分析表

特性値：Absorbance/単位重量の土壌

要因	わりつけ列	s.s.	$\phi$	m.s.	$F_0$	$F_0'$	純効果	寄与率 %
A 粉碎効果	7	1	1	1	—	—	—	—
B 土壌量	9	127	1	127	—	—	—	—
C 抽出液量	4	77145	1	77145	118.4**	188.8**	76623	43.8
D 振とう効果	11	4456	1	4456	6.8*	10.9**	3934	2.2
E 振とう時間	10	176	1	176	—	—	—	—
F 濾過法	3	1661	1	1661	2.5	4.1	—	—
G 濾液採取量	1	452	1	452	—	—	—	—
H 水添加量	8	73577	1	73577	112.7**	180.1**	73055	41.7
I 放置時間	5	64	1	64	—	—	—	—
C × H	12	14102	1	14102	21.6**	34.5**	13580	7.8
e 誤差	2, 6, 13, 14, 15	3265	5	653	—	—	7834	4.5
合計		175026	15				175026	100.0

\*  $\alpha=5\%$  有意, \*\*  $\alpha=1\%$  有意

A の純効果の推定値 =  $S_A - (A \text{ の自由度}) \times (\text{誤差の平均平方の推定値})$

ついで、この値を全変動で割り寄与率を出した。

この値からわかるように、この実験では、バラツキの大部分は、抽出液量のちがい（実験計画を検討すればわかるが、この効果は抽出時間の主効果が交絡している）および、発色のためにモリブデン酸アンモン添加前に抽出液に加える水の量の効果であること、また、この2要因を固定すれば自動的にその交互作用を消却できるので、この2要因を管理するか、あるいは規格化すれば、この実験で示されたバラツキ（平方和で示される純効果）の90%以上のものが、おさえられること、さらに、振とう効果は実験誤差に対しては高度に有意（効果なしという仮説を高度に棄却できるという意味）であっても、その寄与率からみれば、実際問題としてさほど神経質になる必要はないことなどもわかる。

ついで再び  $L_{16} (2^{15})$  型直交配列表を用い、発色のために加える水量幅の差をさらにちぢめ、水で 25 ml および 35 ml とする要因などの  $4 \times 2^5$  型実験の追加実施、8 土壌（日本の土壌 4 点、タイの土壌 4 点）を用いた  $8 \times 2^4$  型実験の追加実施を行なったが、なお、添加水量の効果は、土壌と既知および未知要因の交互作用を含む誤差項に対して有意であり、結局、最後まで捨てきれなかったバラツキ原因となる要因は、抽出液の質と量、モリブデン酸アンモン溶液の質と量以外では、抽出液の発色に加える水添加量（第3の実験では水で 30 ml および 35 ml にしている）であることがわかったので、これは上述の第2水準を規準にするよう規格化した。この規格化は分析能率という点からは、自動分注器が使えるという点でむしろ能率向上に役立った。規格化した BRAY 法 (No. 2) は図1-3に示す。表中四角でかこった個所はバラツキの主原

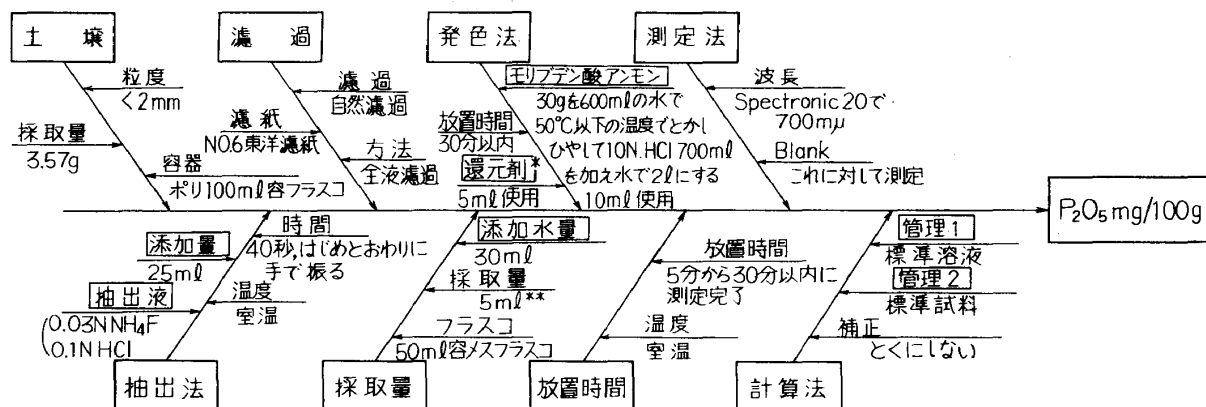


図 1-3 規格化した BRAY 法 (No. 2) の特性要因図

\*  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  1g を 2.5 ml の塩酸にとかし、水 400 ml を加える。

\*\* 濃すぎた場合のみ 1 ml にする。この場合は次の添加水量を 34 ml とし、モリブデン酸アンモン添加前の容量は常に 35 ml であるようにする。

因となるものであり、管理の重点はここに置かれるべきであること、逆にいえば、かこっていない箇所は分析スピードを上げるためになんらルーズにやっても大きなバラツキ原因にならないと推定される。そして実験をこの観点に立って行なえば、分析のマスプロは可能となり、実際、2人一組で行なうとき、1日100点以上を、次に示すような良好な再現精度のもとで分析することが容易となった。なお、この定量法の規格化のために行なった一連の実験(2<sup>9</sup>型、4×5<sup>2</sup>型および8×2<sup>4</sup>型)の計画、実施、および解析に要した時間は3日・人であり、多要因解析法の適用で逐次実験法の何十分の一以下に、労力と費用が節約できた。

### 3. 標準化した BRAY 法の再現精度の解析と管理

土壌の化学分析で、相対的に土壌成分を比較したいとき、試料の数が少なければ、一度に分析することで、そのくりかえし精度から、相対的順位をつけることはできる。しかし、多数試料を、何人かが、長い時間にわたって定量した多数データの比較となると、くりかえし精度は全く無力である。この場合は、第1種のあやまちの確率を一定の信頼度に保つため、長期間にわたる再現精度の管理と推定が必要となる。

本実験は1965年9月より66年1月までに、主として、タイおよびマラヤの水田土壌約300点につき、各種形態のリン酸定量で、少なくとも延2000点の一連の土壌リン酸を定量した際、その一環としてなされたものである。分析は30点を1ロットとして行ない、その1ロット当り1点の割で、均一に調製した標準試料(大阪府高槻市水田土壌作土)を加え、標準溶液と共に、測定の都度管理用紙に記入し、一定期間後その全データを解析したものである。標準溶液のほうは BRAY 法以外の定量の際も発色させているので実際には数十点あるが、ここでは後述の BRAY 法定量に用いた標準溶液についてのみ示す。値は  $\text{P}_2\text{O}_5$  として 0.8 ppm を含むリン酸溶液のモリブデン青の吸光係数を Spectronic 20 の円筒セルで空試料溶液に対して測定した値であり、

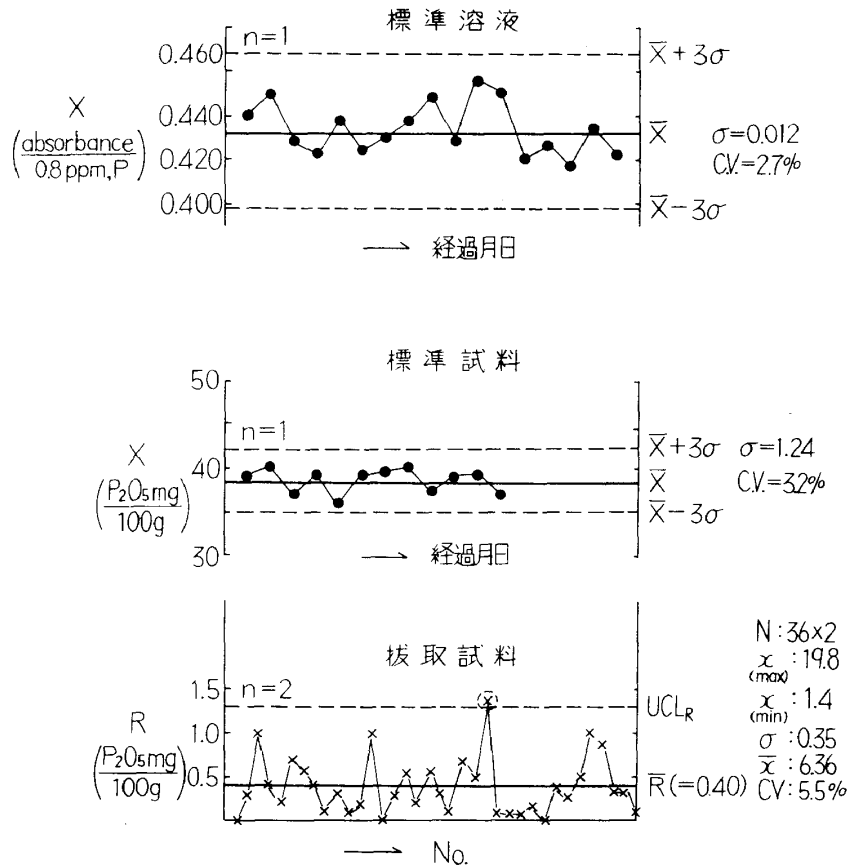


図1-4 BRAY 法による有効態リン酸の定量法の再現精度の解析  
(1965年9月より1966年1月まで)

その結果を図1-4に示す。

すなわち、図からわかるように、標準溶液の吸光係数は、還元剤を管理している限り良好な管理状態下であり、そのC.V.は約2.7%前後と推定されるので、特に厳密さを要しないときは、この平均値を常数として使うことができる。しかし、還元剤の還元力の低下などで発色不完全な場合もあるので、標準溶液は定量の都度発色し、管理図上にプロットする習慣をつけておけば、異常原因の早期発見に役立つ。

一方、4カ月にわたり定量した標準試料の再現精度の標準偏差は  $P_2O_5$  として 1.24 mg/100g であり、C.V.に換算すると3.2%と極めて良好な値を示した。

また、全定量がほぼ半分終わった頃、再現精度の確認のため、 $P_2O_5$ として2~20 mg/100gの土壌36点を抜き取り、再定量し、この値と先に定量した値とでR管理図を書いたが、図に示すように限界を越えたのは1点だけで、しかも測定点数36ということから、これもまた良好な管理状態にあったことがわかる。このRの平均値 $\bar{R}$ から推定される再現精度の標準偏差は0.35 mg/100gでありC.V.は5.5%と推定される。

このことは、くりかえしを含まぬ一回測定でも、定量が良好な管理状態下であれば、 $P_2O_5$ と



して 2~20 mg/100 g の土壌について、一回測定値のもつ信頼限界は  $\alpha=5\%$  で  $\pm 0.7$  mg/100 g 程度であることを意味する。この実用上の意味を  $\bar{X}-R$  管理図法の OC 曲線から 2 シグマ限界 ( $\alpha=5\%$ ) で考えると、 $\beta=20\%$  ( $1-\beta=80\%$ 、つまり 5 回のうち 4 回はこの  $\alpha$  で検出できるということ) で 0.98 mg、つまり約 1 mg/100 g のカタヨリが生ずれば、実用上十分役立つ検出力で検出できるということである。また 2 数値間の差を問題とするときには、一般に LSD を用いるが、この値は  $\alpha=5\%$  に対して約 1.0 mg となる。これは  $\alpha=5\%$ 、 $\beta=50\%$  で検出できる最小差である。しかし、実際問題としては、この範囲の土壌で、土壌調査のための分析ならば、2.0 mg/100 g の真差を問題にする限りでは、上述の値は  $\alpha=5\%$  (両側検定)、 $\beta=4\%$  (両側検定) で検出できることになり、第 2 種のあやまちは理論上のみならず、実用上からも全く問題にならない。

一方、BRAY 法をリン酸に関する土壌肥沃度の敏速判定法として採用したい場合は、信頼性のある再現精度、あるいはカタヨリの信頼限界を考慮して、測定値が区間的に分類できればよい。本法は青峰らの実験ノート<sup>15)</sup>に記載している方法とは一致していないが、参考として、その判定規準を引用すると次のようになる。

$P_2O_5$  mg/100g として

0~0.7 (非常に乏しい), 0.7~1.6 (乏しい), 1.6~2.3 (中位), >4.6 (富む)

従って、測定値の信頼限界が再現精度を基準にして、±半区分に入っていれば、1 区分以上判定を間違えることはない、推定に用いた危険率の範囲で言える。

そこで、この点を確認するために、いちおう全土壌の BRAY 法による定量が終わった後、 $P_2O_5$  として 2.0 mg/100 g 以下の土壌 22 点をランダムに抜き取り再定量し、先に求めた値との間で  $R$  管理図を書き、再現精度を推定した。この値の標準偏差は  $P_2O_5$  として 0.27 mg/100 g と推定されたが、平均値の低いこれらの試料については C.V. は約 40% という高い値になる。そしてこの値は、一方別に求めた同試料についてのくりかえし精度にほぼ等しくなり、このようにリン酸含量の低い土壌ばかりを対象としたいときは、再現精度はくりかえし精度が主要部を占めていることがわかる。これは、これらの試料でも、抽出液の採取量を 5 ml と規定しているので、吸光係数で 0.01 付近を測定することになり、どうしても相対的バラツキが大きくなる。精度を上げるために、採取量を増すことも考えられるが、分析能率向上のためには、採取量はそろえておくほうがよい。

問題はこの精度が実用上役立つかどうかである。そこでいまかりに、上述の判定区分を基準にし、判定値の信頼区間を  $\pm 0.4$  mg にしたいとき、 $\sigma=0.27$  mg で  $\alpha$  を逆推定してみる。ここで推定した再現精度の自由度は 22 であるので、 $t$  分布を仮定して  $\alpha$  を推定すると約 0.15 となる。したがって、この 4 カ月間にわたってえられたわれわれのデータのうち、0~2 mg の土壌のものについては、 $\pm 0.4$  mg の信頼区間を  $\alpha=20\%$  で解釈していけば安全である。この  $\alpha$  は敏

速法であるという見地からなれば、実用上問題はないのではなからうか。

しかし、測定値が判定区分境界線付近になったとき、その判定の正確さが、もし問題になるのならば、もう一度再現測定し、平均値をとるのも一方法である。このときは再現精度が、統計的に管理されていれば、その平均値の信頼区間は $\sqrt{2}$ 分の1となる。あるいは、抽出液量の採取量を増し、測定精度をあげることも一方法であるが、この場合は、 $\alpha$ を一定にした信頼区間は当然変わる。要は、その必要性を、単なる統計上の問題として考えるだけでなく、農業技術の問題として考えていくことであり、追加再分析はできるだけ避け、ここに示したようなある一定の信頼度のもとに、データを解釈していくほうがより合理的なのではなからうか。

### III N/5 塩酸抽出法の検討と解析

#### 1. 標準試料による N/5 塩酸抽出法の再現精度

前例と同様、1965年9月より1月上旬の4カ月間にわたる一連のマラヤおよびタイの水田土壌の化学分析期間の中で行なったものであり、特にこのものの分析だけのために行なった実験ではない。

なお、この実験に先んじ、前例の場合と同様直交配列表による多要因解析を行ない、補助測定値をも含めてバラツキ主原因を解析した結果、抽出温度および土壌採取量と抽出溶液の比、 $V/W$ 比を一定にしておくべきことがわかったので、N/5 塩酸抽出液を次のように標準化した。

試料：風乾細土 (<2mm) 2.5g

溶液：N/5 塩酸 50ml すなわち  $V/W=20$

抽出温度：40°C

抽出時間：5時間

振とう：1時間ごとに手で振る

濾過：No. 6 東洋濾紙による自然濾過

濾過採取量：5ml これ濃すぎる場合は採取量を1mlにする。薄すぎても増さない。

標準試料は前例と同一であるが、N/5 塩酸抽出法では、1ロットを20点とし、各ロットについて1点の割で標準試料を添加し分析した。図1-5は標準試料中の $P_2O_5$ 量を、平均値に対する比率で測定月日順にならべたものである。これは補助測定値として鉄も同時に測定したので、その相対的なバラツキ方を比較したいためである。また、両図の上下の丸は、それぞれ分析日に対応している。

さて、両図において、標準試料中のN/5 塩酸可溶性リン酸の定量図は、経過月日と共に下降の傾向をとり、相続く2点より求めた移動範囲（くりかえし精度に近い再現精度）を用いて書いた $X-R$ 管理図は明らかに異常原因の存在を示した。これは $\sigma$ が0.045という比較的高い精度となったからである。したがって、この管理限界外にでた点が含まれるロットを異常原因あ

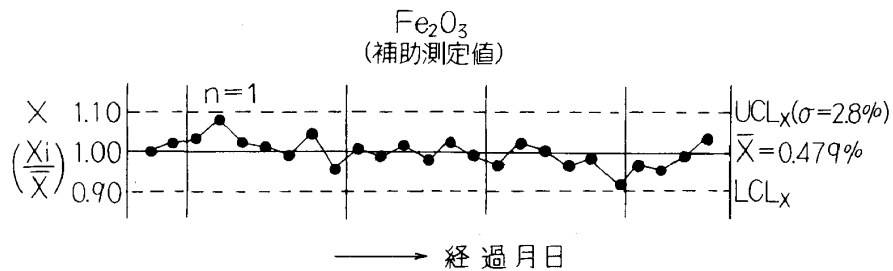
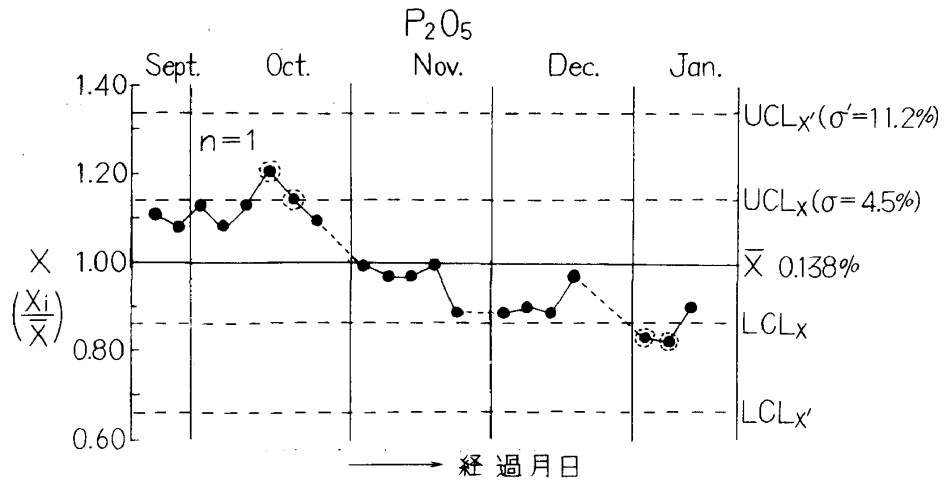


図 1-5 標準試料による N/5 塩酸抽出法の再現精度の管理

りと判定するかどうかは統計上の問題でなく、むしろ、それを利用する側で考える利用価値の問題である。この見地に立てば、全体としての再現精度を計算しなおした上で、より大きく推定される再現精度が実用上役立たないかどうかをみた後、なお異常原因と考えられたとき、処置をとるほうが合理的である。そこでこれら標準試料の測定値から全変動を求め、その標準偏差を求めると 0.112 となり、これを用い 3 シグマ限界を補正すると全測定値が入る。この違いは次のように理解できる。すなわち、前例で示したように、含量の低いものを、抽出液採取量の関係で非常に小さな吸光係数で測定する際は、定量誤差は、抽出よりも測定の方に大きく依存し、再現精度は実はくりかえし測定誤差によって支配されること、しかし、吸光係数が例えば 0.3 以上のところで測定する場合では、再現精度は、風乾細土からのサンプリング誤差、あるいは抽出操作を含む実験誤差が主体となり、測定誤差がほとんど問題にならないということである。

実際問題として、経時的に同一試料を分析していくとき、次の定量はサンプルあるいは操作が共に前のものに比較的良好な状態をうけつぐ。しかし、長い期間となると、たとえ均一にみえてもサンプルはビンの中で均一性を変える可能性なしとはいえないし、また操作そのものにして、3日後と3カ月後では習熟の程度、機器の管理で、再現精度に変化が生じてくるこ

とは予想できる。そして、この可能性は、標準試料についてと同様、他のサンプルについても同様におこると考えるのが妥当である。この考え方を採用すれば、たとえ第2種のあやまの確率を大きくしても、全試料の分析が終わった後、全変動から再現精度を推定することが、第1種のあやまの確率を一定の信頼度にたもつ上からは必要である。要はここで推定される再現精度が実用上つかいものになるかどうかということに帰着してくる。

再計算した再現精度は前述のように相対値で11.2%である。いまかりに、バラツキが相対値で示されるような平均値の函数として現われると仮定すれば、 $3\sigma$  としてもたかだか34%である。しかし、この推定値の妥当性を確認することは必要であり、このため次の抜取試験が行なわれた。

なお、補助測定値として測定した鉄は良好な統計的管理状態を示したが、これはその高い分析精度から、長期間にわたってカタヨリを生じることなく管理されたものと推定される。このことは、前記リン酸のバラツキが試料の変化によるものでなく、むしろ、分析技術の習熟度に負うところが大きいという考え方を支持してくれる。

## 2. 抜取検査による再現精度の推定

マラヤおよびタイの水田土壌のリン酸関係の一般分析がいちおう完了した後、比較的リン酸含量の高い土壌 ( $P_2O_5$  として  $3\text{mg}/100\text{g}$  以上  $120\text{mg}/100\text{g}$  におよぶ) 34点をランダムに抜き取り、再定量を行ない、先に定量した値との間で  $R$  管理図を書いた。その結果は図1-6に示す。

これから推定される再現精度の標準偏差は  $P_2O_5$  として  $2.0\text{mg}/100\text{g}$  であり、管理図からもわかるように分析は統計的によく管理された状態下に行なわれていたこともわかり、推定値の信頼性も保証できる。この値を基準にして、全データに対する解釈基準としての  $LSD$  ( $\alpha=5\%$ ) を推定すると  $5.8\text{mg}/100\text{g}$  となる。

また、 $R$  のかわりにくりかえし内の最大値と最小値との比を求めて書いた  $R'$  管理図では、34点のうち1点が限界外にあったが、これは相次ぐ34点のうち1点であるので、大きな問題はないであろう。この図から求められる相対値の標準偏差は16.3%となる。この値は標準試料から求めた前述の値よりはいくぶん大きいですが、試料の平均値が標準試料よりも低いので相対的に大きくなったと推定される。

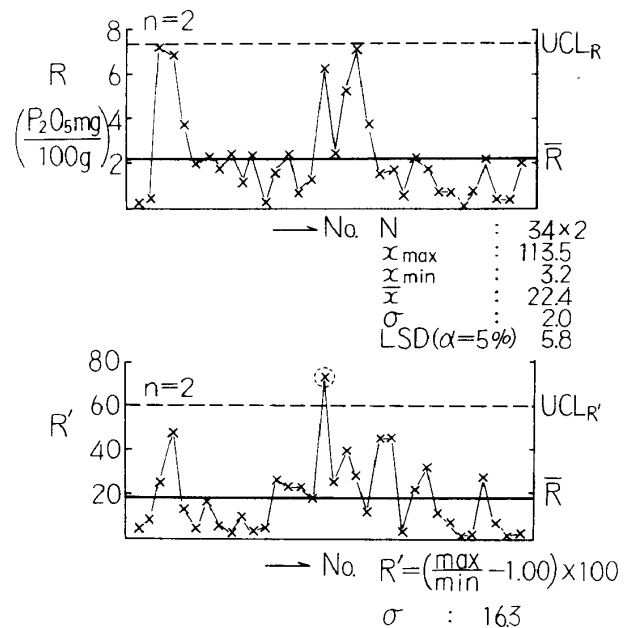


図 1-6 N/5 塩酸可溶性リン酸の定量の再現精度解析図

この両図の違いはバラツキを差で管理するか、比で管理するかの違いを示すもので、バラツキが試料含量に無関係におこり、加法性が成立する場合には前者を採用すべきである。一方、バラツキが試料含量の函数として現われ、対数変換によって加法性が成立する場合には後者を採用すべきである。そのどちらを採用するほうが合理的であるかは、個々の特性値について異なるが、本実験に用いた試料では、その分布幅がかなり広いにもかかわらず、この程度の幅ならばどちらで管理してもよいことを示した。これを具体的に述べると、バラツキを差として理解するときの再現精度は 2.0mg/100g であり、比として理解するときの再現精度は16.3%であることを意味する。この後者の値は前者から計算される C.V. と一致しないが、試料含量の分布が上述のようにかなり幅をもっていることから全平均に対する標準偏差の割合 (C.V.) より、管理する立場からいえば、個々の試料のバラツキ比を一つの函数と考えるほうが合理的である。ただし本解析では 3mg 以下という低い含量の試料をとりあつかってないので、低含量の試料については、比で管理することは問題である。2mg という差はくりかえし内最小値 2mg 以下のものについては100%以上の差を生ずるからである。

LSD が必要な場合は、問題とする一定の  $\alpha$  について、それぞれ、これらの値を基準にして計算できる。くりかえしを含め一回測定の場合、この値は  $\alpha=5\%$  に対して、それぞれ、6.2mg および50%となる。もしこの値を分析計画に用いたいときは、 $\alpha=5\%$ 、 $\beta=50\%$ で発揮できる分析の検出能力と考えられる。ただし、再現精度が変わらないという仮定のもとである。

#### IV 精度、正確さおよび信頼性

以上の考察は主として再現精度の管理に主体を置いて論じてきた。これは、われわれが、多数試料を長い期間にわたって分析し、しかもその得られたすべてのデータについて一定の信頼度のもとで考察したいという要求があったからである。

しかし、小数試料について、それらの間だけで相対的順位のみ知りたい場合は、このような再現精度の管理は少しも必要でない。むしろ、比較したい土壌についてだけ、一部もしくは全部にくりかえしを含ませ、バラツキのみ管理し、カタヨリの管理は手を抜くほうが、検出能を高めるといふ意味からでは、はるかに合理的である。それは、くりかえし精度の管理は、再現精度の管理に比べはるかに容易であり、かつその精度も高いからである。

しかし、再現精度でデータを考察したいとき、例えば3日前に得たデータと、数カ月前に得たデータとを比較したいようなとき、くりかえし精度は一つのみやすくなりえても、一定の信頼度で論ずる理論的根拠を与えてはくれない。このときこそ、カタヨリの管理、広い意味での再現精度の管理が必要となる。もちろん、再現精度を用いることで  $\beta$  は大きくなる。

さらに、再現精度を管理することは、同時にくりかえし精度も管理していることでもある。例えば、1ロットを20点ないし30点として分析をするとき、適当に一部くりかえしを含ませて

おくことで、そのバラツキ方からくりかえし精度が推定できるからである。この方法によると、より高い精度で同一ロット内の土壌間でのある特性値の相対値が推定できる。

理想としては、再現精度がくりかえし精度にくらべて有意な差のないところまで管理しておけば、上述のような問題はおこらない。しかし、ここまで厳密に管理する必要があるかどうか、それはそのデータを利用する側からの要求でおこる問題である。

次に、正確さとはいったい何であろう。正確さ、あるいはカタヨリとは、ある測定法で同一試料を無限回測定した場合にえられるデータの分布の平均値と真の値との差である。しかし、真の値は、例えば土壌中の全リン酸の定量といった場合には、試料がきまれば何回かのくりかえしで技術的に狭い幅の区間推定は可能であろうが、比較的あいまいな表現で実行される BRAY 法あるいは  $N/5$  塩酸法では、方法が極めて厳格に規定されない限り、真の値の推定は技術的に困難である。そこで、このような場合には、ある規格化した方法（可能な限り具体的に表現された方法）で、カタヨリを考慮した再現測定を何回か行ない、区間的に推定された平均値をその試料の、その定量法での真の値と技術的に定義する以外方法がない。

したがって、BRAY 法や  $N/5$  塩酸法では、真の値の定義のしかたで正確さの意味がかわる。われわれが容易に比較できるのは、正確さというよりも、むしろ広い意味での再現精度である。

では最後に、分析数値の信頼性 (reliability) とは何であろうか。これはデータが信用できるかどうかという問題である。すなわち、操作にミスはなかったか、方法どおり行なわれたかどうか、あるいは異常なバラツキがそのデータの中にあるかどうか。いいかえると、分析が管理状態で行なわれたかどうかという問題である。従って、前述の考察中にしばしば使った信頼度 (confidence level) とは意味を異にする。従って、信頼度99%で信頼性のほとんどない場合もあるし、信頼度50%でも信頼性の極めて高い場合もおこる。具体的には、くりかえし精度で95%の信頼度で推定した平均値の信頼限界も、カタヨリを問題にしたとき全く信頼性がなくなることもあるだろうし、また精度についても、異常なバラツキがいつおこるかもしれないような不安定な状態から、あるいは、勝手にデータを棄却した都合のよいデータだけから推定した精度などは信頼性があるとはいえない。

## V まとめとむすび

土壌中の有効態リン酸の定量法として提案されている BRAY 法と  $N/5$  塩酸法を例にとり、まず、バラツキ主要原因を多要因解析法で高能率的に解析し、管理の主体をどこに置くべきかを究明した。ついで、再現精度の管理の必要性を述べ、そのためには標準溶液と標準試料を、そして場合によっては標準試料についての補助測定値をも同時に管理することが有効であり、同時に異常原因の早期発見に役立つことを述べた。

また、再現精度を推定し、同時に実験全体の管理状態を最終的に確認するために抜取試験を

行なったが、良好な結果を得た。

本実験では、標準試料は一組の分析単位20~30点に対し1点の割で入れ、また抜き取りは約10%の土壌について行ない、解析は管理図法によった。このような管理図法によると、それに必要な余分の労力はたかだか20~30%増すだけであるが、これは分析操作を規格化し、敏速化することで十分補える。また信頼性は、この管理で実用上問題となる点まで十分高められる。

## 第2章 土壌分析法の合理化の実施例とその応用

### 第1節 土壌中の遊離鉄の定量法の合理化\*

#### I は じ め に

土壌中の遊離鉄の定量法として、現在、数多くの定量法が報告され<sup>14,16,17,22~24,28,29,33,34,52,54,56)</sup>、かつ使用されている。そして、それらはいずれもある目的に対しては捨てがたい長所をもっている。しかし、数百点ないし数千点という多量試料について一定の信頼性をもつデータを能率よく生産する方法ということになると、かなり問題がある。

本研究の基礎知見は南米コロンビア共和国国立大学メデリン農学部でえたものであるので、まず、その動機から説明する。

さて、コロンビア共和国は、ほぼ赤道の直下にあるので、月平均気温は標高によって一義的にきまり、年内温度変化はほとんどない。したがって反応時間を規定するだけで、太陽光線による再現精度の高い定量法が可能であり、実際、年中を通じ再現性のよい日光還元法が確立できた。

この方法は、抽出のための特別な試薬はもちろん、濾過とか洗浄さらに遠心分離などといった面倒な操作はいっさい省略してある点に特徴がある。したがって、温度変化が少なく、かつ日長時間のほとんど変化のない中南米や東南アジア諸国では、抽出時間という因子だけ規格化すればすぐに利用できる。

しかし、気象変化の激しいわが国で、この方法を使うとなると幾多の問題がある。本報では、この点の解決策および日光還元法の特異性などについて報告するが、あわせて、わが国でも簡単に実施できるマスプロ用に規格化した方法も示したい。

なお、光還元法については、すでに1936年、原田<sup>23,24)</sup>により、TAMM法<sup>54)</sup>の改良法として提案されているが、その再現精度の合理的な管理法については、その後もほとんど注意がはらわれず、そのまま今日に至っている。小島<sup>33)</sup>は、再現精度を高めるために原田の電球法に改良を加え、電球を使用し、土色と遊離鉄の溶解性との関係をもっているが、日光光線をそのまま、

\* 松尾嘉郎「土壌分析法の合理化に関する研究(第2報)日光還元法による土壌中の遊離鉄定量法の簡易化」『日土肥講要集』13, (II) 41 (1967)

うまく利用できれば便利である。本報では、管理図法、多要因解析法などの統計的手法をつかって解析し、日光還元法が年内光量変化の激しい日本で、四季を通じ利用可能であることが確認できたので、その検討結果についても報告する。

## II 実験結果と考察

上述のごとく、本研究の基礎的知見の多くは、著者がコロンビア国立大学に奉職中、当地の土壌を使ってえられたものであるが、現在、東南アジア水田土壌の分析にたずさわっている関係から、これらの土壌を使った実験結果について報告する。

### 1. 日光還元法の多要因解析

供試土壌はマラヤ水田土壌 M-1 の断面より採取した 6 土壌であり、とりあげた要因は次のようである。

第 1 因子 A：日光還元の有無， $A_1$  は快晴な日の昼を中心に 5 時間の日光直射， $A_2$  は  $40^\circ\text{C}$ （当日日光還元液の温度はほぼこの付近まで高まっていた）の保温器にできるだけ日光を遮断して 5 時間保温，振りまぜは  $A_1$ ， $A_2$  とともに同じように 1 時間ごとに行なう。

第 2 因子 B：抽出に用いたシュウ酸液の濃度， $B_1$  は  $0.2N$ ， $B_2$  は  $1N$ 。

第 3 因子 C：塩酸後処理，後述のように，日光を照射しつづけると一度溶解した鉄が分解し，不溶性の塩となって沈殿するので，これを溶解するためである。 $C_1$  は処理省略， $C_2$  は 1:1 HCl 35ml を添加，ついで  $C_1$ ， $C_2$  とともに脱塩水を加え最終容量を 250ml にする。

第 4 因子 D：C 処理後の放置時間， $D_1$  はふりまぜて，1 時間後に上澄みをピペットでとって定量，黒丸で表示。 $D_2$  はよくふりまぜたのち，直射日光の当たらない室内にさらに一夜放置後，表面より 5mm 以内の上澄みをピペットで吸いとって定量，白丸で表示。

第 5 因子 E：土壌差，記述のように M-1 の断面より採取した 6 土壌で，データの考察からも遊離鉄の結晶化は相当異なっていると推定される。

ただしここではとりあげた 5 因子の主効果と全部の交互作用が解析できるように割りつけたので測定数は計 96 点となる。この値を図示すると図 2-1 のようになる。なお，同図の右端には参考のため，マグネシウム還元法で定量された値と， $0.2N$  塩酸可溶の活性鉄を示している。

この図を見ただけでははっきりわかることは，日光処理をするとしないとので，抽出される遊離鉄量が本質的に異なってくることであり，かつ，日光処理をすれば，定量される値はマグネシウム還元法で定量される値にきわめてよく類似してくること，また，遮光処理では，定量される値は，単なる酸抽出法である  $0.2N$  塩酸抽出法に類似してくることである。しかし他の処理効果については，このままでははっきりしない。そこで客観的な判断基準として分散分析の結果を採用する。

その分散分析表は表 2-1 に示す。すなわち，図 2-1 からもしっかりわかったように，分散分析



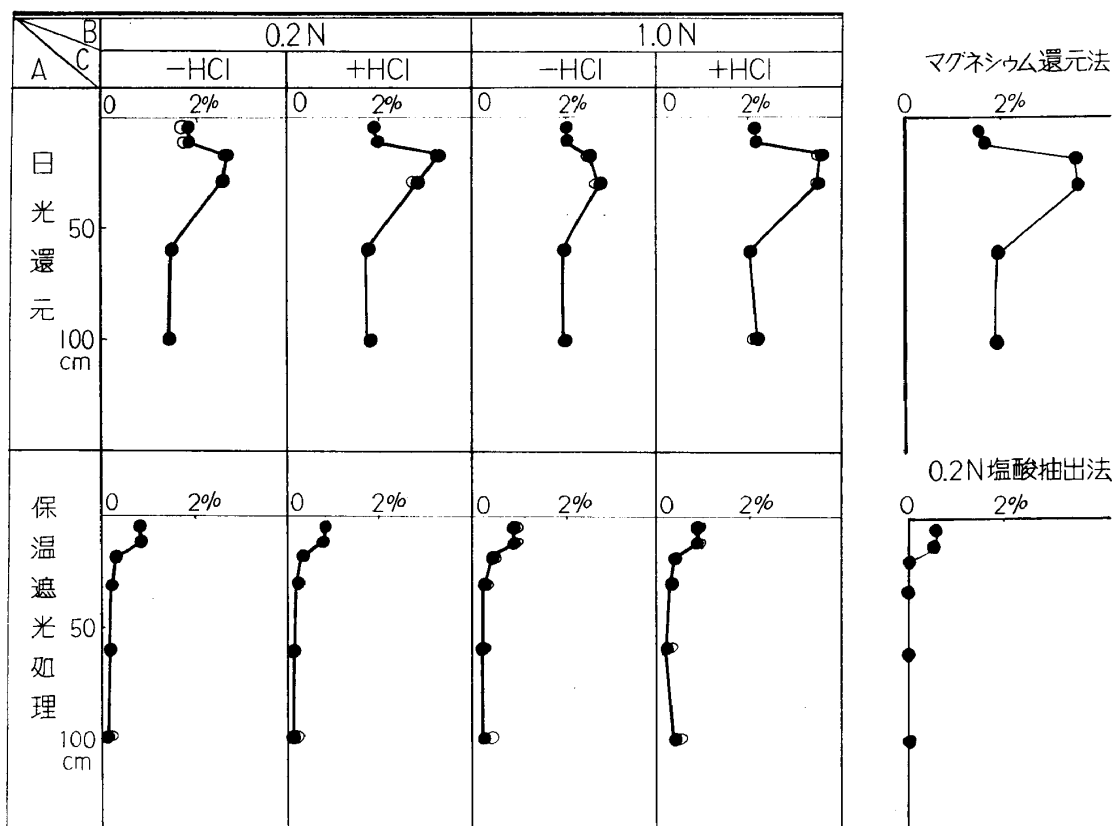


図2-1 日光還元法の多要因解析実験(供試土壌 M-1)  
風乾細土に対する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %で表示

の結果もこの要因の効果を明確に示してくれる。さらに日光還元の有無は土壤差によって効果の現われ方が異なってくるのが、第1因子Aと第5因子Eとの交互作用の項の高度に有意であることで示されている。この交互作用は、土壤差と同じもしくはそれ以上に大きい。それ以外の処理効果では、シュウ酸濃度、塩酸処理の効果なども高度に有意である。しかし酸処理後の放置時間はほとんど問題にならないし、さらに誤差項の平方和は土壤差の平方和よりも小さ

表 2-1 遊離鉄量の分散分析表-1-(風乾細土に対する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % で分析した)

要 因	$\phi$	s.s.	m.s.	F <sub>0</sub>	純 効 果 寄 与 率 %
A 光 還 元 の 有 無	1	69.9695	—	2232.0**	78.5
B シュウ酸濃度	1	0.9146	—	29.6**	1.0
C 塩酸後処理	1	0.4524	—	14.6**	0.5
D 放 置 時 間	1	0.0027	—	—	0.0
E 土 壤 差	5	5.1499	1.0300	33.3**	5.7
A × E	5	9.7739	1.9548	63.3**	11.0
e 誤 差	81	2.5020	0.0309	—	3.3
合 計	95	87.7650	—	—	100.0

\*\*  $\alpha=1\%$  有意

表 2-2 遊離鉄量の分散分析表-2-(風乾細土に対する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % で分析した)

要因	φ	日光還元			遮光		
		s.s.	F <sub>0</sub>	寄与率 %	s.s.	F <sub>0</sub>	寄与率 %
A シュウ酸濃度	1	0.4732	10.8**	5.3	0.0330	22.4**	1.6
B 塩酸後処理	1	0.5612	13.1**	6.4	0.0012	—	0.0
C 土 壤 差	5	6.4414	30.2**	76.3	1.8937	257.6**	96.6
e 誤 差	16	0.6834	—	12.0	0.0235	—	1.8
合 計	23	8.1592	—	100.0	1.9514	—	100.0

\*\* α = 1% 有意

いことを考えると、この項の中に含まれる 1 次、2 次およびさらに高次の交互作用は実用上無視してよい。

そこで、処理効果のない放置時間の効果を消し、つまり D<sub>1</sub> 水準のみにし、高度に有意な効果 A と E の交互作用が入らないよう A<sub>1</sub> と A<sub>2</sub> を分けて別々に分散分析すると、表 2-2 のようになる。すなわち、その寄与率からみて日光処理区では、土壌差がはっきり検出できるようになるとともに、後処理効果が相対的に重要な意味をもつようになる。一方、遮光区では、後処理効果はほとんど全くといっていいぐらいなく、土壌差だけが、はっきりと効果を現わし、より明確に土壌差を識別してくれることがわかる。

なお、日光処理区における塩酸後処理の効果は、日光還元の時間を長くすればするだけはっきりと現われる。図 2-2 はメデリン農学部で行なった準備実験の一部であるが、遊離鉄含量の圧倒的に多い赤色土もまた含量のそんなに高くない沖積土も日光処理、塩酸無処理では、上澄液の鉄濃度は 1 日以後次第に低下していく。しかし一方、遮光区では両土壌ともに経過日数とともに増加している。つまり、日光に当てなければ、溶解した鉄は簡単には沈殿しないことがわかる。

しかし、図では示さなかったが、塩酸後処理をすると、1 日目以後で一度沈殿した

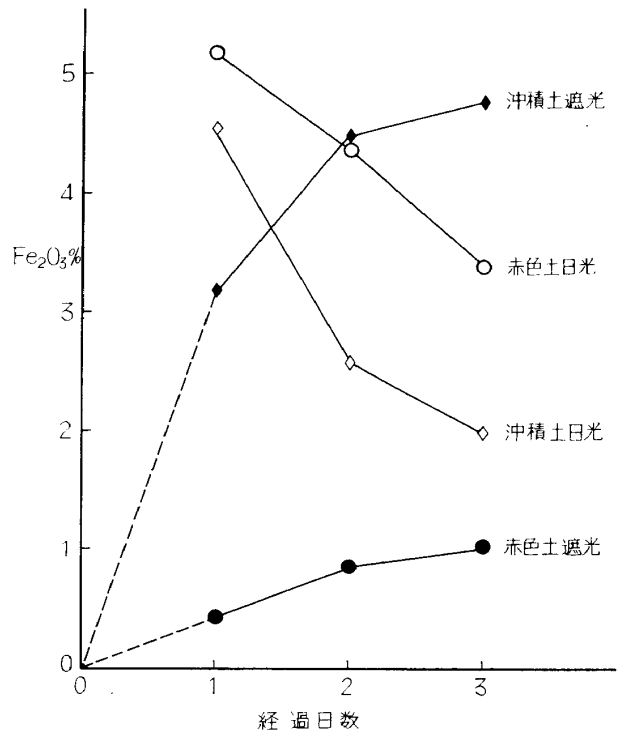


図 2-2 0.2N シュウ酸可溶の遊離鉄 22°C, V/W=100

赤色土：メデリン市近郊赤色土  
全 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 34.4% 遊離 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30.8%  
沖積土：メデリン市近郊沖積土  
全 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.2% 遊離 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.4%

鉄は簡単に溶解するのでとくに赤色土の日光処理区においてはいちじるしく鉄含量が高くなる。同図下段の遊離鉄含量と図の抽出量と比較すればこの関係は明らかである。一方、遮光区では、この後処理で鉄の増加はほとんど認められないことから、一度溶解した鉄は、そのまま溶液中に保たれていると推定される。

なお、遮光区において、圧倒的に全鉄および遊離鉄の多い赤色土が、逆に、沖積土よりも遊離鉄含量が少なく見えるのは、これはあくまで光還元を伴わない溶解度の問題で、小島<sup>30-32)</sup>もすでに指摘しているごとく、おそらく遊離鉄の結晶度の差が現われているものと推察される。

この結果から、遊離鉄を日光還元で溶出する場合、塩酸後処理は必要欠くべからざる条件であることが判明した。そして、さらに一方この処理をすれば、粘土のフロクレイションを助け、わずかな静置時間で上澄液が透明になり、濾過の必要は全くなくなり、直接、ピペットで上澄部がとれる。

## 2. 遊離塩除去効果

これは東南アジアには、所々に酸性硫酸塩土壌あるいは、遊離石灰塩を含むものがあるので、これらの塩が遊離鉄の定量に及ぼす影響を吟味するためである。

供試土壌はタイおよびマラヤの水田土壌の作土および下層土より選ばれた8点で、その1:400の水懸濁液の電気伝導度より計算される水溶性全塩の量は8から172me./100gの間に含まれる。図2-3の上段には供試土壌番号順にその値を対数変換し表現している。さらに、1:5の水抽出液中に含まれるカルシウムの量は2から5.4 me./100gである。この値は上段の試料番号と対応して、第2段目のグラフに示してある。

これらの土壌について脱塩処理は次のようにした。

すなわち、風乾細土 1.00g に対し、0.1N-NaCl 100ml を加え、ときどき攪拌しつつ、約30分放置、さらにしばらく静置し、上澄み完全に透明になった後、傾斜法で上澄液を捨てる。この操作をさらに1回くりかえした後、(NaCl 溶液はいくぶん残った) 0.2N シュウ酸 100ml を加え、以下、後述の方法に従って定量した。第3段目には、このように処理した土壌と未処理の土壌とについて、くりかえし精度のもとで定量した同一土壌の二つの値の平均値を示す。そし

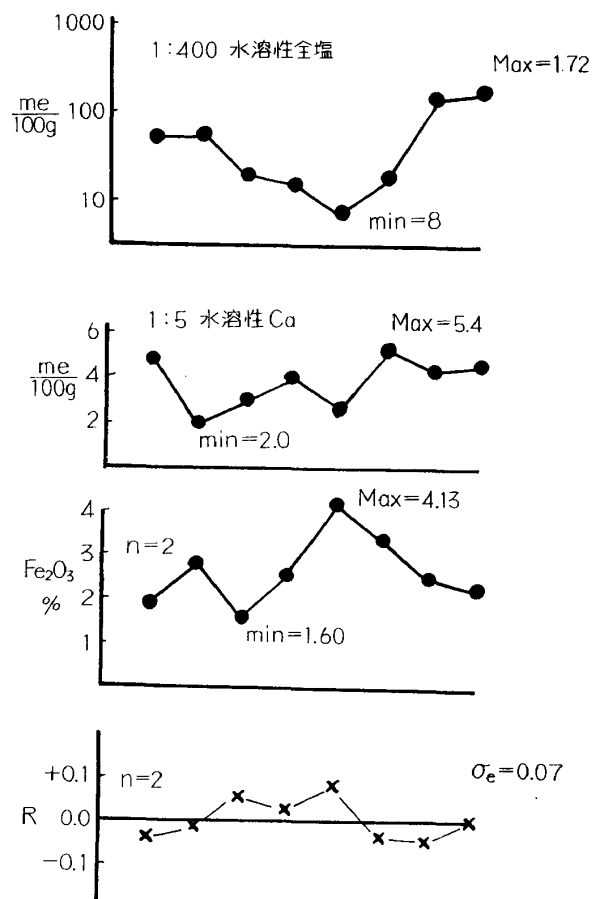


図2-3 脱塩処理の効果

て、最下段には、この二つの値の差を、正負を考慮してプロットした。すなわち、下方の二つの図は  $\bar{X}$ - $R$  管理図と考えてよい。

そこで、まず最下段の値より、この2法内のバラツキを計算すると、 $\sigma=0.07\%$ となる。一方、その上図に示す8土壌のもつサンプル間のバラツキは0.83%、平均値は2.65%であるので、この値を比較すると、脱塩処理によって生ずる測定のバラツキはC.V.でたかだか3%、これは後に精度の検定のところで述べるくりかえし精度とほぼ同水準のものであるので、脱塩処理はしてもしなくても定量値のバラツキ方に本質的な変化を及ぼさないことがわかる。すなわち、面倒なこんな処理は省略してもよいということである。

### 3. 有機物除去の効果

供試土壌はやはり、タイおよびマラヤより選ばれた水田作土で計11点である。有機態炭素の量は1.6%から9.7%までの間であり、その含量は図2-4上段に、測定順にプロットしてある。なお、この順序は同図中の3特性値を通じ対応している。

有機物の除去処理は、次のようにした。すなわち、風乾細土 1.00 g を 400 ml 容トルビーカーにとり、湯浴上で10%  $H_2O_2$ 、10ml ずつで3回処理し、過剰の  $H_2O_2$  を完全に追い出した後、0.2N シュウ酸 100 ml を用い、定量用三角フラスコ内に移し、以下、先の場合と同様にして定量した。一方同土壌は未処理についても同時に光還元を行ない、くりかえし精度で、処理効果の有無をしらべた。

中段には、このようにして定量された遊離鉄含量の平均値を、下段には正（処理区のほうが多いということ）負の符号を加味した差を示した。従って、この場合も下2段の図は  $\bar{X}$ - $R$  管理図と考えてよい。

さて、この結果からみると、有機物分解による増加量は、風乾細土当り  $Fe_2O_3$  として約0.04%となる。一方この場合の実験誤差 ( $\phi=10$ ) は0.02%であるので、くりかえし精度でみる限り、このカタヨリは高度に有意である。つまり、有機物をかなり含む土壌では、その分解除去により定量される遊離酸化物の含量は増加するといってよい。しかし、これはあくまで、くりかえし精度という高い精度をもつ判定法のもとで、高度に有意という結論がでたのであり、継続的に長期間にわたる分析では、データは一般に再現精度のもとで比較するのが普通であ

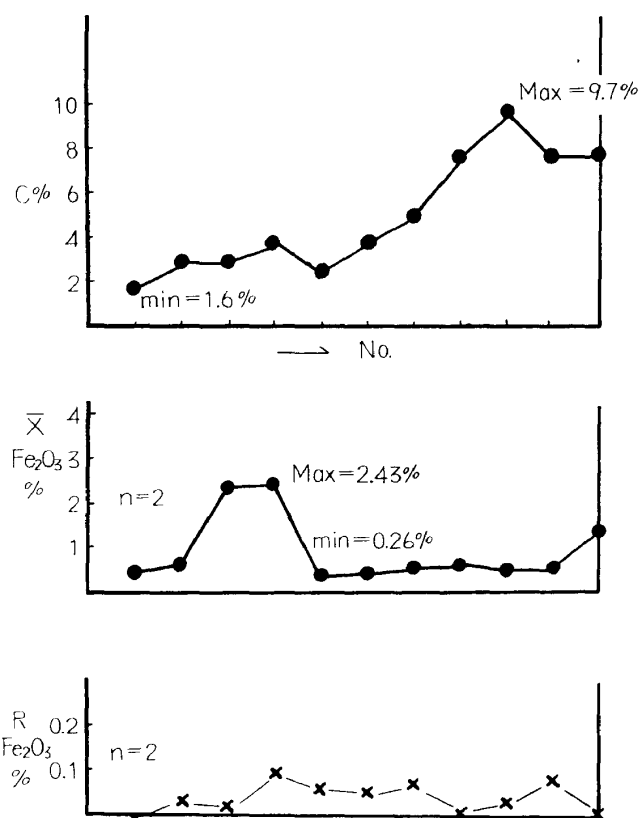


図 2-4 有機物分解の効果

る。後述のように、抜取試験によるこの方法の再現精度は C.V. で 8～9% 前後と推定されているので、再現精度のもとでデータを解釈していく場合には、土壤有機物の分解除去の操作は、実用的な意味で省略してよいということである。

ただし、土壤の生成論的な研究で、ある土壤断面における遊離鉄の挙動を、その土壤に含まれる土壤有機物の量と対比して調べようというような場合には、本法のもつくりかえし精度は、有機物と強く結合し、希薄シュウ酸では直接溶出しない鉄の量を検出するに十分である。

以上、大きく分けて三つの実験から、省略してよい操作、どうしても必要な操作がわかったが、なお、さらにバラツキがどれくらいあるか知っていたら役立つと思われる因子、たとえば、抽出に加えるシュウ酸の量は正確に 100ml であることが必要なのか、あるいは 90ml でも 120 ml でも適当にだいたい量の抽出してよいのか、後処理の塩酸量はだいたいの量でもよいのか、日光を直射している最中にくもってきたら定量値が変わるか（実験的には人工蔽を行なった）、ふりませ回数は、などを  $L_{16}(2^{15})$  型直交配列表にわりつけ実験したが、これは後処理をする、しないで生ずるバラツキに比べればほとんどとるにたらないものであること、さらに土壤差検出のための誤差項の大きさを本質的に変えるものでないことがわかったので、結局、この方法は次のように規格化された。

### Ⅲ 規格化した日光還元法

#### 1. 方 法

本法は 2 人一組として 1 日 100 点の分析を目標に規格化したものである。方法は次のようである。

風乾細土 1.00 g を、あらかじめ 100 ml のところにマジックインキでしるしをつけた 100 ml 容三角フラスコ(あるいは 100 ml の線がやきつけられた 100 ml 容三角フラスコだとなおよい)にとり、その線まで 0.2 N シュウ酸をだいたい入れる。いちいちはかって入れる必要はない。かりに  $\pm 5$  ml ぐらいちがっても全く影響はない。ついでパラフィルムで栓をし、直射日光に当てる。還元溶出の終点は、下層土では土色の変化でわかるが、有機物含量の高い水田作土では、その判定は全くできない。そこで、標準試料を用いる必要がある。当研究室では、マラヤ水田土壤 M-36-6 を用いているが、これは砂の表面に遊離鉄が比較的強く付着している土壤で、還元溶出完了とともに、白砂に変わるのが肉眼的によく判別できるからである。必要量は他の土壤試料の場合と同様 1g であるので、500g も用意しておけば大丈夫である。当試料は、再現精度のコントロール用なので、一組の実験で 2～3 個入れておく必要がある。しかし普通のロットつまり本法で扱う 100 点単位の実験でも、この数は変える必要はない。つまりわずか数点の分析でも標準試料のカタヨリがある一定の信頼度で検出できるよう 2～3 点入れたほうがよい、また逆に 1 ロット 100 点の場合でもこの数をふやす必要はない。

還元溶出に必要なだいたいの時間は、真夏の直射日光下では約3時間、冬だと快晴の日で約6時間、冬の少し薄曇りの日だと朝から夕方まで、というように溶出に必要な時間はかなり変動するので、標準試料はこれをコントロールするために必要となる。

朝から雨が降っている日は、はじめから行なわない。

直射が終わると室内に持ちこみよく振った後一夜放置する。ついで翌朝、あらかじめ約35mlの1:1 HClを入れた500ml容ポリビンに、ロートを使い三角フラスコの内容物を移しこみ、脱塩水で250mlにする。この場合も、ポリビンの外側に前もって250mlの線をはっきりと入れておく。±1ml程度の誤差は、この定量の精度からみて全く問題はない。

ついで、手でよく回振させた後、約1時間静置し、よく澄んだ上部から1もしくは5ml（普通の土壌ならば1mlでよい。1mlでは測れないような場合、たとえば遊離鉄含量0.1%以下の土壌で5ml）をピペットで吸い上げ50ml容メスフラスコにとり、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>を含むo-phenanthroline法と日光還元\*で供試液中の全鉄を定量<sup>39)</sup>する。

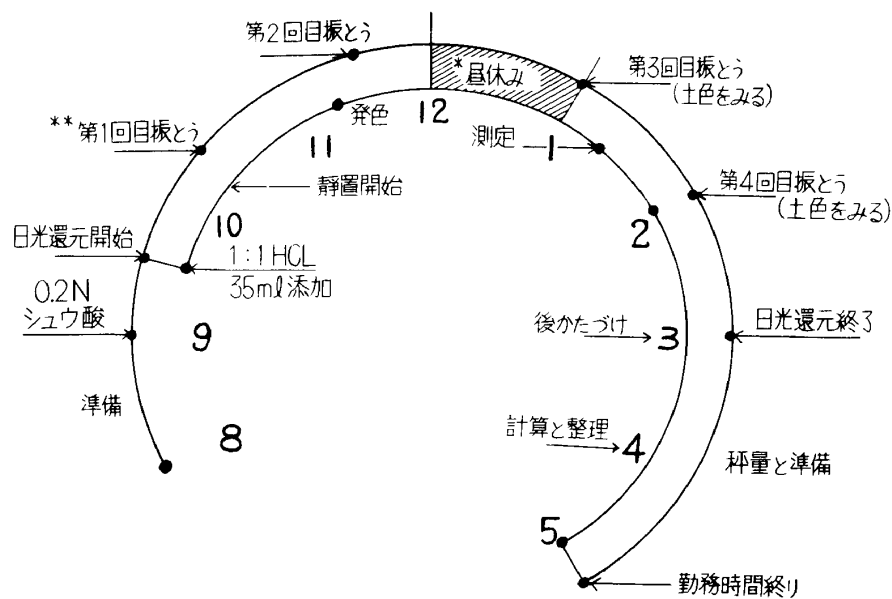


図2-5 日光還元法の時間割と手順(100試料/2人・日)

\* 昼休みは日光還元にあてる(実労働時間, 0)

\*\* 振とうはすべて手で行なう(実労働時間, 2分/50試料)

この方法を実施するに当たっては図2-5に示すような時間割に従えば、2人一組として1日50点は楽であり、60~100点の連続的定量まで可能となる。当図は基本仕事量を示す。ただし、朝から雨が降れば1日半つぶれるし、日曜日や祭日は働かないのでその前日に抽出は行なわない。また休日の翌日は2人のうちの1人に暇が生ずる。そのようなことのため、常に2種の実

\* 多量の三価鉄キレートを含む場合は、単に還元剤を加えただけで日光還元を行なわないとo-phenanthrolineとは反応しない。しかし、この日光還元抽出液中には過剰のキレート試薬、この場合はシュウ酸が妨害作用を及ぼすほど入っていないので、発色液の日光還元は一般には特に必要でない。明るい窓辺に発色液を放置すれば十分である。

験を用意しておくことが分析能率をあげるのに役立つ。

さて、具体的には次のように実施する。本法では、2人を外コース回りと内コース回りに分ける。実施はまず外コース回りのAから始める。

まずAが前日準備した三角フラスコに、次々とてばやく約100mlの0.2Nシュウ酸を加えていく。前述のように±5ml程度のバラツキは気にしない。しても全くナンセンスである。ついでパラフィルムで蓋をし、よく手で振りまわし、直射日光の当たる戸外に出す。以下、表示の時間に手で振る。図に示すように、振とうに要する時間は2分/50試料であるので、ほとんど他の仕事にさしつかえは生じない。夏だと午後1時頃で標準試料は白くなる。その白くなり具合に応じて終了時間は異なる。終了後室内に持ち帰り、よく振りませた後翌朝まで静置する。残った時間は次の抽出のための秤量や、試薬づくり、使用器具の洗浄などにあてる。なお、できるだけ暇をみつけ、硫酸紙に試料1.00gずつ前もって秤量し、試料番号を記入し、整理箱に入れておけば、サンプルした試料が場所をとらないので狭い実験室では便利である。

翌日、つまり第2日目、Aは再び外回りコースを実施する。

一方、内回りコースのBは、第2日目から仕事にかかる。塩酸後処理、静置を経て、ピペットによる吸い上げと発色は比較的時間がかかるので、外回りのAが助ける。実際、この時間Aは手があいている。

昼休みは、お互いにゆっくり休む。この時間は、放置しておくだけで太陽光線が土壌の日光還元溶出を行なってくれているし、発色液はこの時間で完全に発色してくれる。

午後1時、吸光分光分析にかかる。外回りのAはこの時間も暇だからBを助ける。試料100点ならば測定は約2時間で終わる。残り、帰宅までの時間は、器具の洗浄、後かたづけ、計算に当てる。命令記憶型電子計算機があれば、吸光度から含量を算出する標準検量線の式を命令記憶させておけば吸光率を手でたたきただけで風乾細土当りの $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量がmili secondの単位で算出できる。100点の試料なら、手でいちいち記入しても15分で計算と記入が終わる。計算機に連動した自動タイプを使うとさらにスピードがあがる。

もし、はじめて1で行なう場合は同一試料11点あるいは10種2連の計20点で2日がかかり、つまり、内回りコースだけでもう1日とって行なう。このとき生ずるバラツキがくりかえし精度\*である。方法が理解できれば、1人でくりかえしを含む試料20点の同時両コース回りをやってみる。この時間割は、それでもできるよう十分考慮されている。熟練すれば1人で50点、両コースが同時に回れるようになる。しかし、分析要員2人の場合だと50点、50点は時間的にかち合うので100点一組で、両コース分けて行なうほうが合理的である。

原則として、残業して分析は行なわない。これは、この時間割内で終わるよう、習熟度に応

\* ともに自由度10のくりかえし誤差の標準偏差が推定できる。しかし、えられる情報量という点からでは後者のほうがはるかにすぐれている。

じ、分析点数を合わせていくのが根本方針だからである。そして、さらに精度、正確さの検定をくみあわせるとこのやり方は分析技術の要領のよさの検定にもなる。

#### IV 本定量法の精度と正確さ

##### 1. 精 度

いうまでもなく、もっとも高いのはくりかえし精度である。これはすでに述べたように、同じ人が同じ時に、同一試料を同一の方法でくりかえし測定したときの測定値のバラツキ方である。本定量法では具体的に次のようにして推定できる。

たとえば、ランダムに選ばれたロットの中に、ランダムに選ばれた試料を二つずつ入れておく。この数は小ロットでも大ロットでも10種ないし15種必要である。定量は全く同様に行ないその定量値は  $n=2$  の  $R$  管理図で簡単に解析できる。

図2-6 上段にはその結果の一例を示す。各  $R$  の値はいずれも  $R$  の上部管理限界下にあるので  $\bar{R}$  を計算し  $\sigma$  を推定すると0.04%となる。この試料の平均含量は1.30%であったので C.V. は約3%となる。

ただしこれはあくまでも、そのロットの推定値であり、信頼性の高い推定値を求めるためには、いろいろな別のロットについて何回か行なう必要がある。しかし、多量データの解釈は再現精度を基準に行なうのが普通であるので、次にその推定法を述べる。

再現精度の推定法としては、抜取試験による方法、および標準試料をたえず分析ロットの中に入れておく方法が広く使われている。まず前者の方法から述べる。

これは、いくつかの分析ロットが終わった後、数個のロットをランダムにえらびその各々のロットから、具体的にはランダムに4点ぐらいずつ供試土壌をえらび出し、次に行なう新しいロットに混ぜて行なう方法である。ただし、これを1回で行なうにはこの再現精度推定ロットの信頼性が問題である。これは、すでに行なった何ロットかをこの1ロットでしらべようとしているからである。このためには次にのべる標準試料の統計的管理が先行条件として必要であ

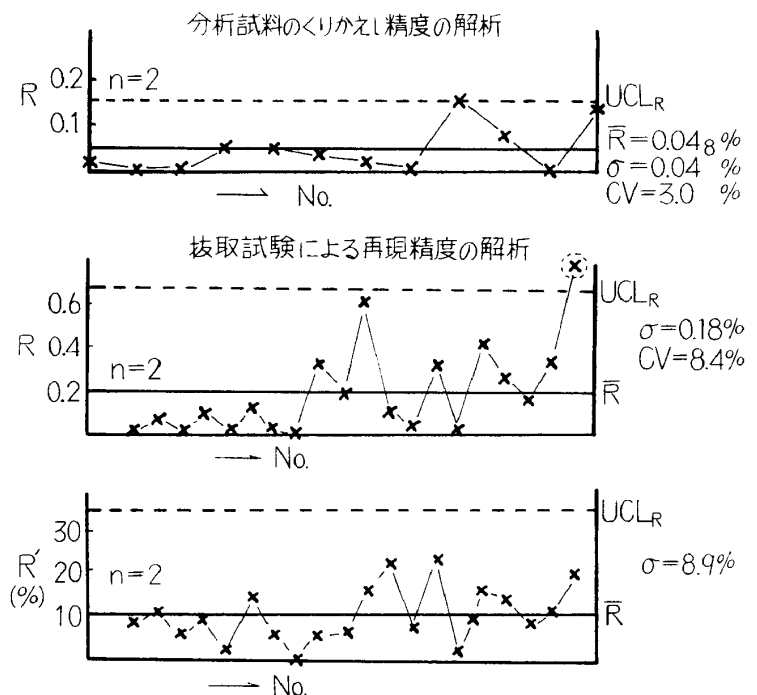


図 2-6 精度の管理図 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ )



るが、これは次にゆずる。いうまでもなく検定ロットにカタヨリがあると、その再現精度の推定値の信頼性は低い。

図2-6中段には、このようにして求めた値と、先に求めた値とからえがいた  $R$  管理図を示してある。この図では異常原因を示す最後の点を除き、いちおう管理限界内にあるので  $\bar{R}$  から  $\sigma$  を推定すると0.18%となる。この試料の全平均が2.14%であるので C.V. は8.4%となる。しかし一方、バラツキはしばしば試料含量の函数として現われる場合も多いので、先に推定した遊離鉄含量と、抜取試験で推定した値のうち、次式に示すように大きい値を小さい値で割った相対値  $R'$  を求めてみた。

$$R' = \left( \frac{x_i}{x_j} - 1 \right) \times 100$$

ただし  $x_i$  はくりかえし試料中の最大値

$x_j$  はくりかえし試料中の最小値

この  $R'$  を用いて管理図を書くと下段のようになり、きわめて良好な管理状態下にあることがわかる。この場合の C.V. は8.9%である。すなわち、この2図から推して、再現精度は C.V. で8ないし9%前後にあると推定される。

では、次に標準試料による推定法を述べるが、これは同時にロットの管理手段でもある。

すでに述べたように、各ロットには、日光還元の終点を定めるための標準試料が、各ロットごとに2点もしくは3点入っている。図2-7は1965年5月から68年7月までの3年2カ月の間に行なった遊離鉄の全定量ロットの管理図であり、測定順にならべてある。この場合は平均30点に1点の割合で入れているので、土壌中の遊離鉄の定量は約1500点分析されていることになる。また  $n=3$  は、測定順に並べた後、機械的に三つずつに分けたことを意味しているのであって、各点が必ずしも各ロットを表現してはいない。

さて、この図からもわかるように  $\bar{X}$ ,  $R$  ともに3年2カ月の長期間にわたり、うまく管理できていることがわかる。そして  $\bar{R}$  から推定される  $\sigma=0.13\%$ 、これは先図の抜取試験の値  $\sigma=0.18\%$  と比べ妥当な値である。

一方 C.V. は約4.8%と低くなるが、これは平均含量2.83%のこの標準試料に対する相対的なバラツキであり、いろいろな土壌については遊離鉄含量の平均値はたえず変化しているの

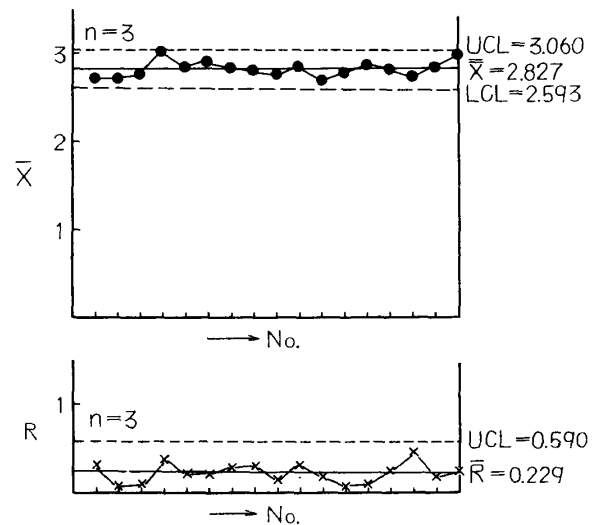


図2-7 標準試料の再現精度 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ )  
期間：1965年5月～1968年7月

この値を一般の土壌に拡大解釈するのは正しくない。この意味から一般の水田土壌については抜取試験からえた推定値を用いておくほうが信頼度は高い。ただし、この標準試料による管理図法的管理はロットを管理していく場合に絶対に必要な一手段である。

## 2. カタヨリ

前章でも述べたように、カタヨリとは正確さを判定する基準である。しかし、カタヨリを検出するには真の値がわからなければならないが、土壌中の遊離鉄含量というような、ある約束量では、そもそも真の値としてどれを用いるべきかに一番の問題がある。

このような場合、一般には、ある規格化された方法を用い、その方法に習熟した何人もが何回も統計的管理状態下で同一試料を測定した値を平均して真の値と定義するのが常である。

しかし、土壌中の遊離鉄の場合、そのような試みがなされたことはかつて一度もなかったので、真の値の基準がない。そこで、かつて当研究室で改良され、以後長く現在まで用いられてきたマグネシウム還元法<sup>34)</sup>を基準にとって解析する。

供試土壌はマラヤ水田土壌断面より選ばれた計100点の土壌であり、日光還元法とマグネシウム還元法で定量された遊離鉄含量の比較を図2-8に示す。

この散布図をみてすぐにわかることは、原点を中心にした末広がり型分布であることである。いいかえると両特性値のバラツキが、その特性値の函数として現われているということである。この場合、もっとも簡単であり、かつ効果的なのは対数変換である。

そこで、次に対数変換した値をプロットすると図2-9に示すようになる。

ただし、解析は4分割法による簡易相関分析により行ない、二項確率紙による符号検定<sup>10,11)</sup>を行なった。その結果、相関は高度に有意であり、推定される回帰直線は、

$$\log Y = 0.101 + 0.944 \log X$$

$$Y = 1.26 \cdot X^{0.944}$$

すなわち、遊離鉄含量は、マグネシウム還元法に比べ1%前後のところ約26%高くでていることがわかる。

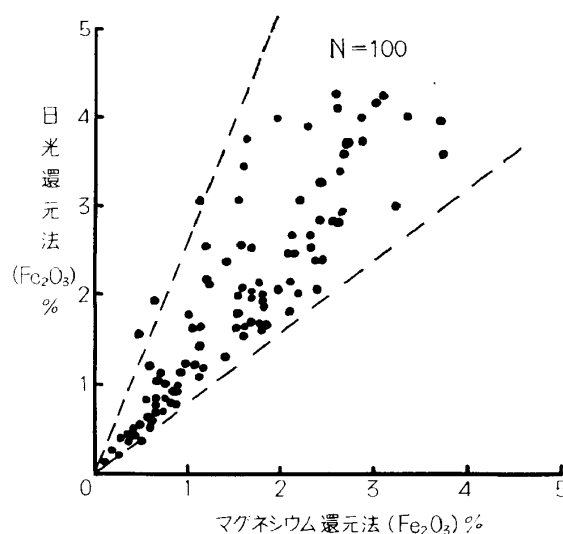


図 2-8 マグネシウム還元法と日光還元法との比較

V 本法のつかいみち

1. 直接利用法

土壌の理化学的特性値は一般には、直接そのまま理解して十分役立つ側面と、他の補助測定値と組み合わせて、はじめて役立つ側面とある。遊離鉄含量についていえば前者に属するものとしては、水田作土における絶対量、あるいは、土壌断面生成作用を理解するための土壌断面中における遊離鉄の分布状態<sup>36,40)</sup>などがそれである。後者に属するものとしては、たとえば各種試薬に対する溶解量と、遊離鉄との比から遊離鉄の形態あるいは結晶度を推定しようとする試み<sup>30)</sup>、あるいは、全鉄含量<sup>35)</sup>との比からその土壌ではどのくらいの割合で鉄が遊離しているかを知らうとする場合<sup>36)</sup>、あるいは多重回帰分析の際の一因子として他の特性値をより合理的に説明しようとする場合などがある。

ここではまず前者の特性値の直接利用法、すなわち日光還元法の直接利用法について述べる。

すでに算出したように、マラヤ水田作土においては、マグネシウム還元法は1%付近で日光還元法の約1.26%の値に相当していることがわかったので、マグネシウム還元法で得られた知見を使いたい場合、たとえば鉄欠老朽化水田の上限をかりにマグネシウム還元法で1%とする場合は、日光還元法では1.26%と考えてよいであろう。ただしこれはあくまで平均的な、あるいは統計的な考え方の上でなりたつものである。

また、土壌断面の試料について本法を用いて遊離鉄を定量すれば、土壌断面生成作用を考察していく場合の重要な第1次特性値がえられる。

さらに、本法は連続的な還元溶出法でもあるので、日光の強さあるいは反応時間をコントロールすることで遊離鉄の形態あるいは結晶度の強弱を分別定量できる可能性がある。ただし、この点は既述のように現在まだ多くの疑問点があるので検討の余地はあるが、その可能性を暗示しているという点で興味がある。

図2-10はマラヤ水田土壌 M-1 の土壌断面中の土壌を用い、日光還元で溶出される鉄の量を経時的に定量したものである。横軸には Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含量を対数的に表現した。

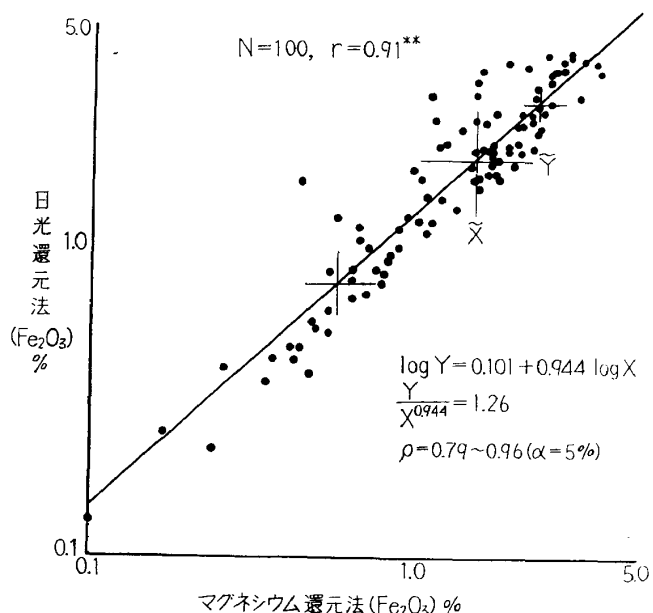


図 2-9 マグネシウム還元法と日光還元法で定量される遊離鉄の相関関係

この図から次のようなことがわかる。すなわち、わずか1時間の日光照射で、0.2N塩酸の40°C、5時間抽出量の何倍もの量が溶出されること、しかもこの割合は下層に向かうに従って大きくなる。ついで光還元量は2時間目、3時間目と増加していくが、3時間目を過ぎると鉄の最大集積層である第III層ではみかけ上減少をはじめ、あたかも集積作用が始まったかのごとき感を与えはじめる。これはすでに述べてきたご

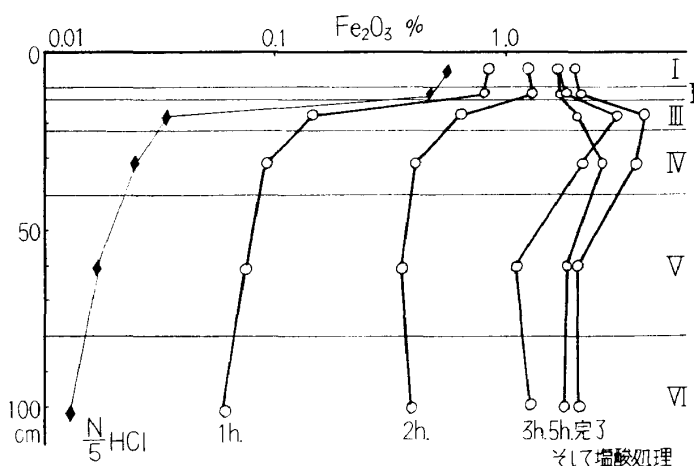


図 2-10 光還元法の経時的溶出量(供試土壌M-1)

とく、一度溶解した鉄が不溶性の化合物をつくって沈殿をはじめたためと推察されるが、これはさらに著者らがすでに鉄の移動における可動体と被可動体の量比なる概念として報告している現象<sup>4)</sup>の一瞬をとらえているものでもある。しかし日光照射をこの5時間で打ち切り、さらに本法の手順に従って塩酸後処理をすると、第III層の鉄量は増加し、5時間ではみかけ上むしろ少なかった第IV層の量をこえ、すでに前図で示した遊離鉄の分布状態に一致する。このような土壤断面について経時的に追跡すれば、溶解度の面から遊離鉄の存在形態についての新しい知見がえられると同時に、量比の概念<sup>4)</sup>をうまく組み合わせて実験すれば鉄の移動と集積についての新知見がえられるかもしれない。この点はすべて未知の領域であるが可能性を追求することは意味あることである。

さらに、本法は遊離鉄の除去法としても非常に強力であるので、たとえば一次鉱物の分析に先んじて行なう脱鉄処理として本法を用いると便利である。ただし、2次鉱物の同定用の脱塩処理として妥当かどうかは吟味していないので何ともいえない。

さらに、この方法の直接利用法として知っていて役にたつのは、土壤の incubate 実験で、試験管あるいはフラスコに付着した遊離鉄の除去法として、実に効果的であるということである。この場合は、約 10ℓ のポリバケツに主として遊離鉄で汚れた試験管やフラスコを入れ、約 0.2N (これより濃くてももちろんさしつかえない) のシュウ酸で浸し、明るい窓辺に1日置いておけば見違えるほどきれいになる。このシュウ酸は捨てないでしまっておけば何回でも使える。この方法は、時として冷たいクロム硫酸で洗う場合よりも効果的な場合もある。これは一度還元溶出し、ついで酸化し、ガラス面に付着した水酸化鉄が相当強い結晶度の鉄酸化物に変わっている場合があるからであろう。遊離鉄の生成を研究するものにとっては興味がある。

## 2. 組合せ利用法

前述のように、これは他の補助測定値と組み合わせて利用しようという場合である。

まず最初の利用面は、すでに図2-1や図2-10の中で示してあるように、0.2N塩酸抽出法で定量される活性鉄と本法で定量される遊離鉄の比が、土壤断面内で本質的に変化している点への

注目である。この変化のしかたは、個々の土壤断面がもつ特性であり、本例M-1のように本質的に変化している場合もあれば、この比が土壤断面を通じほとんど変化していない場合もあり、遊離鉄の結晶度のちがいをしらべる実験をする場合の試料を選び出す際などに大いに役立つであろう。さらに、今一つの利用法は、日光還元法を射光区、遮光区に分けて実験する方法である。

これも図2-1あるいは表2-1や表2-2をみればわかるように、はっきりと差があるので、遊離鉄の研究方法としてはおもしろいであろう。ただし、遮光区では光が抽出量に敏感にひびいてくるので、遮光区実験は遮光のできる保温器をつかい、夜できるだけ暗くした実験室で行なうほうがよい。

さらに、組合せ利用法として興味あるのは、マグネシウム還元法とのカタヨリを積極的に利用する方法である。前述のように、日光還元法はマグネシウム還元法にくらべははっきりとプラスのカタヨリをだす。しかも、このカタヨリは土壤の種類によってははっきりと異なる。図2-11はこのカタヨリの現われ方を示したものである。供試土壤はマラヤ水田土壤の23断面が用いられた。

さて、同図からわかるように、M-1, M-5, M-12 のように両定量法の値がきわめてよく一致する場合とM-3, M-7, M-11 のように下層に向かって次第にカタヨリを強める場合とが、はっきりわけられて現われてくる点にカタヨリの積極的利用の根拠がある。

ただこの場合注意すべきことは定量の再現精度の問題である。本例では、いずれも、全く別の日、再現測定を行ない、再現精度の $\sigma$ をつかってLSDを算出している。図中に示す丸の大きさは $\alpha=5\%$ で推定されるLSDの大きさを直径にしている。従って二つの丸がはっきりと分離して

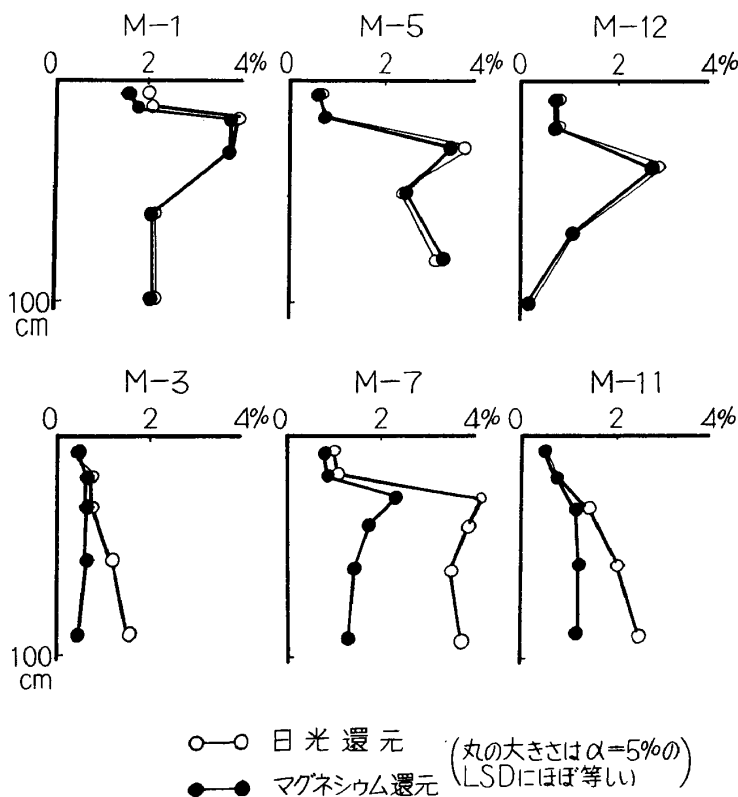


図 2-11 日光還元法とマグネシウム還元法による水田土壤断面中の遊離鉄の分布状態の比較 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %)

いる層では、明らかに両定量法で測定される遊離鉄含量に差があるということである。

なお供試23断面中M-1型をとったものは18, M-3型をとったもの五つあり、この中の三つはM-3やM-11と同じように、遊離鉄の量が下方にだらだらと増加し、カタヨリが次第に大きくなる型をとっている。

これが遊離鉄の形態あるいは結晶度の違いとどのように結びついてくるかは今後の研究によらないとわからないが、興味ある問題点である。

### 3. 遊離マンガンの抽出法

マグネシウム還元法で溶出される溶液中のマンガンは遊離マンガンの抽出法として定量されてきた。同様に本法で抽出されるマンガンもまた遊離マンガンの抽出法として定量可能である。ただしその測定法は、近年次第にその利用が高まりつつある原子吸光分光分析法<sup>53)</sup>を用いると、抽出液（本法では上澄液のこと）がそのまま使えるので便利である。使用する分析線は 2795Å である。

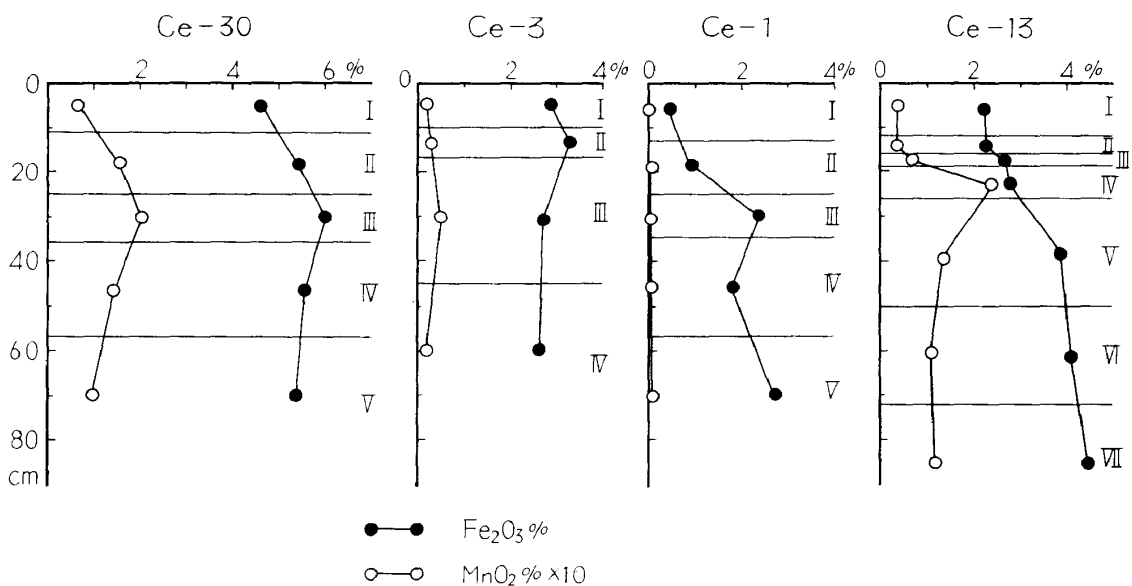


図 2-12 セイロン水田土壌断面中における遊離鉄およびマンガンの分布状態

図2-12はセイロン水田土壌を用い同一日光還元抽出液中の鉄とマンガン定量し、土壌断面中における鉄とマンガンの分布状態を検討した分析結果の一例であり、すでに著者らにより、京都近郊の水田土壌について報告してきた日本の基本的な水田土壌中の分布状態<sup>36,40)</sup>のいくつかを東南アジア水田土壌の中にもみつけることができる。ただしこのデータの解釈は他の多くの補助特性値との比較のもとで行なわれねばならないので今回は省略し、あらためて別報でくわしく述べることにし、ここでは単に図を示すにとどめておく。

## VI ま と め

まず日光還元法に及ぼすいくつかの因子を多要因解析し、バラツキ原因を追求し、主要バラツキ原因を除き、定量法を規格化するとともに連続的に、2人・日で100点分析の方法を時間割形式で示した。

ついで、抜取試験でくりかえしおよび再現精度を推定し、さらに標準試料により、約3カ年

以上にわたり再現精度を検討するとともに、ロットの統計的管理を行なった。この管理はさらに今後とも続けられる予定であるが、この間に分析した土壌点数は約1500点であり、異常原因による異常値の出現はみとめられなかった。

ついで、本法のいろいろな利用法について述べるとともに、マグネシウム還元溶出法との比較も行ない、カタヨリを統計的手法で推定するとともに、このカタヨリが遊離鉄の形態を追求する上で役立つ手法になる可能性のあることを論じた。

さらに、従来のマグネシウム還元法の場合と同様に、同抽出液中のマンガンを新しい分析法である原子吸光分光分析法で定量し、その分析結果の一例を示した。これは水田土壌断面生成作用を論ずる上で重要な第1次特性値となるであろう。

最後に本法はきわめて簡単であり、マスプロ法として従来のいかなる方法よりも生産コストが低いこと、しかも抽出に関する限り特別な試薬や器具はいっさい使わないので、気温変化の少ない東南アジア諸国では直ちに利用できる方法として推せんできる。

## 第2節 土壌の塩基置換容量の定量法の合理化\*,\*\*

### I は じ め に

土壌塩基置換能は土壌のもつ化学的緩衝能の主体をなすものであり、立地農業的な意味からも、また土壌の生成学的な意味からも、この特性の数量化は重要視されてきた。そのため、現在までに数多くの方法<sup>18~21,44,46~48,50,51,55)</sup>が提案され、規準化されてきており、いずれも捨てがたいそれらの方法の特徴は、それぞれの目的に関しては実際すぐれた方法である。しかし、何百点、何千点という多数の試料を、短期間中に分析しおえる信頼できる方法、いいかえると敏速、簡単に、しかも精度と正確さが一定の信頼性をもっている方法ということになると、いずれも問題がある。

そこで、著者たちは、これらの方法に統計的な検討を加えた結果、特別な試薬や器具はいっさい使わず、どんな実験室においても連続的に1日60点ないし100点の定量ができる方法の規格化ができたので、その規格化の方法についてまず述べ、ついでその方法をいかに実施すれば能率よく定量が続けられるかについての具体策を、そしてさらに、長期間にわたる再現精度からその信頼性を、そして最後に本法では何を測定しているのか、それは具体的に土壌学の研究面でどのような意味をもっているのかといった点について述べる。

\* 松尾嘉郎, 川口桂三郎, 川地武「土壌分析法の合理化に関する研究(第3報)土壌の塩基置換容量の簡易定量法」『日土肥講要集』13, (I) 20 (1967)

\*\* 松尾嘉郎, 古川久雄, 岡川長郎, 川口桂三郎「土壌分析法の合理化に関する研究(第7報)多重回帰式によるデータのチェック法, 分析の省略法, および推測的分別定量法」日土肥関西支部会発表(1968, 7, 5)

## II 規格化のための実験

## 1. 準備実験

規格化実験に入るまえに、まず定量に使用するカチオンとして Na, K, Ca, Mg の4種イオンをとりあげた。前2者は直接炎光分析できる利点があるからである。そして遊離塩の除去は、原則として脱塩水に統一し、濾過は自然濾過とした。さらに、準備実験の結果から、1価カチオンを使うと、洗浄の終点が近づくとつれ、容易に加水分解が進行し土壌の分散がはじまり、濾過速度が著しく制御されることがわかったので、洗液として水を使う限り、飽和に使う塩基は2価カチオンであることが必要となった。そして、さらに、カチオンの定量という点からみると、EDTA法ではカルシウムは直接できるが、マグネシウムはカルシウムが共存する場合、間接的定量法となるので、この2カチオンについていえば、カルシウムを用いるほうが滴定操作は簡単である。この理由から、用いるカチオンをカルシウムに限定した。

そこで次の実験として、 $N\text{-CaCl}_2$ で飽和させた土壌を水洗していく場合の洗浄過程を電導度法で吟味した。

方法は次のようである。すなわち、風乾細土 5.0g をビーカーにとり、 $N\text{-CaCl}_2$  50ml を加え、30分間よく攪拌し、No. 6 東洋濾紙を用い、 $N\text{-CaCl}_2$  で土壌を濾紙上に移し自然濾過後、約30分放置した後、脱塩水 20ml 宛で洗浄、自然濾過された洗液の電導度を 20°C で測定し m mho/cm の単位で表示した。

供試土壌は、T-209, M-29, M-43, J-TK の4種で表3-1に示すような特性値をもつ。その実験結果は図3-1に示す。この図から判ることは、洗浄過程は明らかに一次反応であり、粘土鉱物や塩基置換容量に関係なく濾液の電導度が 0.1m mho/cm に達するまでは、一定の係数で濾液中の濃度が減少していくことがわかる。また、実験はすべて3連で行ない、対数変換した値でLSDを求めているが、濾液の電導度が、期待される洗浄濃度の回帰線からはずれはじめるのは、T-209では5回目以後、その他の土壌では6回目以後であり、そのとき濾液は電導度で 0.1m mho/cm 以下となる。これは濾液3滴を試験管にとり、硝酸銀溶液で  $\text{Cl}^-$  反応を定性試験をするときに検出できる限界でもある。したがって、実験的には濾液の  $\text{Cl}^-$  反応がほとんど認められなくなった点を洗浄の終点とすればよいことがわかる。それは、この点で期待される洗浄の1次反応が終わり、ついで、洗い過ぎにより、一度保持されたカルシウムイオンが再

表 3-1 供試水田土壌の二、三の理化学的特性値

	T-209	M-29	M-43	J-TK
採取国	タイ	マラヤ	マラヤ	日本
pH	7.5	4.7	4.5	5.2
土性	HC	HC	HC	CL
主要粘土鉱物	Mont.	Kao.	Kao. Mont.	Halloy.
CEC me/100g	50	13	25	12



び加水分解し、わずかずつだが水溶液中に解離をはじめめる点であるからである。

さらに、この図から、たとえ1~2回洗い過ぎても、洗い去られるカルシウムイオンの絶対量は、ほとんど無視できる量であることがわかる。ただし、この点は後述の実験で確認する。なお、1m mho/cm, 20°Cは近似的に1me./100mlのカルシウムイオンの量に相当する。

2. 規格化実験1

以上の実験で予備知識がえられたので、次に定量におけるバラツキ原因がいったいどこにあるのかを知る目的で  $L_{16}(2^{15})$  型直交配列表による多要因解析を行なった。とりあげた要因およびその水準は表3-2に示す。

分散分析は、CECを100g風乾細土当りのme.に換算した後行なった。この表から次のことがわかる。すなわち、第1次F比、 $F_0$ (主効果あるいは分離した第1次交互作用の平均平方と、自由度3の誤差分散の平均平方との比)をみると、要因A, B, C, F, I, Jなどの効果が効いて

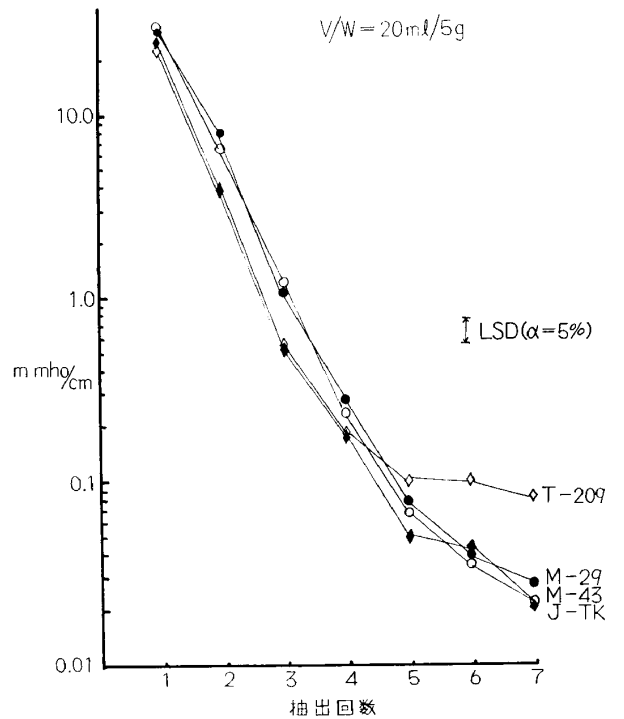


図3-1 水洗による遊離塩の洗浄過程

表3-2  $L_{16}(2^{15})$  型直交配列表による定量法の多要因解析 (単位 me/100 g 土壌)

要因	水準		s.s	$\phi$	$F_0$	$F_0'$	寄与率%
	1	2					
A 土壌量	2.0 g	4.0 g	28.3	1	5.4	6.4*	6.9
B $CaCl_2$ 濃度	1N	0.5N	12.1	1	2.3	2.7	2.2
C pH	7.0	6.0	10.1	1	1.9	2.3	1.6
D 量	40 ml	80 ml	5.6	1	1.1	—	—
E くりかえし処理	する	しない	1.0	1	—	—	—
F 洗浄液種類	水	95% (アルコール)	195.3	1	37.6**	44.3**	55.1
G NaCl 濃度	1N	0.5N	6.3	1	1.2	—	—
H pH	7.0	6.0	2.9	1	—	—	—
I 量	40 ml	80 ml	15.8	1	3.0	3.5	3.3
J くりかえし処理	する	しない	29.4	1	5.7	6.7*	7.2
D × E	—	—	3.9	1	—	—	—
I × J	—	—	20.0	1	3.8	4.5	4.5
e 誤差	—	—	15.6	3	—	—	19.2
合計	—	—	346.3	15	—	—	100.0

\*  $\alpha=5\%$  有意 \*\*  $\alpha=1\%$  有意

いるようである。そこで、効果のなかった D, E, G, H および D×E を誤差項にまとめ、まず誤差分数の平均平方を計算すると、 $4.4_1$  となる。この自由度は 8 なので検出力は高まる。これを用い第 2 次 F 比、 $F_{0'}$  を求めると同表  $F_{0'}$  のようになる。しかし統計的に有意であるということ、その実験の中でバラツキとしてどれだけ寄与しているか、あるいはバラツキ原因として技術的にとりあげる意味があるかどうかということになると問題は別である。そこで、次に寄与率を求めた。これは既述のように平方和から、その平均平方のもつ自由度倍の平均誤差平方を引き、全変動で除した値である。この値が同表右端に示されている。この表から、この実験にとりあげた要因の中では、洗浄液の種類、つまり遊離塩の洗浄を水で行なうか、アルコールにするかが一番大きなバラツキ原因であり、供試土壌量、それに置換溶出操作のくりかえしなどがいくぶん効いていることがわかる。従って、規格化するに際して、この 3 因子ははっきりと規定しておくほうがよい。そしてその他の因子は技術的に便宜的に固定すればよいことがわかる。

そこで、一番問題になるアルコール洗浄法について、もう一度追試した。すなわち、95% アルコールで遊離塩を除去し、 $Cl'$  反応がなくなった後、再び 20 ml の脱塩水でくりかえし洗浄し、 $Cl'$  反応がなくなったとき、つまりさらに 3 回洗浄した後洗液を合し Ca 量を定量すると 2~4 me./100g の Ca が溶出した。一方、前の多要因解析を行なった実験の  $F_1$  (アルコール洗浄区) と  $F_2$  (脱塩水洗浄区) との平均値は、それぞれ 14.6 me./100g と 9.1 me./100g であり、約 5.5 me./100g の差を生じていることから比べるとアルコール洗浄で示す値は水溶性塩という概念で特性を理解する際には、相当強いカタヨリを出す可能性がある。

### 3. 規格化実験 2

そこで、今度はこれらの情報をもとにして、 $N-CaCl_2$  の pH を固定する方法 (以下先の方法を A 法と呼びこの方法を B 法と呼ぶ) について  $L_{27} (3^{13})$  型直交配列表による多要因解析を行なった。とりあげた因子、そのわりつけ方および分析結果は表 3-3 に示す。

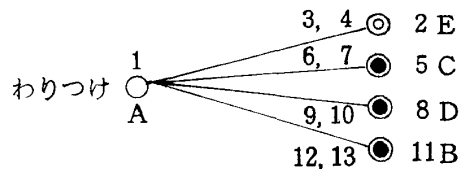
ただし、このわりつけでは下方の線点図に示すように、土壌量を示す因子 A と、他の 4 因子との第 1 次交互作用が検出できるよう、8 個のわりつけ列を空けた。

さて、この分散分析表から次のことがわかる。すなわち、因子 A の土壌量は一定にしておくほうがバラツキが小さくなる。この場合特に、いくらにすべきという理由はないので第 2 水準に固定する。因子 B の反応時間はバラツキ原因とはならない。それならば、最も早く終わる 20 分がよい。この理由で第 1 水準をえらぶ。因子 C、つまり  $CaCl_2$  をもう一度反応させるかしないかはバラツキ原因としては問題にならない。そこで最も簡単にするために省略してしまう。つまり第 1 水準にする。因子 D の洗浄回数の効果は有意である。しかしデータをこまかく解析すると、このバラツキは第 1 水準と第 2 水準の間でおこり、第 2 水準と第 3 水準の間のバラツキは少ない。そこで洗浄は原則として 4 回、つまり第 2 水準に固定する。なお、ここでいう洗浄回数は土壌を脱塩水で濾紙上に移してから洗浄回数であるので、図 3-1 の洗浄過程と比較

表 3-3 L<sub>27</sub>(3<sup>13</sup>) 型直交配列表によるわりつけとその分散分析の結果

(単位 me/100 g)

要 因	水 準			わりつけ列	s.s.	m.s.	F <sub>0</sub>	標準水準
	1	2	3					
A 土 壤 量	4 g	5 g	6 g	1	1.21	0.605	10.8**	2
B 反 応 時 間	20 分	1 時間	24時間	11	0.10	0.050	—	1
C 連 続 反 応	なし	25 ml	25 ml×2	5	0.14	0.070	—	1
D 洗 浄 回 数	3	4	5	8	0.65	0.325	5.80*	2
E 抽 出 液 量	100 ml	50 ml×2	25 ml×4	2	26.55	13.275	237.05**	2
e 誤 差	—	—	—	3, 4, 6, 7, 9, 11, 12, 13,	0.90	0.056	—	—
合 計	—	—	—	—	29.55	—	—	—



\*  $\alpha=5\%$  有意, \*\*  $\alpha=1\%$  有意  
 $\sigma_e=0.24$  me/100 g  
 $\sigma=1.07$  me/100 g

する場合は1回増となる。つまり、この多要因解析の結果、固定した洗浄回数4回は、図3-1では5回ということになる。これはその図も明らかに示すように、洗液の遊離塩濃度が明らかに0.1m mho/cmを切っている。さらに、もう一度洗いすぎても、その洗いさられる絶対量は少ないので誤差の原因にならないとする分散分析の結果とも一致する。ただし、0.1m mho/cmを切らない段階で洗浄を止めることはバラツキ原因となる。これも図3-1から明らかである。次にカルシウム飽和させた土壌からカルシウムを置換溶出する液量の使い方、つまり因子Eは最も重要である。これはこの実験の大部分のバラツキがこの中に含まれているからである。しかし、この場合もこまかく解析すると、このバラツキの中で大きなバラツキは、第1水準と第2水準との間、具体的には、100mlのN-NaCl溶液で一度抽出するか、あるいは50mlずつ2回に分けて抽出するかである。簡単という点では第1水準のほうが勝るが、この水準では置換溶出が不十分であるので第2水準に固定する。これは、操作がさらに面倒な第3水準、つまり25mlずつ4回抽出する量にほぼ等しいことから、大部分のカルシウムを置換溶出しているものと推定されるからである。

なお、第1因子と他の4因子の交互作用が主体をなす誤差項から推定される $\sigma$ は0.24 me./100gで、これは抜取試験によるくりかえし精度にはほぼ等しく、問題は全くない。さらに全変動から推定される $\sigma$ は1.07 me./100gであり、2年以上の長期間にわたる標準試料（この場合はこの解析に使った土壌と同じ）の再現精度0.6me./100gからみて、いちおう予知される最大バラツキの標準偏差の大きさを表わしているようである。

### Ⅲ 土壌の塩基置換容量の簡易定量法

#### 1. 規格化した定量法

以上の実験より、次のように簡易定量法を規格化した。

風乾細土 5.0g を 100ml 容ビーカーにとり、*N*-CaCl<sub>2</sub>\* 50ml を加え、ときどきまぜながら 20分以上放置する。ついで No. 6 東洋濾紙を用い自然濾過法にしたがい土壌懸濁液を濾紙上に移し、ついでビーカーに残った土壌も脱塩水で完全に濾紙上に移す。ついで、ポリエチ洗浄びんで濾紙上の土壌を洗い、濾紙の上まで脱塩水を注ぐ。このとき、濾紙に付着した CaCl<sub>2</sub> の洗浄には意味があるので、とくに濾紙上部の洗浄はていねいにする。1回の洗浄に要する脱塩水量は約 25ml である。濾紙上の水がほぼ切れると再び洗浄する。この操作を 4 回くりかえす。この操作で一般には水溶性塩の濃度は確実に 0.1m mho/cm 以下となる。これは既述のように近似的に 0.1me./100ml 以下に相当する。この点で Cl<sup>-</sup> の反応は負になる。ついで濾紙上の土壌の保持水がほとんどなくなった後、実際には一夜放置後、濾紙と共に土壌を 100ml 容ビーカーに移し、*N*-NaCl 50ml を加えよくかきまぜた後、濾過、この操作を 2 回くりかえす。洗液の含量は正確には 100ml とならないが、土に残った部分にも溶出したのと等しい濃度が存在すると仮定し（厳密には正しくないが）、100ml として計算する。

ついで、合した洗液をよく振りまぜた後、このうち 10ml を 100ml 容三角フラスコにとり、*N*-NaOH 5ml, 10% トリエタノールアミン 5 滴, 10% Na<sub>2</sub>S 溶液 5 滴, を加えよくふりまぜた後、*N*-N indicator 少量を加え再びよく振りまぜた後、0.01M の EDTA 溶液で滴定する。滴定の終点は赤味が消失し、青となる点である。

一方、ブランクテストを行ないこの値を差し引く。値は風乾細土 100g に対する me. で表示する。

なお、この方法で、No. 6 東洋濾紙 1 枚の CEC はほとんど無視できる量であるが、定量は土壌 5g に対して行なっているので、土壌 100g での表示の際は 20 枚の濾紙の CEC が加算されてくることになる。したがって、CEC が小さな値、例えば 2~3me./100g といった砂質土壌などでは、必ずブランクテストを行ないこの値を差し引くべきである。一方 CEC が 30~40me./100g といった土壌では定量に使った 1 枚の濾紙の CEC は全く問題にならないが、それでも念のため濾紙だけについて本法を行ない CEC を測っておくことは意味がある。たとえば、No. 6 東洋濾紙は CEC (B) で、1 枚当り 0.02me.~0.04me. ある。これは、この方法で定量される土壌 100g については、0.4~0.8me./100g という値に相当する。

\* A法では、pH を補正しない *N*-NaCl<sub>2</sub> 溶液。

B法では緩衝能の強い *N*-CaCl<sub>2</sub> をつかう。調製法は次の通りである。まず約 30% (V/V) トリエタノールアミンの水溶液をつくり、ついで濃塩酸で、pH を 8.2 よりわずかに高めに調製する。ついで脱塩水で 20% (V/V) にした後、さらに濃塩酸で正確に pH を 8.2 に調製する。ついで本液を 2% 含むように *N*-CaCl<sub>2</sub> を調製する。そのとき、*N*-CaCl<sub>2</sub> 溶液の pH はガラス電極で約 7.9 付近を示す。

## 2. マスプロ実施法

図3-2は、器具洗い、その他の雑用をひきうけてくれる分析補助員(B)1名をもてば、分析管理者(A)1名で、毎日60点の定量が連続的に行なえる分析時間表である。実施は次のようにする。

まず最初の日、外回りのBが午前中にサンプリングと試薬の調製を終わる。午前11時前、 $N\text{-CaCl}_2$ \* 約 50ml\*\*を順次加えていく。そしてひきつづき、ロート、ポリビンをそろえ、ロートの上に No. 6 東洋濾紙をのせていく。ロート台はいっさい使わない。昼までの余った時間は、ガラス棒で  $\text{CaCl}_2$  の添加された土壌をかきまぜておく。12時以後の昼1時間は十分休息する。午後1時、試料をよくかきまぜて濾過を開始、ビーカー上の土壌は脱塩水を使い洗浄ビンで完全に濾紙上に移す。ほぼ

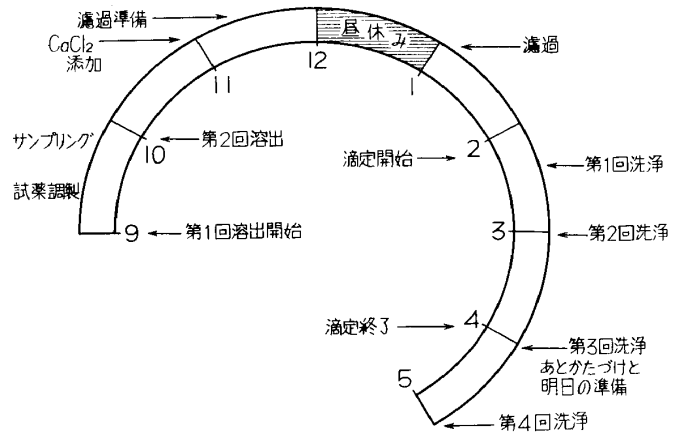


図 3-2 土壌の塩基置換容量の定量の実施時間割  
(標準量：62 試料/2人・日)

洗浄水が切れれば、第1回洗浄に入る。洗液が切れるまでには時間がかかるが、洗浄水を加えるだけの操作に要する時間は60点の土壌でも10分はかからない。午後4時第3回洗浄が終わるとあとかたづけ、および明日の実験の準備、具体的には、分析試料のサンプリングがすぐできるよう手配したり、あるいは、時間があればサンプリングをし終えておく。午後5時、第4回めの脱塩水の添加が終わるとそのままにして業務を終わる。原則として残業はしない。粘土質土壌では遊離塩の洗浄が進むにつれ、濾過速度は次第に低下し、第4回目の洗浄が1時間以上かかるのは珍らしくないので、ロート上の洗浄液が切れるのを待つ必要は少しもない。ごみが入らないよう、念のため大型紙で蓋をしめておけばなおよい。

翌朝、Bは内回りコースに入る。すなわち午前9時、 $N\text{-NaCl}$  による第1回目の置換溶出を開始する。この場合、 $\text{NaCl}$  50 ml を正確かつ敏速に添加するためには自動分注機を使用することが望ましいが、なければメスシリンダーでとる。濾過、ついで第2回溶出に入る。ここまでで午前中の業務を終わる。

一方Aは、Bが第1日目にとったのと同様の外回りコースをとり濾過準備を完了して昼休みに入る。

Aは午後1時、濾過を開始する。内回りのBは外回りAの行なう濾過を助ける。濾過が終わ

\* A法とB法とでは既述のように  $N\text{-CaCl}_2$  が異なる点に注意。

\*\* 目分量で十分、敏速に次々と加えていく。その量が少々違っても全く問題にならない。前表多要因解析結果を参照のこと。

ると洗浄をAにまかせ、Bは再び内回りコースにもどり、NaClで溶出されたカルシウムをEDTA法で滴定する。Aが今度はBを助ける。うまくいけば、約60点の滴定は2時間で終わる。この間Aが適当な時間に外回りコースの洗浄を行なう。午後4時から5時までの間に、あとかたづけ、明日の準備、および計算とデータの整理いっさいを終える。はじめは5時に終わるのが難しいかもしれないが、終わるようにテキパキと処理する。残業しなければできないような大ロットは始めから欲ばらない。各人の熟練度に応じロットの大きさを決めるべきである。無計画な非能率と真面目さとは明らかに別である。

第3日目以後は第2日のコースをくりかえすだけである。この時間割では土曜日にも午後働く必要がある。これはひきつづき、月曜日の朝に分析業務を引きつぐ必要があるからである。この場合は、第4回洗浄後は、土壌があまりカラカラにかわきすぎないように、ロットを硫酸紙でつつんで帰れば、月曜日の朝、まだわずかに湿った状態の土壌試料で次のNaClによる置換抽出が行なえる。

なお、この分析実施法では分析管理者AがBよりもfreeな立場にたっているのもむしろ補助的にみえるかもしれないが、一般的にはAは別の仕事も持っているのが普通であり、かつAの本来の仕事は分析をこつこつすることだけでなく、分析のバラツキとカタヨリを統計的に管理することであるべきだからである。

#### IV 精度とカタヨリ

##### 1. 精度

本法は多数試料の敏速定量法として提案した方法であるが、決して粗雑な定量法ではない。実際、くりかえし精度の $\sigma$ は前述のように約0.3me./100gと推定されるので、精密さを要する実験でも、このくりかえし精度で解析は十分行なえる。しかし一方、長期間にわたって行なった多数データの解釈となると、必要なのは信頼性のある再現精度である。図3-3は昭和41年11月末から43年7月までの約1年8カ月の間に行なった約1000点のCECの分析に際し約30点に1点の割合でそう入した標準試料（京大・高槻水田作土）の $\bar{X}$ -R管理図である。この図からわかるように $\bar{X}$ およびRともに良好な管理状態下であり、かつ管理も簡単そうである。実際、既述のようなマスプロ法で実施しても、試薬の管理を怠らなければ、統計的管理は簡単に行なえる。

$\bar{R}$ 管理図から推定される再現精度の $\sigma$ は0.60me./100gであり、くりかえ

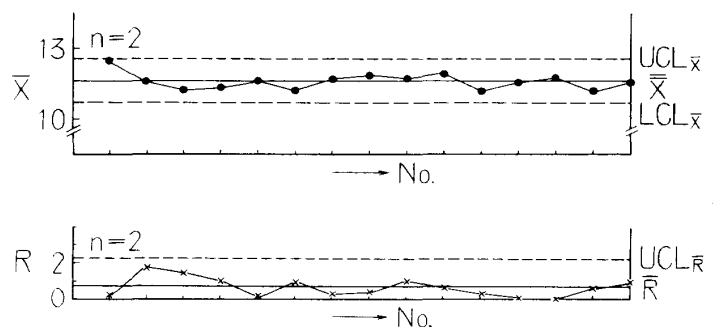


図3-3 標準試料によるCEC(B)の分析管理状態  
(単位 me/100g 土壌)

し精度の約2倍, まず妥当な値である。また, これは CEC が平均 12.1me./100g の土壌についての値であるので C.V. は約5%となり, 高い再現精度をもっていることがわかる。

この傾向は CEC (A) についても同様なので省略する。

## 2. カタヨリ

既述のように, 何を基準にとるかによって, カタヨリについての考え方は全く変わってくる。CEC (B) については反応カチオンの pH を一定にコントロールしているという点で, 現在広く用いられているショウレンベルガ法<sup>42,51)</sup>と比較できる。一方, CEC (A) については比較できるよい規準法がみあたらないので, 多重回帰分析によって, 何を定量しているのかを後章で示す。

従って, ここでは CEC (B) についてのみ, カタヨリを論ずる。図3-4はショウレンベルガ法による CEC つまり pH=7 の N-サク酸アンモン溶液を用い定量した値\*と, 本法B法で定量した値の散布図である。供試土壌は, 秋田および岐阜県下よりえらばれた21断面の水田土壌の第I層および第II層より採取した42点の土壌である。

この図から, 両法は全体として, 高度に有意な相関を示すが, 土壌有機物含量が10%を越えるような土壌では本法のほうがやや低めの値を出しているようである。しかし, くわしい検討は後章にゆずり, カタヨリについての見解はこのへんでうち切る。

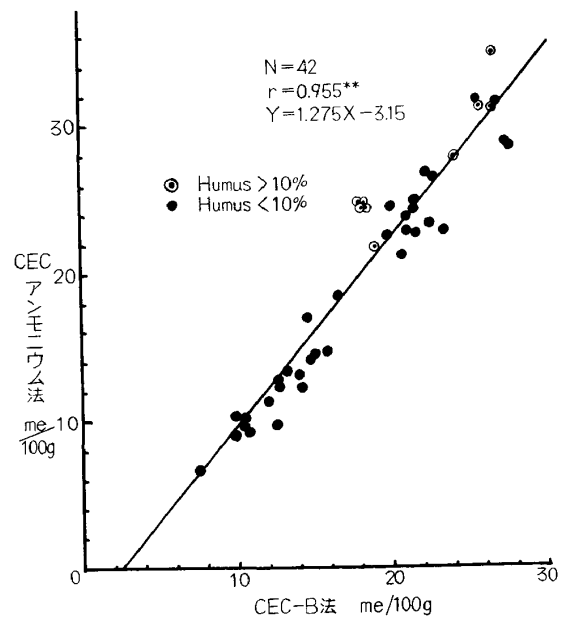


図3-4 置換容量定量法の比較

## V 定量値の意味するもの

### 1. CEC (A) と (B) の反応試薬は土壌にどんな影響を与えているか

以上のように定量法は簡易化され, 規格化され, 東南アジア水田土壌についてだけでも, CEC (A) および (B) は現在までで分析点数合計が2000点を越えている。この定量された値がいったい何を意味しているのか。この問題が十分に解決しない限り, 得られたデータから満足すべき解釈は生まれない。そこでまず最初 CEC (A) および (B) の反応試薬は土壌にどんな影響を与えているかを解析する。これは CEC (A) および (B) を理解するに役立つが, 同時に, 一般的に土壌の置換反応を究明していく上にも役立つであろう。

CEC (A) と (B) の反応試薬は既に述べたように, (A) は N-CaCl<sub>2</sub> で緩衝能をもたないが,

\* 千葉大学, 小島道也教授によって定量された値を引用した。付記し謝意を表す。

(B) は強い緩衝能を持っている。

本実験は CEC の定量法に準じ、供試土壌として京大高槻水田作土を用い次のように行なった。まず、風乾細土 5.0g に対し、CEC (A) および (B) の反応試薬（以下 A 液および B 液と呼ぶ）、および標準として脱塩水をそれぞれ 50ml 加えよくかきまぜる。そして、その pH を測定する。これを第 1 次 pH と呼ぶ。

ついで、濾過し脱塩水で本法に準じ洗浄する（標準区のみは洗浄しない）。洗浄後、半数はそのまま、他の半数は風乾した後、1 : 5 水懸濁液にし、EC と pH を測定する。これをそれぞれ第 2 次 EC、第 2 次 pH と呼ぶ。したがって第 2 次 EC と pH には、乾燥の効果をうけたものと、うけていないものとが含まれている。ついで 25ml の 2N-NaCl を加えよくかきまぜて pH を測定する。これを第 3 次 pH とする。つまり第 3 次 pH は N-NaCl を使った土壌の 1 : 10 懸濁液の pH であり、第 2 次と同様、乾燥の効果をうけたものと受けていないものとが含まれている。この実験の実験番号と測定値とは表 3-4 に示す。同表の第 1 次 pH から次のことがわかる。す

表 3-4 pH と EC の変化

a) 実験計画と実験番号

f(A)	f(B)	湿	潤	乾	燥	A 液 処 理 : N-CaCl <sub>2</sub> 溶液, CEC(A) 用溶液のこと B 液 処 理 : 0.2% トリエタノールアミンを含む N-CaCl <sub>2</sub> 溶液, CEC(B) 用溶液のこと 脱 塩 水 処 理 : 脱 塩 水 の み 使 用
	f(r)	a	b	a	b	
A 液 処 理		1	2	3	4	
B 液 処 理		5	6	7	8	
脱 塩 水 処 理		9	10	11	12	

b) 実験結果

実験番号	第 1 次 pH	第 2 次 pH	第 3 次 pH	第 2 次 EC* μ mho/cm	
1	4.0	湿	6.2	4.3	11
2	4.1	潤	6.1	4.3	12
3	4.1	乾	5.8	4.5	19
4	4.1	燥	5.8	4.5	18
5	7.7	湿	8.2	7.2	33
6	7.7	潤	8.2	7.3	43
7	7.6	乾	7.7	7.3	65
8	7.7	燥	7.6	7.3	61
9	5.6	湿	5.8	4.1	17
10	5.7	潤	5.8	4.1	14
11	5.6	乾	5.7	4.4	19
12	5.6	燥	5.6	4.3	20

\* 20°C における 1 : 5 水懸濁液の実測値



なわち、A液添加区は置換反応により土壌のCa, Mg, K, Naなどが置換溶出されるが、同時にH<sup>+</sup>の一部が置換溶出されるので、当然のことながらNo. 1~4はpHがさがる。一方、B液添加区もH<sup>+</sup>が置換溶出されるが、B液が強い緩衝能を持っているのでpHはさがらない。また、脱塩水添加区は標準区であり土壌の1:10懸濁液のpHを示す。

次に遊離塩をほぼ完全に洗浄し去った土壌では、置換態で入っていたCaが再び加水分解を受けるので、(A)(B)処理区いずれもpHが上がる。しかし、一度乾燥させたものはpHの上がり方が少ないが、さらに、次の点が注目される。すなわち、A液処理区では洗浄後乾燥させてしまうと、乾燥の影響をほとんど受けなかった脱塩水区No. 9~10のpHとほとんど変わらなくなるということである。このことは、A液処理で置換性H<sup>+</sup>を置換溶出することはする(実際pHは下がっている)がその量はそんなに大きくないので、土壌の飽和度に大きな変化を与えなかったと理解できる。一方、B液処理区では、乾燥させた後もpH=7.6~7.7という高い値をとることから、置換性H<sup>+</sup>はほぼ完全に置換溶出されたと考えられる。この点は第3次pHを観察すればいっそう明らかとなる。

すなわち、N-NaClの添加(結果的にこうなっている)により、A液処理区のpHは湿潤区でpH=4.3まで、乾燥区でも4.5まで下がり、置換性H<sup>+</sup>がまだ大部分残っていることがわかる。しかし、B液処理区ではpHは7.2~7.3を示し、置換態H<sup>+</sup>はもうほとんど完全に置換し去られたことを示す。一方、脱塩水湿潤区ではpHは4.1と下がり、A液処理の第1次pHに対応する反応がはじめてこの点からはじまったことを示す。

第2次ECからは、乾燥によりいくらかだが水溶性塩が増加することがわかる。これが、乾燥によるpHの変化とどのように関係してくるかは今後の問題である。

以上の実験から、A液処理し、遊離塩を洗浄し去り、風乾すれば、もとの風乾細土のもつpHとほとんどかわらなくなるということがわかった。このことはA法では置換性水素イオンあるいはアルミニウムイオンとの置換をほとんど行なっていないということである。だが、これはさらにいろいろな別の土壌についても普通に言えることなのであろうか。もしそうだとすれば、A法ではその土壌が現在示すpHで実際働いているCECを、具体的には置換性Ca, Mg, K, Naの含量を測定している可能性が大きい。そこで次の確認実験を行なった。

供試土壌は、先の定量法の比較実験に用いたのと同じ、秋田および岐阜県の水田土壌の第I層および第II層の計42点である。表3-5には測定値を示す。ただしpH, ECは本定量法の他のデータとの比較からいずれも1:10水懸濁液について測定した値である。

まずECの変化についてみると表3-6のようになる。すなわち、A液で処理し、脱塩水で洗浄し、ついで風乾したものは、未処理に比べバラツキが確かに小さくなるし、さらに、ECの値そのものも、未処理のものに比べ低くなるようである。しかし、B液処理区でははっきりしない。

次にpHの変化については、表3-5の値を図で示した。それが図3-5である。

図中の最上段の黒丸はB液処理したものであるが、洗浄後風乾すれば(本実験では室内で2

表 3-5 CaCl<sub>2</sub> 処理し、遊離塩を洗浄、ついで乾燥させた土壌の pH と EC(μ mho/cm) 土壌：水=1：10

土壌番号	有機態 C%	CEC(A) me/100g	CEC(B) me/100g	風 乾 細 土		A 液 処 理		B 液 処 理		
				pH	EC	pH	EC	pH	EC	
AK	1-1	5.23	12.0	22.7	5.3	60	5.5	27	7.0	50
	1-2	4.57	13.3	22.3	5.6	35	5.6	26	7.1	59
	2-1	7.43	11.0	25.8	5.1	32	5.4	28	6.9	38
	2-2	7.02	8.1	24.2	5.3	15	5.5	20	6.7	34
	3-1	3.30	12.2	19.9	5.2	39	5.5	26	7.0	48
	3-2	2.56	11.8	22.5	5.2	29	5.4	28	7.1	54
	4-1	6.79	9.0	18.0	5.5	55	5.7	26	7.1	47
	4-2	6.61	12.0	18.1	5.6	31	5.8	23	7.2	48
	5-1	7.07	8.9	19.1	5.6	35	5.7	36	7.2	47
	5-2	6.18	7.1	20.7	5.5	26	5.6	24	7.1	44
	6-1	7.82	13.9	26.6	5.4	54	5.4	47	7.1	43
	6-2	7.80	17.5	26.6	5.1	120	5.2	80	7.1	37
	7-1	3.76	14.7	23.4	5.5	37	5.6	41	7.2	51
	7-2	3.43	15.2	21.5	5.4	91	5.7	23	7.2	52
	8-1	4.47	18.5	26.8	5.4	32	5.4	65	7.3	39
	8-2	4.20	18.0	25.3	5.4	42	5.5	35	7.3	26
	9-1	3.28	12.0	21.1	5.4	37	5.5	56	7.0	28
	9-2	3.04	12.3	21.5	5.6	30	6.0	11	7.3	25
GF	1-1	1.30	6.2	10.5	6.1	43	6.3	28	7.1	30
	1-2	0.90	5.8	9.9	6.2	23	6.3	17	7.2	24
	2-1	2.25	10.0	15.0	6.0	43	6.2	20	6.8	38
	2-2	1.09	5.7	9.9	5.5	57	6.0	14	7.0	16
	3-1	3.01	10.0	16.5	5.5	53	5.8	13	7.2	57
	3-2	3.17	10.2	14.5	5.6	61	5.8	15	7.2	26
	4-1	6.82	11.2	18.4	5.9	45	6.1	28	7.1	66
	4-2	6.25	12.6	18.1	5.8	55	6.1	18	7.2	48
	5-1	2.35	7.9	14.0	5.7	25	5.9	14	7.0	54
	5-2	3.07	9.0	14.8	5.8	30	6.0	13	7.2	51
	6-1	1.42	7.1	12.2	5.3	53	5.7	20	7.2	34
	6-2	1.05	7.5	10.3	5.8	31	6.1	14	7.2	37
	7-1	4.91	10.3	21.5	5.7	32	5.8	15	7.2	49
	7-2	4.62	12.6	20.1	5.7	30	6.0	16	7.3	62
	8-1	3.90	7.6	15.9	5.5	37	5.7	15	7.2	62
	8-2	3.25	6.0	13.3	5.4	33	5.7	16	7.2	48
	9-1	2.04	18.9	28.9	5.5	37	5.9	15	7.3	88
	9-2	1.90	21.0	28.4	5.8	37	6.2	20	7.6	72
10-1	1.87	4.9	14.1	5.4	12	5.6	11	7.3	51	
10-2	1.30	5.3	12.6	5.7	10	5.7	15	7.1	76	
11-1	2.41	5.8	10.6	5.7	27	5.9	17	7.1	40	
11-2	0.82	5.4	7.5	5.9	16	6.1	13	7.2	32	
12-1	2.96	6.2	12.8	5.5	30	5.7	13	7.2	64	
12-2	2.69	6.3	12.8	5.5	27	5.7	18	7.3	70	

日風乾している) その pH はこれら供試土壌では約 7.2 付近に落ち着き土壌差がほとんどなくなってくるのがわかる。この場合のパラッキを示す  $\sigma$  は 0.15 である。ただし、この値は、あくまで風乾した後の pH であり、洗浄直後では反応基に置換された Ca は容易に加水分解を受けるので、先の実験にも示した

表 3-6 CaCl<sub>2</sub> 処理による水溶性全塩の変化  
単位  $\mu$  mho/cm n=42

処 理	$\bar{x}$	$\sigma$
未 処 理	39.2	19.8
A 液 処 理	24.3	14.2
B 液 処 理	46.8	15.9

\*  $\alpha=5\%$  有意  
\*\*  $\alpha=1\%$  有意

ように pH はこの値よりはるかに高く、8 以上を示すのが普通である。それが乾燥により、なぜここまで下がるかは、今後の研究課題であるが、いずれにせよ、B 液処理すれば、置換性水素イオンはほとんど中和されることは間違いない。一方 A 液処理したものは、1:10 水懸濁液で風乾細土の示す pH に比べ平均値として 0.2 高くなるが、その相関係数  $r=0.901$  であり、かつその  $\Delta$ pH の  $\sigma$  は 0.12 と極めて高い相関を示している。図 3-5 下段の白丸は A 液処理した土壌、黒丸は未処理のものであるが、この図からみてもわかるように、両土壌は高度に有意な相関を示している。さらに、A 液処理で、pH が 0.2 上昇することからはたしかに置換性水素の一部が置換されていることはわかる。しかしその量はわずかである。一方土壌の pH が全体として傾向を変化していないことは大部分の置換性水素イオンあるいはアルミニウムイオンはそのまま土壌に保持されていることを示している。

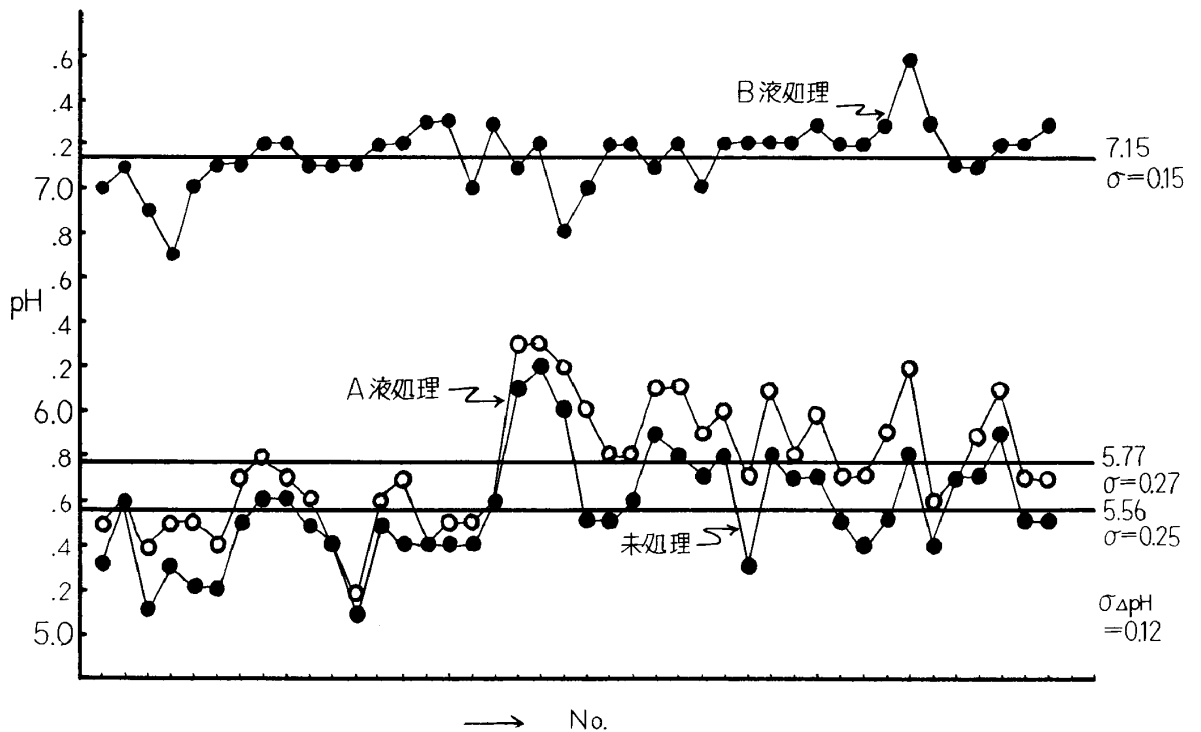


図 3-5 CaCl<sub>2</sub> 処理による土壌 pH の変化

ここでもう一度、*N*-NaCl 処理をすればいっそうはっきりするが、ここでは省略した。なお A 液処理し洗浄しない試料の pH がいくらになるかは、その土壌の塩基飽和度によって異なるので一義的に表現はできない。一方、洗浄が進めば加水分解作用がはじまり、pH は上昇するので問題はいっそう面倒になる。したがって洗浄終点の pH は必ず EC とともに表現すること、およびできればここでとりあつかったように風乾後の pH をもう一度はかれば、反応基の置換性水素がどの程度置換的に中和されたかを知るのに役立つであろう。さらに NaCl でカルシウムを置換溶出する際の pH も測っておけば役に立つ。

## 2. CEC (A) および (B) とは何か

供試土壌は、セイロン水田土壌作土33点であり、解析に用いた特性値は表 3-7 に示す。

表 3-7 セイロン水田土壌作土の CEC(A), (B), 置換性全塩, EC, pH の間の関係

土 壌 番 号	X <sub>1</sub> CEC(A)	X <sub>2</sub> CEC(B)	X <sub>3</sub> 置換性全塩	X <sub>4</sub> EC	X <sub>5</sub> pH
1	3.4	6.2	5.2	0.7	8.4
2	3.2	6.2	2.5	0.1	5.8
3	6.9	8.6	7.7	0.2	5.9
4	17.0	21.5	25.8	0.5	7.2
5	17.4	19.1	20.7	0.1	6.8
6	7.9	8.9	9.0	0.3	6.7
7	10.9	13.7	12.6	0.3	6.7
8	35.6	34.2	38.8	0.5	7.2
9	7.9	10.7	8.8	0.2	6.0
10	11.5	13.1	13.1	0.4	6.6
11	14.7	17.0	17.1	0.2	6.2
12	9.4	11.2	10.5	0.2	6.9
13	4.4	7.7	5.1	0.2	5.4
14	3.4	12.0	2.5	0.2	5.2
15	1.7	7.0	1.3	0.2	5.3
16	1.9	3.7	2.1	0.1	5.2
17	4.5	5.9	4.8	0.3	6.1
18	2.4	3.0	1.7	0.4	5.4
19	3.6	6.3	3.4	0.2	5.4
20	6.3	13.6	7.7	0.2	5.2
21	19.2	22.3	22.3	0.4	6.4
22	3.9	8.4	3.5	0.1	5.2
23	5.0	6.3	5.2	0.1	6.0
24	2.2	5.5	1.8	0.1	5.3
25	3.1	8.7	3.3	0.2	4.9
26	2.0	4.6	1.9	0.2	5.4
27	3.3	20.5	4.0	0.2	5.3
28	1.5	3.7	0.9	0.1	5.3
29	15.4	21.5	20.5	0.4	5.5
30	16.3	18.6	23.0	1.0	7.2
31	5.5	8.9	9.9	0.7	5.1
32	12.2	15.8	16.9	1.6	5.5
33	2.4	6.2	3.6	0.2	5.2

$X_1$ はCEC(A)によって定量される値で単位は me./100g である。 $X_2$ はCEC(B)による値で  $X_1$ と同様の単位、 $X_3$ は中性塩で置換溶出してくる置換性カルシウム、マグネシウム、カリ、ソーダの含量であり、いわゆる水溶性塩を含む。単位は me./100g である。 $X_4$ は電導度であり、風乾細土の1:5水懸濁液の示す電導度を m mho/cm, 20°C で測定し、5を乗じた値であり、近似的にはこの単位 m mho/cm は水溶性全塩の me./100g に相当する。 $X_5$ は風乾細土の1:5水懸濁液の pH である。

この値を命令記憶型電子計算機で解析した。えられた単相関係数は表3-8の左列に示す。

表 3-8 セイロン水田土壌作土の相関係数表

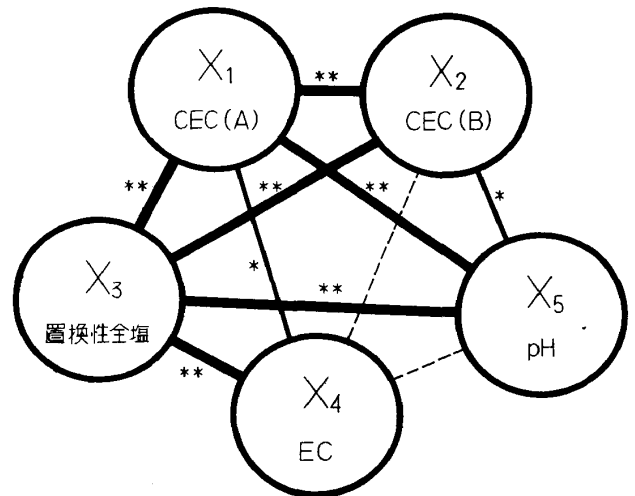
単 相 関 係 数	第2次偏相関係数	重 相 関 係 数
$r_{12}=0.905^{**}$		$R_{1.34}=0.986^{**}$
$r_{13}=0.982^{**}$	$r_{13.45}=0.976^{**}$	$R_{2.34}=0.908^{**}$
$r_{14}=0.349^*$	$r_{14.35}=-0.480^{**}$	
$r_{15}=0.565^{**}$	$r_{15.34}=-0.008$	
$r_{23}=0.905^{**}$	$r_{23.45}=0.899^{**}$	
$r_{24}=0.322$	$r_{24.35}=-0.203$	
$r_{25}=0.415^*$	$r_{25.34}=0.314$	
$r_{34}=0.433^{**}$		
$r_{35}=0.580^{**}$		
$r_{45}=0.290$		

\*  $\alpha=5\%$  有意    \*\*  $\alpha=1\%$  有意

さらに、この関係を図示すると図3-6のようになる。まず同図からCEC(A)や(B)は他の特性値と複雑な関係をもっているということはわかるが、いったいどのようになっているのかはほとんど理解はできない。これは単相関という、いわばみかけ上の関係しかとりあつかわないやり方の宿命ともいえるべきものである。そこで次に  $X_1$  と  $X_2$  のそれぞれについて  $X_3, X_4, X_5$  の3因子をとりあげ、互いに他の2因子を背景にする第2次偏相関を求めた。

この値が表3-8中央列に示される。また、これを図示したのが図3-7である。

この図からは、はっきりと相互の関係がわかってくる。すなわち  $r_{13.45}$  の2乗は0.95であることからCEC(A)というのは置換性全塩として表現した置換性カルシウム、



\*  $\alpha=5\%$  有意  
\*\*  $\alpha=1\%$  有意

図 3-6 CEC(A), (B), 置換性全塩, EC, pH の間の単相関関係 (供試土壌:セイロン水田土壌作土)

マグネシウム，カリ，ソーダの4カチオンの含量で全バラツキの約95%が説明つくということ，いいかえると，置換性の水素イオンあるいはアルミニウムイオンの量を考えなくても，この4カチオンだけで十分説明できるといことである。そして，さらに CEC (A) は  $X_4$  で表現した水溶性全塩の量と逆相関を示している。これは第2次偏相関というものの考え方からみて，次のように理解すればよい。

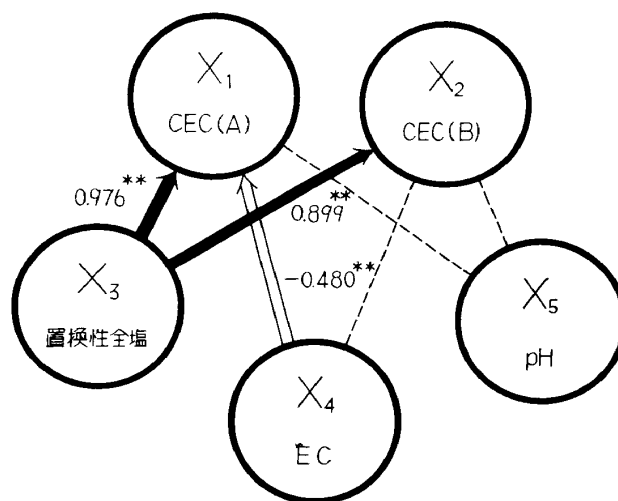


図 3-7 第 2 次 偏 相 関 関 係  
(供試土壌：セイロン水田土壌作土)

すなわち，置換性全塩の量（前述のように水溶性全塩を含む）と pH を一定にすれば，CEC (A) の高い土壌は保持力が強いので水

溶性塩の量が少なくなり，CEC (A) が低ければ，水溶性塩が増すということ，きわめて常識的なことを表現しているにすぎない。それが，単相関では，あくまでみかけを表現しているので， $r_{14}$ は正となる。これは他の因子が自由にばらつく状態では，CEC (A) の高い土壌は，水溶性全塩の量も高くなる場合が多いということ，観察の立場は明らかに異なっている。

一方 CEC (B) については，高い寄与をもっているのは，置換性全塩の量だけである。しかし，この値も CEC (A) に対する値からみればはるかに低く  $r_{13.45} = 0.976$  に対し  $r_{23.45} = 0.899$  であり，この差は有意である。つまり CEC (B) については，ここでとり上げた置換性全塩に加え，置換性の水素イオンやアルミニウムイオンの量を考えなければ十分に説明できないことを示している。

以上のことから，CEC (A) は置換性の Ca, Mg, K および Na と水溶性全塩の量で説明できるが，CEC (B) はこれだけでは説明できないことがほぼわかった。そこでさらに CEC (A) について  $X_3, X_4$  との重相関を求めると  $R_{1.34} = 0.987$  となり CEC (A) はこの2因子で，ほぼ完全に CEC (A) のバラツキが説明できることがわかる。

そこで，CEC (A) を示す  $X_1$  を他の2因子  $X_3$  および  $X_4$  で表示する多重回帰式を計算すると次のようになる。

$$X_1 = 0.853 + 0.837X_3 - 2.56X_4 \quad (3-1)$$

すなわち，CEC (A) とは中性塩で置換溶出される，Ca, Mg, K, Na の含量（定量法の関係から，前述のように水溶性全塩を含む）から土壌の 1 : 5 水懸濁液にとけてくる水溶性全塩の一定倍を差し引いたものであること，いいかえると，CEC (A) とは，土壌が現存する pH で置換態で保持している Ca, Mg, K, Na の含量が示す capacity であるといえる。

### 3. CEC (A) および (B) の反応母体は何か

では次にこのようにして定量された CEC (A) および (B) の反応母体は何かという問題を解

表 3-9 マラヤ水田土壌作土の CEC 解析のための特性値

土壌番号	供試土壌	$X_1$ CEC(A) me/100 g	$X_1'$ CEC(B) me/100 g	$X_2$ 有機態 C %	$X_3$ Kao+Ill %	$X_4$ Mont+Verm %
1	M-1	8.8	13.7	1.07	23.1	12.4
2	2	14.2	22.6	4.05	22.8	22.8
3	3	29.4	29.3	1.61	23.8	35.7
4	4	10.3	24.9	4.12	18.5	27.8
5	5	9.9	19.5	2.91	16.9	20.6
6	6	27.7	30.2	2.83	22.7	34.1
7	7	22.7	28.0	2.75	19.8	29.7
8	8	22.6	26.4	2.61	20.7	38.4
9	9	10.0	21.2	3.72	22.9	22.9
10	10	15.1	24.6	3.86	16.1	29.9
11	11	12.2	16.6	1.82	28.0	18.6
12	12	6.4	11.2	1.33	35.8	9.0
13	13	5.4	9.0	2.41	12.1	8.1
14	14	1.3	2.9	1.09	9.3	2.3
15	15	7.9	15.2	3.73	17.7	11.8
16	16	8.6	15.1	3.15	16.9	20.6
17	17	24.0	27.2	4.82	24.8	30.3
18	18	32.5	33.2	3.01	22.2	41.1
19	19	11.9	24.0	7.57	22.1	22.1
20	20	9.8	21.7	9.67	14.7	17.9
21	21	16.3	24.1	7.65	17.0	25.5
22	22	10.0	18.6	7.58	34.8	14.9
23	23	3.4	11.0	2.59	50.9	2.7
24	24	1.3	7.4	1.85	21.6	2.4
25	25	3.2	8.7	1.84	42.4	2.2
26	27	12.5	16.6	5.34	36.8	9.2
27	28	5.6	10.7	1.83	35.0	8.7
28	29	6.9	13.3	3.50	49.7	2.6
29	30	5.0	7.0	1.73	38.7	2.0
30	31	5.2	9.4	1.67	61.8	3.3
31	32	3.4	7.6	1.68	40.2	2.1
32	33	4.9	7.2	2.21	50.7	0.0
33	34	2.8	5.7	1.16	24.5	1.3
34	35	2.4	5.1	1.35	24.7	1.3
35	36	2.0	4.1	0.60	4.9	2.7
36	38	2.4	5.9	1.30	30.2	0.0
37	39	2.4	6.1	1.08	19.4	2.2
38	40	3.0	5.4	1.33	37.3	2.0
39	41	6.0	15.2	4.19	48.0	2.5
40	42	11.8	23.0	11.40	11.4	2.8
41	43	15.2	24.6	7.72	21.1	21.1

く。解析に用いた土壌はマラヤ水田土壌作土41点であり、とりあげた特性値は表3-9に示す。

$X_1$ はCEC(A)であり、風乾細土100gに対するme.で表わしている。 $X_1'$ はCEC(B)であり、単位は(A)と同様。 $X_2$ は有機態炭素の%,  $X_3$ および $X_4$ は、それぞれ風乾細土中に占めるカオリナイトとイライトの含量\*およびモンモリロナイトとバーミキュライトの含量\*\*である。なお $X_4$ には混層鉱物その他も含まれている。

1) CEC(A)の反応母体は何か

まずCEC(A)に対する単相関、第2次偏相関および重相関は表3-10に、またその相関図は図3-8に示す。

表3-10 マラヤ水田土壌作土 CEC(A)の相関係数表

n=41

単 相 関 係 数	第2次偏相関係数	重 相 関 係 数
$r_{12}=0.280$	$r_{12.34}=0.167$	$R_{1.234}=0.917^{**}$
$r_{13}=-0.255$	$r_{13.24}=0.312^*$	
$r_{14}=0.906^{**}$	$r_{14.23}=0.905^{**}$	
$r_{23}=-0.220$		
$r_{24}=0.255$		
$r_{34}=-0.406^{**}$		

\*  $\alpha=5\%$  有意 \*\*  $\alpha=1\%$  有意

まず単相関でみると、CEC(A)と関係あるのは $X_4$ 、すなわち、土壌中のモンモリロナイトおよびバーミキュライトの含量だけということになり、 $X_1$ と $X_3$ は関係がなさそうに見える。しかし、土壌中で $X_3$ と $X_4$ の単相関は負であるので、効果が相殺されていることは十分推察できる。そこで、 $X_2, X_3, X_4$ について $X_1$ への第2次偏相関係数を算出した。

具体的にこの偏相関というのは次のことを意味する。すなわち、カオリン、イライトの含量は、モンモリロナイト、バーミキュライトの含量とともに土壌中でその含量はばらつく。その $X_1$ に対し正の寄与の大きい $X_4$ が一方で $X_3$ と負の相関をもっていると、 $X_3$ と $X_1$ にたとえ正の相関があっても、わからなくなる。そこで $X_4$ 、さらに $X_2$ も加えてこれらの効果を一定に保った上で $X_1$ と $X_3$ の関係をみなければバラツキははっきりしてこないということである。第2次偏相関 $r_{13.24}$ はこのような考え方にたって算出された値である。つまり第2次偏相関の計算では各因子は独立因子としてとりあつかわれている。

表3-10あるいは図3-8下段から、CEC(A)の反応母体の主体は $X_4$ 、つまり土壌中のモンモリロナイトおよびバーミキュライトの含量であり、ついで $X_3$ 、つまりカオリナイトとイライトの含量である。一方 $X_2$ 、つまり有機態炭素の含量で表現した腐植はほとんど寄与していない

\*,\*\*ともに分離した粘土部分(<2 $\mu$ )を用いX線分析で粘土鉱物を定量し、別に粘土含量を定量し、風乾細土中に占める%に換算した。



ことがわかる。

以上のことから, CEC (A) すなわち  $X_1$  は  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$  の多変数の関数  $X_1 = \phi (X_2, X_3, X_4)$  と考えてよいことがわかったので, 次に多重回帰式を推定すると次のようになる。

$$X_1 = -1.58 + 0.226X_2 + 0.092X_3 + 0.613X_4 \quad (3-2)$$

この式から次のことがわかる。すなわち, マラヤ水田土壌作土では有機態炭素が風乾細土中に1%含まれると, 100g の風乾細土の CEC(A) を 0.2me. 高めること, あるいはマラヤ水田土壌作土中の 100g の有機態炭素は約 20me. 前後の CEC (A) を示すことを意味している。ただし, 第2次偏相関係数の有意性からみて, この値に対する信頼度はそんなに高くない。

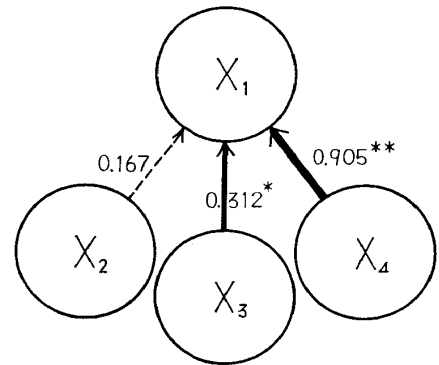
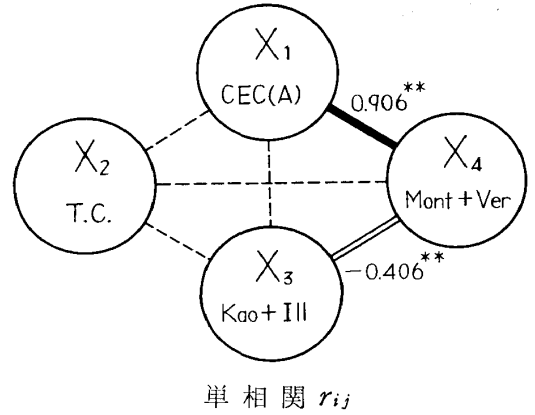
一方, カオリナイトおよびイライトの含量は平均値として 100g あたり約 9me., またモンモリロナイトおよびバーミキュライトの含量は 100g あたり約 60me. の CEC (A) をもっていることをこの式は示している。

さらに,  $R_{1.234}$  の2乗は0.841であるので, この3因子で CEC (A) のもつバラツキの平方和の約84%が説明できたことになる。

2) CEC (B) の反応母体は何か

次に CEC (B) について (A) と同様, 反応母体を究明するため多重回帰分析を行なった。表 3-11には CEC (B) の相関係数を, 図3-9には相関図を示している。

この場合も CEC (A) の場合と同様, 注目しておきたいのは, CEC (B) とカオリナイト, イ



第2次偏相関  $r_{1i.jk}$   
 図 3-8 マラヤ水田土壌作土の CEC (A) に対する相関図

表 3-11 マラヤ水田土壌作土 CEC(B) の相関係数表  
 n=41

単相関係数	第2次偏相関係数	重相関係数
$r_{1'2} = 0.538^{**}$	$r_{1'2.34} = 0.820^{**}$	$R_{1'.234} = 0.973^{**}$
$r_{1'3} = -0.301$	$r_{1'3.24} = 0.460^{**}$	
$r_{1'4} = 0.913^{**}$	$r_{1'4.23} = 0.961^{**}$	
$r_{23} = -0.220$		
$r_{24} = 0.255$		
$r_{34} = -0.406^{**}$		

\*\*  $\alpha = 1\%$  有意

ライトの含量との相関が負を示すことである。しかし、これはあくまでみかけの問題であり、 $X_2$ 、および  $X_4$  を背景とする  $X_1'$  と  $X_3$  の偏相関、すなわち、 $r_{1'3.24}$  は0.460と高度に有意な値を示す。この値を含めた第2次偏相関係数から次のことがわかる。すなわち、CEC (B) に対し最も高い寄与率を示す反応母体は、CEC (A) と同様、モンモリロナイトおよびパーミキュライトの含量であり、ついで、土壤有機物が大きく寄与している。これは CEC (A) とは本質的に異なるものである。ついで、カオリナイトおよびイライトの含量もまた、かなり寄与している。

そこで、次に多重回帰式を計算すると次のようになる。

$$X_{1'} = 1.23 + 1.17X_2 + 0.088X_3 + 0.606X_4 \quad (3-3)$$

この式から、マラヤ水田土壌作土では土壌中の有機態炭素 100g は 117me. を、またカオリナイトおよびイライトの含量は 100g 当り 8.8me. を、さらにモンモリロナイトおよびパーミキュ

ライトの含量は 100g 当り 60.6me. の CEC (B) を示すことがわかる。

さらに、この重相関係数  $R_{1'.234}$  は0.973であるのでこの3因子で CEC (B) のもつバラツキの約95%は解析されたことになる。しかも、この解析に用いた41点の水田土壌の中には、有機質水田、酸性硫酸塩土壌などもすべて含まれているので、この際の適用範囲は広く、マラヤにおける全水田土壌作土に対して適用が可能であろう。

### 3) CEC (A) と CEC (B) の差を生ずる反応母体は何か

先述のことからわかることは、CEC (B) では土壌中の腐植が大きく寄与しているのに、CEC (A) ではほとんどかかってきていないということである。これは多重回帰式の中での  $X_2$  に対する係数を比較すれば容易にわかることであるが、また二つの偏相関  $r_{12.34}$  と  $r_{1'2.34}$  とを比較してみても容易にわかる。すなわち、前者ではその値は 0.167 であり、この値から、土壤腐植の寄与に対する信頼度はそれほどないことがわかる。しかし後者では0.820と極めて高い寄与を示している。このことからでも、十分、CEC (A) と (B) のちがいが、土壌中の腐植に起因するものであることがわかったが、確認の意味で CEC (B) と CEC (A) との差を  $\Delta$ CEC とし、これを  $X_5$  として解析すると、次のような多重回帰式がえられる。

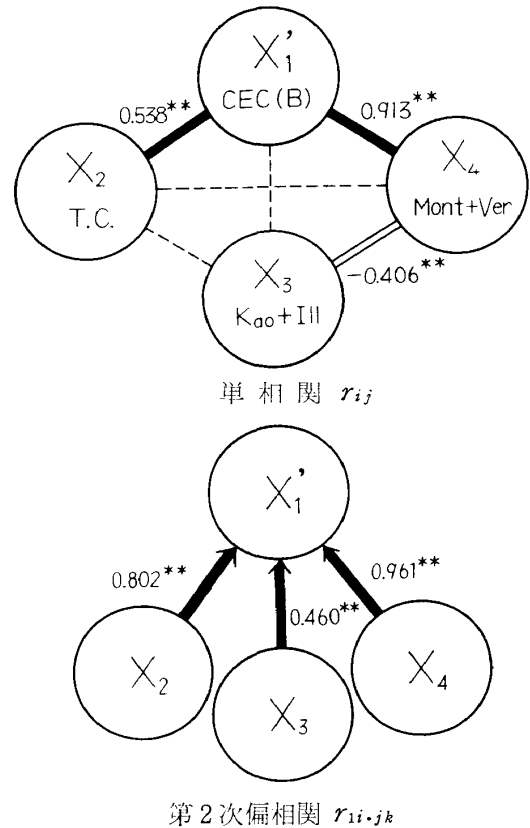


図 3-9 マラヤ水田土壌作土の CEC (B) に対する相関図

$$X_5 = 3.53 + 0.899X_2 - 0.018X_3 + 0.000X_4 \quad (3-4)$$

特性値  $X_2, X_3, X_4$  は前式の場合と同じものである。ただしその第2次偏相関係数は次のようである。

$$r_{52.34} = 0.549^{**}$$

$$r_{53.24} = 0.062$$

$$r_{54.23} = -0.001$$

$$R_{5.234} = 0.576^{**}$$

注：\*\*は  $\alpha=1\%$ 水準で有意

この式から、 $X_3, X_4$ つまり粘土鉱物に由来する CEC は(B)と(A)の差を生ずる母体としての寄与はほとんどないと考えてよいということである。いいかえると右辺第3項および第4項は完全に省略可能であり、 $\Delta$ CEC に寄与しているのはとりあげた3因子のなかでは土壤中の腐植のみであるといえる。しかし、一方その重相関係数は0.576と、たとえ統計的には高度に有意であっても、寄与としては決して高くない。これは  $\Delta$ CEC に関係してくる因子が、土壤腐植だけでなく、まだ他に重要なものが落とされていることを意味している。その一つとして考えられるものに pH がある。つまり、CEC (A) では風乾細土のもつ pH を調節することなく  $\text{CaCl}_2$  を反応させているので、他の因子が等しければ pH の低いものほど CEC (B) との差が大きくてくるはずである。

そこで、次に pH を入れて  $\Delta$ CEC を解析してみる。

とりあげる因子は次のようである。

$X_1$ :  $\Delta$ CEC, CEC (B) と CEC (A) との差であり、風乾細土 100g 当りの me. で表わしている。

$X_2$ : 風乾細土の 1 : 5 水懸濁液中の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$

$X_2'$ : 風乾細土の 1 : 5 水懸濁液の pH

$X_3$ : 有機態炭素%

求める多重回帰式は

$$X_1 = 14.85 \cdot X_2^{0.156} \cdot X_3^{0.580} \quad (3-5)$$

あるいは

$$\log X_1 = 1.1717 - 0.156X_2' + 0.580 \log X_3 \quad (3-6)$$

ただし  $n=41$  であり、この対数変換された値から計算される。第1次偏相関係数および重相関係数は次のようである。

$$r_{12.3} = -0.367^*$$

$$r_{13.2} = 0.596^{**}$$

$$R_{1.23} = 0.691^{**}$$

注：\*は  $\alpha=5\%$ 水準で有意，\*\*は  $\alpha=1\%$ 水準で有意

なお、未解析要因の存在が示されるが、この解析は、別報であらためて行なうとし、このあたりで打ち切る。しかし、 $\Delta$ CEC に寄与しているものとしてはすでに Helling<sup>25)</sup>, McLean<sup>43)</sup>, Pratt<sup>49)</sup> とも指摘しているようにはっきりわかるものに土壌中の腐植、風乾細土の pH があることはたしかである。

## VI 本定量法の期待される応用面と改良面

すでに解析してきたごとく、CEC (A) では土壌腐植のもつ CEC はほとんどかかってこないこと、しかし一方、CEC (B) で土壌腐植の CEC がかかってくること、また風乾細土の pH がこの両 CEC の差に寄与してくることなどがわかったので、この関係をうまく使い分けると、土壌学上いろいろと興味ある実験や、あるいは現象の究明が可能となる。そこで、次にマラヤ水田土壌作土を用いた解析を例にとり、ここで提案した CEC の定量法の期待される若干の応用面をあげておく。

第 1 は水田土壌中の有効態ケイ酸<sup>26,37,38)</sup> を解析するのに便利な一つのかぎがここにある、ということである。

たとえば、マラヤ水田土壌作土では 0.2N-HCl 可溶ケイ酸<sup>37)</sup>、粘土鉱物および風乾細土の pH を用いると次のように表現できる。

$$X_1 = -247.65 + 1.524 X_2 + 4.09 X_3 + 50.93 X_4 \quad (3-7)$$

ただし、 $n=41$  で

$X_1$  : 0.2N-HCl 可溶の  $\text{SiO}_2$  mg/100g 風乾細土

$X_2$  : 風乾細土中に占めるカオリナイトおよびイライトの含量%

$X_3$  : 風乾細土中に占めるモンモリロナイトおよびパーミキュライトの含量%

$X_4$  : 風乾細土の 1 : 5 水懸濁液の pH

$$r_{12 \cdot 34} = 0.389^*$$

$$r_{13 \cdot 24} = 0.746^{**}$$

$$r_{14 \cdot 23} = 0.551^{**}$$

$$R_{1 \cdot 234} = 0.822^{**}$$

注：\*は  $\alpha=5\%$  水準で有意，\*\*は  $\alpha=1\%$  水準で有意

くわしいデータは別報にゆずるとして、ここでは簡単にこの式を考察する。すなわち、土壌中の活性ケイ酸は粘土鉱物の質と量に関係するが、同時に風乾細土の水懸濁液の pH にも大きく支配される。いいかえると、土壌を風乾したとき平衡に達する pH の高低は、活性ケイ酸の量と正の相関を持っているということであり、水田土壌作土では活性ケイ酸の供給力、いいかえると脱ケイ酸にもとづく風化速度は pH の低下によって抑制されているということである。

ただし、上述のこの関係をくわしくしらべるためには粘土鉱物の定量がどうしても必要であ

り、多量試料について、この  $X_2$ ,  $X_3$  を測定することは極めて面倒である。さいわい、上述のように CEC (A) は前記  $X_2$ , および  $X_3$  を用い高度に有意な多重回帰式で表現できるので、この2因子を測定の極めて簡単な CEC (A) で置きかえてみると、次のような多重回帰式が得られる。

$$X_1 = -119.9 + 6.10X_5 + 31.3X_4 \quad (3-8)$$

$X_1$  および  $X_4$  は前例と同様である。

$X_5$  は CEC (A) であり、me./100 g 風乾細土で表現してある。

この場合、

$$r_{15.4} = 0.723^{**}$$

$$r_{14.5} = 0.354^*$$

$$R_{1.45} = 0.807^{**}$$

注：\*は  $\alpha=5\%$ 水準で有意，\*\*は  $\alpha=1\%$ 水準で有意

すなわち、0.2N-HCl 可溶性の  $\text{SiO}_2$  は CEC (A) と pH を用いれば、粘土鉱物の分析を省略しても、粘土鉱物を分析したときとはほぼ等しい信頼度で推定できるということである。

この関係は、pH=4 の N-サク酸、サク酸ソーダ緩衝液にとける、いわゆる有効態ケイ酸<sup>26)</sup>についても同様になりつつが、くわしいことは別報で述べる。

以上のことより、CEC (A) は有効態ケイ酸供給力を解析する場合の重要な特性値あるいは代用値たりうる可能性を十分にそなえていることが推察される。

第2は、CEC (B) と CEC (A) との差、本報でとりあつかった用語を用いると  $\Delta\text{CEC}$  は土壤中の腐植含量と pH である程度解明されるということである。したがって、回帰式をうまく利用すれば土壌の pH の上昇にともなう CEC の変化を、数量的にとりあつかうことが可能となる。たとえば、石灰施肥による CEC の増加の報告<sup>43)</sup>などは既にあるが、CEC (A) の定量法をうまく使いわけることによって、この変化の追求と解析は可能となろう。さらに土壌を湛水、保温し還元状態が進む場合は、一般に pH が上昇することは周知の事実なので、この際おこる CEC の変化もまた、CEC (A) をうまく使いこなすことで定量ならびに解析が可能となる。しかし、この点については、いずれも適用についてなお技術的な問題、つまり、CEC (A) 法をどのようにして使いこなすかという問題が残っているので、現在検討中である。

第3は、N-CaCl<sub>2</sub> を強い pH 緩衝液中に調製し、任意の pH による CEC を測定することである。例えば、N-CaCl<sub>2</sub> を pH 3 あるいは 4 といった点に固定できる強い緩衝能をもつ溶液中に調製し、CEC を測定すれば（これをいまかりに CEC 'C' と呼んでおこう）、CEC (A) では得られなかった別の情報がえられるはずであり、この値をやはり多重回帰分析すれば、CEC の反応母体をまた別の面から解析できるであろう。ただし、この点については、たとえば既に、Helling ら<sup>25)</sup> がこの原理にもとずく定量法を発表しているので、目新しくないが、とくにここ

でとりあげたのは、本法がマスプロ法であり、特別な器具をいっさい使わず1日2人一組で60点ないし100点というスピードで、多数試料の測定が簡単にできる点をいかしたいからである。

最後に、本定量法の期待される改良面としては、スピードアップがある。

上述のごとく、本定量法では実質的に集中的な労力が要求されるのは、最後にCaを定量するEDTA滴定の段階である。これに対し原子吸光分光分析<sup>53)</sup>を採用すればCaの定量は簡易化できるので、確実にスピードアップが可能となる。しかし、EDTA滴定のよさは、高価な機器や試薬をいっさい使わなくてもよいという経済的な面以外、この定量法のもつ精度（感度ではない）および正確さが、他のいかなる分光分析法にくらべても圧倒的によいという点である。この点が合理的に解決できれば、将来は当然、原子吸光分光分析法に切りかえるべきである。

このスピードアップの問題、具体的には、CECの定量の最後の段階のCaの定量を原子吸光分光分析に変えた場合には、定量誤差、すなわちバラツキやカタヨリはどう変わってくるのか、また多重回帰式はどのようになり、その場合のデータの解釈はどうあるべきか、などといった点についての色々な問題は現在究明中なので、確認次第別報で報告する。

## Ⅶ ま と め

1) まず多要因解析法により、バラツキ原因を重点的に解析し、土壌中の塩基置換容量の簡易かつ敏速な定量法を規格化した。ついで、本法をマスプロ法として実施する場合の人と時間との具体的な割り振り法を示した。

2) その後、この規格化された方法、つまりCEC(A)法と(B)法とで延2000点\*を越える水田土壌の塩基置換容量を定量し、その際、標準試料として平均30点に1点の割で入れた分析管理図を示し、再現精度を推定すると共に、本法の統計的管理が極めて容易であることを示した。

3) ついで、本定量法で定量される値が、土壌のいかなる特性を、どのように表現しているかを多重回帰分析の手法を用いて解析し、CEC(A)法では主として土壌中の粘土鉱物に由来し、土壌の風乾細土のpHと極めて相関の高いpHで示すみかけのCECを、またCEC(B)法では(A)法で測定できない、主として土壌腐植に基づくCECが加算されて定量できることを示した。

4) そして、さらに本法は今後どのような利用面が期待されるかということ、およびもし改良によってスピードアップが可能になるとすれば、原理的にどの定量過程であるかを示したが、たとえば原子吸光分光分析法の導入が、それを可能にしつつある。

5) 以上のことから、本定量法によって定量されるCEC(A)および(B)という2種類の特

\* 現時点における分析点数であるが、現在進行中の東南アジア水田土壌の肥沃度に関する研究が完成するときには、本法による定量値は数千点を越える予定である。

性値およびこれに付随して得られるいくつかの特性値, 具体的には本報中で述べた pH (1), pH (2), pH (3), あるいは EC (2) といった特性値は, これをうまく使いわければ, これらの特性値と関係をもつ別の多くの特性値との因果関係がいつそう明らかになるはずである。しかも, 本法そのものは第1次特性値実測法としては, 信頼度の高いマスプロ法である。したがって, 本法による測定値は, 将来大量情報の処理をする場合には, 簡単に求められかつ利用価値の高い第1次測定値となるであろう。

### 第3節 機械分析法の合理化と触覚判定法の信頼性\*

#### I は じ め に

土壌を構成する土粒子をある一定粒径範囲に分け, その分布率を測定する方法を一般に土壌の機械分析と呼んでいる。そして, 粒径測定のうち,  $50\mu$  以上のものについては, フルイ分け法がありほとんど問題はない。しかし, これ以下の粒径をもつ土粒子の分布率についてはいくつかの方法が提案されている。

このうち, G. W. Robinson によって改良されたピペット法<sup>42)</sup>は, 現在のところ理論的にも, また実施の上からも, もっとも正確な値を与えるものとされ, 土壌学の分野においては標準的な機械分析法として現在もなお広く利用されている。しかし, 操作が簡単とはいえず, かつ相当な訓練を必要とする。したがって多数試料の分析には適していない。そしてさらに, 連続的にくわしく粒径加算曲線を求めたい場合は非常に面倒となる。

一方, 土粒子の沈殿が進むにつれ懸濁液の比濁度が減少する性質を利用し, 一定波長で吸光分析する比濁法は, 適当なセルを使用することにより連続的なマイクロ分析が行なえるという点で原理的に極めて有望である。実際, 粒径組成が一定の場合は比濁法で粘土懸濁液の濃度の測定は可能であり, かつ活用されている。さらに, 組成のはっきりした粉体については既にこの方法は実用化されている。<sup>45)</sup>

だが, 土壌分析に直接適用するとなると, 通過光線量と土粒子の量と質, さらに土色との関係がまだ明確に解析されていないので, 現在ではまだいくらか問題が残っている。しかし, 微量分析法\*\*として活用できる点は大いに魅力があり, さらに簡単な脱鉄処理, たとえば前節で提案した光還元除去法との組合せを用いると土色の影響はかなり除けるので, この妥当性が確認できれば, 土粒子の質と量の問題は粉体の問題として解決できる可能性があり, 近い将来,

\* 松尾嘉郎, 古川秀顕, 久馬一剛「土壌分析法の合理化に関する研究(第4報)土性触覚判定法の信頼性」『日土肥講要集』14, (Ⅲ) 27 (1968)

\*\* JIS 法では原土(<2mm) 100g という大量試料をつかうが, 比濁法だと微細部 0.1g という試料で分析することも容易となる。

この比濁法が土壌の機械分析法として活用されてくる可能性は十分にある。しかし、本節ではこの比濁法はいちおう除外した。

これに対し、J. G. Bouyoucos によって考案された比重計法<sup>59)</sup>はその後いくらか改良されたが、原理的には土壌の分散する懸濁液に比重計をさし入れ、土粒子の沈殿にともない経時的に減少する比重を測定し、懸濁している土粒子の粒径と濃度を求める方法である。これは操作が容易であり、かつ理論的な裏付けもあるので、現在では広く世界各国で採用されている。

そこで、まず、この比重計法とわが国の土壌学の分野で現在なおいちおう基準法となっているピペット法とを比較し、精度、カタヨリに対し検討を加えたが、とくに東南アジア水田土壌を対象とする場合に注意すべき点を指摘し、方法を規格化し、多数サンプルについて連続的に分析を続ける場合の具体的実施方法を示す。

ついで、この比重計法を基準にし、土壌の粒径分布を知る最も簡単な方法である触覚判定法に検討を加えた結果、とかく主観的になりやすいこのような官能試験法でも客観的な判断となりうること、さらに実施方法さえ誤らなければ十分信頼性のある方法となりうることを示す。

## II 機械分析法の検討

### 1. 比重計法とピペット法との比較

比重計法は、JIS A1204 暫定改訂案<sup>2)</sup>を採用した。しかし、この方法は土質工学的な見地から規格化されたものであり、一般土壌に対して広く適用するには、土壌学的立場からの検討が必要である。とくに、東南アジア水田土壌の中には、石灰飽和土壌あるいは遊離石灰塩を多量に含む土壌が少なからず点在しており、これらの土壌に対しては、まず直接適用はできない。これは適当な前処理なしには分散しにくいからである。次に有機質土壌に対する配慮が欠けていることである。とくに土壌有機物を10%以上含む土壌では、有機物の分解除去は必ずしも容易でなく、さらにこの分解にともない有機物と結合し存在していた多量の活性酸化物（主として活性アルミナと活性酸化鉄）および各種塩類が遊離されてくるので、この除去をどうするかという問題がある。

しかし、この点はいちおう次の段階で検討するとして前記方法にできるだけ忠実に従った。変えた点は、風乾細土採取量を30gとした点のみである。これは50gないし100gの土壌では遊離塩の関係からうまく分散しない土壌があることをこれ以前の準備段階で知ったからである。もっとも30gに減らしたからといって、うまく分散するという保証は全くないが、比較のための測定がどうにかできるだけ分散状態が確保できたというだけである。

基準となるピペット法は京大農芸化学実験書の方法<sup>42)</sup>に従ったが、同一分散液を使う関係から、過酸化水素による有機物の分解除去の操作を除き分散の前処理は省略した。

したがってこの検討は、土粒子の懸濁液を用いて、どの程度のカタヨリが生ずるかを比較検



討したものである。

分散剤としては  $N-NaOH$  が用いられ、また計算に用いた土粒子の真比重はいずれも2.65とし、その他の常数もすべて両定量法においてそろえた。供試土壌はマラヤおよびタイの水田土壌作土から選ばれた22点であり、比較結果は表4-1に示す。さらに表中には風乾細土の pH, EC および有機態炭素の量も併記し参考に供した。また両法比較のための散布図は図4-1に示す。

同図より次のことがわかる。すなわち、両法にはっきりとしたカタヨリがあることを除くと、両法はきわめてよく一致するということである。これは  $r$  が0.992と高いこととともに  $X$  から  $Y$  を推定する際の  $X$  の回帰係数が0.995と、近似的に1であることからわかる。さらにこの場合  $X$  に対する  $Y$  の回帰線からのバラツキを示す  $\sigma_{y.x} = \sqrt{V_{y.x}}$  は1.90であるので、この誤差を

表 4-1 ピペット法と比重計法との比較 -1-

試料番号	pH <sup>1)</sup>	EC <sup>2)</sup>	TC %	粘 土 % <sup>3)</sup>	
				ピペット法	比重計法
1	6.1	4.4	1.61	55.8	61
2	5.7	1.9	2.83	63.2	68
3	3.6	2.2	3.72	45.8	55
4	4.4	0.3	1.82	51.4	60
5	4.4	0.3	1.33	48.4	57
6	4.4	1.0	3.73	33.4	41
7	4.3	0.5	7.57	57.6	63
8	4.3	0.7	9.67	45.5	55
9	4.7	0.3	1.16	27.0	33
10	4.1	0.4	1.30	32.0	42
11	4.7	0.3	1.33	41.9	47
12	4.9	0.1	0.83	19.3	25
13	5.1	0.1	0.84	42.0	52
14	5.0	0.2	1.75	59.0	67
15	5.1	0.2	1.43	47.3	56
16	5.9	0.3	1.26	56.4	66
17	5.2	0.2	0.84	36.3	44
18	5.1	0.8	0.30	7.7	16
19	5.0	2.5	1.33	66.6	75
20	4.4	0.4	1.70	51.9	62
21	5.2	1.9	1.85	49.4	54
22	5.5	2.9	1.22	61.5	69
$\bar{x}$	4.87	1.00	2.25	45.4	53.1
$\sigma$	0.61	1.15	2.25	14.8	14.8

- 注：1) 風乾細土の1:5水懸濁液の pH  
 2) 上記懸濁液の電気伝導度 ×5, 単位 m mho/cm, 20°C  
 3) いずれも絶乾試料に対する%で懸濁液中に溶存した分散剤の量の補正はしていない。

考慮すれば、図中に記入した回帰式を用い、 $X$ から $Y$ を高い精度で推定できる。一番問題になるのは、このカタヨリの信頼性であり、さらにこのカタヨリが何に起因するかの解明である。

まず最初に考えられるのは測定の際の目盛の読み方、とくに、比重計法でおこるメニスカスのとらえ方とそのバラツキ方である。

そしていま一つは、比重計そのもののもつカタヨリである。はたして規格通り示すかどうか、いちおう純水を使っての試験はなされているが、正確にもう一度測ってみる必要がある。さらに分散剤を加えた液の真比重の問題がある。近似的に純水の比重で代用しているがはたしてそれでよいであろうか。この点も検討の余地がある。

それ以外の問題、たとえば分散の不完全さ、土粒子の真比重値のとり方、溶媒の粘性係数などあげればきりがなが、しかし、この測定に関する限り、同一懸濁液を用い、同一常数を使用して計算しているので、本質的なカタヨリ原因からは除外してよさそうである。

そこでまず、上記二つの原因の解明が必要であるが、順序として、まず両法の精度から述べる。

## 2. ピペット法の精度

ピペット法の広い意味での精度のうち最も重要なのは、土壌の分散に至るまでの前処理と分散の完全さの問題である。しかし、これはピペット法に限らず、比重計法をとるにせよ、比濁計法をとるにせよ共通の問題とすべきものである。狭い意味の精度からは除外できる。すると、ピペット法の精度は、ピペットと天秤の精度に加え、懸濁液からのサンプリング技術の問題だけである。このうち前者は信頼性が高いので、結局後者のみということになる。そこで表4-1の実験の際同一懸濁液から別々に2回サンプリングした、くりかえし測定からくりかえし精度の標準偏差を求めると粘土含量で0.76%となる。この試料の平均含量は前述のように45.4%であるのでC.V.は1.7%となり、土壌懸濁液からのサンプリングのくりかえし精度は実用上問題でないことがわかる。

## 3. 比重計法の精度

この精度についても、ピペット法と同じような定義がなりたつので、まず同一懸濁液について、土粒子の懸濁状態が大きな変化をうけている攪拌後の1分および2分について土粒子懸濁濃度の異なる35種の試料について、くりかえし測定を行なった。その測定値の精度を示すR管理図は図4-2に示す。

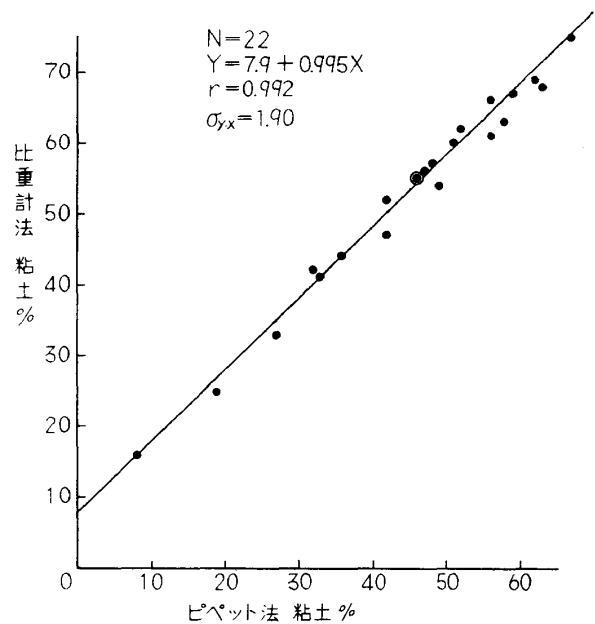


図 4-1 ピペット法と比重計法との比較

これから推定される1分測定の際の比重計読みの $\sigma$ は0.00016, また2分測定の際のそれは0.00013であるがこの値を絶乾試料になおすための常数は本実験では風乾細土50gを使っているので3000~3500となり, たかだか0.4ないし0.6%となり全く問題のないことがわかる。さらに, 粘土含量が比重測定できる時間は砂やシルトの含量によって異なるが25°Cでは, 8時間から10時間のあたりである。しかしこのあたりになると土壤の懸濁液中の土粒子の分布は非常に安定化してきているので, くりかえし測定精度の $\sigma$ は, 比重計の読みでその値が約0.0001となる。これは絶乾試料当り0.4%前後であり, 粘土含量測定に関しては, 比重計の読み方からくるバラツキは完全に無視してよいことになる。

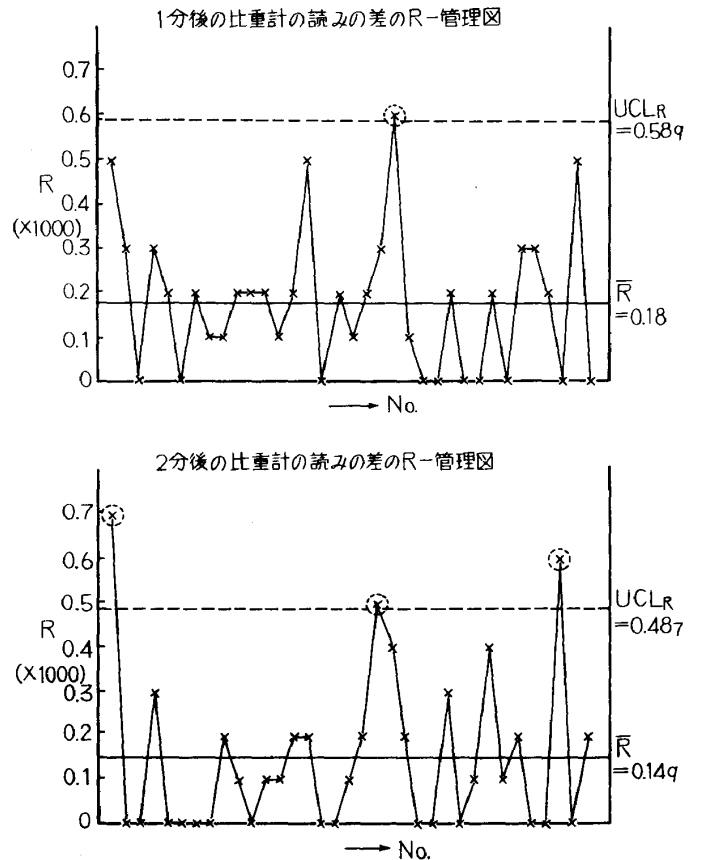


図 4-2 比重計の読みの差の R 管理図

さらに, この管理図から, R の管理限界が測定1~2分では比重計の読みで0.0005から0.0006付近にあることが推定されるので, 0.0006をいちおう  $n=2$  の R の管理限界, すなわち2回くりかえし測定する際の差の管理限界としておけばよいこともわかる。

#### 4. カタヨリの原因は何か

以上のことから, ピペット法および比重計法はともに精度については全く問題ないことがわかったが, このことがかえってカタヨリをはっきりとさせていたのだともいえる。ではいったい, このカタヨリの原因は何であろうか。

考えられるのは比重計法の原理的な問題点である。この比重計法では懸濁している微粒子の供試量に対する%は次式で算出される。

$$P = \frac{100}{W_s/V} \cdot \frac{G_s}{G_s - G_T} (r' + F) \cdot \gamma_w \quad (\%) \quad (4-1)$$

ここに P: 懸濁している土粒子の供試量に対する%

$W_s/V$ : 懸濁液 1ml 中の乾燥試料重量 (g/ml)

$W_s$ : 有機物を含まぬ絶乾試料重量 (g)

V: 懸濁液の体積 (ml)

$G_s$ : 土粒子の真比重, 2.65を使用

$G_T$ :  $T^\circ\text{C}$  の水の比重

$r'$ : メニスカスを補正した比重計の読み的小数部分

$F$ : 温度補正係数

$\gamma_w$ : 水の単位体積重量

しかし、分散剤として加えられた NaOH は水溶液中でイオン状態になって分散しているので、これを土壌微粒子と同じようにとりあつかうことはできない。したがって一番問題になるのは  $\frac{G_s}{G_s - G_T}$  の項のとりあつかい方である。

さらに、今一つ困るのは、土壌の種類によって水溶性塩の濃度が異なるということである。そして、この水溶性の塩濃度が分散剤と同じように、両法の誤差原因となってかかってくることは十分推察できる。

しかし、この両者を一度にとりあつかえないので、まず NaOH の影響について調べてみる。

さて、本実験では、風乾細土 30g を用い、分散剤として  $N$ -NaOH 15ml により、1*l* 中に分散させられている。そこで、まずピペット法では

$$\frac{40\text{mg} \times 15}{30\text{g}} = 0.02$$

すなわち、 $N$ -NaOH の添加は風乾細土当り粘土含量を 2% 高めに出す。

そこで、実際に、土壌を含まぬブランクテストを行ない、ピペット法に準じ 10ml の溶液のみの乾燥重量を測ると 2 連の平均で 11.0mg となった。これは期待値 6mg とは明らかに異なる値であり、NaOH はこの重量分析で  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{NaHCO}_3$  の混合物として測定されていると考えざるをえない。したがって、従来、提案されているように、加えた NaOH の量だけを差し引けばよいという単純なものではなく、放置時間や乾燥条件の差で、NaOH,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のいろいろな混合物ができていたものと推察される。

しかし、この場合、それでは計算できないので、いちおうこの実験のブランクテストの量だけ粘土含量が高めに与えられているとすると、これは絶乾試料\* 当り約 4% 高めの値を出していることになる。

一方、比重計法ではどうなるであろう。そこで測定につかした  $35^\circ\text{C}$  で、純水と、1*l* 中に  $N$ -NaOH 15ml を含むブランクテストとの比重差を測定すると、0.0005 から 0.0013 ぐらいでばらつく。しかも、このバラツキ方は、重量法で起こったと同じように、放置時間の経過につれ、NaOH が  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  や  $\text{NaHCO}_3$  にかわり、温度を一定にしても、純水に対するブランクの比重がこのようかわる。しかしこれでは計算できないので、約 1 日放置後の比重差を測ると、0.0012 であった。この実験では比重差を試料に対する% になおす係数は平均約 6000 であるので、

\* この実験で用いた全試料の平均は約 27g であった。

この値は絶乾試料当り約7.2%となる。

すなわち、ピペット法では+4%のカタヨリを与える分散剤のNaOHも、比重計法では+7.2%のカタヨリを与えることから、全体として、この影響だけで比重計法はピペット法に比べ約3%のプラスのカタヨリを出すことが推定される。

そして、さらに、前述のように土壌の水溶性塩の影響がある。これが、前記実験における絶乾試料当り8%に及ぶ強いカタヨリを出したものと推定される。もっともこれがここでとりあつたような原因だけなら、サンプリング量を2倍にすることで、カタヨリは2分の1になるはずである。

だが、このカタヨリ原因についてJISはサンプリング量を規定しても添加剤の補正法はとりあつかっていない。

## 5. 確認実験

そこで、この推論がもし正当であるならば、土壌の水溶性塩濃度をできるだけ低い値にして等しくし、添加する分散剤NaOHの補正を行なえば、両法は一致する。もしくは、もっとカタヨリが小さくなるはずである。そこでまず、後述のように、風乾細土量は50gとし、土壌有機物の分解除去後、塩酸処理によって遊離塩濃度をできるかぎり低いほうにそろえた後、N-NaOH 15mlで分散させ、両法で測定した。その値を表4-2に示す。ただし、試料はマラヤおよびセイロンの水田作土であり、できるだけ粘土含量が違っているものを選んだ。

さらに、表中の値はピペット法ではブランクテストでかかる分散剤の量を引き、比重計法では純水とブランクテストとの比重差、すなわち前式の $(r'+F)$ がブランクテストでゼロになるような値を引いて計算しているが、土壌に由来する水溶性塩の影響は計算されていない。

表中ピペット法Iと比重計法Iとは同一土壌の同一分散懸濁液を用いている。しかし、比重計法IとIIでは、試料は同一だが、それぞれ別人が別の日に、測定温度を別のところにそろえ、有機物の分解、塩酸処理などの操作はできるだけ忠実に同じ方法に従って行なったものである。したがって、比重計法IとIIは広い意味での再現精度である。

このようにして行なったピペット法Iと比重計法Iの粘土含量の散布図は図4-3に示される。この場合、単相関係数 $r$ は0.997と、もちろん高度に有意であるが、 $X$ つまりピペット法の値から、 $Y$ つまり比重計法の値を算出する式は、

$$Y=1.74+0.972X$$

となる。

つまり、 $X=0$ のときの $Y=1.74\%$ であるので、カタヨリはほとんど問題にならなくなってしまったことがわかる。なお、この場合、 $X$ に対する $Y$ の回帰線からのバラツキの標準偏差を表わす $\sigma_{y,x}=1.81\%$ である。

これと同様の解析をシルト含量について示すと図4-4のようになる。この場合、 $X$ に対する $Y$ の回帰線からのバラツキの標準偏差 $\sigma_{y,x}=1.24\%$ であるので、 $X=0$ の場合の $Y$ の切片、 $-0.38$

表 4-2 ピペット法と比重計法との比較 -2-  
(値は有機物を含まぬ絶乾試料に対する%)

試料	ピペット法 I		比重計法 I		比重計法 II	
	粘土	シルト	粘土	シルト	粘土	シルト
Ce-1-1	4.2	0.4	5.0	1.0	4.5	2.5
4-1	47.1	11.5	48.5	11.0	46.0	15.0
5-1	30.1	10.8	32.5	10.0	32.1	10.9
15-1	23.9	6.9	26.0	8.0	25.0	9.0
17-1	9.0	3.9	11.5	3.5	11.1	4.4
20-1	34.1	17.7	35.5	17.0	36.0	19.0
26-1	38.3	7.5	39.5	8.5	38.5	7.5
27-1	3.1	2.5	5.5	0.5	3.5	2.0
28-1	63.2	21.9	59.7	23.6	56.5	23.5
31-1	27.2	10.2	28.5	9.7	33.0	8.5
M-3-1	64.2	29.1	63.5	32.5	64.0	28.5
5-1	48.0	36.4	49.6	37.3	41.5	46.0
6-1	63.9	28.7	65.9	29.9	64.5	27.0
13-1	14.9	25.8	14.2	26.2	21.5	21.0
14-1	7.5	9.6	9.9	10.7	11.9	8.1
18-1	71.1	23.6	70.7	27.2	75.0	24.4
24-1	23.8	4.6	25.1	4.8	25.2	7.6
35-1	24.4	17.6	27.1	16.5	27.0	17.2
36-1	6.5	4.7	7.5	5.5	7.7	4.3
42-1	21.6	18.2	17.7	19.6	18.9	21.9

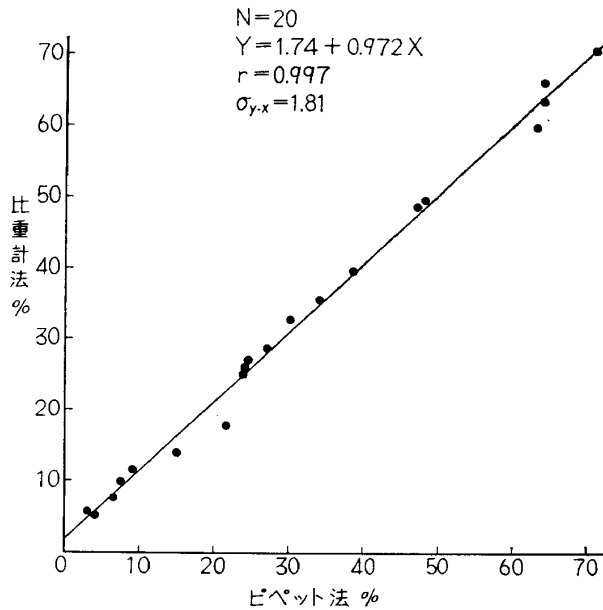


図 4-3 ピペット法と比重計法による粘土含量の比較

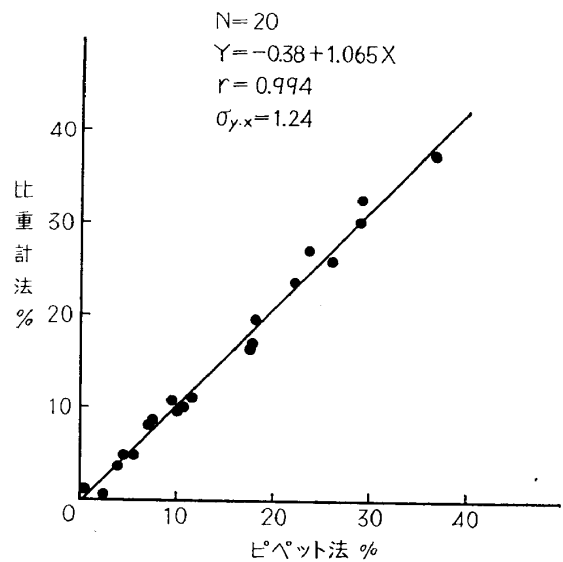


図 4-4 ピペット法と比重計法によるシルト含量の比較

はほとんど意味がなく、上記補正できれいにカタヨリがとれてしまったことになる。

では、ピペット法と比重計法は、三角図表上でどの程度のバラツキを示すのであろう。前表の値を三角図表上にプロットすると図4-5のようになる。つまり、この図に示す程度のバラツキは最低値として存在するのであるから、土性の区分をする場合、限界線付近のものについて神経質になるのは全くナンセンスである。

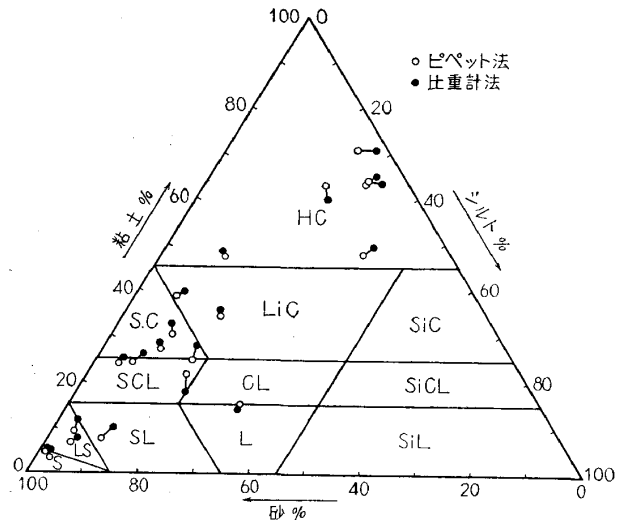


図 4-5 ピペット法と比重計法との比較

では、比重計法の再現精度はどうであろうか。表4-2には広い意味での再現測定値が示されているので、この値を解析する。ただし、比重計法IとIIでは人が変わっているので、そのカタヨリ、つまり個人差が問題になり、これも解析する意味で、土壌差、測定者の個人差をそれぞれ要因として分散分析すると表4-3のようになる。

土壌差は、もちろん始めから非常に違ったものを選んだのでこの因子の解析には興味はなく、バラツキを分離することのみを目的に行なった。この結果、測定者間のカタヨリは、粘土含量についても、またシルト含量についても認められない。すなわち、このように、積極的にカタヨリを消去する方法を採用すれば、個人間にみられるカタヨリも消えてしまうことがわか

表 4-3 比重計法再現測定分散分析表

a) 粘土含量の分散分析表

要 因	s.s.	$\phi$	m.s.	$F_0$
A 土 壤	16819.99	19	885.26	178.5
B 測 定 者	0.00	1	0.00	—
e 誤 差	94.33	19	4.96	—
合 計	16914.32	39		

$$\sigma = \sqrt{4.96} = 2.23$$

b) シルト含量の分散分析表

要 因	s.s.	$\phi$	m.s.	$F_0$
A 土 壤	4574.54	19	240.77	49.4
B 測 定 者	0.70	1	0.70	—
e 誤 差	92.48	19	4.87	—
合 計	4667.72	39		

$$\sigma_e = \sqrt{4.87} = 2.21$$

る。さらに、誤差項の平均平方から推定される再現精度の標準偏差は、粘土含量で2.2%、シルト含量についてもほぼ等しい2.2%である。そしてその推定の自由度は19である。

したがって、ともに一回測定の場合の LSD はこの値をつかうと、

$$\text{LSD} (\alpha=5\%) = \sqrt{\frac{2}{1}} \cdot \sigma_e \cdot t_{\phi, \alpha} \\ = 6.5\%$$

となり、粘土含量あるいはシルト含量について、この程度の差ができれば、2種の土壌は  $\alpha=5\%$  で土性に差があるとみてよい。

### III 機械分析法としての比重計法

#### 1. 規格化した方法

以上の検討の結果、次のように方法を規格化した。

すなわち、風乾細土 50.0g を 500ml 容トルビーカーにとり、脱塩水約 100ml を加える。よくかきませた後 conc  $\text{H}_2\text{O}_2$  (約30%) 10ml を加え再びよくかきませた後発泡状態をみる。遊離マンガンを多量に含む土壌\* では、過酸化水素が急速に分解するので加温することなくかきませしばらく様子を見る。分解にともない発熱するので、はげしくかきませるだけで、最初は湯浴上に置く必要はない。発泡が少ない場合は沸騰している湯浴上に置き、時々かきませながら有機物を分解する。いずれの場合も、有機物含量の少ない(たとえば1%以下の)土壌では、この1回の処理で十分であるが、普通の水田作土では、さらに約20分の間隔をおいて1回ないし2回くりかえす必要がある。一度に 30ml 加えてもよいが、加温によって急速に分解し、ビーカーからあふれるので、すすめられない。分解の終点は土色の変化具合で決定する。

土壌有機物の分解がほぼ終わると、遊離マンガンが多かった土壌も少なかったものも区別することなく、そのまま湯浴上に置き、ときどきかきませながら過剰の  $\text{H}_2\text{O}_2$  をできるだけ分解除去する。未分解のまま過剰に  $\text{H}_2\text{O}_2$  を残しておく、傾斜法の操作の段階で発泡し、土壌の一部が懸濁するのでうまく上澄みが捨てられなくなるからである。

発泡がほぼおさまると、湯浴上よりおろし、脱塩水で約 500ml にしたのち、conc HCl (約 12N) 5ml を加え、ガラス棒でよくかきませ、一定時間放置後、上澄液約 400ml を傾斜法で捨てる。この操作のために、トルビーカーの外に 500ml と 100ml の線を入れておくと便利である。

再び脱塩水で 500ml にした後、前記操作をさらに2回くりかえす。つまり計3回傾斜法で洗浄する。

\* たとえば前述の光還元法で  $\text{MnO}_2$  50mg/100g 以上の土壌では  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加後ただちに分解が始まるし、100mg 以上だともっと急激におこる。この方法は、土壌と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度および量比を一定にして比較することで遊離マンガンの半定量法として役立つ。



この塩酸前処理は遊離酸化物を除去するという積極的な意味よりも、遊離塩あるいは過酸化水素の分解によって生じ酸に易溶解性となった活性アルミナや活性酸化鉄を除去し、土壌を分散させる場合の塩濃度を一定にするための操作なので、土壌の種類を問わず、常に行なう必要がある。

この塩酸処理は、上記のことから簡単にわかるように、この方法では風乾細土 100 g 当り約 120me. の水素イオンを加えたことになるので、普通の石灰飽和土壌でも、この1回の処理で十分である。しかし多量の遊離石灰塩を含む土壌では、さらにこの操作をもう一、二度くりかえす必要がある。

計3回の傾斜法を終わった試料は脱塩水で機械分析用自動攪拌機に移し、*N*-NaOH 15ml を加え、さらに脱塩水を適当に加え、1分間攪拌する。このとき C.R. pH 試験紙でアルカリ性になったことを確かめる。一般にはこの量で十分であるが前述の CEC (A) が 30 me./100 g 以上もある土壌だと、さらに 15ml の NaOH を必要とする。もちろん、後述のようにこの場合はブランクの値が変わる。ついで内容物を 1 l 容機械分析用シリンダーに移し、脱塩水で 1 l としゴム栓をして上下に数回逆転振動し、一定温度に維持した機械分析用浴槽中にひたす。シリンダーの外液と内液の温度がほぼ等しくなった後、ゴム栓をして手で1分間シリンダーの上下180°の逆転振動をくりかえし、浴槽中にひたし、比重計で1分と2分後をまず読む。土壌の種類によっては泡が液面をおおうこともある。この場合は、まず泡を濾紙で速やかにとり去った後、比重計を入れるとよい。

比重計のそう入は測定の前15秒から20秒前に開始し、1分あるいは2分経過後のできるだけ正確な時間における比重を読む。比重計を入れっぱなしで1分と2分を続けて読むではない。必ず一度とり去り、脱塩水で比重計のよごれを洗った後、改めてそう入しなければならない。

この操作を2回くりかえし、くりかえし内の目盛の差が0.6以上あると、もう2回やり直す。これは何度かくりかえすうちに必ず上達してくるので、なれた後は、もう測定をくりかえす必要はない。これは1分とか2分という範囲ではある一定深の比重の変化がはげしく、かつ上下に浮沈する比重計をつかい、正しい時間に、比重を読みとるのは、ちょっとした訓練がいるからである。

ついで、1分間隔で5本のシリンダーを順次振ってゆき、5分後の比重を順次読む。このとき振る人と測る人の2人がいれば1分間隔で測っていけるので一度に10本までできる。これ以上はだめである。なぜならひきつづき15分測定がつづくからである。これ以後は、懸濁液の比重変化は秒単位でかかってこないで測定は容易となる。したがってこれ以後は1回の測定でよい。そして、以後はひきつづき15分、30分、60分、220分\*、1220分の比重をよむ。比重計は、

\* 時間さえはつきりしていれば240分の前後で、何分であってもよい。ただ後述のように、こうしておくとう午後5時には確実に勤務が終わる。次の1220分についても同様便宜的なものである。

その測定のはじめから終りまで同一の1本を使うこと、それは比重計の特性が1本1本違うので、いろいろな比重計を使うと計算がかえって面倒になるからである。

比重測定が終わると、24, 70, 270 mesh のフルイを重ねた上に内容物を移し、水道水で濁りが肉眼的にほとんど認められなくなるまで洗う。フルイ上の砂は蒸発皿に移し、105°C で乾燥し、硫酸紙に移し調剤もしくは上皿天秤で 0.1g まで読む。

フルイわけした砂（とくに細砂部）は硫酸紙につつま保存しておく、一次鉍物の定性あるいは定量に使えるので便利である。ただし、この砂には遊離鉄が付着しているのが常だから、前述の日光還元法でこれを除去するとよい。

一方、風乾細土の水分と腐植量を測る。値はいずれも、有機物、水分を除いた絶乾物に対する%で表わす。

## 2. マスプロ的継続的定量実施法

この実施法は2名の分析要員による、週50点の継続的定量についてのものである。図4-6には1日の時間割を、図4-7に1週間のわりふり方を示している。

実施は次のようにする。まず第1日目は分析要員の1名（これをAと呼び、他の1名をBと呼ぶ）が外回りコースに従い、午前中に土壤有機物の分解除去を行なう。昼休みは沸騰湯浴上で過剰の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を除去することにあてるので完全に休める。

午後1時、湯浴上よりおろし、ひやすことなく、脱塩水で 500ml とした後、塩酸処理に入る。よくかきまぜて静置する。第1回の傾斜

は午後3時に行ない、ついで脱塩水で 500ml とし再びよくかきまぜて静置する。午後5時少し前、すべての業務が終わる直前に第2回の傾斜を行ない、再び脱塩水を加えよくかきまぜて一夜放置する。遠心分離法を用いると所要時間は短縮できるが、労働量が非常に大きくなる。この点からでは自然沈降にまかし、その間の時間を別のことに使うほうがはるかに賢明である。実際、50g 10点の土壤の脱塩を遠心分離で行なえば約2時間ですむ。一方、自然沈降による傾斜法はこの例だと約20時間かけているが、実働時間はせいぜい30分である。

さて翌朝9時、Aは再び第1コースを新たに始め、Bは前日のAの続きを第2コースに従って行なう。すなわち、Bは直ちに第3回の傾斜法で上澄みを捨て、自動攪拌機を用いて土壤を分散させ、恒温浴槽中に浸す。一定温度にするための保温時間を約1時間とすると午前11時には、最初の1分および2分の測定が始まり、午前中に終わる。昼休みを完全にとって、午後1時、

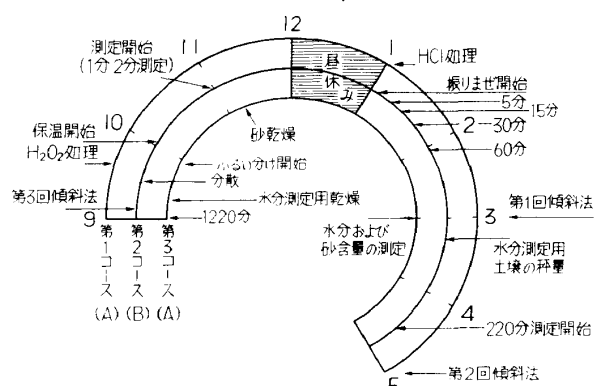


図 4-6 機械分析法の2人一組制の時間割 (2人一組 週50土壤)

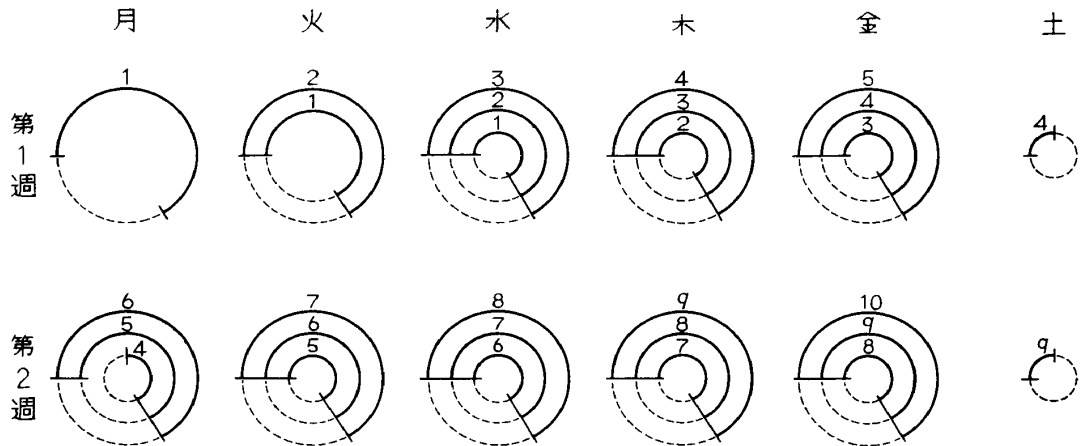


図 4-7 機械分析法の1週間の時間割  
(図内数字は分析ロットの番号, 1ロット10点)

Aに手伝ってもらい1分置きに振りませ、5分遅らせて順次測定していく。10点一組ならば、5分測定後休むことなく15分測定が始まり、終わると5分休んで、30分測定に移る。以下30分、60分を測り午後5時20分前に220分\*の測定を開始する。測定後は保温浴槽はそのままで帰宅する。

翌朝、すなわち第3日目は、Bは前日の2コースをくりかえすが、同時に第3コースのはじまりだけ受け持つ。すなわち、前日Bが測定したシリンダーは、この日の朝9時でちょうど20時間経過しているので、9時20分頃に1220分経過の比重測定をする。その後はすべてAにまかせBは第2コースに専任する。

1220分測定の後を受けたAは第3コースに従って分析を進める。すなわち水分測定用に風乾細土約10gを0.01g単位まで測り、105°Cの乾燥器に入れる。ついで、フルイ分けを開始し、午前中にフルイ分けをした砂を乾燥器に入れる。また午後1時に、第2コースのために最初の10分だけ手伝う必要がある。これは1分間隔で10本のシリンダーを振るためである。その後Aは第3コースの後半と第1コースの後半を管理する。だが、この両コースを一度に受け持っても、きわめて楽である。

このようにして毎日10点の機械分析が軌道に乗るのは第3日目からである。いまこれを、例えば月曜からはじめるとすると図4-7のようにすればよい。なお、図中の数字はロット番号である。土曜日は第1および第2コースは休み、第3コースのみ午前中前半部を終える。土曜日の午後は原則として仕事をしない。第2週月曜は第3コース前半部が欠けたまま仕事に入り、午後から3コースが順調に回転しはじめ土曜は前週と同じコースをとって終わる。第3週目以後は第2週目と全く同じように進めばよい。

\* 午後1時から振りはじめると、振りませ時間1分として、220分経過は午後4時41分となるので、正確には5時19分前から1分間隔で測らねばならないが、この付近の1~2分は誤差的に全く問題ない。そしてこの時間割だと5時10分前に測定が終わるので、時間のかかる後かたづけを早めにしておけば午後5時には確実にこの業務が終了する。

もし、飛び石連休があるときは、始めからその日の近くで分析しない。せっきくの軌道がメチャクチャになる。そのかわり1日でできる、こまぎれな実験でもやるか、データの整理でもやっておく。

また、この3コースを1人でやるとすれば、一部重複ができて週20点が妥当な分析量である。したがって2人で週50点は能率からいえば、わずか25%の上昇にすぎないが、時間のわりふりがうまくできている図4-6の2人一組制コースだと、仕事量が増えてくるかにみえて実は余裕の時間がでる。ただし、この場合、A、B両人のうち1人が責任ある立場の人であるほうが、回転を順調にするために役立つ。

なお、この分析は粘土含量だけを測定するのなら、さらに簡易化できるが、実際には砂やシルトの含量、さらに粒形加算曲線、土性区分など数項目の第1次特性値がえられるので、これを考えると、この分析が順調に軌道にのって回転しはじめると2人で週300ないし400点の第1次特性値が入手できる。

#### IV 土性触覚判定法の信頼性

##### 1. 判定方法

まず土性の触覚判定をするに先だち、分析経験の全く異なる判定員3名をえらんだ。これをA、BおよびCと呼ぶ。Aは現場土性のベテランであり、数年来、現場の土性を触覚判定してきている。またBは全く未経験で、この触覚反応を行なう前、わずか1、2時間、いくつかの土壌について練習しただけである。一方Cは、風乾細土の土性については10年以上この触覚判定を行なってきたおり、現場土性をみる場合でも、供試土壌は一度風乾したものでなければ使用しないとといったくらい、風乾細土基準に徹しきっている。

判定はカタヨリおよび先入観をさけるため、1日1回、未分析の土壌10点をえらび、3名が別々に土性を触覚判定し、カードに記入する。ついで、AのたちあいのもとでB、Cがこの比重計法で機械分析を行ない、合格・不合格を判定する。

判定の合格・不合格の決定は、実測値をまず三角図法上にプロットし、分析誤差の許容限界を考え半径5%の円をかき、その中に触覚判定した区分が入っていれば合格、そうでないとき不合格とした。たとえば図4-8に示すように、分析値が円Aの場合はLiCのみ合格、円Bの場合はHC、LiCいずれも合格、また円Cの場合はCL、SCL、Lのすべてを合格とした。

合格・不合格の判定後各人は自分のバラツキ方あるいはカタヨリを検討し、分析値を基準に、触覚判定法の補正法を体得する。そしてこの操作を週3回行なう。これはできるかぎり長期間にわたる再現精度がみたいからである。そして、この分析と判定結果はすべて土壤単位のパンチカードに、他の多くの情報、たとえば、判定者、分析順序、土壌の他の特性などと共にパンチされていった。

このようにして分析をくりかえし、計150点終わったところでひとくぎりつけ、パンチ上の情報はソーティングと二項確率紙によって統計的に処理された。しかし、このうち36点は3名のうち1名が急用によって欠けたので、実際の統計処理は対応をもつ114点のみについて行なった。

なお、供試土壌は、セイロン、タイ、カンボジア、フィリピンの水田土壌断面よりえられたもので、いわゆる黒色火山灰土壌に相当する土壌は含まれていない。

2. 判定に及ぼす土性の効果

供試土壌114点の土性区分は表4-4の上段に示す。ただしここであつかう

- HC 区分とは HC そのもの
- C 区分とは SC, LiC, SiC の合計
- CL 区分とは SCL, CL, SiCL の合計
- L・S 区分とは S, LS, SL, L, SiL の合計である。

もちろん判定はこの区分別でなく、前述のように各土性について行なったが、計算を簡易化するため区分合計でみているだけである。図4-8左端にこの関係を付記している。

さて、まず最初に土性を一定にしたとき、判定員との間にどんな関係があるかをみる。つまり表を縦にみると、HC 区分、具体的には35点の HC をAは32点、Bは28点、Cは33点当てて

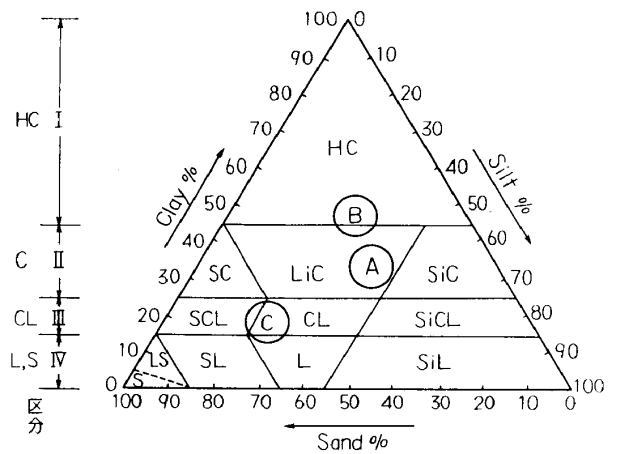


図4-8 土性触覚判定法の合格基準

表4-4 土性の効果(点数)

	HC	C	CL	L・S	Σ	3者について有意差なし
供試点数	35	34	27	18	114	
A	32	21	17	15	85	
B	28	22	17	15	82	
C	33	23	19	16	91	
Σ	93	66	53	46	258	
** α=1% 有意						
** ** ** **						
** ** ** **						
全員不合格						
	0	8	6	1	15	

いるが、この差は  $\alpha=5\%$  で有意ではない。さらに、C, CL, L と S の各区分および総計についても同様、判定員間の個人差は有意とは考えられない。つまり、このように練習しつつ約 5 週にわたり判定した 114 点全部を土性区分別について判定すると、ベテランでもしろうとでもほとんど差がなくなっていることがわかる。

そこで次に A B C の合計を横にみると、すなわち、93, 66, 53, および 46 という数字から、土壌は土性によって合格しやすいものとしにくいものと分けられることがわかる。すなわち、C と CL の区分は、HC および L・S 区分のものに比べ当てにくいことがはっきりとわかる。表中の二重星はその間で高度に有意な差があることを示している。

C と CL 区分が合格しにくいことを示す他の情報としては、いまこの 114 点の中で 3 名とも判定が不合格となった点数を表 4-4 の最下段に示しているが、これをみてもわかるように C と CL に 3 名のトリプルミスが集中しており、この区分が不合格率の高い土性区分であることを示している。ただし、この効果も順序効果を考えるとまたかわってくるので、後で検討している。またさらに、この現象がなぜおこるかについても後で検討する。

### 3. 判定に及ぼす層位別の効果

一般の水田土壌では作土の有機物含量が最も高く、作土下はやや低く、下層土になるとほとんど含まれてない場合が多い。したがって、何断面かの土壌について層位別の土性判定結果を調べることは、まず第 1 にこの土壌有機物の触覚判定に及ぼす効果を調べることになる。その他、表層と下層ではある要因、たとえば、遊離酸化物のセメント化作用が働いて、触覚は同じだが土性が違うといった場合、あるいはその逆があるかもしれない。このような点を検討するため、前記 114 点を層位別にソーティングし表にしたのが表 4-5 である。

まず最初、作上、作土下、下層土について表を縦にみても、その各々の内部に有意な差はないということである。いいかえると、A も B も C も各層の適中率に本質的な差はないということである。そこで、次にこの合計を横に眺めると、この 3 層の合格合計は 78, 81, 99 となるが、試料数合計  $35 \times 3$ ,  $34 \times 3$ ,  $45 \times 3$  に対する合格率として検定するとこの 3 層間でも有意な差は認められない。

表 4-5 層 別 効 果 (点 数)

	作	土	作	土	下	下	層	$\Sigma$
供 試 点 数	35		34			45		114
A	26		27			32		85
B	25		27			30		82
C	27		27			37		91
$\Sigma$	78		81			99		258

各層別内および各層別間で合格率に有意差なし



つまり、しろうととかベテランとかいってみても、こと土性の触覚判定に関しては、ちょっとまじめに練習さえすれば、もう50点前後で判定数に有意な差がなくなるということである。ただ長年、風乾細土の土性を指先でいじり続けてきたいわゆるベテランのCも、実は正確に当てるとの意味でのベテランではなく、このような試行錯誤的方法によって、適中率があがってくるということは、かなり本人の主観が先行していたと考えてよい。AとBは前半部、後半部で合格率の上昇は認められても $\alpha=5\%$ という制限のもとでは有意でないのにCについては高度に有意となる点がこのことを物語っている。

もちろん、A, B, C をこみにしてしまうと、推定精度が上がるので前半部、後半部での合格率の上昇は高度に有意である。

これを適中率、つまり合格数を判定数で割った値を出してみると前半部では67%となる。これを $\alpha=5\%$ で信頼限界を推定すると60ないし74%となる。一方、試行錯誤的訓練を終った後半部では、平均適中率は84%に急上昇していることがわかる。この場合の $\alpha=5\%$ の信頼限界が79ないし90%である。

## 5. 土性と習熟度との関係

合理的に練習すれば、全くのしろうとでも短い期間でベテランと差がなくなることがわかったので、この変わり方はしろうとばかりの集団とはたしてどんなに変わっているかをまずしらべた。このため、京大農芸化学科3回生45名全員の協力をえた。これはBがかつてしろうとであったにしてもその期間はごく短く、これがしろうとであるという十分な数のデータをうることができなかったからである。

方法は次のようにした。まず上記45名の学生に対し、土性のはっきりした、三角図表でいうと、土性の区分ができるだけ中央にでてくるような土壌を5点、具体的にはHC, LiC, SCL, L, Sの5土壌について約1時間練習をしてもらった後、すでに前記3名が使った114点の土壌のうち土性別にランダム抽出した10点を取り、触覚判定をしてもらった。合格・不合格の判定は前の場合と同様である。表4-7は、この結果と共に、前記3名の前半部、後半部を加えて表にしたものである。ただし、この場合は判定数がそれぞれ異なっているので、表がより理解しやすいよう、分子に不合格数、分母に合格数をとっている。分母に供試点をとらなかったのは二項確率紙の使用上の理由による。

まず、この表を縦に眺めるが、これは上段の後半がいわゆるベテランクラス（以下第1クラスと呼ぶ）を、中段の前半がある程度練習を積んだ集団（以下第2クラスと呼ぶ）を、そして最下段の学生（以下第3クラスと呼ぶ）がいわゆるしろうとの集団を意味すると考えてよい。

さて、HC区分については、下から18/72, 6/45, 6/48となっており、この間の差は有意でない。すなわち、全くのしろうともベテランもこの区分を間違える確率にほとんど差はないこと、いいかえると誰でも同じように合格できるということであるし、また、同じように間違えるとい



表 4-7 土性 と 習 熟 度  
(分子は不合格点数, 分母は合格点数を表わす)

	HC	C	CL	L.S	Σ
後 半 (第1クラス)	6 / 48	14 / 37	2 / 31	4 / 23	26 / 139
前 半 (第2クラス)	6 / 45	22 / 29	26 / 22	4 / 23	58 / 119
学 生 (第3クラス)	18 / 72	114 / 21	71 / 19	22 / 113	225 / 225

うことでもある。

つぎに、C区分になると、第3クラスと第2クラスとの差は高度に有意であるが、第2クラスと第1クラスとの差は有意でない。つまり練習によって、簡単にある程度までは合格率は上昇するが、そこから先は壁が厚く、なかなか上達しがたくなることを意味している。

また、CL区分については、第3クラスと第2クラスの間および第2クラスと第1クラスの間高度に有意な差がある。このことは、このCL区分の触覚判定は練習によって簡単に上達し、馴れるにつれて、やがてはほとんど完璧に近い適中率を出すようになれるということである。前項 2.においてCLがまちがいやすいといったのは、こみにした値についてであり、このように分けるとCL区分については別の見解のなりたつことがわかる。

さらにL, S区分については、この3クラス間で有意な差がないことから、誰でもある一定の適中率はだせるということである。しかし、逆にいえば、HC区分と同じようにベテランでもけっこう同じように間違えることがあるということである。

終わりに、この合計をみると、これは全く常識通り、225/225が58/119となり、ついで26/139となる。この変化は高度に有意であり、合理的な練習さえすれば合格率は上昇するというものである。

このことは、同時に、いくらベテランでも合理的な練習をしなかったら、たとえ10年分析しても、所詮主観的判定の域は脱出できず、依然としてしろうとであることを意味している。この観点にたつて、判定員 A, B, C を眺めなおすと興味がある。

では土性によってなぜこのように適中率が異なってくるのであろう。まず考えられるのは各土性が三角図表上中に占める面積である。ところが練習してもなかなかうまく当たらないCの区分(SC, LiC および SiC)は±5%の幅が上下に加わるので実際の面積は最も広がっていること、一方、練習によって合格率の急上昇するCL区分(SCL, CL および SiCL)は±5%の幅

を上下にとっても一番面積が狭いことを考えると、合格率のよい悪いは単に、土性の三角図表中に占める面積の大きさととは考えられない。

考えられるのはむしろ、近接する土性の類似性と触覚の先天的あいまいさである。具体的には、HC, LiC および SC の三つが一点に交わる付近では、粗砂が非常に強く指に感じるが、しかも、その量を触覚で定量的に判定することはきわめてむずかしいことが一つある。そしてさらに、HC, LiC, SiC が一点に交わる付近では、多量の粘土とシルトが含まれているので、その両者の比を定量的に触覚判定することが非常に困難であることがいま一つある。この観点に立って、データをこまかく観察すると、この見解が妥当であると認めざるをえない。一方、CL 区分は面積は狭くても、はっきり異なる両区分、具体的には SC と SL, LiC と L, SiC と SiL というはっきり違う土性の間にあって、その漸変域を占めているので訓練さえすればほとんど確実に適中できるようになるということであり、これが土性の、習熟による適中率上昇の関係を支配しているものと推察される。

### 6. 合理的土性触覚判定法

以上述べてきたように、合理的な練習をすれば、しろうと、ベテランの区別なく最低80%の適中率に簡単に到達できることがわかった。そこで、もし、このような平均合格率80%以上を示す判定員が得られれば次のようにすればよいであろう。

すなわち、3名共に同一判定ならその値を、2名同一判定なら多数決、3名共に異なった場合は三角図表上の平均値ということにする。いまこれを、前記後半部55点について適用すると表4-8のようになり、合格率は91%となる。これを  $\alpha=5\%$  でその信頼限界を推定すると82%ないし97%となり、実用上、高い信頼度で使いものになることがわかる。

表 4-8 土性触覚判定の信頼性（後半部より推定）

	合	格	不	合	格	Σ
3名同一判定	21		3			24
2名同一判定	28		2			30
3名異判定	1		0			1
Σ	50		5			55

$\frac{50}{55} \rightarrow 90.9\%$   
 $\alpha=5\% \quad 82\sim 97\%$

そこで最後に、タイ、マラヤ、セイロンよりランダムにえらばれた57点の土壌について、この方法により、前記3名で触覚判定をし、このルールに従って決定したところ、53点が分析値と一致した。すなわち、この場合は総合合格率は93%、 $\alpha=5\%$ における信頼限界は86%から98%となり、この推定法には信頼性があることを確認した。

## 7. 触覚判定法の問題点

ここで扱った触覚判定法はすべて風乾細土を使ってなされたものである。しかし、土性の触覚判定は研究室に土壌を持ち帰ってからやるのではあまり意味がなく、むしろ現場で敏速に判定に使える点に特徴がある。

この場合一番問題になるのは、現場土性と、風乾細土にした後の土性との違いである。一般の沖積土で、特に礫含量が高くなく、かつ水分も圃場容水量程度までならば大して問題はないであろうが、次の場合はかなり問題になるのではなかろうか。

そのひとつは、半風化礫を含む土壌である。これらは、ラテライト的な土壌にしばしばみうけられるものであるが、強く指で押しつぶせば、たしかにつぶれるが、そのままだと礫とも考えられるといった礫を含む土壌である。このような土壌の土性を現場でどうみるかである。しかし、このような土壌を風乾してしまうと案外堅く固まって、指でちょっと押えたくらいではつぶれなくなるので、礫と判定されやすくなる。

また、礫含量はいくら高くても、風乾細土に対する判定では、径 2mm 以下のものについてであるので、とくに 2mm 付近の礫を多く含む土壌の現場での判定は注意を要する。

さらに、湛水土壌の土性は、過飽和の水分のもとで土性をみることになるので、これも風乾細土を湿して測定する場合と触覚はかなり異なってくる。これは本報告では検討していないが、同じ土性の土壌で湿し方をかなり極端にかえて触覚測定法を練習することは、水田土壌、とくに湛水下の土壌の土性を判定するときには役立つであろう。そしてさらに、自分の判定法の適中率の信頼限界を推定しておく必要もある。これは、とくに土壌調査をするものにとってとくに必要であろう。何故なら、信頼性のない判定、つまり強いカタヨリを持っている判定の平均値はしばしばナンセンスであるからである。

## V ま と め

まず、土壌の機械分析法として最も簡単な比重計法に対して、統計的手法による検討を加え、これが、標準法であるピペット法に比べ、精度、正確さの点で決して劣っていないことを確認した。

ついで、とくに東南アジア水田土壌の分析を前提として、方法を合理化し規格化した。そしてつぎに、そのマスプロ的定量の実施法を示した。ついでこの規格化された方法の再現精度を調べ、この規格化により再現性が確保できることを示した。

そしてさらに、この比重計を基準にし、とかく主観的になりやすい土壌の触覚判定法に検討を加え、触覚判定の際に現われるいろいろな要因効果を、パンチカードと二項確率紙で検討し、客観的な解答を与えた。

そして最後に、どのようにすればより合理的な判定ができるかの一例を示した。

### 第3章 土壌分析法における問題点の開発と改善\*

#### 1 は じ め に

土壌分析法をいかに合理化していくかについて、合理化の進め方、またその根本理念、さらにその具体的実施例などについて、その主な点は前章までに述べられた。そこで土壌分析のもつ意味、また土壌分析が土壌学研究の中で占める位置などについて、このあたりでいま一度ふりかえり考えなおしてみるのも、合理化問題を考える上に役立つものと考えられる。

さて、現在の土壌学の研究の進め方は、多様多岐にわたっているので一概にはいえないが、たとえば、次のような考え方、進め方に一つの基本形があるであろう。

すなわち、この考え方では、土壌学を一つの球にたとえ、これが次の4段階を内蔵する。

第1段階： 土壌は農業手段として、あるいは、たえず生成変化する自然物としてとりあつかわれる。したがってこの部門が土壌と接するとき、土壌は生きた土壌としてとりあつかわれ、理解される。土壌調査、土壌サンプリングなどがこれに相当し、総合的な土壌学の知識と経験が要求される。

第2段階： ここでは土壌は単なる研究材料であり、物質としての土壌がとりあつかわれる。この分野での最も重要な業務は土壌分析であり、物質としての土壌がその理化学的特性を測定され、形を失い数値となる。産業分類における第2次産業がそうであるように、もっとも合理化されやすい部門である。いいかえると、最も生産性を向上させやすい部門でもある。

第3段階： 物質としての土壌はもはや存在しない。ここでとりあつかわれるのは、第2段階でえられた土壌の第1次理化学的特性値のみである。したがって土壌は抽象化された数値としてのみとりあつかわれ、この段階でより高次の情報に加工される。近年しだいに脚光をあびつつある電子計算機による大量情報処理は、この部門の重要な業務となろう。この場合、第2段階で大量生産される第1次情報としての第1次特性値の品質が、この部門の業務の進行を左右するようになるであろうことは必至である。

そして、さらにこの第3段階についても、第2段階と同様、あるいはそれ以上に合理化が重要となる。これは、この部門の合理化があつてこそ、第2段階における合理化、つまりデータのマスプロ法の効果があがってくるからである。

第4段階： 第3段階でえられた情報を具体的に土壌学全体の分野に適用する部門、あるいは、その計画を担当する部門である。この意味では第0段階と呼んでもよく、第1段階から第2、第3へと回転をつたえる原動力になる段階であると同時に、第3段階で高度に抽象化された土

\* 松尾嘉郎，川口桂三郎「土壌分析法の合理化に関する研究（第5報）土壌分析法の問題点の開発と改善」『日土肥講要集』14，（Ⅱ）12（1968）

壤の知識を、最も具体的な土壌を扱う第1段階にうけわたす仕事をする段階でもある。土壌学分野における教育、あるいは情報の提供などもこの段階の業務となる部分が多い。

この関係を図示すると図5-1のようになり、土壌学という一つの球が、土壌という大地の上を時間とともに四次元的に回転しつつ前進している姿にたとえることができる。あとおしするのは関連学科の進歩、研究への投資、研究者の質と人間関係の調和である。

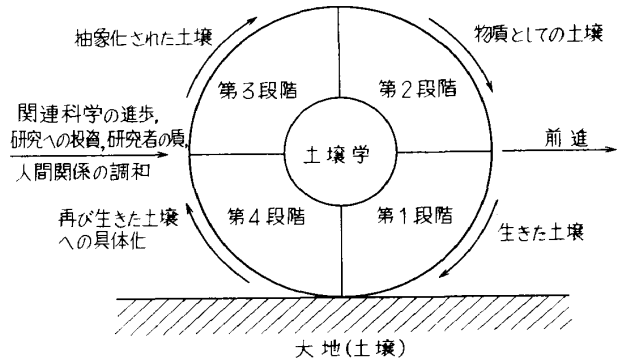


図 5-1 土壌学の一つのサイクル的な考え方

したがって、この考え方では、土壌分析は調査を主体とする第1段階とデータの総合的解析を主体とする第3段階とを結ぶ、データ生産部門である第2段階の中での重要な業務である。それにもかかわらず、土壌調査ということになると、多くの場合、第1段階の仕事のはなやかさに比べ第2段階の仕事は地味になりやすい。そのため、経験的に未熟な補助員をアルバイトにやとい、いきなり分析させるということも決してありえないことではない。そしてこのような場合、測定された第1次特性値は、バラツキやカタヨリの管理についての配慮や誤差の概念において欠けているにもかかわらず、土壌特性の数量化を、客観化であると過信し、個々の数値をあまりにも絶対視している場合がないとはいえない。

さらにある地点の土壌の平均値を求めたいとき、サンプリングした土壌から風乾細土が調製される一つの段階だけをとってみても、その土壌のサンプリング地点の平均をうまく代表するような試料が調製されていないとき、この段階で生じたカタヨリは、以後の分析や解析でどのように補正され、理解されていくのであろうか。あるいは分析の段階でおこるカタヨリに対してどのような処置をとっているのであろうか。これらはすでに何度も述べてきた正確さ、あるいは広い意味での再現精度の問題である。

そして一般には、このような状態でなされる一般分析では、分析数値のカタヨリ、あるいはバラツキ幅などについては分析を実行している人達ですら気付かない。気付いているのはたえず統計的に管理を続けている人だけである。

しかもこのデータが、何の注もつけられることなく解釈の場、つまり第3段階へ引きつがれるとき、どうなるのであろうか。バラツキが大きすぎるときは結論はでない。もちろん、これは困る。だがこれに対しカタヨリはいくらあっても結論がだせる。むしろ、バラツキにくらべカタヨリがきつければきついで、結論はでやすい。だがこのとき、処理された情報はつよくかたよった結論しかだしてくれない。そしてこのことのほうがもっと困る。

一見きれいに見えるデータが、実は強いカタヨリにほかならず、したがって非常に特殊な現

象、あるいは間違いである場合も多々ある。これに対し、一見かなりひどくばらつくデータから、より客観的な結論が引き出される場合もまたいくつかある。すぐれた第2次段階とは、品質のいいデータを生産する場であり、その技術と理論をはぐくむ場でもある。そして、品質のいいデータとは、バラツキが小さいということだけでなく、均等なバラツキをもつデータであり、カタヨリに対して信頼性のあるデータである。

この観点から、ここで一度数多くの人達によって出されたデータを、見直してみたいと思うが、これは土壌分析におけるさらに新しいいくつかの問題点をみつけだすのに役立つと思う。

## II 検 討 法

以上述べてきた若干の問題点も、結局は分析法が簡単であり、したがって大した練習なしに誰にでもでき、しかも精度と正確さについて信頼性のあるものであれば、問題でなくなるはずのものである。しかし、現実にはすべての定量法が必ずしもそうはなっていない。そこに問題がある。

そこで、本章では、京大農芸化学科3回生45名を対象に、昭和42年4月より6月まで行なわれた土壌学実験の結果を解析してみることにする。これは一方で理想的な土壌分析法を規格化する際の資料をうるということが一つの目的であるが、同時にこのデータを解析することにより、新しい問題点およびその改善法をみつけだすことを主目的としたものである。

表 5-1 学 生 実 験 測 定 項 目

項	目	測定元素あるいは測定値	試料*	定量数
無機定量実験	重量分析	Fe	a	1
	容量分析	Fe	a	1
	吸光分析	Fe, Si, Al, P	b	8
	炎光分析	K, Na	b	2
土壌分析	pH (H <sub>2</sub> O KCl)	pH	e	2
	水溶性全塩	m mho/cm (20°C)	e	1
	0.2N塩酸可溶	Fe, Si, Al, P, K	e	5
	Bray法リン酸	P	c, e	2
	サク酸可溶ケイ酸	Si	e	1
	CEC (A) と (B)	me/100 g	c, e	4
	置換性塩類	Ca, Mg, K, Na	c, e	8
	遊離鉄2法 (Mg還元と日光還元)	Fe	c, e	4
	機械分析	H <sub>2</sub> O, 粗砂, 細砂, シルト, 粘土	e	5
	土性触覚判定	三角図表上の位置	d	10
* 試料	a 無機標準試料	1種	b 無機試料	9種
	c 土壌試料	9種	d 土壌試料	10種
	e 土壌試料	45種		

とりあげた実験項目は表 5-1 に示すとおりであり、試料は無機試料と土壌とからなり、配分はすべてランダムに行なわれた。これに要した分析延時間は約6,000時間・人であり、評価可能な測定点数は2,000点を越えた。そこで、このデータは、まず、人名別パンチカードにパンチされ、ソーティングにより、測定者の実験室内での位置、実験グループ、試料別などの区分も同時に簡単に行なえるよう配慮された。

実験台の配分は図 5-2 に示す。すなわち、学生は名前のアイウエオ順に4名一班とした（ただし11班のみは5名となっている）が、試料はたとえば9種一組のものを与える場合だと図中のかっこの中の番号のものを与えた。これにより、班のカタヨリを消却した。しかし班ごとのカタヨリの解析が必要な場合は、試料配分をかえること、あるいは解析法を考えることで、このカタヨリの検出も可能であった。

なお、解析に用いたデータは上記2,000点のなかから紙面の都合でごく一部しかえらばなかったが、考察に必要な主要点だけはなるべくくわしく扱った。

測 定 機				班
4 (4)	3 (3)	2 (9)	1 (1)	1
8 (1)	7 (7)	6 (6)	5 (5)	2
12 (4)	11 (3)	10 (2)	9 (8)	3
16 (8)	15 (7)	14 (9)	13 (6)	4
20 (4)	19 (3)	18 (1)	17 (2)	5
24 (5)	23 (9)	22 (6)	21 (8)	6
28 (3)	27 (1)	26 (7)	25 (2)	7
32 (9)	31 (4)	30 (2)	99 (8)	8
36 (2)	35 (6)	34 (7)	33 (5)	9
40 (1)	39 (9)	38 (5)	37 (8)	10
44 (5)	43 (4)	42 (6)	41 (7)	11
測定機	測定機	測定機	45 (3)	

図 5-2 実験台の配分図  
 (机上の番号は名簿の番号  
 ( ) 内番号はある9種一組を与えたときの試料番号)

### III 解析結果とその考察

#### 1. 検量線の検討

分光吸光分析法を採用する場合、最も基本となるのは標準溶液と測定操作の管理である。そこで、まず最初、45名によってえられた、Fe\*, Si\*\*, P\*\*\*, Al\*\*\*\* の4元素の標準溶液の検量線を  $\bar{X}$ -R 管理図で解析した。群分けは、図 5-2 に示す番号にしたがい5名一組、9グループに分けた。その結果は図5-3に示す。ただし Si だけはこちらで調製した標準液を渡している。

この図からみてわかることは、Fe と Si については  $\bar{X}$  および R の両管理図とも良好な管理状態を示し、しかも、この精度は、われわれの研究室で約2カ年半にわたり書きつづけてきた管理図ともよく一致し、したがって R 管理図の示す精度、 $\bar{X}$  管理図の示す正確さともに全く問題のないことを示している。

このことは、この2元素については、誰が行なっても、また少々乱暴に行なっても一定の値

\* o-Phenanthrolin 法<sup>42)</sup>  
 \*\* Mo-Blue 法<sup>42)</sup>  
 \*\*\* Mo-Blue 法<sup>27)</sup>  
 \*\*\*\* Aluminon 法<sup>42)</sup>

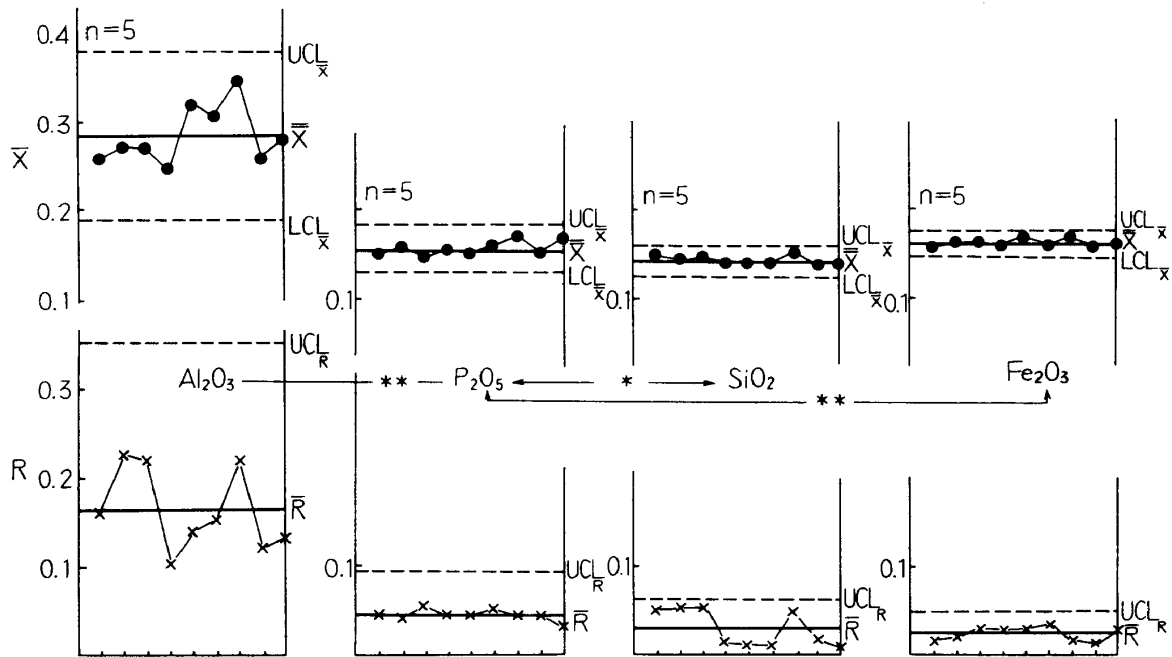


図 5-3 検量線の  $\bar{X}$ - $R$  管理図  
(各酸化物 I PPM の吸光係数)

ができるということの意味している。つまり、理想的定量法なのである。

しかし、Pについては規格法の期待されるバラツキにくらべやや大きなバラツキがでている。これは、すでに第1章でも述べたようにPの発色条件は相当厳格に守られないとバラツキが大きくなるということの証明であり、実際45名のなかの何名かの大きなバラツキがきいてきている。しかし、それも特定のものに異常値として現われたのでないことはR管理図が正常な状態にあることからわかる。

さらにAlについては一見使いものにならないくらい大きなバラツキがでている。しかし、精度を表わすR管理図のバラツキ方が特に異常とは考えられないことから、おこるべきバラツキがおこっているとみるべきである。つまり、アルミノン法では温度、pH、放置時間などを無視して一定の吸光係数は存在しないということであり、定量の都度、標準液を発色させ比色せよという従来の考え方からみてきわめて妥当な結果を出している。

なお、この4元素の定量法のバラツキ方のちがいは、これをC.V.になおし、F検定したが、これが図5-3の中で星印によって示されている。一つ星、二つ星はそのバラツキ方が、それぞれ有意および高度に有意にちがっていることを意味する。

## 2. 標準試料の定量値

次に、研究室の標準試料である高槻水田土壌を用い、常法にしたがい0.2N HCl抽出液2lをまずつくり、それを0.2N HClを使い一定割合に希釈し、9種の試料をつくった。この試料を前記9グループに配分し、Fe, Si, Al, P, Kの5元素が定量された。



この場合の管理限界線のきめかたはすべて以下述べる方法によったので Fe についてののみ示すと図5-4 のようになる。すなわち、濃度の異なる9種の試料は、研究室における統計的管理状態で定量され、この値を Y とした。一方試料は一定の割合で希釈されているので、抽出液混入%を X とし、回帰分析により X に対する Y の回帰線を推定し、これを  $\bar{X}$  と規定した。これはいままでの  $\bar{X}$ -R 管理図では  $\bar{X}$  は X 軸に平行な  $\bar{X}$  線の上に現われるが、この場合ではある一定の傾をもった回帰線の上下に、X あるいは  $\bar{X}$  が現われてくるからである。

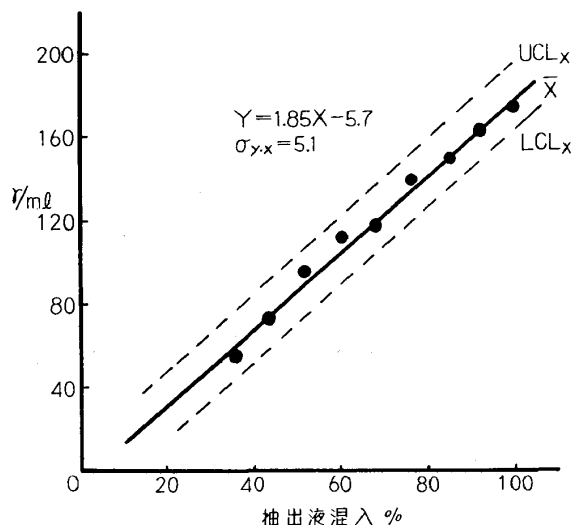


図 5-4 分析管理限界の図示  
o-phenanthraline 法  
510m $\mu$

このようにして求めた  $\bar{X}$  (もし  $\bar{X}_i$  をプロットする場合にはこれが  $\bar{X}$  となる)の上下に X に対する Y の回帰線からのバラツキ  $\sigma_{y \cdot x}$  の3倍をとり、これを X の上下管理限界とした。

このようにして定めた n=1 の  $X_i$  の管理限界について、これに入ったものと、とびだしたものの個数を5元素の定量法について表にまとめると表5-2のようになる。

まず、試料の濃度について眺めてみると、高濃度の場合は合格が58点、不合格17点であり、中濃度、低濃度についても表に示してある。この値を二項確率紙を用いて検定すると、この3者の間に差は認められない。つまり、合格、不合格は濃度とはいちおう無関係に起こっていることがわかった。そこで次に、図5-2に示す機の並び方にしたがって、北から机単位で五つの

表 5-2 標準試料分析合格表

	高濃度		中濃度		低濃度		$\Sigma$	
	合	不	合	不	合	不	合	不
K	14	1	14	1	12	3	40	5
Fe	14	1	11	4	12	3	37	8
Si	15	0	10	5	12	3	37	8*
P	11	4*	10	5	11	4	32	13**
Al	4	11	10	5	8	7	22	23*
$\Sigma$	58	17	55	20	55	20	168	57

← 有意差なし →

\*  $\alpha=5\%$  有意

\*\*  $\alpha=1\%$  有意

グループに分けてみたが、これも有意な差は認められない。つまり、机の並び方、あるいは特定の班が特に合格率が高かったり、低かったりということもないこともわかった。

そこで、この合格表を全部こみにし、つまり具体的には元素別で横に合計した。この値が同表右端に示されている。表中の星はこの値を二項確率紙で検定した結果である。すなわち、このちがいは、先の図 5-3 に示した検量線のバラツキ幅と密接に関係しており、A1 が最も悪く、ついで P、最もよいのが K、Fe、Si の三つである。

このことは検量線の再現性が、定量値の正確さと密接に関係をもっているということである。いかえると、検量線は定量の都度求めるから、検量線が少々不安定でも大丈夫という考え方は、必ずしも正しくはない。とくに、分析技術の未熟な者に対しては、このような方法は不適當であることをはっきり示している。

次に、ここで定量された値を計量値として扱うことにしたが、一つの重要な問題がでてきた。それは、計算違い、かん違いが意外に多いことである。不合格な測定値を計数値として扱う限りでは、3 シグマをとび出した値の数だけが問題で、とび出し方はもう問題にならないが、計量値として扱う場合は、とび出し方、つまりどのくらい遠くにとびだしたかが問題になるからである。そこでいちおう 3 シグマをとび出した値についてだけレポートの原簿\* を再調査し、計算違いの判明したものは再計算し訂正した。もちろん、合格の中に計算違いあるいはカンニングで偶然に合格したものがないとは断言できないが、全部についての再調査は時間的にできなかったのを省略した。このような方法でいちおう訂正した値について、これを図示したのが図 5-5 である。なお最も多い計算違いは測定値を風乾細土当りになおすときの係数の間違いであり、これはカタヨリが測定値の一定倍になってでてくる。これを幾何学的間違いと呼ぶ。そして、いま一つのタイプは、ブランクの差し引き方などにみられ、カタヨリの補正のしかたの間違いである。これは測定値に無関係に一定数かたよっているのが普通である。これを算術的間違いと呼ぶ。ただし、これらの間違いはいずれも一定のカタヨリを示すので検出は比較的容易である。そしてこれ以外にこれらの法則に従わないいわゆるでたらめな間違いが少数あるが、これが本当に困る間違いである。

さて、まず精度であるが、この  $R$  管理図が示すように、Si の中の 1 点を除き、いずれも良好な管理状態を示しており、精度上とくに異常さは認められない。そこで  $\bar{R}$  を計算し、ついでその標準偏差を算出し、C.V. % を求めた。この値が図の下段に C.V. % として記入されている。なお参考のため、先に求めた標準溶液の C.V. % を最下段のかっこの中に示している。この 2 組の値を比較すると次のことがわかる。すなわち、計数値の場合と同様、分光吸光法による定量値の精度は標準液の検量線の C.V. とよく似ており、いわゆる感度が常数として存在するか

\* 本実験では実測値、計算法などのすべてを提出させたので、その原簿を調べれば計算違い、かん違いが検出できた。

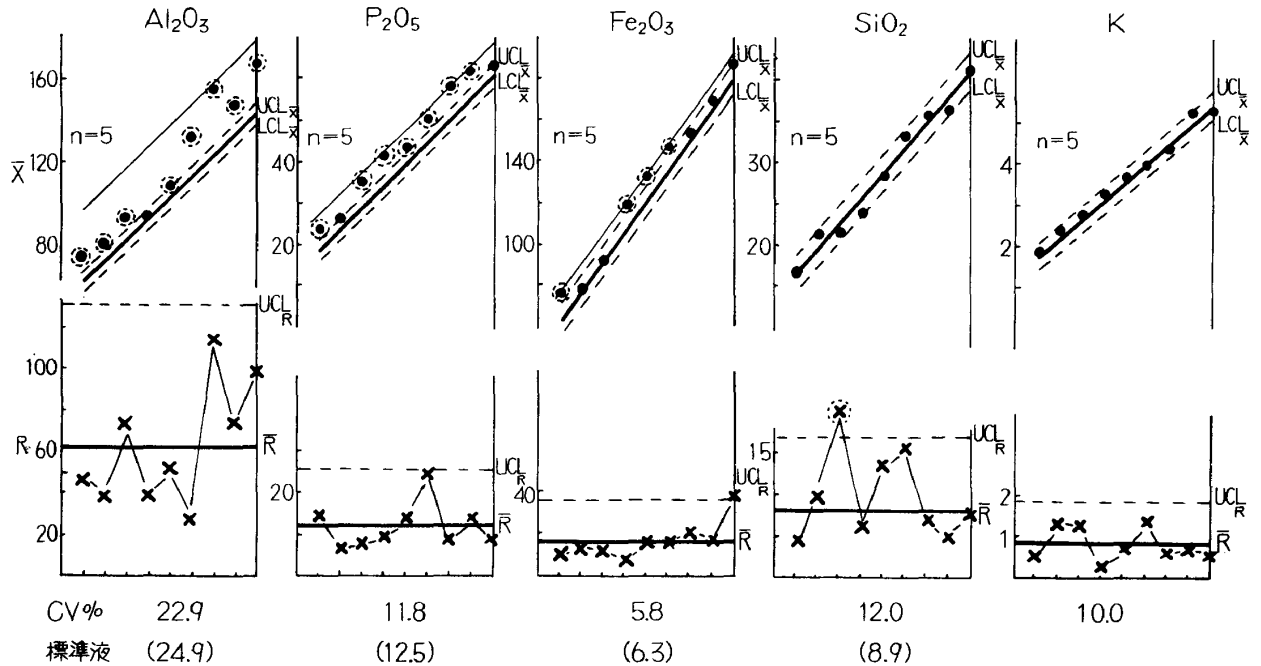


図 5-5 標準試料の  $\bar{X}$ -R 管理図  
(単位 PPM)

どうか、後の定量の精度のきめてになることがわかる。つまり、吸光係数が一定値をとる定量法では、定量のつど標準液を発色させることは異常原因を見つけるためには有効であっても、それによって正確さが本質的によくなるものではないということである。その例として、本図に示すケイ酸では、感度つまり測定機の 1 目盛が示すケイ酸の量を常数として学生に与え、学生は標準溶液の発色を省略して、未知試料を分析したが、この図からもわかるように、 $\bar{X}$  管理図は良好な管理状態を示している。

しかし、一方、Fe, P, Al については測定の都度、標準液と比較する方法を採用しているにもかかわらず、図中 2 重丸で示すように強いカタヨリを示している。ただし破線で示した管理限界はいずれも先図 Fe について求めたような方法、つまり回帰分析でバラツキを算出し、ついで  $n=5$  の管理限界を算出したものである。したがって、これは  $R$  から求めたものでなく、われわれの研究室で採用している限界を  $n=5$  の管理図にあてはめたものであるが、これでは管理できないことがわかる。

そこで、今度は、改めて  $R$  管理図から  $A_2 \bar{R}$  を計算し期待値  $\bar{X}$  のまわりにとり、これを実線でいれてみると、全定量値について問題がなくなる。

このことは、これらの定量値では再現精度の概念が変われば、その推定値が大幅に変わるということであり、最も重要なのはこの点である。

すでに述べてきた若干の定量法についても、その各々の節の中でとりあつかってきたように、くりかえし精度はほんのバラツキの一小部分であって、たとえ同じ人であろうと、別の日の測

定のバラツキということになると、つまり、再現精度ということになると、その標準偏差は普通2ないし3倍になるのが普通である。人が変われば当然変わる。しかもその変わり方はくりかえし精度の10倍以上になるのも決してめずらしくない。それは、個人差によるカタヨリが、再現精度ではバラツキの概念でとらえられるからである。この点からは、いろいろな人によって定量された多くの値を比較するとき、一定分布をもつカタヨリ、すなわち信頼性のあるカタヨリならば、バラツキとして理解できる推定法を採用する必要があるだろう。

さらにいま一つ重要なことは、このようにして検出されたバラツキ幅は、かん違い、計算違いが入っていないければ決して故意に生ずるバラツキではなく真実の一部であるということである。そしてこのバラツキを故意に小さくしようとすれば必然的に強いカタヨリが生まれるということでもある。

### 3. 水田土壌作土の分析

供試土壌は秋田および岐阜の水田土壌作土から選ばれた9点であり、学生への配分はランダムに行なった。この試料の測定項目は表5-1に示すとおり実際は9項目あるが(試料Cがこれに相当する)、ここではそのうち6項目だけについて示す。表5-3はこの6項目について、前の

表 5-3 土 壤 標 準 試 料 分 析 合 格 表 (合格/不合格)

項 目	高 含 量	中 含 量	低 含 量	Σ	計算違い
free Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9/6	10/5	10/5	29/16	7
CEC (A)	12/3	13/2	13/2	38/7	5
CEC (B)	8/7	10/5	12/3	30/15	5
Bray P	11/4	5/10	4/11	20/25	5
Exch. Ca	12/3	10/5	15/0	37/8	3
Exch. Mg	11/4	15/0	15/0	41/4	2
Σ	63/27	63/27	69/21	195/75	243/27

場合と同様、研究室で採用しているシグマの3倍、つまり3シグマ法による合格および不合格数を示したものである。表中、分子には合格数、分母には不合格数を示してある。この値を二項確率紙で検定すると次のようになる。図5-6は検定法を示している。

まず、含量の効果であるが、これも先に示した標準試料の場合と同様、その差は有意でない。すなわち、含量が高いから不合格になりやすいとか、なりにくいかいった関係は認められないということである。さらにいいかえると、バラツキの加法性はなりたっており、含量の高低で管理限界線を加減する必要はないということである。

そこで、これらをすべてこみにし定量項目別で眺めると、明らかに差があり、Bray Pの合格率が最も悪く、CEC (A) や置換性のCa, Mgなどとはっきり違っていることがわかる。そしてこの二項確率紙上に占める位置は、見方を変えると再現精度の管理の難易さと考えてよいと

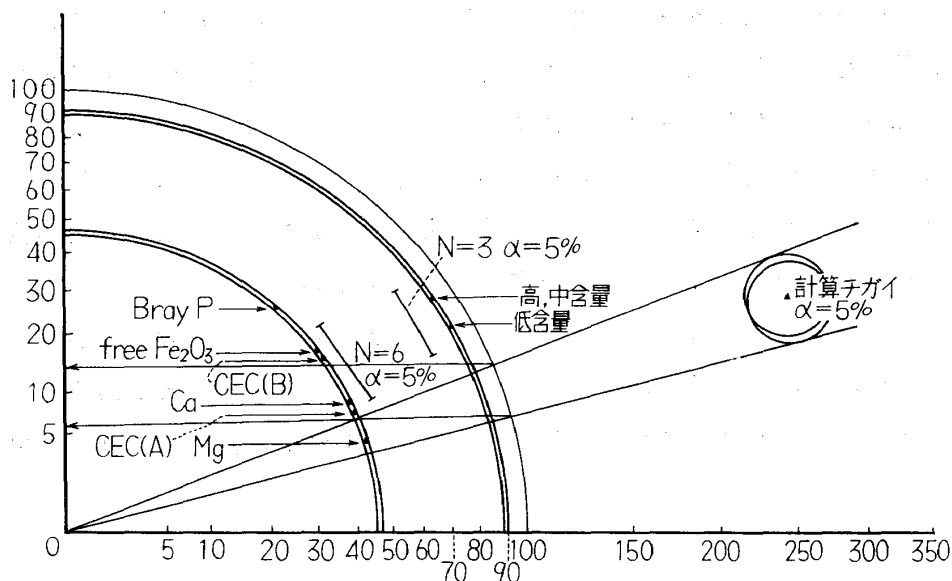


図 5-6 二項確率紙による検定

いうことである。

すなわち、Bray P は概念の異なる再現精度では、再現精度の管理が非常にむづかしいということであり、しかし一方、CEC (A) や置換性 Ca, Mg などは管理がしやすいということ、また遊離鉄や CEC (B) はその中間ということが出来る。

しかし、この場合も計算違いが依然として多く、そのままでは計量値的なりあつかいができないので、3シグマをとびだした不合格値についてだけ再び原簿を再調査し、再計算した結果、明らかに間違いであると判明したものがかなりでた。その点数を表 5-3 の右端に示す。そこで、この計算違いがある定量法について重点的におこっているかどうかをまず見たが、この幅は  $n=6$ ,  $\alpha=5\%$  の幅からみて有意とは考えられない。すなわち、計算違いは定量法とはいちおう無関係におこっていると考えても大した間違いはないので、この値をこみにし、今回の学生実験における計算違いの確率を図中に求めると、平均値として10%、 $\alpha=5\%$  の信頼限界は上限が14%、下限が6%となり、ゆるしい問題であることがわかる。しろうとの分析が使いものにならない最大理由の一つは実はこのように多量の計算違いのデータが全くランダムに混入してくることによることである以上、これをいかにしてうまく発見するか、あるいは根本的に間違いを防止する方法はないものか、すでに前述の場合と同様ここに重要問題の一つがある。

そこで、次にこの間違いの判明した値は訂正した後再び管理図法で精度と正確さを検討した。ただし、ここでは CEC (A)、日光還元遊離鉄、Bray P の3法について説明する。なお、ここで扱った数値は前述のように計算違いの判明したものは訂正したが、たとえ3シグマをとびだしていても、測定がとにかく行なわれ、その実測値から正しく計算されている場合は、測定が正しかったものとして、この値を使っている。その結果は図 5-7 に示す。

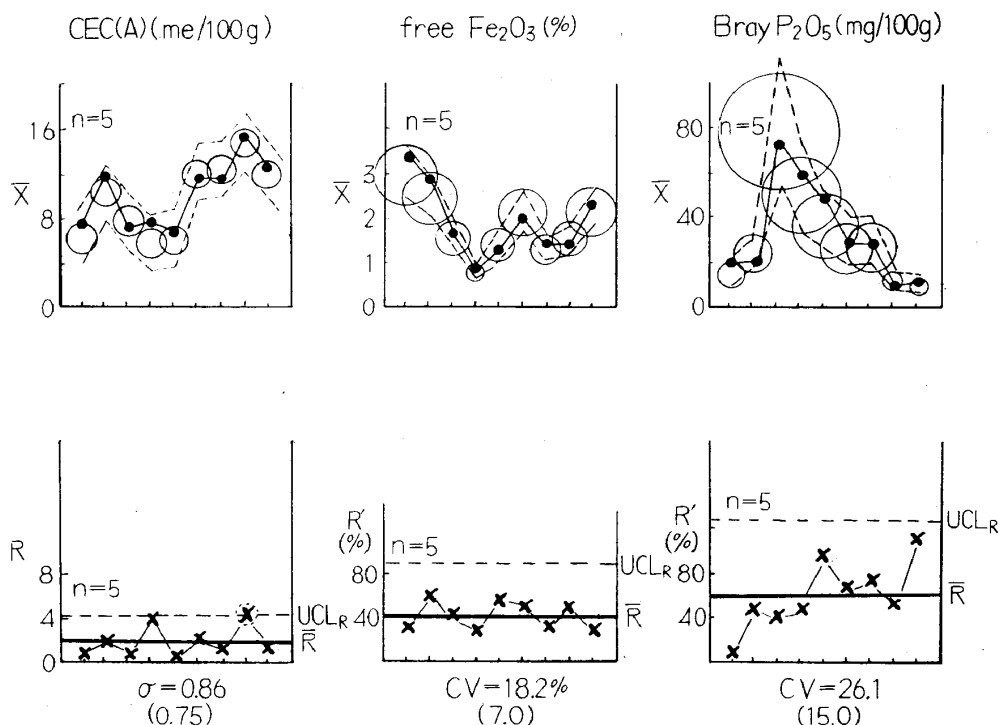


図 5-7 標準試料の  $\bar{X}$ -R 管理図法的解析

図中の破線はわれわれの研究室における、 $n=1$  の管理限界を推定値平均のまわりにとったものである。したがって、 $n=5$  で推定した黒丸のためのものではない。しかし、この破線と黒丸を次のような立場から眺めるとおもしろい。すなわち、すべての黒丸が破線に入っていることは、これら学生たちが生まれてはじめて測定した土壌の第 1 次特性値でも、5 名平均すれば研究室員がただ 1 回測定した値と正確さにおいて変わらないということである。いいかえると、バラツキは少々大きくても正確さを問題にしているかぎりいいのである。カタヨリのないバラツキ方でさえあれば、平均すれば必ず真の値に近づいてくるということである。

では、この場合の精度はどれくらいであろうか。CEC (A) について  $\bar{R}$  から推定される  $\sigma$  は  $0.86\text{me./100g}$  であり、その下にかっこでかこって示してある研究室における値とほぼ等しい。一方、遊離鉄と Bray P については  $n=5$  で最大値と最小値の比をとり  $R'$  管理にしたが、 $\bar{R}$  から推定される  $\sigma$ 、すなわち、C.V. % はそれぞれ  $18.2\%$  および  $26.1\%$  となり、当図下方のかっこ中に示す研究室における C.V. と比べるとかなり大きい。だがデータを生かすためには、この程度のバラツキを認める必要がある。このバラツキを故意に小さくするとカタヨリがでる。

そこで、次に  $\bar{R}$  からえられる  $n=5$  の管理限界  $A_2 \bar{R}$  を求め、期待値のまわりにそれを半径とする円をえがいた。その結果、精度のよい CEC (A) では円からはみ出すもの、つまりカタヨリのきついものが検出されたが、相対管理法の遊離鉄、Bray P はともにカタヨリを出していない。

すなわち、計算違い、うっし間違いがなければ、学生実験のバラツキは少々大きくても正確さについて特に問題はないということである。きれいなデータと正確なデータは明らかに別

である。この例では、一見きれいに見えた CEC (A) のデータが実はかなりきついカタヨリを示しているのに対し、バラツキが大きく一見きたなく見えた遊離鉄や Bray P が平均してみると正確なデータであったことはこのことを示している。

ただし、CEC (A) でなぜ小さなバラツキと大きなカタヨリがでたのかについてはこのデータからはわからなかった。

#### 4. む す び

本章では主として、(学生実験によりえられたデータを用い)再現精度の解析に重点をおいて考察した。その結果、再現精度という概念のもとで、データの棄却率を大幅にさげるためには、たとえ  $\beta$  が大きくなっても、 $\alpha$  を一定にするためにはそこに存在する大きなバラツキを認めざるをえないということである。そしてここに、第1章で述べたように、定量法の合理化を考えていく場合の根本的な一つの立場ができてくる。

すなわち、少々のバラツキには気をとめず、カタヨリを重点的に管理するか、あるいは、カタヨリを犠牲にしてもバラツキを重点的に管理するかである。前者は正確さの管理であり、後者はくりかえし精度の管理である。そしてそのいずれに重点をおくかはデータの使用目的による。

しかし定量法の合理化、すなわち、一般的には土壌分析の研究法の合理化にともない、データのマスプロ化が進めば、このデータの解析は当然再現精度による解析が主体となるであろうことは明らかである。このとき必要なのは、規格化された方法の再現精度の信頼性のある推定である。

そしてこのとき、分析法の統計的管理が、今まで以上に重要となるであろうことも明らかである。そして一般分析では、原則としてすべてが未知試料であることを考えると、今までは研究室単位で保管し、管理してきた標準試料を、できれば学会の部門会などで公定する必要が出てくるのではないだろうか。

一方、これとは別個の問題として、計算違い、かん違い、うつし間違いなどいわゆる非実験誤差の管理も重要である。そこで次にはこの点について問題を展開する。

### 第4章 土壌分析数値のチェック法と解析的利用法<sup>\*,\*\*</sup>

#### 第1節 単相関を利用するチェック法

##### I は じ め に

いかに注意ぶかく実験をしても、測定値は必ずばらつく。もちろん、このバラツキの中には、ちょっとした注意で小さくすることのできるものもあれば、また、いかに努力しても、小さく

\* 松尾嘉郎「土壌分析法の合理化に関する研究(第6報)分析管理用補助測定値の利用法とその問題点」『日土肥講要集』14, (I) 19 (1968)

\*\* 松尾嘉郎, 古川久雄, 岡川長郎, 川口桂三郎「土壌分析法の合理化に関する研究(第7報)多重回帰式によるデータのチェック法, 分析の省略法, および推測的分別定量法」日土肥関西支部会発表(1968, 7, 5)

することのできないものまで色々ある。さらに、実験ミスまで加えると、われわれが測定した特性値の中には、いろいろなミスやエラーが、いろいろな形で入ってくる。これは同一測定を何度も再現的にくりかえすことによって、理論的には避けられるが、実際問題として実行不可能である。そこで、マスペロ法で安心してスピードをあげて分析をするためには、分析数値をチェックする簡単な方法を知っておくことが必要となる。

そこで、まず、ミスあるいはエラーを理解するため、われわれが実験ミスあるいはエラーと呼んでいるものを分類してみると、たとえば表 6-1 に示すような分類ができる。

第 1 級のミスというのは、主としてズボラにもとづくものであり、したがって、バラツキ方やカタヨリ方には定まった傾向は全くなく、一般には訂正が不可能な場合が多く、もっともたちの悪いミスに属する。このミスは

表 6-1 実験ミスとエラーの分類

1 級：ズボラ	無責任な人間のミス
2 級：不注意	計算違い、写し間違いなど
3 級：無知	計画と実施に関するミス
4 級：偶然	統計的管理状態下でのバラツキ

何点のデータ中に何点含まれるといったように、計数值として扱うことができても、そのバラツキ幅を計量値として扱うことはできない。それはそのバラツキ幅の分布に全く信頼性がないからである。

第 2 級のミスというのは、主として不注意にもとづくものであり、計算ちがい、写し間違い、かん違いなどちょっとした不注意が原因で生ずるものである。したがって、測定原簿がしっかり整理されておれば、原簿をしらべることによって、間違い原因が判明する 場合が多い。この場合は、測定値の訂正が可能である。このミスは普通には数百点に 1 点とか 2 点というごく少数であるが、数万点のデータを扱う場合には、この不良点数合計は数百点にもなっていることが推定されるので、決して無視はできない。もっとも、この程度のミスは、多数データの平均値をみる場合、このミスの値がよほど突飛な値でないかぎり平均値を変えるほど大きくなることはないことは、すでにわれわれの研究室で経験済みである。実際、平均値を左右するぐらい大きな間違いだと、直観的に判明するのが普通だからである。なお、この程度の不良率だと個々の数値を問題にする場合にも、このミスのおこっているデータが、ちょうど考察している重要部にぶち当たる確率は小さいが、当たった場合には問題となる。それは、事故死亡率が年間 1 万分の 1 であっても、運悪く事故にあって死んでいく人にとってはそれがすべてであり、確率の問題でなくなるのと同じである。

なお、上述のように、このミスの出現率は普通 1% 以下であるが、管理のやり方いかんによっては、0.1% 以下にすることも可能であり、そしてそのようにもっていくべきである。しかし、前章で扱ったように、この出現率 10% にも及ぶ場合には、単なる不注意とはいえず、むしろズボラというべきものであり、分類上は第 1 級ミスに入れるべきであろう。



第3級ミスというのは、主として無知にもとづくものであり、実験計画のあやまち、採用手段の間違いなどである。例えば、前章の CEC (B) を測るべきところを、CEC (A) を測り (B) だと思って解釈する場合など、これに相当する。その他、前章の比重計法でみられたように、比重計法では常にカタヨリの補正が必要であるのに、それを気付かず省略した場合などもこれに相当するであろう。

だが、この場合、原因あるいは理由さえ判明すれば、そのカタヨリは補正できるし、あるいは解釈法さえ変えれば立派なデータとして役立つ場合も多く、補正のきくミスといえる。しかし、あくまで無知にもとづくものである以上、見落としている場合も多く、しかもかたよった結論を出す悪い意味での原動力となるものであるから、やはり嚴重な注意を要する。

なお、このカタヨリ方あるいはバラツキ方は、一般には計量値としてとりあつかいが可能である。

第4級ミスというのは、統計的には狭義の実験エラーに属するものであり、統計的管理状態下でおこるバラツキである。

したがって、このバラツキ方は一定の分布をもち、計量値としてとりあつかうことができる。実際、 $\bar{X}$ -R 管理、あるいは抜取試験などにより、管理が可能である。

なお、管理状態で検出されるいわゆる異常原因とは、この分類では第1級から第3級までのミスである。

さて、次に、これらミスの管理法あるいはチェック法であるが、第1級ミスはむしろ実験以前の心の持ち方の問題であるので、ここでは、これが数百点に何点しかおこらない第2級ミスを取りあつかう。

このミスは出現率が低いことから、一般には、管理図法や抜取試験では検出できない場合が多く、今までは主として、経験とかカンにたよらざるをえなかった。しかし、特性値の中には、お互いに極めて高い単相関をとるものがいくつかあるので、この関係を利用すると、お互いに特性値のチェックができる利点がある。この場合わざわざチェックのために、いま一つの測定をするというのでは合理化とならないが、お互いにそれら特性値が独立して利用できる特性値である場合には、大いに利用すべきである。

そこで、まず本節では、この単相関を用いた補助測定値によるデータのチェック法について述べる。

## II 両眼対数グラフによるデータのチェック法

その例として CEC (B) をチェックする方法について述べる。まず、問題点を提示する意味で CEC (B) とその供試風乾細土の水分%との散布図を示すと図6-1のようになる。ただし、供

試土壌は、タイ、マラヤ、セイロン、カンボジアなどの東南アジア水田土壌作土 171 点であるが、とくに風乾細土の調製に当たっては、風乾場所、温度、湿度などでできるだけ等しい条件となるよう配慮した。

この図をみてわかることは、特性値出現率が低含量域において高く、高含量に向かい低くなっていること、および、いまひとつは、あたかも扇を半ば開いたように、外に向かいお互いのバラツキ方が次第に大きくなっていることである。前者は特性値の分布を意味し、後者はその測定値のバラツキを意味している。

そこで、まずこれら特性値は広く東南アジアの全水田土壌の中で、どんな分布をしているか、この点から検討することにした。図6-2は供試171点の風乾細土の水分と CEC (B) とのヒストグラムを示したものである。

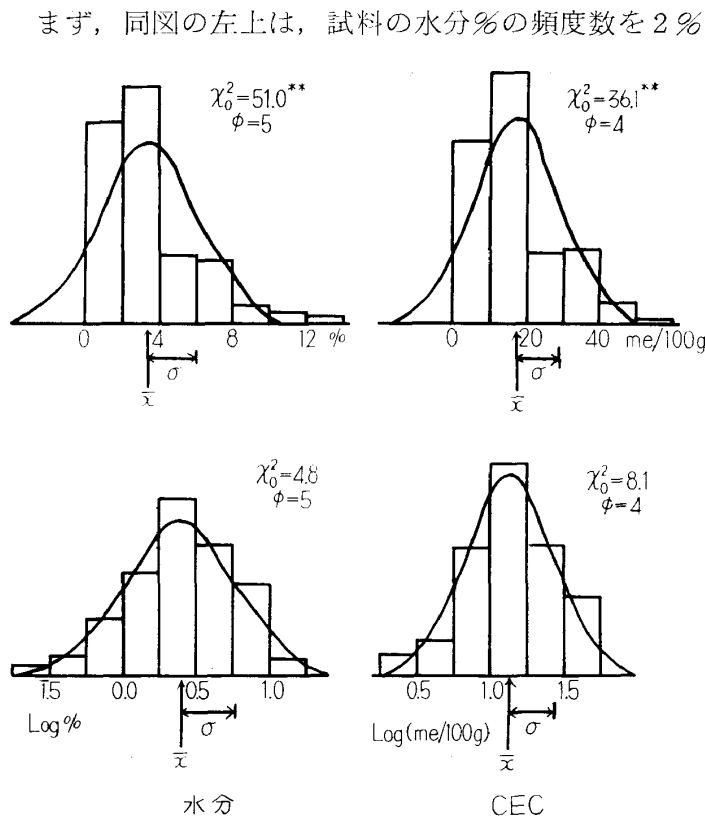


図 6-2 風乾細土の水分と CEC のヒストグラム  
N=171

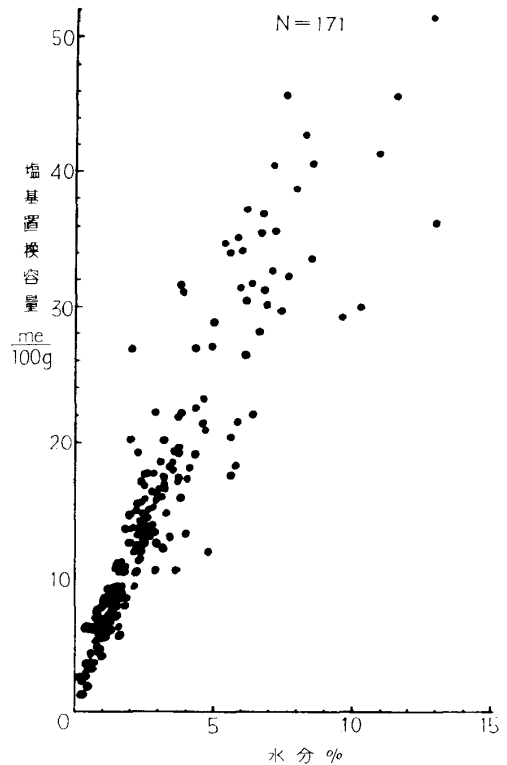


図 6-1 風乾細土の水分と塩基置換容量との関係

同図中に記入したカーブは、このヒストグラムから計算した平均値と標準偏差を用いて計算された正規分布曲線であり、高さは理論的頻度数を表わしている。いいかえるとデコボコのヒストグラムの占める面積とこの正分布曲線との面積は等しくなっている。 $\chi^2$  (カイ 2 乗) はこの正規分布曲線を基準にし、この曲線からのズレの 2 乗を曲線の示す期待値で割り、それを合計したものである。ただしこの場合は、平均値と標準偏差が計算に使われているので自由度は  $N-2$  として計算している。なお  $N$  は解析に用いたヒストグラムの群分け数である。

右上は、CEC (B) について 10me.

/100g 間隔でとったヒストグラムであり、それ以外の事項は前記の場合と同様である。

右下は水分含量%を一度対数変換し、対数值0.25すなわち10の4乗根単位でとったヒストグラムであり、右下は CEC (B) について対数変換したもののヒストグラムである。

ところで、まず、水分から眺めると、変換しない等間隔区分による  $\chi^2$  は自由度 5 で 51.0 という高い値をとり、正規分布からは著しくかけはなれていることがわかる。しかし、対数変換すると、同じ自由度 5 でも 4.8 となり、正規分布ときわめて類似した分布をとるようになる。

この関係は CEC についても全く同様である。

以上のことから、風乾細土の水分もまた CEC も、広く東南アジア水田土壌の中で対数変換で正規分布となる分布、つまりジブラ分布をしていることが容易に推定される。

水田土壌中で、その他多くの土壌の理化学的特性値がジブラ分布をなしていることは、既にわれわれの研究室においては判明してきており、そのくわしいことは別報で扱われるが、一般的には、より活性を表わす特性値ほどその分布がジブラ分布を示している。これは、一般に反応の平衡常数が、質量作用の法則にみられるように、活動度の積の比として表現されること、いいかえると対数変換により反応物あるいは生成物がそれぞれ和として表現できることと考え合わすとき、土壌の活性な理化学的特性値が、対数変換によって加法性のなりたつ正規分布、つまりジブラ分布をなしていることは興味ある現象である。

以上の解析で、水分および CEC がジブラ分布をなしていることは判明したが、なお念のため、正規確率紙によってその正規性を確認すると図6-3および図6-4のようになる。

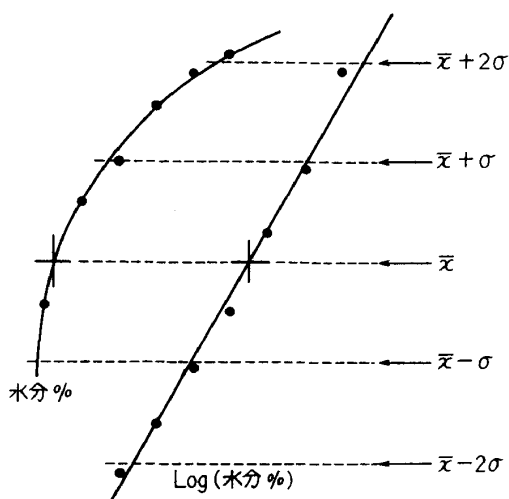


図 6-3 正規確率紙による水分含量のヒストグラムの検定

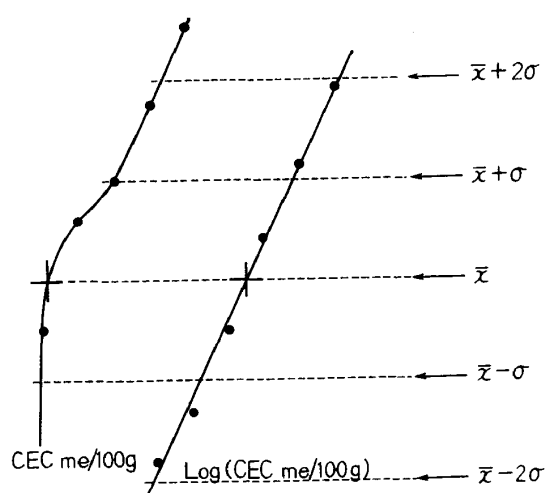


図 6-4 正規確率紙による CEC ヒストグラムの検定

図中の+印は平均値の位置であるが、水分、CEC ともにそのままではつよい左歪み分布をしているが、対数変換できれいに正規化されることがよくわかる。

そこで、今度は、この両特性値を両眼対数用紙にプロットすると図 6-5 のようになり、両特

性値の単相関は高度に有意となる。この場合  $N=171$  で  $r=0.916$  であるので、 $\alpha=5\%$  で寄与率の信頼限界を推定すると、下限は78%、上限は88%となり、お互いにこの程度、バラツキが関係し合っていることがわかる。

さらに  $X$  に対する  $Y$  の回帰線からのバラツキを表わす  $\log \sigma_{y,x}$  は0.1235であるので、 $X$  から  $Y$  を推定する際の誤差の標準偏差は相対値で約33%であることがわかる。したがって、この程度の誤差を許容する限りにおいて、例えば水分量から CEC (B) の値を推定し、この値の異常さをチェックすることが可能となる。

この誤差は、実際に CEC (B) の推定値を CEC (B) として使うには、なお、少し大きすぎるであろうが、チェック用に使うには十分利用価値はあるものと考えられる。

以上は、特性値がジブラ分布をなし、しかも対数変換によって、誤差の均一性がなりたつ場合の管理法あるいは、そのチェック法である。しかし、分布そのものはジブラ分布であっても、この変換で誤差の均一性がやぶれる場合もまたいくつもある。したがって、このような場合のチェック法を次に述べる。

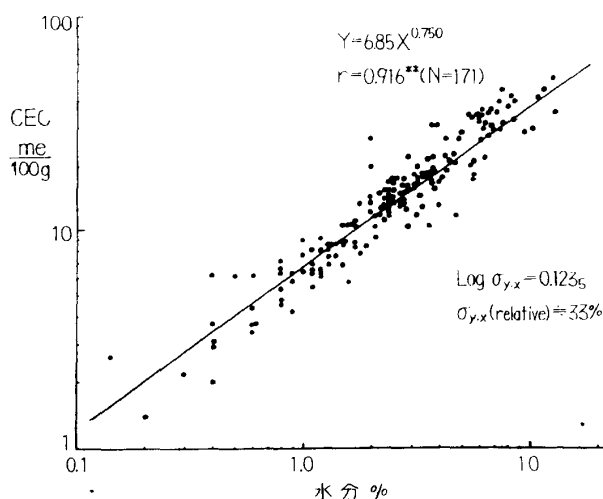


図 6-5 風乾細土の水分と CEC との関係

### Ⅲ 群分けによるデータのチェック法

その例として、水田土壌中の置換性カリのチェック法を述べるが、その前にスピードアップされた K の定量について述べると次のようである。

すなわち、われわれの研究室で使用しているランゲの炎光分析機では、K 添加、ゼロ ppm を目盛ゼロに合わせ、K, 30ppm を目盛45に合わせると、K, 10ppm, および K, 20ppm は自動的に32および17を指す。これは K の溶媒として水、 $N$ -サク酸アンモンあるいは  $0.2N$  HCl の区別なく成り立つので検量線は1本ですむ。一方、抽出比は常に  $V/W=20$  と規格化しているので炎光度  $Y$  から、K 含量 (me./100g) を求める回帰式は最小二乗法によると次のようになる。

$$X=0.02722Y+0.0001497Y^2$$

したがって、命令記憶型電子計算機にこの式を命令しておく、 $Y$  つまり炎光分析機の読みである炎光度をたたくことで瞬時にして K 含量 (me./100g) が算出される。

このように、炎光分析機と計算機の併用で分析と計算のスピードアップをしたが、これは同時に分析値とくに計算の信頼性を高めるのに役立つ。

さて次に、このようにして定量された K の分布であるが、水田土壌中における置換性カリあ

るいは 0.2N HCl 可溶性カリの分布もまた、明らかにジブラ分布であった。しかし、この両特性値を両眼対数紙上にプロットすると、図 6-6 のようになり、今度は先例の場合と異なり扇の開き方が逆になった分布を示し、このままでは、特に低含量域がチェックに使えないことがわかる。

すなわち、対数変換した場合は、高含量の管理はうまくいくが、低含量のものはバラツキが大きすぎて管理ができない。では、対数変換をやめて、そのままの値で管理するとどうなるであろうか。図 6-7 は両測定値の差をそのまま、測定順にプロットしたいわゆる R 管理図である。

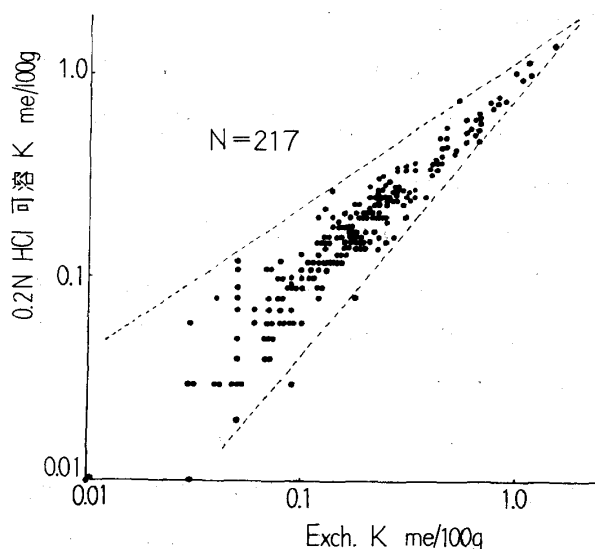


図 6-6 置換性カリと 0.2N 塩酸可溶性カリとの関係

この場合、 $\bar{R}$  は 0.03<sub>8</sub> me./100g となり、R の上部管理限界は 0.12<sub>4</sub> me./100g となるが、この図からもわかるように、かなりの数が管理限界外、しかも遠くはなれた圏外にとび出しており、このままではどうてい使いものにならないことがわかる。

しかし、この飛び出したデータをよく調べてみると、限界外にとび出す試料はいずれも含量の高いものばかりである。

すなわち、対数変換すれば（両測定値の比をみるのも結果的には同じである）、低含量で問題を生じ、差でみると高含量域で問題を生ずることがわかったので、データを試料の平均含量について群分けすることにした。

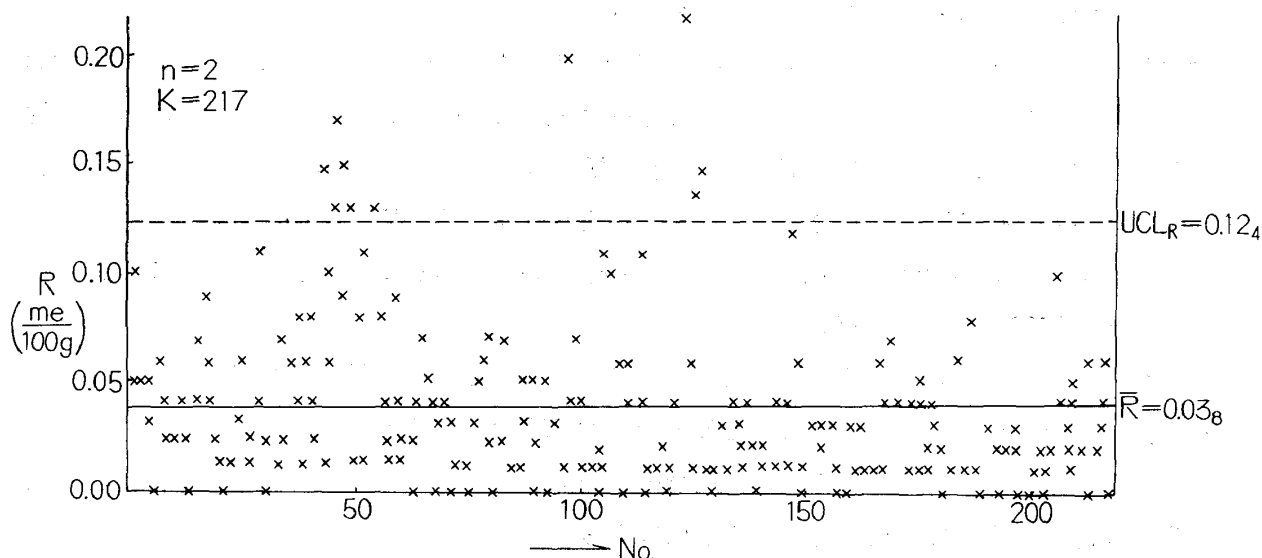


図 6-7 置換性カリと 0.2N 塩酸可溶性カリとの R 管理図

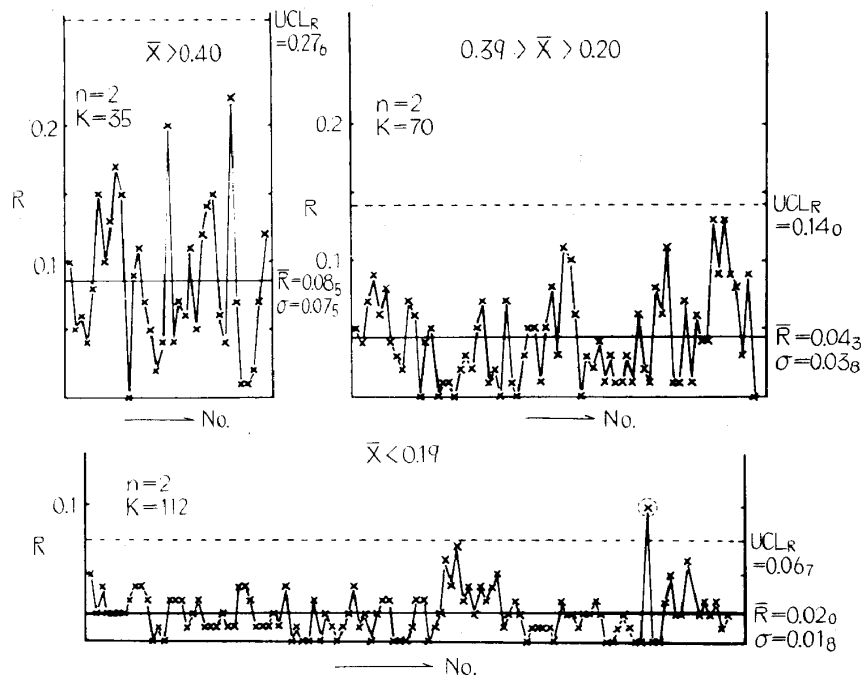


図 6-8 群分けされたカリ含量の R 管理図

図 6-8 は、その群分けした場合の管理図である。

上段左に示すグループ I は、カリ含量 0.40me./100g 以上のもの、上段右に示すグループ II は 0.20 から 0.39me./100g まで、下段に示すグループ III は 0.19me./100g 以下となっているが、このように群分けすると R は良好な統計的管理状態を示す。つまり管理可能である。もっとも、グループ III でわずか 1 点限界外にとび出しているが、これは相続く 117 点の中でおこった 1 点であるので、統計的管理状態\* と考えて問題はないであろう。

なお、この場合の両定量法のバラツキの標準偏差は各グループでそれぞれ、0.07<sub>5</sub>、0.03<sub>8</sub>、0.02<sub>0</sub> me./100g ということになるが、これは同一測定法による再現精度とほぼ等しいオーダーにあるので、定量が共に、統計的管理状態で行なわれている限り、この限界線をとび出す値に対しては、測定原簿をしらべなおし、確認の必要がある。そしてもしその理由がわからない場合には、改めて両特性値を測定しなおせばよい。しかし一方、たとえ限界内でも両定量値の差が少々大きすぎると気になる場合に定量しなおすのは自由だが、一般には限界内のバラツキは異常原因と考えないので、その原因の究明は無駄に終わる場合が多い。

なお、この例では群分けが必要となったのに、先例では群分けの必要はなかった。なぜこのような違いがでてくるのであろうか。この理由として次のことが考えられる。

その一つは、特性値の存在幅である。一般的に誤差の加法性が成りたつのは、それらの特性

\* 統計的管理状態にあるとみなして、管理線を将来に延長してよいかどうかの判定基準として、連続する 100 点中管理限界外にでるものが 2 点以内の場合はこの管理線を延長してもよいことが認められている。ただし、ここで飛び出した 1 点が合格ということではない。不合格点は明らかに不合格点である。

値の平均にほとんど差がない場合である。しかし、CEC や水分では供試土壌の範囲内だけでも最高値と最低値との比は数十倍から百倍、カリにいたっては実に数百倍に及ぶ較差があり、したがって、たとえ同じ程度の誤差であっても、対数変換により相対的な大きさが評価される場合は、低含量のものほどその誤差が大きくなるのは当然である。一方、誤差を絶対量としてみる場合常に同じ大きさで現われるとは限らない。一般にはサンプリング誤差、測定誤差を含めた実験誤差は、含量の函数として現われる場合も多い。たとえば計器の都合で、常に相対誤差5%を出す場合には、高含量のものほど、誤差の絶対量は大きくなるであろう。カリの定量については、前述のようにただ1本の検量線で求めていることから、この二つが同時に入ってきていることは容易に推察される。そして、これが、カリの定量の管理あるいはデータのチェックで群分けの必要となる大きな理由となる。

これに対し、先例すなわち CEC や水分%では群分けの必要がなかったのは、測定法が EDTA 法および天秤による重量測定法というきわめて精度の高い方法で行なわれたことと、カタヨリに対する十分な配慮がなされたことにより、相対的な実験誤差のみを問題にすればよい状態で分析されていたことによるものと推察される。

一般的な特性値でこのいずれをとるかは一概にはいえないが、一般的にはこの2法の管理法のいずれか一方で、十分、管理あるいはデータのチェックは可能となる。

また、さらに、特性値の平均値が共に大きく変化しない場合は、当然群分けの必要はない。この場合は、そのまま R 管理すればよい。しかし、その限界幅は狭く、この例でもわかるように、供試集団の大きさが十分大きくなると、その平均値が2倍違えば、対数変換するか、あるいは群分けするかの必要がおこるのが普通である。

## 第2節 重相関を利用するチェック法

### I は じ め に

推定の精度という点をさほど問題にしない場合は、すでに述べてきたように単相関を用いるほうがより簡単に適用できるので、何も重相関を利用する必要はない。しかし、チェックだけでなく、後節でも述べるように推定値を実測値なみに利用しようという場合、あるいは、単相関以上の精度が実用上の理由で必要となる場合には、重相関を利用せざるをえない。それは、重相関のほうが単相関よりも相関係数が高くなるのが普通だからである。

しかし、重相関を用いるとすると、一番問題になるのは、その必要な多重回帰式の推定法である。さいわい、小型電子計算機の発達はすさまじく、データのチェックのための回帰式、具体的には3因子あるいは4因子を重点的に対象にした多重回帰式の計算ならば、現在市販の命

令記憶型卓上計算機で十分間に合う。以下あつかう解析は、すべてこの小型計算機によって求めたものである。

## II 多重回帰式と管理図の併用によるデータのチェック法

第2章第2節の後半において、CEC (A) あるいは (B) とは何かを解析した際、マラヤ水田土壌作土における CEC (B) の多重回帰式を示したが、いま一度ここにセイロン水田土壌作土のそれとともにその式を引用する。

マラヤ水田土壌作土について：

$$X_1 = 1.23 + 1.17X_2 + 0.088X_3 + 0.606X_4 \quad (6-1)$$

一方、セイロン水田土壌作土については：

$$X_1 = 3.34 + 0.769X_2 + 0.175X_3 + 0.615X_4 \quad (6-2)$$

ただし

$X_1$  は CEC (B) で風乾細土 100g 当りの me. で表示

$X_2$  は風乾細土中の有機態炭素の%

$X_3$  は風乾細土中に存在する  $2\mu$  以下のカオリンおよびイライトの含量%

$X_4$  は風乾細土中に存在する  $2\mu$  以下のモンモリロナイトおよびパーミキュライトの含量%，

ただし既述のごとく一部混層鉱物も含む

この両式のもつ意味については、すでに一部は述べてきたが、よりくわしいことは別報で述べるとし、ここではこの式の使いかたについてのみあつかう。

まず、重相関係数であるが、マラヤについては既述のように  $R_{1.234} = 0.973$  であるが、セイロンについては  $R_{1.234} = 0.965$  となる。

この値は、先にあつかった水分と CEC (B) との単相関係数  $r = 0.916$  に比べると、有意に高くなっている。すなわち、確かに推定の精度は高まっている。そこで、まず CEC (B) の実測値  $X_1$  と多重回帰式からの推測値  $E(X_1)$  とをマラヤおよびセイロンについて表にまとめると、それぞれ表 6-2 および表 6-3 のようになる。

この場合  $X_1$  と  $E(X_1)$  との差の合計の期待値はゼロであるので、この差の絶対値をそのまま  $R$  管理図用の  $R$  のようにして使用できる。それを図示すると図 6-9 のようになる。

ただし、多重回帰の理論からわかるように、ここであつかった  $R$  は後述の散布図における期待値からのズレを試料順に並べたものにすぎないので、厳密には  $R$  管理図法の理論はそのままでは適用できない。しかし、どのような試料が期待値からもっともひどくかけはなれているかを見つけ出すのには役立つ。実際この図をみてわかることは、マラヤ水田土壌の最後から2番目の点 M-42 が1点だけ異常なとびだしかたをしているのがめだつ。だが厳密には管理図の  $R$  としてあつかえない値が  $R$  の管理限界をとびだしているのであって、異常原因によるとは簡



表 6-2 マラヤ水田土壌作土における  
CEC(B) の実測値と推測値

単位：me/100g 土壌

試料 番号	供試土壌	実 測 値 $X_1$	推 測 値 $E(X_1)$	$X_1 - E(X_1)$
1	M-1	13.7	12.0	1.7
2	2	22.6	21.8	0.8
3	3	29.3	26.8	2.5
4	4	24.9	24.5	0.4
5	5	19.5	18.6	0.9
6	6	30.2	27.2	3.0
7	7	28.0	24.2	3.8
8	8	26.4	29.4	-3.0
9	9	21.2	21.5	-0.3
10	10	24.6	25.3	-0.7
11	11	16.6	17.1	-0.5
12	12	11.2	11.4	-0.2
13	13	9.0	10.0	-1.0
14	14	2.9	4.7	-1.8
15	15	15.2	14.3	0.9
16	16	15.1	18.9	-3.8
17	17	27.2	27.4	-0.2
18	18	33.2	31.6	1.6
19	19	24.0	25.4	-1.4
20	20	21.7	24.7	-3.0
21	21	24.1	27.1	-3.0
22	22	18.6	22.2	-3.6
23	23	11.0	10.4	0.6
24	24	7.4	6.7	0.7
25	25	8.7	8.4	0.3
26	27	16.6	16.3	0.3
27	28	10.7	11.7	-1.0
28	29	13.3	11.3	2.0
29	30	7.0	7.9	-0.9
30	31	9.4	10.6	-1.2
31	32	7.6	8.0	-0.4
32	33	7.2	8.3	-1.1
33	34	5.7	5.5	0.2
34	35	5.1	5.8	-0.7
35	36	4.1	4.0	0.1
36	38	5.9	5.4	0.5
37	39	6.1	5.5	0.6
38	40	5.4	7.3	-1.9
39	41	15.2	11.9	3.3
40	42	23.0	17.3	5.7
41	43	24.6	24.9	-0.3

表 6-3 セイロン水田土壌作土における  
CEC (B) の実測値と推測値

単位：me/100g 土壌

試料 番号	供試土壌	実 測 値 $X_1$	推 測 値 $E(X_1)$	$X_1 - E(X_1)$
1	Ce-1	6.2	4.5	1.7
2	2	6.2	5.6	0.6
3	3	8.6	8.0	0.6
4	4	21.5	21.2	0.3
5	5	19.1	18.4	0.7
6	6	8.9	9.0	-0.1
7	7	13.7	11.0	2.7
8	8	34.2	38.1	-3.9
9	9	10.7	10.7	0.0
10	10	13.1	12.2	0.9
11	11	17.0	15.4	1.6
12	12	11.2	10.1	1.1
13	13	7.7	8.5	-0.8
14	14	12.0	13.1	-1.1
15	15	7.0	8.6	-1.6
16	16	3.7	5.7	-2.0
17	17	5.9	7.2	-1.3
18	18	3.0	4.9	-1.9
19	19	6.3	7.9	-1.6
20	20	13.6	11.8	1.8
21	21	22.3	18.1	4.2
22	22	8.4	9.6	-1.2
23	23	6.3	6.4	-0.1
24	25	5.5	7.5	-2.0
25	26	8.7	12.4	-3.7
26	27	4.6	5.4	-0.8
27	28	20.5	18.8	1.7
28	29	3.7	5.9	-2.2
29	30	21.5	19.8	1.7
30	31	18.6	16.7	1.9
31	32	8.9	9.8	-0.9
32	33	15.8	12.7	3.1
33	34	6.2	5.8	0.4

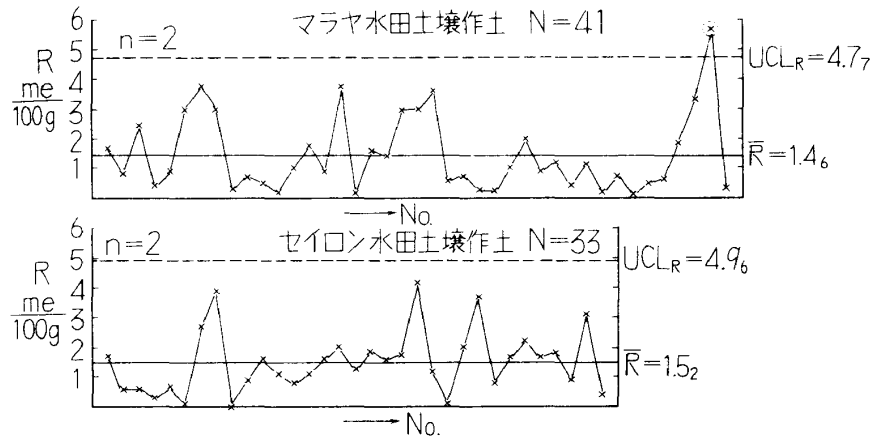


図 6-9 マラヤおよびセイロン水田土壌作土の CEC (B) のチェック

単に断言できない。なぜなら、ここであつかっている変数は範囲  $R$  の分布でなく、論理的には正規分布をすると仮定されているからである。

だがこの見解に従っても、M-42 の CEC (B) は前記の式に従っていないことが高い信頼度で推定できる。そしてこの異常さを示す可能性のあるものの一つに該土壌に含まれる土壤腐植の特異性がある。実際、過酸化水素水で処理してみてもわかることであるが、多量の粗大有機物が未分解で残るとともに、多量の遊離酸化物が遊離される。一方、さらに確認のために CEC (A) について推測値と実測値を比べてもやはり差が大きくなる。したがってさらに、今一つ可能性のあるのは、X線にかかってこない非晶質な 2 次鉍物の存在である。だがこのような点についてはさらに検討した上、別報で述べる。

いずれにせよ、このようにして実測値と推測値が簡単に比較でき、かつ高い精度で異常値が検出できるということは、推測値を用いて実測値がチェックできるということである。なお、さいわい供試土壌中には M-42 以外に異常値は認められなかったが、もし異常値がでてくれば、当然究明がなされるべきである。

また有機物含量の高い M-42 については、粘土含量の推定基準となる機械分析に問題なしとはいえないので、前章第 3 節でも M-42 はくわしく検討されており、機械分析上の疑問には答えてある。

以上は、個々の値についてのチェック法であるが、実際のチェックでは、既述の式は命令記憶型電子計算機に命令されており、変数の  $X_2$ 、 $X_3$  および  $X_4$  をたたくと瞬時にして  $X_1$  が表示されるので、管理限界さえきめておけば、異常値の検出はきわめて容易かつ敏速に行なわれる。そして、異常値はまず測定上間違いがなかったかどうかを検討される。そして、特性値のとらえ方そのものにミスがなかったことが確認できれば、それはその特性値のもつ特異性である。したがってこの究明はこんどは分析管理とは別の問題、すなわち、土壌学の問題となり、全く別の観点からもう一度考察しなおす必要がある。

さらに、個々の数値のチェック法は、同時に全体としての計算のチェックにも役立つ。すなわち、重相関係数  $R_{1.234}$  は次式にしたがいチェックする。

$$R_{1.234} = \sqrt{1 - \frac{\sum(X_1 - \hat{X}_1)^2}{\sum(X_1 - \bar{X}_1)^2}} \quad (6-3)$$

ただし  $X_1$  は CEC (B) 実測値

$\hat{X}_1$  は前掲の多重回帰式から推定される値で  $E(X_1)$  と同じもの

$\bar{X}_1$  は実測値  $X_1$  の平均値

この式にマラヤ水田土壌作土の値を代入すると

$$R_{1.234} = \sqrt{1 - \frac{156.96}{2970.45}} = 0.973$$

一方、重相関係数は次式で計算されている。

$$R_{1.234} = \sqrt{1 - \frac{R_{11}}{R}} \quad (6-4)$$

ただし

$$R = \begin{matrix} \begin{matrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} & r_{14} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} & r_{24} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} & r_{34} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} & r_{44} \end{matrix} & \begin{matrix} r_{ij} = 1 \\ r_{ij} = r_{ji} \end{matrix} \end{matrix} \quad (6-5)$$

$R_{11}$  は  $r_{11}$  の余因数

単相関係数はすべて表 3-11 にすでに示してあるので省略するが、計算値は既述のごとく、0.973である。

すなわち両者は完全に一致し、全体として計算に間違いのなかったことがチェックされる。

一方、セイロン水田土壌作土については、回帰式から求めた  $R_{1.234} = 0.964$ 、行列式を解くことによって求めた  $R_{1.234} = 0.965$  で四捨五入の誤差の範囲で完全に一致している。

このように、命令記憶型卓上電子計算機が1台あれば、個々のデータをチェックするついでに全体の計算のチェックも行なえ、かつそれに要する時間はほとんど問題にならないので、必ずやっておくことをすすめる。

### Ⅲ 散布図による方法

多重回帰式を使ってデータをチェックするのに定性的になら  $R$  管理図法が役立つことはすでに述べた。この方法は精度よく異常値をみつめてくれるが、 $\bar{X}$  管理図を併用し  $\bar{X}-R$  管理図にしないかぎり、実測値あるいは推測値の絶対値を示してはくれない。

これに対し、実測値  $X_1$  と推測値  $E(X_1)$  との散布図をつくると、これは  $X_1$  と  $E(X_1)$  との

単相関をみているのと同じことになる。図6-10はセイロンおよびマラヤ水田土壌作土のCEC(B)の実測値と推測値との散布図である。そしてこのように散布図をつくるとバラツキの大小とともに、実測値および推測値の絶対値をも表示してくれるので便利である。この場合、 $E(X_1)$ に対する $X_1$ の回帰式は $Y=X$ である。一方、 $X$ に対する $Y$ の回帰式からのバラツキの標準偏差は、セイロンおよびマラヤ水田土壌についてそれぞれ1.87me./100gおよび1.98me./100gとなるので、たとえばこの3倍を管理限界とし、この値を $X=Y$ で示される回帰線の両側にとってお

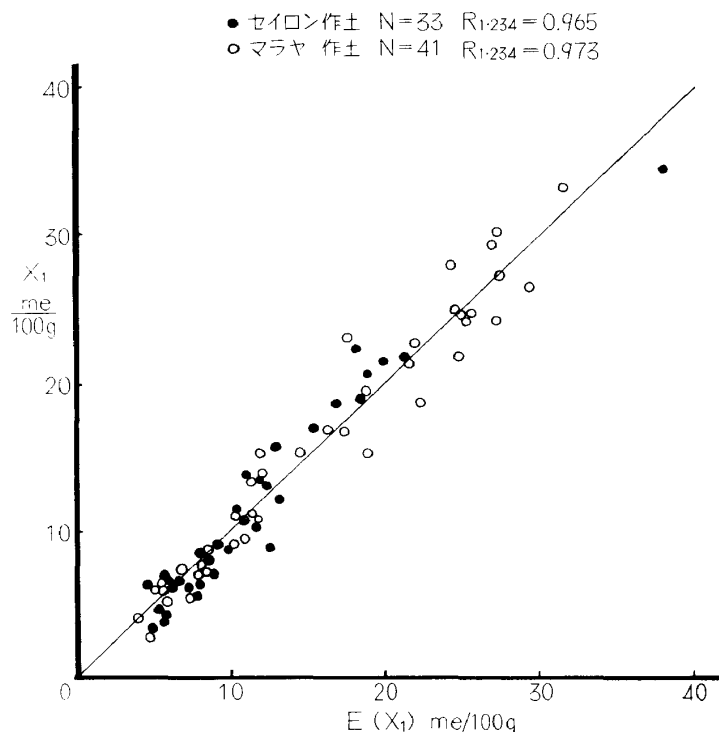


図6-10 セイロンおよびマラヤ水田土壌作土のCECの推測値と実測値

ければ、個々のデータをプロットすることで簡単に異常値がわかり、チェックのみならず管理用としても使える。

だが、このように散布図にしてしまうと、この図のようにこんどは点の順序がわからなくなるので、回帰線からひどくはなれた点についてだけでも散布図上に試料番号を記入しておいたほうが異常値を指摘する際に便利である。

### 第3節 多重回帰式による推測的分別定量法

CECとか遊離鉄含量といったいわゆる第1次特性値は、一般には直接定量できるのが原則である。しかし、同じCECであっても、たとえば純粋に分離した土壌中のモンモリロナイトのCECということになると問題は別である。すなわち、このような場合には他の粘土鉱物の混入していないモンモリロナイトを純粋に変質さすことなく分離する必要があるが、実際問題としてははなはだ困難である。しかし、この場合、分離した粘土の中にモンモリロナイトが何%ほど含まれているかを定量するだけなら、そのものを純粋に分離する操作に比べれば比較にならないほど容易である。

多重回帰式による推測的分別定量法とは、このように容易に測定できる第1次特性値を用い、実際には直接測定不可能な特性値を統計的手法によって推測しようとする方法である。たとえ

ば Wilding<sup>57)</sup> や Yuan<sup>58)</sup> らもこのような観点から同じような試みをなしてはいるが、粘土鉱物を分けて多重回帰式を求めることはやっていない。そこで、ここではすでに示したマラヤ水田土壌作土における CEC (B) の多重回帰式を用い、マラヤ水田土壌中における CEC (B) を推測的に分別定量してみる。

まず、マラヤ水田土壌作土の地区別および形態別による第1次特性値は表6-4に示すとおり

表 6-4 マラヤ水田土壌作土の地区および形態別による土壌特性値表  
(値はすべて風乾細土に対し表示してある)

		東海岸水田	西海岸水田	有機質水田	酸性硫酸塩水田
N		10	17	12	2
CEC (A) me/100g	$\sigma$	1.22	9.07	7.51	1.77
	$\bar{x}$	3.35	11.26	14.08	11.25
CEC (B) me/100g	$\sigma$	1.50	8.46	5.27	3.25
	$\bar{x}$	6.35	16.44	22.70	18.90
T.C. %	$\sigma$	0.44	0.85	2.69	1.14
	$\bar{x}$	1.41	2.31	6.27	4.53
Kao+Ill %	$\sigma$	38.6	11.0	12.3	9.8
	$\bar{x}$	33.2	24.3	25.6	29.9
Mont+Verm %	$\sigma$	1.1	12.7	12.0	9.7
	$\bar{x}$	1.7	16.9	19.3	16.1

である。ただしこの分類は供試41土壌を便宜的に区分したものであり、区分に該当する供試数は表中 N で示してある。

一方、マラヤ水田土壌作土における CEC (B) の多重回帰式は、式(6-1)に示している。そしてすでにこの式から、土壌の有機態炭素 100g が 117me., またカオリナイトおよびイライトの含量が 100g 当り 8.8me., またモンモリロナイトおよびバーミキュライトの含量が 100g 当り 60.6me. の CEC を平均値としてもっていることが推定されてきている。これらの値は各成分の CEC の値をすでに知っている者にとってはなんら目新しい数字ではない。しかし各成分が土壌中で実際に示す値としての価値があり、また有機物や各粘土の CEC について何らの予備知識のえられない場合にもごく簡単に最小二乗法で推定できるわけである。そこでこれをいまかりに、第2次特性値と呼んでおこう。

このように、直接定量困難な特性値を簡単な統計的手法で推測すること自体、すでに定量法の合理化といえる。そして、さらにこの値をつかい分別定量ができるならば、これはさらに合理化された新しい一つの定量法となるであろう。

さて、第2次特性値は推定されたので、式(6-1)をつかい表6-4の $\bar{x}$ とともにこの値を使用し、整理すると表6-5のようになる。

そこで、この値を図示すれば図6-11のようになる。ただし、円の面積はCECの大きさに比例させている。また、酸性硫酸塩土壌については、表6-5からもわかるように、反応母体の相対分布は有機質水田に似ているが、Nがわずか2であって、信頼性にとぼしいので図示は省略した。

さて図6-11から次のことがわかる。すなわち、東海岸の無機質水田土壌は、CEC(B)が全体的に低く、かつ、反応母体の主体をなすものは、カオリナイトおよびイライトの含量である。また、土壌有機物に起因するCEC(B)は絶対量としては決して高くはないが、全量中に占める相対量としては、かなり重要部を占めていることもわかる。

表 6-5 マラヤ水田土壌作上の塩基置換容量, CEC (B) の反応母体の推測的分別定量値  
 $\bar{X}$ : 推定される平均値 me/100g

	東海岸水田		西海岸水田		有機質水田		酸性硫酸塩水田	
	$\bar{X}$	%	$\bar{X}$	%	$\bar{X}$	%	$\bar{X}$	%
T.C.	1.65	26.0	2.70	16.4	7.34	32.3	5.30	28.0
Kao+Ill	2.93	46.1	2.14	13.0	2.25	9.9	2.63	13.9
Mont+Verm	1.02	16.1	10.24	62.3	11.68	51.5	9.73	51.5
残差項	0.75	11.8	1.36	8.3	1.43	6.3	1.24	6.6
合計	6.35	100.0	16.44	100.0	22.70	100.0	18.90	100.0
CEC (B)	6.35	—	16.44	—	22.70	—	18.90	—
平均値信頼限界 $\alpha=5\%$	$\pm 1.07$	—	$\pm 4.35$	—	$\pm 3.35$	—	—	—

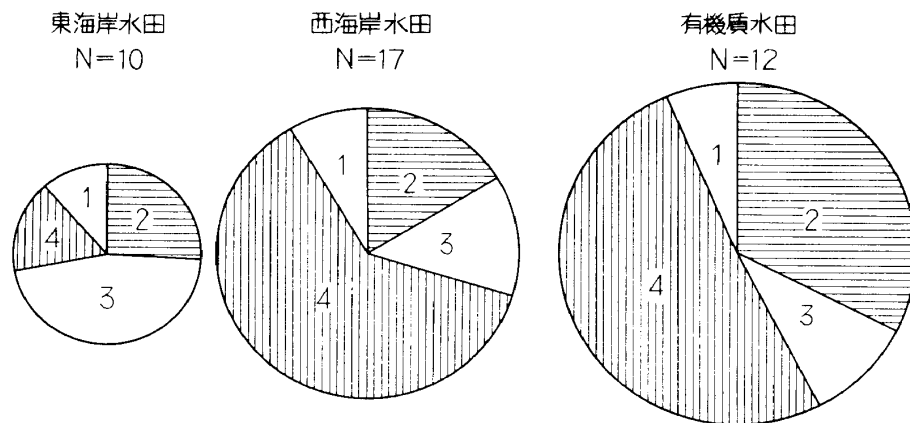


図 6-11 マラヤ水田土壌作上の塩基置換容量, CEC (B) の反応母体の推測的分別定量値 (面積と量が比例している)  
 扇形内番号 2 : 土壌有機物に起因する CEC  
 3 : Kao および Ill に起因する CEC  
 4 : Mont および Verm に起因する CEC  
 1 : 未分属, 残差項の CEC

また、西海岸の無機質水田土壌は、CEC (B) が全体的に高く、かつ、反応母体の主体をなしているのは、モンモリロナイトおよびバーミキュライトの含量である。また、土壌有機物に起因する CEC (B) は、絶対量という点では、東海岸水田よりも高い値を示している。

さらに、有機質水田においては、CEC (B) が他の 2 群に比べ圧倒的に高いが、その主役を果たしているのは、モンモリロナイトおよびバーミキュライトの含量であり、さらに、土壌有機物は、当然ながら、絶対量、相対量ともに CEC (B) の中で重要な役割を果たしている。

一方、多重回帰式でいえば、右辺第 1 項の示す、未分属の残差項に相当する CEC は、この 3 土壌群を通じ、量的にいずれもわずかであり、上記 3 母体群でほぼ説明されることを示している。

一方、CEC (A) については、既に表示したごとく、マラヤ水田土壌作土においては、次の多重回帰式がなりたつ。

$$X_1 = -1.58 + 0.226X_2 + 0.092X_3 + 0.613X_4 \quad (6-6)$$

ここに  $X_1$  は CEC (A) であり、単位は風乾細土 100g 当りの me. で表示してある。 $X_2$ ,  $X_3$ , および  $X_4$  は前式と同様である。

ただし、第 2 項の  $X_2$  に対する係数はその第 2 次偏相関係数  $r_{12.34} = 0.167$  よりみて、ほとんど信頼性がない。実際、この式に表 6-4 の  $\bar{x}$  を代入すると、第 2 項は第 1 項で消去され、上式は  $X_1$ ,  $X_3$ ,  $X_4$  で近似的に表示される。

このことは、すでに、第 2 章第 2 節でも述べたごとく、風乾細土の示す pH に近い pH の下では、土壌中の腐植は、CEC の反応母体として、ほとんど寄与していないということを示している。ただし、この点は現在くわしく追究されつつあるので、あらためて別の論文として報告される予定である。

以上、CEC を例にとり、推測的分別定量法を説明した。CEC だけに限るならばこの方法で推測される値はすでに常識として知られている値に近いものである。しかしこの方法は、その他、直接不可能な分別定量、あるいは、できるとしてもきわめて困難な分別定量に応用できる点に特長がある。たとえば、土壌リン酸の推測的形態分析、土壌中の有効態ケイ酸の供給源の推測的分別など、いずれも興味ある結果がでていたので、この点についても、別の論文として報告する。

#### 第 4 節 多重回帰式による分析の省略法

最も簡単な定量法は、その定量をしないですませる方法、いいかえると、推測的に分析を省略する方法である。ただし、分析を省略するためには、省略する以上の労力を使っては何にもならないということ、および、いま一つは省略する以上、省略にあたいする何らかの特性値を

つかんでおくことは必要なことである。

たとえば、CEC (B) のチェックに用い、そして、推測的分別定量に用いた式(6-1)は、そのまま、CEC (B) をある一定精度のもとで推定し、CEC (B) の分析を省略するために使用できないことはない。しかし、この4種の特性値、すなわち、 $X_1$ であるCEC (B)、 $X_2$ である土壌中の有機態炭素含量、 $X_3$ であるカオリナイトおよびイライト含量、 $X_4$ であるモンモリロナイトおよびパーミキュライトの含量の、測定に必要な経費と時間を考えると、 $X_1$ 、 $X_2$ は、 $X_3$ や $X_4$ に比べ、圧倒的にわずかですむことはすぐわかる。

したがって、もし省略により、利益をうるものがあるとすると、それは、特性値 $X_3$ と $X_4$ の分析省略である。これは、 $X_1$ つまりCEC (B) は省略しようとしても、 $X_1$ を実測する以上に多大の労力と時間が必要となるからである。

そこで、ここでは、 $X_3$ および $X_4$ を統計的手法で推定し、測定を省略する方法について述べる。解析に用いた試料は、セイロン水田土壌作土の計31点であり、使用した多重回帰式は、式(6-2)である。推定は次のようにした。すなわち、この推定では、粘土含量%は実測される。これを $A$ とする。このとき、

$$A = X_3 + X_4 \quad (6-7)$$

一方、粘土鉱物に由来するCEC (B) を、 $B$ とすると、

$$B = X_1 - a_1 - a_2 X_2 \quad (6-8)$$

として推定される。

そして、さらに、

$$B = a_3 X_3 + a_4 X_4 \quad (6-9)$$

ただし、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ および $a_4$ は、それぞれ前述のように常数である。

したがって、実際の計算は、式(6-8)を命令記憶型卓上電子計算機に命令しておけば、 $X_1$ と $X_2$ より瞬時にして $B$ が表示される。

そこで、次に、式(6-7)と(6-9)の連立2元1次方程式の解のプログラムをこの計算機に記憶させておき、今度は、推定した値 $B$ と、実測した値 $A$ とをたたきこむと、瞬時にして、 $X_3$ と $X_4$ が、つぎつぎに算出される。

このようにして求めた $X_3$ と $X_4$ を、それぞれ $E(X_3)$ および $E(X_4)$ とし、他の特性値と共に表示すると表6-6のようになる。ただし $E(X_4)$ で負をとる場合ができるが、理論的に $X_4$ は、ゼロもしくは正の値である。したがって、 $X_4$ が負の場合は推定誤差とし、計算の場では負であっても、解釈の場ではゼロとみなす。このようにして、 $X_3$ と $E(X_3)$ および $X_4$ と $E(X_4)$ について、単相関をみると図6-12および図6-13のようになる。

まず、図6-12を見てわかることは、推測値と実測値がかなりよく合っていることである。この場合 $r=0.915$ は重相関係数からみて低い感をうけるが、これは $E(X_3)$ が、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_4$ か



表 6-6 セイロン水田土壌作土の粘土鉱物含量実測値と推測値  
(風乾細土に対する値で表示)

試料番号	供試土壌	$X_1$	$X_2$	(Kao+Ill) %		(Mont+Verm) %	
				$X_3$	$E(X_3)$	$X_4$	$E(X_4)$
1	Ce-1	6.2	0.18	4.1	0.1	0.5	4.4
2	2	6.2	0.43	6.7	5.3	1.2	2.6
3	3	8.6	0.65	9.5	8.1	4.1	5.4
4	4	21.5	1.50	21.1	20.2	21.1	21.9
5	5	19.1	0.51	9.1	7.6	21.3	22.8
6	6	8.9	0.74	8.8	9.1	5.8	5.5
7	7	13.7	0.75	16.2	10.1	6.9	13.0
8	8	34.2	0.74	13.0	21.9	51.9	43.0
9	9	10.7	0.60	2.6	2.6	10.5	10.5
10	10	13.1	1.20	10.1	8.0	10.1	12.1
11	11	17.0	1.53	9.9	6.3	14.9	18.5
12	12	11.2	0.89	21.6	19.2	3.8	6.2
13	13	7.7	0.84	15.8	17.6	2.8	1.0
14	14	12.0	4.49	26.0	25.9	2.9	3.0
15	15	7.0	1.41	24.0	27.7	0.0	-3.7
16	16	3.7	0.71	8.8	12.6	0.5	-3.3
17	17	5.9	0.63	7.6	10.5	3.3	0.4
18	18	3.0	0.39	7.1	8.5	0.0	-1.4
19	19	6.3	0.82	6.7	10.4	4.5	0.8
20	20	13.6	2.34	31.9	27.7	1.7	5.9
21	21	22.3	1.36	17.3	7.7	17.3	26.9
22	22	8.4	1.39	21.2	23.8	2.4	-0.3
23	23	6.3	0.38	8.5	8.7	2.1	1.9
24	25	5.5	1.63	14.2	18.8	0.7	-3.9
25	26	8.7	2.53	34.4	42.8	1.8	-6.6
26	27	4.6	1.50	2.7	4.5	0.7	-1.1
27	28	20.5	8.49	42.8	38.9	2.3	6.2
28	29	3.7	0.92	10.3	13.6	0.0	-3.3
29	30	21.5	1.82	25.7	21.9	17.2	21.0
30	31	18.6	1.38	15.6	11.3	15.6	19.9
31	32	8.9	1.04	17.0	19.0	4.3	2.3
32	33	15.8	1.42	29.1	22.0	5.1	12.2
33	34	6.2	1.30	6.7	5.6	0.4	1.4

$X_1$ : CEC (B) me/100g

$X_2$ : 有機態炭素 %

$X_3$ : Kao+Ill %

$X_4$ : Mont+Verm %

ら直接導かれた値ではなく、前述のように、 $X_1$ ,  $X_2$  から  $X_3$  と  $X_4$  の含量を求め、ついで、連立方程式を解いて、 $X_3$  および  $X_4$  をそれぞれ求めたことによる。

なお、図中に斜めに引いた破線は、 $E(X_3)$  を  $X_1$ ,  $X_2$  および  $X_4$  から直接求めることができるとしたとき、期待される回帰線であり、 $Y=X$  を示す。しかし、上述のように、実際にはそ

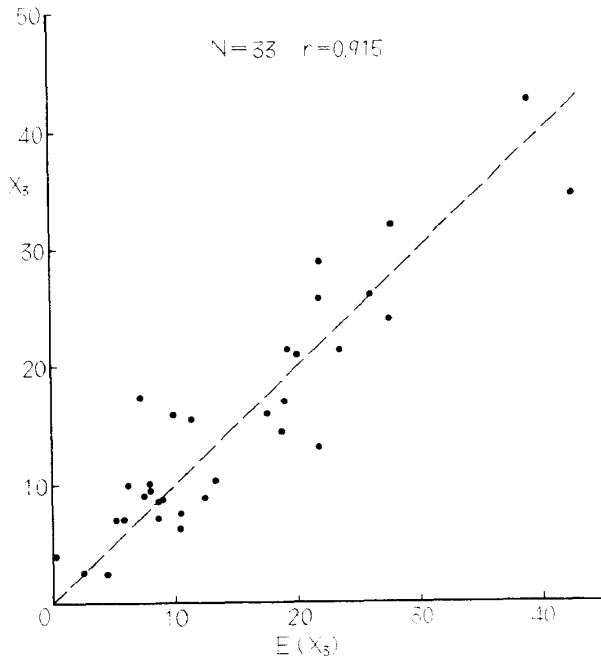


図 6-12 セイロン水田土壌作土におけるカオリナイトおよびイライトの含量の実測値と推測値との関係 (値は風乾細土中に占める%)

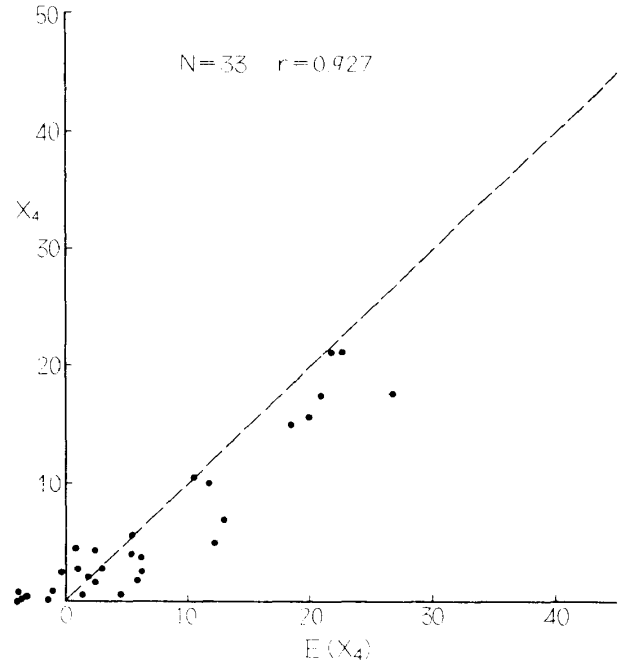


図 6-13 セイロン水田土壌作土におけるモンモリロナイトおよびバーミキュライトの含量の実測値と推測値との関係 (値は風乾細土中に占める%)

のようにして求めていないので、 $E(X_3)$  に対する  $X_3$  の回帰線ではない。しかし、図からわかるように近似的には合致している。そこで、この回帰線からのバラツキを計算すると、その標準偏差  $\sigma=4.3$  ( $\phi=29$ ) となる。

一方、図6-13からも、モンモリロナイトおよびバーミキュライトの含量は、多重回帰式から推定できることがわかる。なお、この場合も、先の場合と同様の理由で、相関係数は、重相関係数から推定される期待値に比べ低く、 $r=0.927$  である。また、図中の破線も、先図と同じ意味のものであるが、この場合のほうが、直観的に大きくはなれているかにみえる。しかし、破線で示す期待される回帰線からのバラツキの標準偏差  $\sigma=4.3$  ( $\phi=29$ ) で変わりはない。

したがって、推測値と実測値とのバラツキ具合に関して、この程度のバラツキを許容するならば、セイロン水田土壌作土中の、カオリナイト、イライトの含量、あるいはモンモリロナイトとバーミキュライトの含量は、上記多重回帰式から推定でき、同時に分析の省略が可能となる。

さらに、大まかに、土壌中の粘土鉱物の主体が、量的にみて  $X_3$  なのかあるいは  $X_4$  なのかを知るだけならば、推定精度はさらに上がる。表6-7は表6-6およびマラヤ水田土壌作土のデータを用い、量的にみて、 $X_3$  と  $X_4$  とのいずれが多いかを判定整理した表である。表中、実測値  $a$  および推測値  $b$  の欄で (+) というのは (Kao % + Ill %) - (Mont % + Verm %) が (+) ということで、前者が量的に多いことを意味している。一方、(-) というのは、その逆であり、0 と

表 6-7 粘土鉱物存在割合の実測値と推測値との適中率検定表  
(Kao%+Ill%)-(Mont%+Verm%) セイロン水田土壤作土

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30	33					
a 実測値	+	+	+	0	-	+	+	-	-	0	-	+	+	+	+	+				
b 推測値	-	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+				
a × b	-	+	+	+	0	+	-	+	+	0	+	+	+	+	+	+				
Σ+	=27					Σ-					=2					Σ0=4				

(Kao%+Ill%)-(Mont%+Verm%) マラヤ水田土壤作土

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30	35	40	41			
a 実測値	+	0	-	-	-	-	-	-	0	-	+	+	+	+	+	+	+			
b 推測値	+	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+			
a × b	+	0	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	+	+	+			
Σ+	=33					Σ-					=4					Σ0=4				

は両含量が等しく、ノーカウントという意味である。

したがって a×b が (+) であるということは、a と b が共に (+)、あるいは共に (-) ということで、正相関を意味している。

このようにして求めた a×b の (+) と (-) を合計した値が、セイロン水田土壤作土およびマラヤ水田土壤作土について、別々に表の下に記入してある。そこで、まず、二項確率紙をつかい、この2組の値の違いの有意性を検定すると、この間の違いは全く問題にならないことがわかったので、この2組の値を合し適中率を読むと91%となる。そこで、α=5%とし、その適中率の下限および上限を、やはり二項確率紙で推定すると、それぞれ81%および97%となる。

したがって、このように、粘土鉱物の主体をなすのは、(Kao+Ill) か、あるいは (Mont+Verm) かだけを当てるだけなら、この方法で、平均値として、9割が実際に分析した値に適中する。そして悪くても (α=5%の下限) 8割は大丈夫、うまくゆけば (α=5%の上限) 9割7分、まず、ほぼ完全に適中することをこの表は示している。

以上は分析の比較的面倒な土壤中の粘土鉱物含量の統計的推定法を示したのであるが、この例からわかるように、この程度の推定精度でよければ、セイロンおよびマラヤ水田土壤作土では、以後粘土鉱物の分析は、より簡単な CEC (B) と有機態炭素、それに粘土含量を測るだけで、推定できるということである。ただし現在行なっている「東南アジアの水田土壤の研究」における粘土鉱物の分析はさらに未知分野への深い解析をめざしているので、この手法が常に使えるわけではないが、研究法として対立しているものでは決してない。

したがって、もしある広範な土壤調査を実施するに際し、第1次特性値のあるものの測定が極

めて面倒である場合、何点か、具体的には30点とか50点を抜取分析し、多重回帰式を求めておくことで、以後はその測定の手倒な特性値は推定法で求められるということ、いいかえると、面倒な測定はできるだけ省略し、推定法にかえていくことができるということである。

その場合、問題になるのは推定の精度とその信頼性である。そして、分析管理さえうまく実施されておれば、この考え方による省略法は、まさに、土壌分析法合理化の一つの理想像であり、土壌分析を担当する技術者にとっては、腕を世に問う技術作品である。

## 第5章 総 ま と め

本報告は、東南アジア水田土壌を対象にし、土壌分析法に土壌学的、分析化学的および推計学的見地から検討を加え、分析と解析の能率の向上、信頼性の確保を目標に、土壌分析法の簡易化と規格化を行なった京大土壌学研究室における一連の研究結果であり、次の内容からなる。

すなわち、第1章では、土壌分析法の合理化はいかなる思想のもとに進めるべきか、その基本理念は何かをまず提議し、土壌中の有効態リン酸の定量法を例にとり、分析管理を実施するための具体的方法を示した。用いた手法は、現在の土壌学の研究分野では、未だほとんど利用されていなかった統計的品質管理の理論と技術であり、管理図法、直交配列表による多要因解析法など新しい手法を広く活用した。

ついで第2章では、すでに提示したこの合理化の理念に基づき、土壌の塩基置換容量の定量法、土壌中の遊離鉄の定量法、土壌の機械分析法など、定量される特性値の重要さにもかかわらず分析能率の上がっていなかった若干の定量法を合理化し、その具体的実施法をのべ、あわせて定量値の意味するものを統計的土壌学的見地から論じた。さらに、現地における最も簡便な土性判定法である触覚判定法については、従来とかく主観的になりやすい欠点があったので、パンチカードと二項確率紙というきわめて簡単な道具を使って、データの解析法を簡易化し、判定を客観化した。この手法は土壌学分野であつかわれる計数的特性値処理法として今後大いに活用できるであろう。

さらに、土壌の塩基置換容量の定量値の解釈法として、多重相関分析法によるデータの解析法と解釈法について論じているが、これは土壌という多要因の混入する複雑な天然物の挙動を、きわめて論理的にかつ端的に解明していくのに、今後大いに役立つにちがいない。とくに近年、次第に脚光をあびつつある電子計算機による、大量情報処理法が今後さらに普及すれば、いままでは複雑すぎるという理由で半ばあきらめられていた土壌学における各種特性値の総合的、論理的解釈の問題は、簡単な手法で敏速に解決できるようになるであろう。そして必ずやってくるであろうこの時代にそなえ、このような身近な問題をひとつひとつ手がけていくことは土壌学全体の進歩のために必要なことだと思う。

ついで第3章では眼を転じ、一般的な土壌分析法に内蔵されている問題点をひきだすために、京大農学部農芸化学科3回生45名の土壌学実験によってえられた約2000点のデータを解析し、いくつかの知見をえた。すなわち、精度とか正確さは定量法が厳格に規格化されれば、おのずとときまってくるものであること、また、くりかえし精度というのはどちらかといえば個人的なもの、主観的なものであること、そして多数データの解釈ではどうしても必要なのは一定値の期待できる再現精度の信頼性のある推測値であることを強調した。

そしてさらに、バラツキを小さくする技術は分析技術者に要求される能力としてはほとんどとるにたらない能力であり、要求されるのは異常原因が入ってこないよう統計的に管理できる能力と、同じようなバラツキをデータに与えるウデ、いいかえると、統計的にあつかえる一定分布のバラツキをもつデータを生産する能力であり、これこそこれからの分析技術者にとって必要となってくるであろう。

そして第4章に入ると、従来のR管理や抜取試験ではとかく見落としがちになる異常原因の検出法あるいは特異的異常値の検出法として、補助測定値によるデータのチェック法、および多重回帰式を用いるデータのチェック法について述べた。そしてさらに、従来の理化学的分析法でえられた第1次特性値を統計的に解析してえられた第2次特性値を利用し、直接定量できない土壌の特性を数量化する方法として、近代統計学的発想による推測的分別定量法と名づける新しい一定量法を提案した。

そして最後に、土壌分析法の一つの理想的合理化法である統計的省略法を示した。これは現時点においては、分析法の統計的管理によってのみ達成できる技術の結晶ともいえるべきものであるかもしれないが、近い将来、分析技術がさらに進歩し、電子計算機の発達普及にともない解析技術が発達すれば、さらに広く活用できる常識的手法となるであろうことは、容易に想像されることである。

だが、分析法とくに機器分析法の発達にとまなう分析法の簡易化は、あくまで測定法の簡易化であって、土壌分析法の簡易化を代表しうるとは限らない。たとえば原子吸光分光分析機で簡単にカルシウムが定量できるということは、カタヨリなく常にカルシウムが定量できるということとは明らかに別であり、また、測定にかかるまでの操作に時間のかかる形態別定量的場合の前操作の簡易化とも別である。さらに、測定機にかけるまでの問題として、実験計画法、サンプリング法、試料調製法などのよしあしは、必要測定数の決定ともからんで重要である。さらに、測定機にかけてからの問題として、多量データの敏速解析法、および合理的かつ客観的解釈法など、今後さらに研究され合理化されねばならないものが多々残っている。今まで述べてきたこの合理化に関する一連の研究が、このような問題を全部ひっくるめて、広い意味での土壌学研究法の合理化に対し、一つの研究動機を与えることになれば著者の喜びこれに勝るものはない。

## 謝 辞

本論文を終わるに当たり、研究上たえずご指導ならびに激励をいただき、かつ発表についても数々の便宜を与えていただいた京都大学農学部川口桂三郎教授にまず心から感謝する。

また、京都大学東南アジア研究センター久馬一剛助教授には分析試料のことで数々のご配慮にあずかり、現在信州大学農学部文部教官大槻貞男氏および高知大学農学部堀川幸也助教授には、タイおよびマラヤ水田土壌の延数千点を越える一般的化学分析の実施と統計的管理を担当していただいた。さらに、京都府立大学農学部服部共生助教授および京都大学農学部土壌学研究室の古川秀顕氏と古川久雄氏には、粘土鉱物分析あるいは理化学的分析でご援助いただいた。また、土壌学研究室の大学院学生諸君ならびに農芸化学科学生諸君からは、数多い貴重な分析データを借用させていただいた。

さらに、土壌試料の調製と管理、データの整理と論文の清書や校正などに尽力いただいた土壌学研究室文部技官中奥ウタ女史、また、分析補助員として、名実ともに縁の下の力持ちとなってマスプロ分析の分野で、分析のみならずデータの解析補助員としても活躍いただいている亀井敏夫君のご協力も忘れることはできない。

また、研究とは別に、研究面での心身の疲れをいやすいこの場としての家庭を守り、明日へのエネルギーを、有形、無形の形で与えてくれた妻、昌子の労に対しても感謝したい。

その他、ここにはいちいちお礼のお名前をならべなかったが、数多くの方々から、研究上数々のご指導と激励を頂いた。

このような数々の方々の善意ある励ましとご協力がなかったら、多人数の技術とその結果の集積ともいうべきこの研究ははじめから全然進行しなかったと思う。ここに付記し、心から感謝の意を表したい。

## 参 考 文 献

全章を通じ共通に参考となるもの：

- 1) 朝香鉄一『抜取試験入門』日科技連(1957)
- 2) 土質工学会編『土質試験法』土質工学会(1964)
- 3) 品質管理誌編集委員会編『新しい統計的手法集』A, B, C 日科技連(1965)
- 4) 石川 馨『サンプリング法入門』日科技連(1965)
- 5) 石川・藤森・久米『統計的方法』東京化学同人(1966)
- 6) 岸根卓郎『理論応用・統計学』養賢堂(1966)
- 7) 松本 洋『抜取検査実施法(改)』日科技連(1965)
- 8) 水野 滋『実験計画法』日刊工業(1963)
- 9) 森口繁一編『数値表』A, B 日科技連(1965)
- 10) 中里・武田『二項確率紙の使い方(改)』日科技連(1965)
- 11) 日科技連品質管理リサーチグループ編『管理図法』日科技連(1962)
- 12) 田中玄一『実験計画法』上, 下 丸善(1962)
- 13) 寺田一彦『推測統計法(改)』朝倉書店(1964)

各章において参考となるもの：

- 14) Allison, I. E. *et al.* *J. Amer. Soc. Agron.*, **34**, 611 (1942)
- 15) 青峰・原田『土壤肥料学実験ノート』p.33. 養賢堂 (1960)
- 16) Asami, T. and K. Kumada. *Soil and Plant Food*, **5**, 141 (1959)
- 17) —. *ibid.*, **5**, 179 (1960)
- 18) Bergseth, H. *et al.* *Soil Sci.*, **95**, 97 (1963)
- 19) Bhumbra, D. R. *et al.* *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **29**, 370 (1965)
- 20) Clark, J. S. *et al.* *ibid.*, **29**, 271 (1965)
- 21) Coleman, N. T. *ibid.*, **23**, 146 (1959)
- 22) Deb, B. C. *J. Soil Sci.*, **1**, 212 (1950)
- 23) 原田 光『日農化』**12**, 1032 (1936); **13**, 383 (1937)
- 24) —. *ibid.*, **16**, 541 (1940)
- 25) Helling, C. S. *et al.* *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **28**, 517 (1964)
- 26) 今泉・吉田『農技研報告』**B 8**, 261 (1958)
- 27) Jackson, M. L. *Soil Chemical Analysis*, p.161, Englewood Cliffs, N. J. (1958)
- 28) Jeffries, C. D. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **11**, 211 (1946)
- 29) 片岡・北村『土肥誌』**28**, 283 (1957)
- 30) 小島道也『土肥誌』**31**, 300 (1960)
- 31) —. *ibid.*, **32**, 270 (1961)
- 32) — 『土壌の色と鉄鋳物』古土壌研究グループ (1965)
- 33) 小島・藤井『土肥誌』**38**, 143 (1967)
- 34) 川口・松尾 *ibid.*, **25**, 31 (1954)
- 35) —. *ibid.*, **25**, 154 (1954)
- 36) —. *ibid.*, **25**, 232 (1955); **26**, 29 (1955); **26**, 391 (1956); **27**, 233 (1956); **28**, 199 (1957)
- 37) 川口・小島・松尾 *ibid.*, **28**, 493 (1958)
- 38) 川口・松尾 *ibid.*, **29**, 9 (1958)
- 39) —. *ibid.*, **28**, 429 (1958)
- 40) Kawaguchi, K. and Y. Matsuo. *VI<sup>e</sup> Congr. Intern. Sci. Soil*, **C**, 533 (1956)
- 41) —. *7th Intern. Congr. Soil Sci.*, **IV**, 305 (1960)
- 42) 京大農芸化学教室編『農芸化学実験書』第1巻 産業図書 (1957)
- 43) McLean, E. O. *et al.* *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **29**, 374 (1965)
- 44) Middleton, K. W. *et al.* *Soil Sci.*, **97**, 221 (1964)
- 45) 牟田・角田共訳 オッター, ダッ・ラッパテル共著『粉体の測定』産業図書 (1968)
- 46) Okazaki, R. *et al.* *Soil Sci.*, **96**, 205 (1963)
- 47) —. *ibid.*, **97**, 202 (1964)
- 48) Peech, M. *ibid.*, **59**, 25 (1945)
- 49) Pratt, P. F. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **25**, 96 (1961)
- 50) Schnitzer, M. *et al.* *ibid.*, **29**, 274 (1965)
- 51) Schollenberger, C. J. *et al.* *Soil Sci.*, **59**, 13 (1945)
- 52) 白鳥孝治『千葉県農試資料』第4号 (1965)
- 53) 武内・鈴木『原子吸光分光分析法』南江堂 (1964)
- 54) Tamm, O. *Meddel Statens Skogsförsörksant*, **19**, 385 (1922)
- 55) Toth, S. T. *et al.* *Soil Sci.*, **67**, 439 (1949)
- 56) Truog, E. *et al.* *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **1**, 101 (1936)
- 57) Wilding, L. P. *et al.* *ibid.*, **30**, 782 (1966)
- 58) Yuan, T.L. *et al.* *Soil Sci.*, **104**, 123 (1967)
- 59) Bouyoucos, G. J. *ibid.*, **23**, 343 (1927); **33**, 21 (1932); **44**, 315 (1937)