

水田土壌におけるリン酸の統計的解析(第1報)

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	藤原, 進
巻/号	41巻12号
掲載ページ	p. 491-497
発行年月	1970年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



水田土壌におけるリン酸の統計的解析 (第1報)

東南アジア水田土壌作土におけるリン酸の分布状態*

藤原 進**

はじめに

本研究は京都大学農学部および東南アジア研究センターにおいて行なわれている東南アジア水田土壌の研究の一環としてなされたものである。とくにわが国においては多量施肥という状況のもとで、とかく軽視されがちであった水田における全リン酸含量の意義について、わが国とは逆の状況下にある東南アジア水田土壌をおもな対象として再考してみた。

本報ではすでに分析した数カ国の水田作土の分析値を用い、各種統計的手法により全リン酸および2, 3種類のいわゆる活性リン酸の分布状態とその意義について解析したので、その結果について報告する。

I. 全リン酸の定量法の規格化

1) 濃塩酸抽出法の検討

土壌の全リン酸の近似的抽出法として熱塩酸抽出法¹⁾が現在なお使われているので、まずこの方法によって抽出し、現在広く使われているリン酸の比色法であるモリブデン黄法²⁾およびモリブデン青法³⁾で定量した。しかし同一抽出液であるにもかかわらず、黄法と青法とで定量したリン酸の値は一致しない場合が多いことがわかった。そこでまず濃塩酸抽出法によってえられる供試液の分析手段であるこの両測定法の検討から行なった。

まず黄法について 50 ml のメスフラスコを用い、リン酸、塩酸、鉄の濃度をそれぞれ3水準に保った3元配置実験を行ない、分散分析表を作り、その効果を課べた。なおリン酸の濃度は 0, 50, 100 γ 、鉄の濃度は 0, 500, 1,000 γ 、塩酸は発色試薬中に含まれる塩酸のほか3 N 塩酸 0, 5, 10 ml が添加されるようにした。

その結果を第1表、第2表に吸光度で示す。ただし分散分析は吸光度を 1,000 倍し、小数点がはぶけるようにして行なった。すなわち黄法では鉄の効果は高度に有意であり、鉄がリン酸の量であるかのごとく定量される。また鉄と塩酸の交互作用も高度に有意となる。これは黄法では鉄の発色があり、それは塩酸の濃度にも影響されることによる。しかし一方リン酸は塩酸や鉄の濃度には

第1表 モリブデン黄法の実験計画表とその結果 (430 m μ での吸光度)

f(A)	f(B)			
	f(C)	0	1	2
0	0	0.000	0.040	0.079
	10	0.002	0.047	0.082
	20	0.003	0.046	0.084
5	0	0.000	0.041	0.077
	10	0.012	0.052	0.092
	20	0.023	0.067	0.100
10	0	0.000	0.043	0.076
	10	0.019	0.060	0.098
	20	0.042	0.078	0.118

第1因子 f(A) 3 N 塩酸の添加量 ml/50 ml
 第2因子 f(B) P₂O₅ の濃度 γ /ml
 第3因子 f(C) Fe₂O₃ の濃度 γ /ml

第2表 モリブデン黄法の分散分析表 (吸光度 \times 1,000)

要因	平方和	自由度	分散	分散比
HCl (A)	1,268	2	634	141**
P (B)	27,644	2	13,822	3,072**
Fe (C)	2,337	2	1,169	260**
Fe \times HCl	928	4	232	52**
P \times HCl	9	4	2	0.4
Fe \times P	4	4	1	0.2
誤差	36	8	4.5	
合計	32,226	26		

** $\alpha=1\%$ 水準有意

ほとんど支配されずに発色していることを示す。したがって抽出液に鉄の含まれるときはリン酸はそのまま発色しても、鉄がリン酸であるかのごとく定量値にかかってくるので鉄の補正を要するが、抽出液に鉄の含まれていないときは酸濃度の調整の必要はなく便利である。しかし一般には土壌の酸抽出液ではつねに鉄も溶出されるので、この点は注意しておく必要がある。この場合鉄の影響は塩化第2鉄を硫酸第2鉄あるいは硝酸第2鉄にかえること、あるいは測定波長を長波長にずらすことで影響の軽減は可能であるが、長波長にずらす操作は簡単ではあるが感度は落ちる。

次に青法についても黄法と同じ3水準の3元配置実験と分散分析を行なった。その結果を第3表、第4表に示す。つまり青法では鉄の影響はこの程度の相対濃度で無視できるが、リン酸と塩酸の交互作用は高度に有意であ

* 本報告の要旨は昭和43年4月3日、日本土壤肥料学会で発表し、表題は一部変更した。

** 京都大学農学部 (京都市左京区北白川追分町)
 昭和45年3月25日受理
 日本土壤肥料学雑誌 第41巻 第12号 p.491~497 (1970)

第3表 モリブデン青法の実験計画表とその結果
(700 m μ での吸光度)

f(A)	f(B)		0	1	2
	f(C)				
0	0		0.000	0.237	0.500
	10		0.000	0.262	0.484
	20		0.002	0.255	0.450
5	0		0.000	0.208	0.432
	10		0.000	0.208	0.432
	20		0.000	0.213	0.415
10	0		0.000	0.072	0.128
	10		0.000	0.070	0.118
	20		0.000	0.062	0.117

第1因子 f(A) 3N 塩酸の添加量 ml/50 ml

第2因子 f(B) P₂O₅ の濃度 γ /ml第3因子 f(C) Fe₂O₃ の濃度 γ /ml第4表 モリブデン青法の分散分析表
(吸光度 $\times 1,000$)

要因	平方和	自由度	分散	分散比
HCl (A)	167,109	2	83,555	908**
P (B)	525,141	2	26,257	285**
Fe (C)	281	2	141	1.5
Fe \times HCl	103	4	26	0.3
P \times HCl	111,656	4	27,914	303**
Fe \times P	861	4	216	2.3
誤差	731	8	92	
合計	805,885	26		

** $\alpha=1\%$ 水準有意

る。これはリン酸の発色が塩酸濃度の違いで高度の影響を受けることを示している。したがって抽出液に鉄の含まれるときに用いるとよい方法であるが、発色のときは酸濃度とくにモリブデン酸アンモニウムを加えるときの酸濃度は厳密な調整を要する。この点はすでに多くの人達によって逐次実験法で報告されているが、Bray リン酸抽出液のモリブデン青法による定量では松尾ら⁴⁾が L₁₆(2⁶) 型直交配列表で検討している。

以上のことから濃塩酸抽出液は土壌の分解の不完全さを除外しても全リン酸の敏速定量としてはなお問題を含んでいることがわかった。

2) 硫硝酸抽出法⁶⁾の検討

本抽出法の検討にあたり、リン酸の定量には前述のように酸濃度の厳密な調整を必要とする青法は感度はよくても操作の面で問題が多いため黄法を用いた。しかし前述のように黄法は鉄の影響がある。そこでこれを検討するため、50 ml のメスフラスコに抽出液と同じ濃度の硫硝酸 10 ml を加え、波長を変化させたときの鉄の発色を第5表に示す。これによると短波長 (400 m μ) では鉄の

第5表 モリブデン黄法での測定波長による鉄の影響 (吸光度)

Fe ₂ O ₃ γ /ml	波長 m μ		
	400	430	460
0	0.000	0.000	0.000
10	0.002	0.000	0.000
20	0.009	0.001	0.000
30	0.010	0.001	0.000

影響があり、長波長 (430 m μ 以上) では鉄の影響を無視できることがわかった。したがって硫硝酸抽出法では波長を長波長にずらすことで、鉄の影響をほとんど無視できるので、モリブデン黄法を用いることができる。

3) フッ化水素酸分解法の検討

分解、抽出方法は全鉄定量法として提案されたフッ化水素酸分解法⁶⁾を用いた。しかしこの方法ではフッ化水素酸と 6N 硫酸とが使われ、しかも 50 ml にしか希釈されないの、空試験を行ない検量線に加法性があるかどうか検討した。すなわち全く同じ方法で行なった分解液にリン酸の標準液を加えてみたが、検量線はほぼ直線になり、加法則にしたがって定量されることが確認された。また加熱によってリン酸が気化するという報告⁷⁾があるが、土壌リン酸についてはそのようなことは確認されなかった。

ついでリン酸の多い土壌を使って、硫硝酸抽出法と比較すると、両法の測定値はほぼ等しかった。さらに全リン酸含量が少なく 10 mg/100 g 内外の土壌を用いても、0.1 g の採取量で十分定量できることがわかった。そこで次のように土壌中の全リン酸定量法を規格化した。

4) 土壌中の全リン酸の定量法

風乾細土をメノウ乳鉢で粉碎し、その 0.1 g を白金ルツボにとり、6N 硫酸 3 ml、フッ化水素酸 3 ml を加え蒸発乾固する。これを灼熱し未分解の有機物を完全に焼ききる。ついで再び 6N 硫酸 3 ml、フッ化水素酸 3 ml を加え蒸発乾固する。ここで再び灼熱すると硫酸だけではとけなくなるので、蒸発乾固にとどめる。そしてさらにこれに 6N 硫酸 5 ml を加え、加熱溶解させる。ここまでの操作で一般の土壌では透明な淡黄色の溶液となる。しかしなお未分解の残留物がでる場合がときとしておこるが、このときは濾過する。こうしてえた溶液にモリブデン黄法の発色試薬モリブデン酸アンモニウムを加え、50 ml に希釈する。ただし酸濃度が高いため、完全に発色するまで時間がかかるので、測定するまで1時間以上放置しなければならない。

II. 実験結果と考察

1) 供試土壌

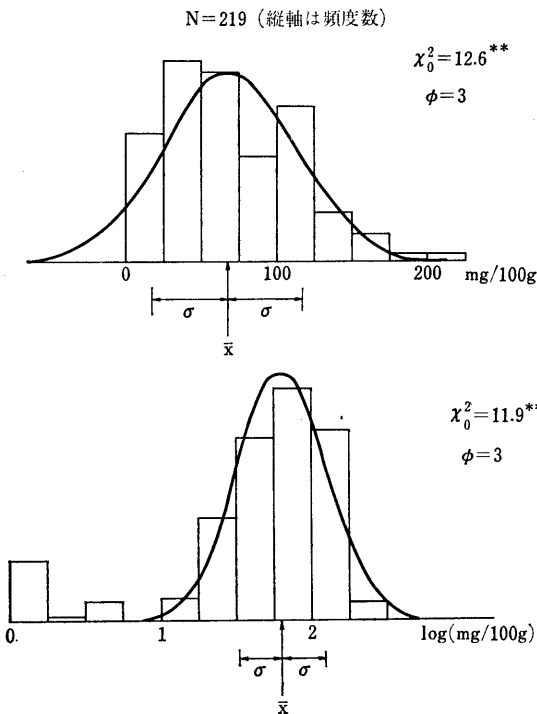
川口、久馬らによって採取された東南アジア各地 (タ

イ⁸⁾、マラヤ⁹⁾、セイロン¹⁰⁾、東パキスタン¹¹⁾など)の水田作土 219 点を用い、上記の新たに規格化された方法により、統計的管理状態下¹²⁾で全リン酸を定量した。そしてこの値は同じようにして統計的管理状態で定量された N/5 塩酸可溶性リン酸、Bray No. 2 リン酸⁴⁾などと比較し、統計的手法によって検討した。

2) 全リン酸の分布

まずこれらの形態のリン酸が正規分布しているかどうかを検定するために、 χ^2 検定を行なった。第1図に全リン酸の測定値のヒストグラムを自然数目盛と対数目盛で2組つくり、ついでそれらのヒストグラムの標準偏差(σ)と平均値(\bar{x})から求められる正規分布曲線をあてはめた。図中の曲線がそれを示す。ただし対数目盛のヒストグラムに記入した正規分布曲線は後述のように左端グループを除外して計算している。なお ϕ は自由度を示すが、この場合自由度は χ^2 検定の際の群分け数から3を引いた値である。

まず自然数目盛でのヒストグラムでは χ_0^2 は12.6と高度に有意となる。つまりこのヒストグラムは正規分布曲線との差が大きく、正規分布しているとはいえない。一方対数目盛でのヒストグラムもやはり84.2と高度に有意となる。しかしこの場合明らかに二つの極大値を持つ分布をしていることから、低含量域に極大値を持つ一

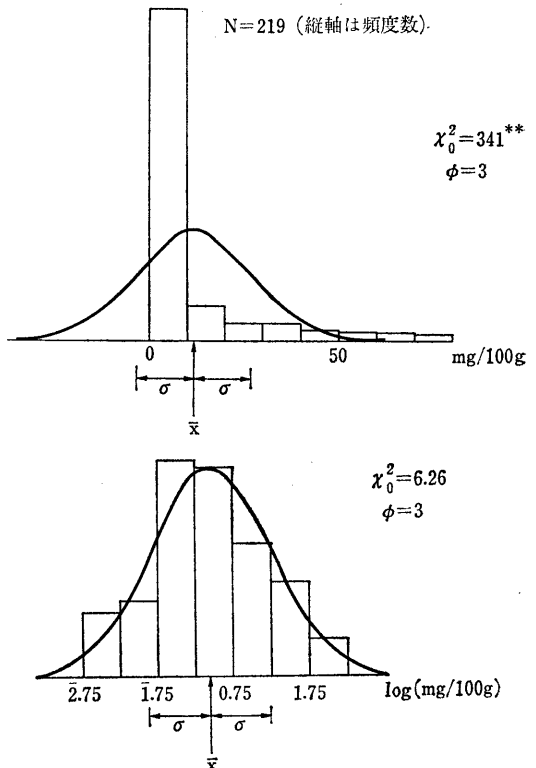


第1図 水田作土の全リン酸のヒストグラム

集団(これはタイのコラート台地のもので主として中生層の砂岩に由来する土壌である。)と他の集団とが分離してきたことによると推定される。そこで第1図下段に示すようにこの集団を除くと、 χ_0^2 は11.9となり、このヒストグラムと正規分布曲線との差は小さくなるが、やはり高度に有意であり、正規分布をしているとは考えられない。これが東南アジアにおける全水田を母集団と考え、かつランダムサンプリングを仮定した場合のカタヨリなのか、あるいは対数正規分布をしていた母材が水稻栽培などによって、分布型にヒズミを生じてきたことによるのかは今後の研究にまたねばならないが、いずれにしろ土壌中の全リン酸含量の対数変換値の分布をみると、母材の相違を反映していると考えられるはっきりと区別できるふたつの集団に分かれることは興味がある。なお自然数目盛では同図上段に示されるように、ふたつの集団の分布のすそは互いに重複し、その分別は困難である。

3) N/5 塩酸可溶性リン酸の分布

これについても同じように第2図に示す。ヒストグラムの階級の数はいずれも異なっているが、比較のため隣接した頻度数の少ない階級のものを加えて群分け数は6($\phi=3$)としている。このとき自然数目盛でのヒス



第2図 水田作土の N/5 HCl リン酸のヒストグラム

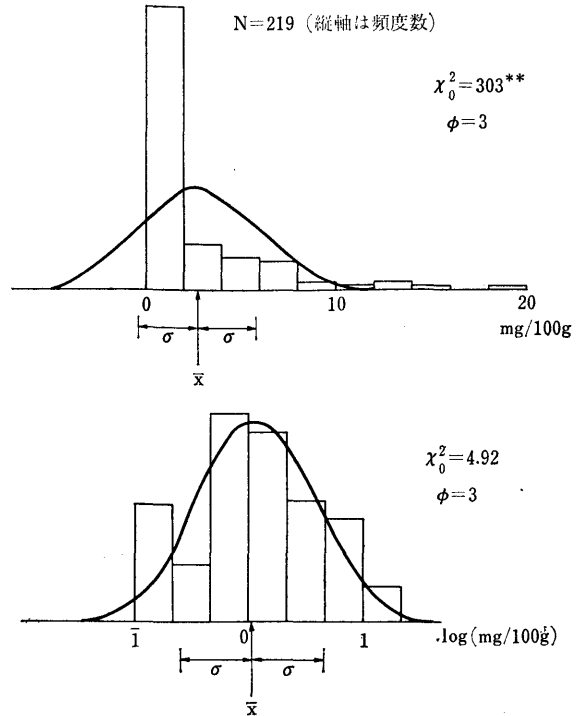
トグラムの χ_0^2 は 341 と大きくなるが、対数目盛では 6.26 と有意でなくなる。つまりこれは $N/5$ 塩酸可溶性リン酸の測定値は対数正規分布をしていることを示している。それではここで用いた試料は全リン酸についてみると自然数目盛の分布ではもちろんのこと、対数変換してもなお正規化しない分布であるにもかかわらず、 $N/5$ 塩酸可溶性リン酸の含量はなぜ正規化するのであろうか。

この点については報を改めて吟味検討する予定であるが、すでに松尾⁴⁾も指摘しているように、土壤の理化学的測定値のうち活性な部分の測定値ほど分布は対数正規型になっている事実は広く東南アジア水田土壤を母集団とする限りにおいて認められている。さらにその理由としては活性な部分の測定値というのはつねに活性な反応生成物もしくは反応にあずかりうる活性な量の函数であり、加法則というよりも質量作用の法則にみられるような積法則に従う変数である。このとき加法則に従う変数は正規型をとり、積法則に従う変数は対数変換によって加法則に従い、いわゆる対数正規分布(ジブラ分布)をなす。そして松尾¹³⁾は一個一個は偏平分布をなす4個のサイコロをつかったモデル実験でサイコロの目の数を加法則、積法則を仮定して計算すると、その変数の分布が水田土壤中の活性な理化学的測定値の分布型ときわめてよく類似することを報告している。

この土壤の理化学的測定値のジブラ分布についての概念は今後土壤サンプリングあるいは土壤分析を統計的に管理する際、忘れてはならない重要な性質である。なぜならジブラ分布をする測定値は単純加法則を仮定した管理法では管理できない⁴⁾からである。もちろん微小変化のみを問題とする限りにおいてはジブラ分布をなす測定値といえども加法則が近似的に成り立つので、適当な群分けによりうまくバラツキが管理できる場合も多い。

4) Bray リン酸の分布

この場合も検定のための群分け数は $6(\phi=3)$ とし上述の図との対比が容易にできるように配慮した。ただし Bray リン酸の場合はその測定の精度からみて、対数変



第3図 水田作土の Bray リン酸のヒストグラム

換値のヒストグラムを2群に分けることは価値がないので、両者を合して一群としている。自然数目盛および対数目盛によるその分布のヒストグラムは第3図に示している。

この図をみてもわかるように $N/5$ 塩酸可溶性リン酸と同様いわゆる活性リン酸である Bray リン酸の分布もまた明らかにジブラ分布であり、母材的な相違の強く現われる全リン酸の分布に比べ、はるかに対数正規型となる。実際に χ_0^2 を比較しても、自然数目盛の分布では 303 と大きかった χ_0^2 の値も対数変換で 4.92 という小さな値になってしまう。したがって土壤中の Bray リン酸も $N/5$ 塩酸可溶性リン酸の場合と同様ジブラ分布の仮定は今後重要となるであろう。具体的には加法則を仮定した \bar{X} -R 管理法¹²⁾による絶対量的管理よりも積法

第6表 東南アジア水田作土の各種形態リン酸の平均値と標準偏差 (P_2O_5 mg/100g)

各種形態リン酸	総数 <i>n</i>	実 測 値			対 数 変 換 値				
		\bar{x}	σ	$-\sigma \sim +\sigma$	$\log \bar{x}$	$\sigma_{\log x}$	\bar{x}	σ	$-\sigma \sim +\sigma$
全 リ ン 酸	197*	69.0	44.0	25.0 ~ 113	1.80	0.29	63.1	1.95	32.3 ~ 123
$N/5$ HCl-リン酸	219	11.8	15.2	-3.40 ~ 27.0	0.45	0.80	2.82	6.31	0.447 ~ 17.8
Bray リン酸	219	2.66	3.26	-0.60 ~ 5.92	0.068	0.551	1.17	3.56	0.329 ~ 4.16

* 低含量域を除いたもの
日本の水田作土 41 点の全リン酸の実測値の平均値と標準偏差は 185, 56.9 P_2O_5 mg/100g である。

則を仮定した対数変換による相対的管理の方が地域内バラツキを問題とする土壌調査では意義をもってくる。

5) 平均値の比較

第6表に自然数目盛のヒストグラムより求めた実測値からの平均値(\bar{x}), 標準偏差(σ), $-\sigma$ から $+\sigma$ の範囲と対数目盛のヒストグラムより求めた $\log \bar{x}$, $\sigma_{\log x}$, \bar{x} , σ , $-\sigma$ から $+\sigma$ の範囲を示す。また点数は少ないが、「日本の水田土壌の分類, 区分に関する研究」での秋田, 岐阜, 岡山, 長野, 新潟の作土 41 点の全リン酸の実測値からの \bar{x} と σ を比較のために同時に示す。

ただし東南アジアおよび日本水田土壌のサンプリングが厳密には層別サンプリング様式あるいは多段階ランダムサンプリング様式になっている保証はないので, 算術平均をもって水田作土の平均値とみるには問題があるが, きわめて大まかな比較はできるであろう。

まず全リン酸については自然数単位で表わしたバラツキ幅は日本と東南アジアの水田でとくに大きな相違はないが, 平均値の違いは高度に有意である。これは日本においてはとくにリン酸の多量施肥により全リン酸(活性部分の給源としての可給能はあってもそのすべては活性ではない。)が相対的に増加しているものと推定される。

N/5 塩酸可溶性, および Bray リン酸についても日本の水田土壌での著者の測定例はそれほど多くないので厳密には比較できないが, 現在手もとにある測定値(約 40 点の平均値)と比較する限りにおいて, 東南アジアの水田土壌中の上記活性リン酸は日本の水田の約 4 分の 1 程度である。

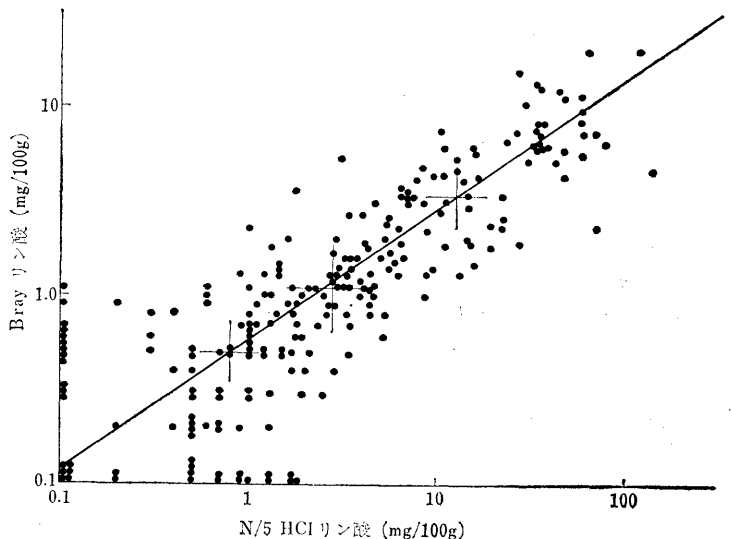
しかし前述のように土壌中のリン酸とくに活性なリン酸の含量はジブラ分布をするので, バラツキを問題にする場合には自然数単位の σ で表現することはきわめて不合理である。実際第3図および第6表の Bray リン酸の分布をみてもわかるように平均値が 2.66 mg/100g であるのに標準偏差は 3.26 mg/100g もあり, $-\sigma$ ですでに低含量部の頻度数はゼロになる。しかし対数変換するとこの不合理は実用上なくなる。具体的には対数平均値 $\log \bar{x}$ は 0.068 となり, これは 1.17 mg/100g となる。そしてこのとき $-\sigma$ の位置はこの値の 3.56 分の 1, つまり 0.33 mg/100g であり, $+\sigma$ の位置はこの値の 3.56 倍, つまり 4.16 mg/100g となる。この考え方の方がはるかに合理

的であることは第3図をみればよくわかる。

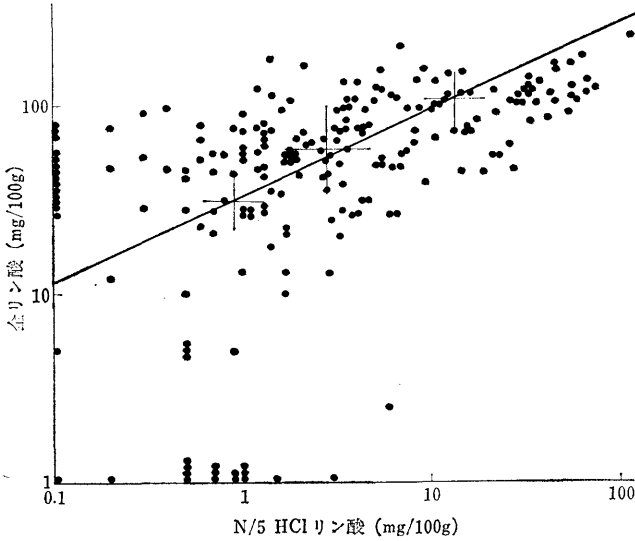
この考え方は全リン酸や N/5 塩酸可溶性リン酸についても同様である。すなわち東南アジア水田土壌群では対数変換した値の平均値はそれぞれ 63.1 および 2.82 mg/100g であり, $-\sigma$ の位置はそれぞれその値の 1.95 分の 1 および 6.32 分の 1, また $+\sigma$ の位置はそれぞれの平均値の 1.95 倍および 6.31 倍の位置の値となる。

またこの考え方を土壌肥沃度の観点から見ると, リン酸の土壌肥沃度の敏速判定法として Bray リン酸については青峰らの実験ノート¹⁴⁾にあるように 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), 2.3~4.6 (やや富む), >4.6 (富む) となっている。これによると第6表に示すように Bray リン酸の実測値の平均値は 2.66 mg/100g であるので, 東南アジアでは平均値としてはリン酸は不足していないことになる。しかし後述する第4図, 第6図からわかるように Bray リン酸が 1.6 mg/100g 以下のものが約 68% で半分以上あって, 明らかに東南アジアではリン酸は不足しており, この平均値は意味をなさない。また第3図に示す正規分布を仮定すると 1.6 mg/100g 以下は 37% になり矛盾してくる。

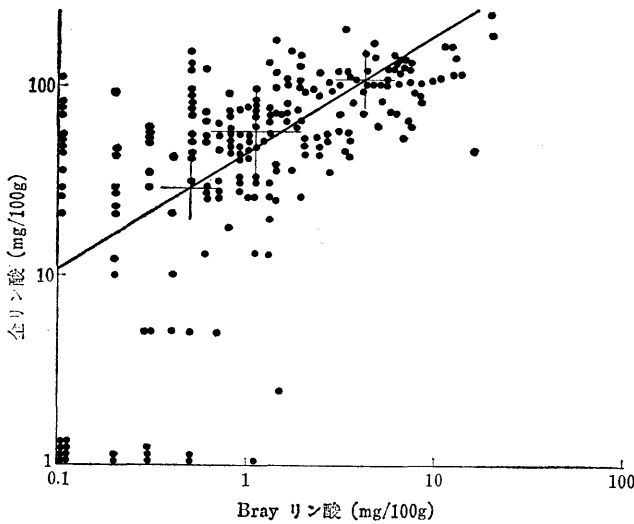
そこでこれを対数変換すると平均値は 1.17 mg/100g となり, 頻度数でみると東南アジアではリン酸が不足している土壌が多いことを示し, またジブラ分布を仮定しているの得上に述べた肥沃度の5つの領域に該当するのはそれぞれ 35, 25, 10, 16, 14% となり実際と対応



第4図 Bray リン酸と N/5 HCl-リン酸
 $Y = X^{0.696} \times 0.585$ $r = 0.94^{**}$ $N = 219$



第5図 全リン酸と N/5 HCl-リン酸
 $Y = X^{0.487} \times 32.5$ $r = 0.63^{**}$ $N = 219$



第6図 全リン酸と Brayリン酸
 $Y = X^{0.614} \times 44.5$ $r = 0.71^{**}$ $N = 219$

し、この考え方が非常に優れていることがわかる。

6) 各形態の単相関

次にこれらの形態間の単相関関係を两眼対数紙に描いた。また回帰直線は管理図法¹²⁾で使われている簡易作図法により、相関係数は二項確率紙¹⁵⁾による作図で求めた。これらを第4, 5, 6図に示す。

まず Bray リン酸と N/5 塩酸可溶性リン酸の単相関係数は 0.94 と非常に高く、これらの形態のリン酸には本質的な差はないことを示している。またこれらのリン酸と全リン酸との単相関係数は高度に有意ではあるが、寄与率はそれほど高くはなく、その分布も逆扇型のよう

になっている。これは全リン酸が二つの極大値を持つ分布をしていることおよび、測定誤差の関係からジブラ分布をしない低含量域を対数目盛にとることによる。しかし全リン酸の低含量域の集団を除くと、ほぼ直線にのる分布をする。

なおこれらの形態の因果関係については第2報で多重回帰分析によって解析し、報告する予定であるので本報では省略する。

III. まとめ

1. まず土壤中の全リン酸を定量するにあたり、その分析法を再検討し、フッ化水素酸分解、モリブデン黄法が操作として容易であり、規格化により精度およびカタヨリについてともに信頼性を保てることがわかったので、この方法により東南アジア水田土壌作土 219 点について定量し、その分布状態に検討を加えた。

2. その結果この供試 219 点中の全リン酸は、対数変換により低含量域に1つの極大分布をもつ集団と、中含量域に極大分布をもつ集団の2つに分かれた。しかしそれが母材の相違だけによるのか、あるいはサンプリングのカタヨリ、もしくは水稲栽培などによるものかについては今後検討する予定であるが、前者がとくに強く現われている可能性は高い。それはこの集団が母材の類似したある一定地域に集中的に出現しているからである。

3. 一方 N/5 塩酸可溶性リン酸および Bray リン酸の分布は明らかに対数正規分布 (ジブラ分布) であり、この概念は今後土壌サンプリングあるいは土壌分析を統計的に管理する際には重要である。

4. 比較するための日本水田土壌の分析値が十分でないので定量的な結論は得られないが、東南アジア水田土壌は日本水田土壌に比べ全リン酸、活性リン酸含量ともに強度に低い。その原因として日本における多量施肥が考えられる。

5. ほかの理化学的測定値との因果関係については報をあらためて報告する。

謝辞 本研究を行なうにあたり、貴重な御指導と御厚意を賜った京大農学部土壌学研究室の川口桂三郎教授に感謝の意を表わします。また統計的解析法を指導して頂いた同研究室の松尾嘉郎助教授、分析と管理に当たられた堀川幸也氏 (現在高知大学農学部助教授)、大槻貞男氏 (当時研究室研究員、現在信州大学農学部文部教官)。

土壌採取と土壌管理に当たられた京大農学部土壌学研究室の全構成員の方々に深謝します。

文 献

- 1) 京都大学農学部農芸化学教室編農芸化学実験書, 1, 243
- 2) KISTON, R.E. and MELLON, M.G. : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16, 379 (1944)
- 3) DICKMAN, S. R. and BRAY, R.H. : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12, 665 (1940)
- 4) 松尾嘉郎：東南アジア研究, 6, 472 (1968)
- 5) 京都大学農学部農芸化学教室編農芸化学実験書：1, 286
- 6) 川口桂三郎, 松尾嘉郎：土肥誌, 25, 10 (1954)
- 7) MÖLLER, J. : *Z. Pflanzenernaer. Dueng. Bodenk.*, 118, 44 (1967)
- 8) 川口桂三郎, 久馬一剛, 斎藤万之助, 古川久雄：土肥講要集, 12, 34 (1966)
- 9) 川口桂三郎, 久馬一剛, 古川久雄：土肥講要集, 12, 34 (1966)
- 10) 川口桂三郎, 久馬一剛：土肥講要集, 13, 104 (1967)
- 11) 川口桂三郎, 久馬一剛：土肥講要集, 14, 140 (1968)
- 12) 日科技連品質管理リサーチグループ編：管理図法 (1962)
- 13) 松尾嘉郎：土肥講要集, 16, 26 (1970)
- 14) 青峰重範, 原田登五郎：土壌肥科学実験ノート, 33 (1960)
- 15) 中里博明, 武田知己：二項確率紙の使い方 (1965)