

信州大学審査学位論文

電磁波を用いた土壌地力関連形質の非破壊分析

平成 31 年 3 月

織井 孝治

生物・食料科学専攻

目次

第 1 章 緒論	1
第 2 章 紫レーザー励起蛍光分析による黒ボク土壌の非破壊分析	6
諸言	6
材料及び方法	8
結果	13
考察	23
第 3 章 紫外 LED 励起蛍光分析による黒ボク土壌の非破壊分析	25
諸言	25
材料及び方法	26
結果	32
考察	45
第 4 章 紫外 LED 励起蛍光分析による複数の土壌分類群の非破壊分析	48
諸言	48
材料及び方法	49
結果	52
考察	71
第 5 章 長波長交流電磁センサーを用いた黒ボク土壌の非破壊分析	73
諸言	73
材料及び方法	74
結果	78
考察	97
第 6 章 総合考察	102
謝辞	104
引用文献	105
英文要旨	111

第 1 章 緒論

背景

近年、我が国のみならず世界各地で「地力」の減少が報告されている。中央アジア随一の穀倉地帯を有するカザフスタン共和国では、中央アジアの全穀倉作付面積の 60%を占めるほどに小麦の栽培が盛んである。特に農業が盛んである北部地域では 1956 年から自然草地の開墾が開始され、その大部分を穀倉畑に変えたとされているが、現在に至る 50 年の間に、自然植生下で蓄積された土壤有機物の内 2~3 割が失われたと報告されている（日本土壤肥料学会 2015）。また、中井（2006）の報告によると、我が国における約 2 万地点の農地の 20 年間の土壤炭素の変化を調べた農林水産省の調査事業である土壤環境基礎調査・定点調査の結果を解析した結果、全体の合計量はあまり変化していないが、農耕地の種類（地目）別にみると、土壤炭素含量は、普通畑では減少する傾向が見られたとしている。畑での減少は、投入される堆肥やきゅう肥などの有機物の量が少なくなっていることが影響していると報告している。農林水産省による統計調査によると、過去数年の畜産農家の規模、戸数は漸減傾向にあり、堆肥やきゅう肥の投入量の減少を裏付けている。また近年、温暖化の進行による土壤有機物の自然減少も指摘されていることから、地力の維持は農耕地における大きな課題の一つであると考えられる。

「地力」とは作物を生産する土壤の能力のことを指す。しかし、地力の正確な定義はなく、国により人により多様に解釈され使用されている。様々な研究者により地力について記述された著書が数多く出版されており、それらによると地力に優れた土壤には養分的側面と機能的な側面があるとされる。養分的な側面として、高生産をあげるには養分が十分に、バランスよく適切に作物に供給されることが望ましく、機能的な側面として、肥料の保持や緩衝能を含めた物理化学性、有害物の消去性、保水や排水の機能を含めた物理性、そのほか微生物活性などの生物的性質を総合的に機能しうることが望ましいとされている。こうした養分的、機能的側面を把

握し、適切に維持・管理していく農業がいわゆる精密農業である。

精密農業

近年、世界の各地で様々なツールを用いて地力を把握し、精密農業を行う研究が世界で進められ、また実践されている。精密農業と一言に表現しても、その目指す方向性は様々である。アメリカでは生産力向上を目的として、コンバイン収穫時の同時収量計測、や土壌分析、人工衛星を利用したリモートセンシングなどが利用されている。アメリカでは大規模営農が多く、精密農業によるコスト低減効果が大きく見込めることから、ツールの利用は大きく広まっている。一方ヨーロッパでは環境保全を目的とした精密農業の導入が行われている（農林水産技術会議 2008）。我が国は圃場一区画の面積が小さく、圃場内の「ばらつき」も小さいとされてきたが、実際には圃場内の「ばらつき」が大きく、収量に影響を与えている例も報告されている（鳥山 2001）。こうしたばらつきの一つに可給態窒素（地力窒素）が挙げられ、施肥量を一定としても収量が変動する要因であると考えられている。我が国では、こうした農地の特性を把握し、農作物の状態を良く観察し、栽培管理をするという、解析、観察（土壌・生育調査）、制御（施肥・施薬）、結果（収穫）の一連の流れを精密農業として位置付け、その普及が進められている。

現行土壌分析の問題点

土壌分析は土壌の性格や機能を理解するための重要な手段であり、精密農業の柱である。土壌分析の基本的手段は理学的、化学的、生物学的な分析・測定である。「土壌標準分析・測定法（土壌標準分析・測定法委員会編、1986）」や「土壌養分分析法（土壌養分測定法委員会編、1987）」をはじめとして、これまでに多くの土壌分析書が出版されている。現在我が国における土壌化学性の分析は土壌中の対象成分を抽出したうえでの化学的分析が主であり（土壌養分分析法委員会 1987）、手

間、時間が掛かるという問題がある。近年ではこの作業を自動化して多項目を測定可能な分析系が実用化されているがシステム自体が非常に高価であり、一部の分析機関で用いられるのみである。また、土壌を採集して室内で測定を行うため、圃場における地力のばらつきを把握するには、土壌を採取した地点の情報を別途管理する必要がある。上記のような問題から、実際の農業生産の現場において精密農業の実施は困難であり、その解決のためには分析の迅速化、省力化が不可欠である。また作物生産において重要であるが、その分析の手間から土壌分析の項目として扱われない成分も存在する。従来の項目、これまで扱われていなかった項目の迅速、省力的な推定を行うことで、適正な施肥管理に繋がり、収量、環境への影響等の改善につながると考えられる。特に地力の養分的側面、機能的な側面両方に関わる可給態窒素は、その特性上測定に長期の培養を必要とするために一般的な土壌分析の項目として扱われることは少ない。また、土壌の養分保持力に大きく関わる CEC はその分析の手間から測定方法の改善が求められている。

光を用いたセンシング

光を用いたセンシングは多くの分野で用いられている。近赤外光を用いた試みとして、井上ら（1990）は飼料の有機物含量の推定や、井上・浅井（1991）は土壌化学性の分析において可給態窒素、全炭素、全窒素の推定等が報告されている。さらに、森次ら（2015）は近赤外拡散反射スペクトルの二次微分値を PLS 回帰分析することによって可給態窒素を含む 13 の項目の推定を試みていることから、土壌分析においても有用な分析法であるとしている。一方で、近年の技術の進歩を受けて発達した蛍光計測技術を用いた蛍光分光分析法にも注目したい。蛍光性有機物の研究は数多く行われており、フラビンアデニンジヌクレオチドやニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリジン酸など、微生物が有する構造や、クロロフィル蛍光等が紫外励起することで可視領域に蛍光を生じることが知られている（Cerovic ら 1999;

Manuela 2009) . 特に, 土壌中の代表的な腐植物質であるフミン酸を 300~400nm の紫外線で励起すると, 550nm 付近をピークとした山なりのスペクトルが得られることが知られているほか, 351nm レーザーによって土壌を励起することで 500nm 付近をピークとして 460nm~700nm 領域に広く有機物由来の蛍光が生じると報告されている (長尾ら 1997; Milori ら 2006) . 以上のことから, 蛍光分光分析は土壌中の有機物由来の情報を取得する上で有用な手法であると考えられる. また, 蛍光分析は ppb レベルの微量な化学物質も非破壊で検出できる可能性があり, 乾土 100g あたり数 mg しか含まれない可給態窒素量の検出に活用できると考えた.

電磁波を用いたセンシング

土壌調査の目的で広く利用されているツールの一つとして電磁波を用いたセンシング技術が挙げられる. これはサンプルと直接接触することなく情報を取得することが可能であり, 見かけの導電率 (ECa) の計測に用いられる (Allred ら 2008) . また, 導電率に関連する項目として, 土壌塩分の評価 (Rhoades・Corwin 1981), マイクロ波領域を用いた水分含量測定 (Masoud ら 2012) の他, 交換性 Ca や交換性 Mg (Mcbride ら 1990), CEC (Triantafilis ら 2009), 有機態炭素 (Van Mmirvenne ら 2013) 等, 様々な項目を推定する研究が行われている. これらの試みでは多項目を高精度で推定するには至っていないが, 多くの項目を圃場において直接推定可能であることが示されている. 電磁波によるセンシング技術の向上は精密農業実現のための重要な技術であると考えられた.

本研究の目的は, 土壌分析, ひいては土壌診断をより迅速に, 簡単に, 低価格で行うための分析方法を開発することである. この目的が達成された時の意義は, 農家が土壌分析を必要とした際に, 結果を迅速かつ低価格で得ることが可能となることで, 土壌診断結果に即した施肥管理を迅速に行うことができるようになることで

ある．これにより農作物の安定生産，農作物の高品質化，環境に配慮した栽培管理が可能になり，また，施肥量の抑制により資材費のコスト削減につながることで経営の観点からも意義がある．

論文の構成

著者は，土壌分析技術の向上のために紫レーザー励起蛍光分析の測定デバイス，および非接触型交流電磁センサーによる長波長域をスキャンしたデータを用いた多項目推定方法を開発し，その評価に取り組んだ．第 1 章は，なぜ迅速かつ省力的な土壌分析法が必要であるかを説明し，続く第 2 章では黒ボク土を材料として紫レーザーを光源とした励起蛍光分析により，地力関連形質の推定を試み，その課題を検討した．第 3 章では，我が国における主要な土壌である黒ボク土壌を材料として，サンプル中に含まれる可給態窒素量を，LED を励起光とした測定装置を用いて蛍光スペクトルを取得し，多変量解析を用いることでその含量の推定を試みた．第 4 章では LED を励起光とした測定装置を用いて，黒ボク土，黄色土，灰色低地土の可給態窒素量の推定を試みた．第 5 章では，黒ボク土壌を材料として，非接触型交流電磁センサーによる長波長域をスキャンしたデータを用いた CEC 等の多項目の推定を試みた．最後に，第 6 章は総合考察として本研究の成果を評価し，土壌分析，土壌センシングの今後の展望を記述した．

第 2 章 紫レーザー励起蛍光分析による黒ボク土壌の非破壊分析

諸言

近年農業を取り巻く状況の変化に伴い、収量を高めるだけでなく、地力の低下や環境負荷の低減、省資源などを両立できる栽培技術が求められるようになった。特に畑地においては地力の低下や逆に富栄養化による生産物の品質への影響が問題になることが多い。「地力」の維持と環境負荷の低減や省資源との両立が求められている。それには施肥設計が重要であり、その基礎となるのは土壌の無機態窒素の供給力をモニターすることで（赤塚・坂柳 1964）、特に計測する意義が大きいのは可給態窒素である（久馬編 1997; Matsumoto・Ae 2004）。

可給態窒素の推定には主に培養法が用いられる。これは風乾土を 30℃で 4 週間保温静地培養し、微生物の働きによって無機化してくる窒素量をデバルタ合金還元・水蒸気蒸留法などを用いて測定し、数値から逆算して評価する微生物的手法である（久馬編 1997）。培養法による評価可給態窒素量と植物の利用する窒素量の間には強い相関がみられることから、広く利用されている。しかし、培養に 4 週間の時間とそれに伴う手間がかかり、それに加え無機化した窒素量の測定にも手間がかかるなどの課題を抱えている。

これらの課題を解消するため、微生物的手法ではなく、化学・物理的手法を用いて抽出される窒素量を可給態窒素量の指標にするという試みとしてリン酸緩衝液抽出法や熱水抽出法などが提案され（樋口 1983; 松本ら 2000）、さらに、簡易抽出法によって抽出される窒素量を、可視吸光分光法（小川ら 1989）や、紫外吸光分光法（斉藤 1988; 佐藤ら 1997）により評価する手法が提案されてきた。

潜在的な土壌の生産力を把握するには、可給態窒素以外の地力関連化学形質も同時に測定する必要がある。ところが、それらの測定にもかなりの化学薬品と時間と労力がかかるため、こうした総合的な情報が十分に活用されているとは言い難いのが現状である。

土壤中に含まれる窒素の多くは有機態であり、有機態窒素の一部が可給態窒素である (Matsumoto・Ae 2004)。近年発達してきたレーザー励起蛍光分析は、ppbレベルの微量物質をサンプルを非破壊で検出できる可能性がある。これは励起光としてレーザーを照射することで物質から発せられる蛍光 (Laser Induced Fluorescence = LIF) を分光、解析するものである。蛍光性有機物の研究は数多く行われており、フラビンアデニンジヌクレオチドやニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリニン酸など、微生物が有する構造や、クロロフィル蛍光等が紫外励起することで可視領域に蛍光を生じることが知られている (Cerovic ら 1999; Manuela 2009)。土壤中には、蛍光を生じる有機物としてフミン酸やフルボ酸等、 π 電子系の結合を有する物質が含まれている (長尾ら 1997)。

PLS 回帰分析 (Partial Least Squares Regressions) は、計量化学の分野で Wold (1975) により開発された回帰分析手法である。説明変数を潜在変数と呼ばれる中間変数に集約した上で分析を行うため、多重共線性が認められやすい分光スペクトルの解析においても安定したモデルが得られることが特徴であり、尾崎ら (2002) はブロードなスペクトルの分析に適した手法であると評価している。

本章では、励起光源として光ファイバーに誘導が可能で、励起力も比較的強い紫の波長を用いて風乾土壌を直接励起し蛍光を取得するための蛍光計測システムを構築し、蛍光の非接触計測が可能かどうか検討した。また、紫レーザー励起蛍光 (V-LIF) の分光分析を行い、長野県東信地域の畑作地域の黒ボク土壌中の可給態窒素、窒素肥沃度と関係深い全窒素、腐植度や窒素の有機化に寄与する全炭素、可給態リン酸の土壌中の含量、C/N 比、土壌の養分保持力の指標である CEC を推定が可能かどうかを検討することである。

材料及び方法

供試土壌

長野県内の畑作黒ボク土壌 30 点を供試した。供試土壌は風乾した後に $\phi 2\text{mm}$ の篩にかけ、乳鉢で微細化したものをサンプルとした。サンプル中の土壌可給態窒素は 4 週間培養法（土壌標準分析・測定法委員会編 1986）、窒素肥沃度と関係深い全窒素、腐植の進行や窒素の有機化に關与する全炭素は燃焼法、可給態リン酸はトルオーグ法、CEC はショーレンベルガー法によって求め、それぞれの基本統計量を表 2-1 に示した。

蛍光測定

土壌から直接蛍光スペクトルを取得するために、蛍光計測系を構築した。構築した計測系の模式図を図 2-1 に示した。

励起光源にはレーザーユニットとして SU-61C-405-40（オーディオテクニカ）、レーザーユニット駆動用電源として SUP-60M（オーディオテクニカ）を用いた。レーザー電源は DC+9V の設定で用いることとした。レーザーの中心波長は 408nm であった。蛍光の検出にはマルチチャンネル検出器 PMA-11（浜松ホトニクス）を用いた。レーザーは材料に対して 45 度の角度で照射し、レーザーユニット先端から材料のレーザー照射部までの距離は 1.5cm とした。材料からの蛍光は暗箱中に取り込んだファイバーの先端で受光した。受光部には励起光をカットするため 470nm 以下の光を遮断する短波長カットフィルタ VIS470nm $\phi 25$ （朝日分光）を組み込んだ。受光部は材料のレーザー照射部に対して 45 度で設置し、照射部までの距離は 4.5cm とした（図 2-2）。レーザーの出力は土壌への照射部分において 28mW/cm^2 だった。出力は光パワーメータ（日置電気）を用いて測定した。本章では構築した計測系を用いて蛍光の計測を行った。

表2-1. 土壌サンプルの統計データ

	サンプル数	最大値	最小値	平均値	標準偏差	単位
可給態窒素	30	11.17	2.21	6.40	2.20	mg/100g
可給態リン酸	30	207.80	9.00	77.63	52.85	mg/100g
全炭素	30	7.49	1.69	4.53	1.94	%
全窒素	30	0.62	0.15	0.37	0.13	%
C/N比	30	14.76	10.19	11.89	1.17	-
CEC	30	34.59	14.00	24.83	5.16	meq/100g

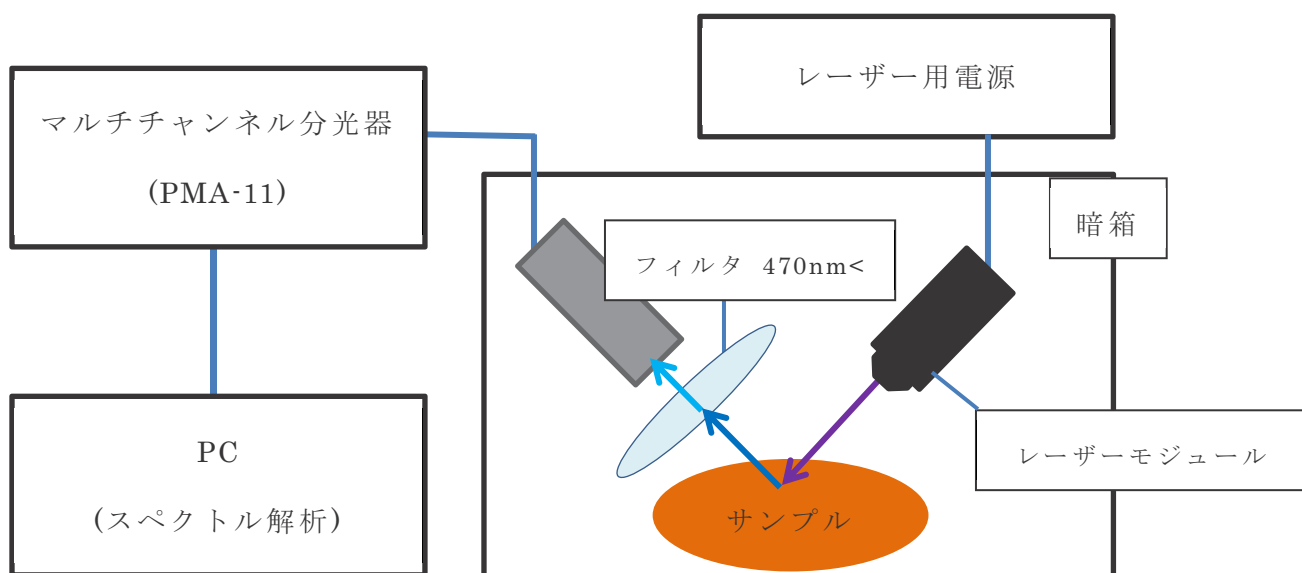


図 2-1. 構築した蛍光計測系の模式図

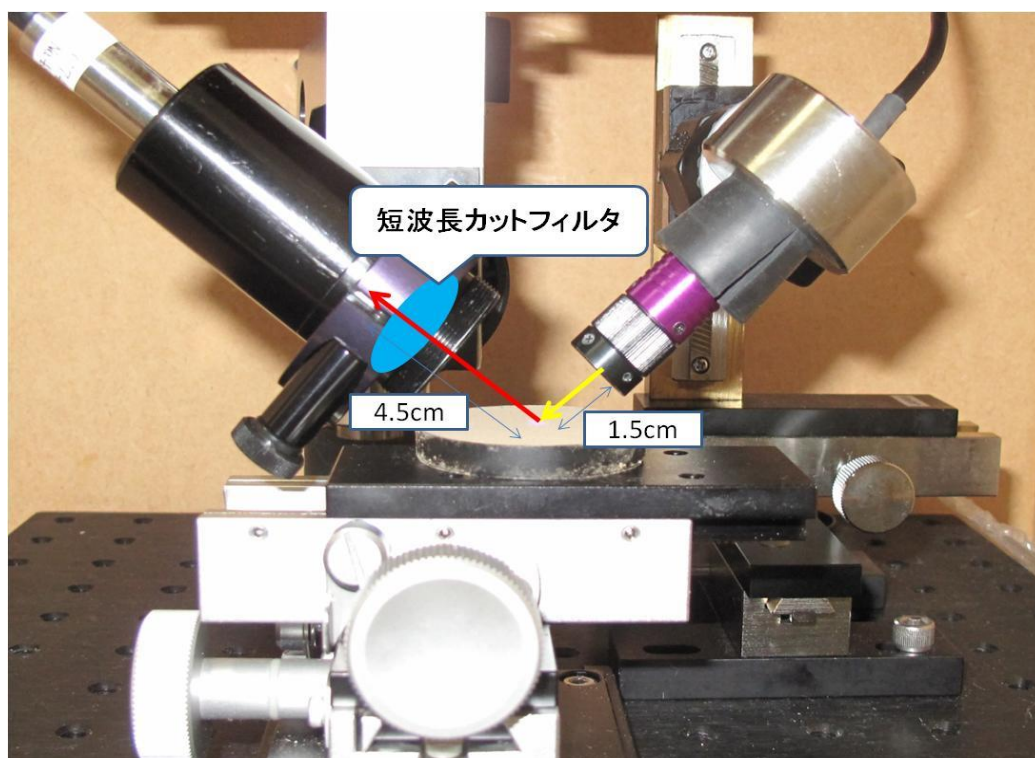


図 2-2. レーザー照射部の様子

蛍光スペクトルの解析

分析対象は 470-900nm の可視～近赤外領域の蛍光スペクトルである．PMA-11 の検出データは 2nm 間隔に変換した．2nm 間隔のスペクトルの隣り合う 5 波長の移動平均をとり，これを 1 サンプルから得られる蛍光スペクトルとした（図 2-3）．蛍光スペクトルは 4nm 間隔の一次微分スペクトルに変換し，これを解析に用いた（図 2-4）．一次微分スペクトルの 472nm から 868nm を説明変数，可給態窒素，可給態リン酸，全炭素，全窒素，C/N 比，CEC を目的変数として PLS 回帰分析により推定モデルを構築し推定値を求めた．PLS 回帰分析は Excel 多変量解析 ver.6（株式会社エスミ）を用いて行った．

PLS 回帰分析は，説明変数の背後に存在する直交する因子を潜在変数とし，潜在変数を目的変数へ回帰を行う手法である．PLS 回帰分析による推定モデル構築のために，データセット全体を用いたクロスバリデーション法である Leave-One-Out Cross Validation：LOOCV を用いた．LOOCV の手順は以下に示す通りである．

- ①：使用サンプルの i 番目のサンプルを未知のサンプルとして抜き出し，残りのサンプル $n-1$ 個をトレーニングサンプルとして PLS 回帰分析によりモデル式を構築する．
- ②：①で抜き出したサンプルのデータを構築したモデル式に当てはめ，予測値と定量値との差の二乗である平方残差を求める．
- ③：①・②を n 回繰り返し行い，全てのサンプルを順に抜き出して平方残差を求める．平方残差が最も小さくなる潜在変数の数を最適とし，この時のモデルを未知のサンプルへの対応力が高いモデルとして選択した．

推定項目毎に構築された推定モデルによる推定値は，微分値の偏差に回帰係数を乗じた数値の和に定量値の平均値を加えることで算出した．算出に用いた式は以下の通りである．

$$\hat{Y}_n = b_1[x_{1.n} - \bar{x}_1] + b_2[x_{2.n} - \bar{x}_2] + \dots b_m[x_{m.n} - \bar{x}_m] + \bar{y}$$

ここで、 m は説明変数の数、 n はサンプル数、 \hat{Y} は推定値、 x は説明変数、 b は回帰係数、 \bar{x} は得られた変数の平均値、 \bar{y} は推定項目の定量値の平均値とした。
各推定項目の推定モデルの評価は、算出される推定値と定量値の間の決定係数と RMSE (Root Mean Square Error) によって評価した。

結果

V-LIF で取得した蛍光スペクトルと微分スペクトルの例を図 2-3 および 2-4 に示した。2nm 間隔の値をもとにスペクトルをとると、470nm から 800nm 後半にかけての範囲に蛍光が見られた。また、520nm と 570nm 付近に特にピークが検出された。この領域は多くの有機化合物が発する領域であり、土壌中の有機物によるものと考えられた。可給態窒素や可給態リン酸などに関係が深い土壌中の腐植の量を反映したものと推察されるので、スペクトル解析を進めることにした。

PLS 回帰分析によって得られた推定モデルの推定値と定量値の間には相関がみられた (図 2-5～2-10)。構築された推定モデルの精度は、可給態窒素: $R^2 = 0.83$, RMSE = 1.64, 全炭素: $R^2 = 0.89$, RMSE = 0.64, 全窒素: $R^2 = 0.86$, RMSE = 0.49, C/N 比: $R^2 = 0.70$, RMSE = 0.63, 可給態リン酸: $R^2 = 0.61$, RMSE = 27.71, CEC: $R^2 = 0.72$, RMSE = 2.68 であった。また、この時構築された推定モデルの偏回帰係数を図 2-13 に示した。

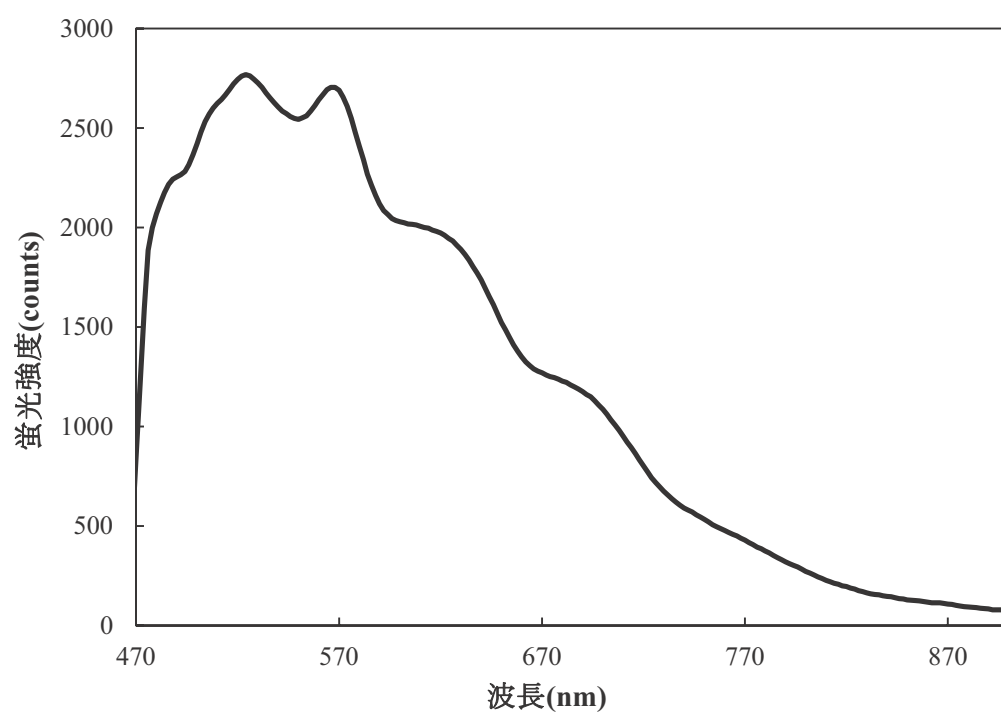


図 2-3. 土壌から得られた蛍光スペクトルの例

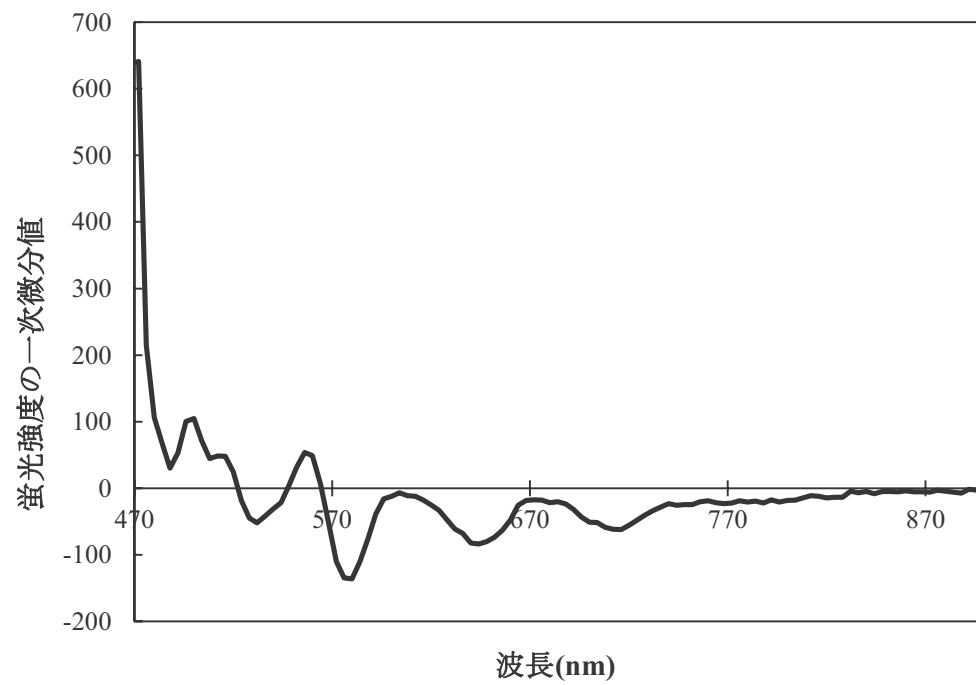


図 2-4. 算出した一次微分スペクトルの例

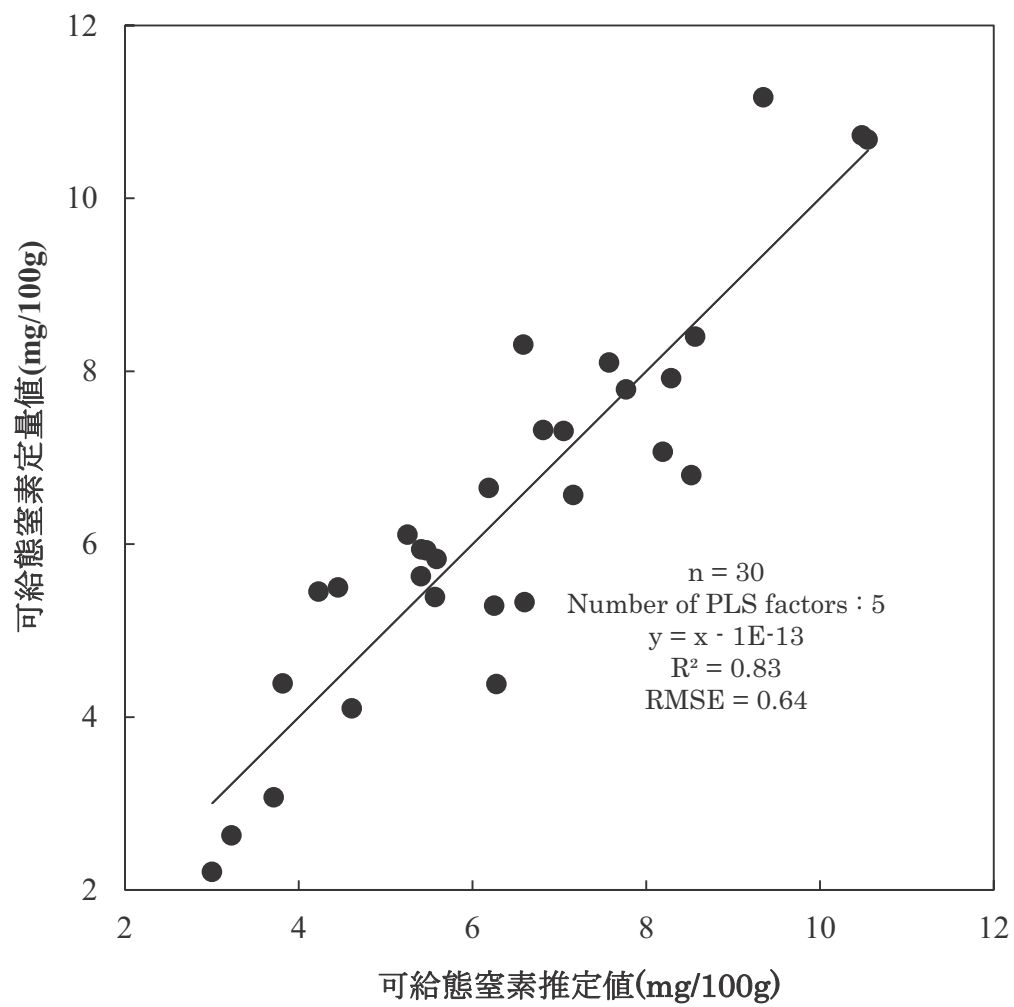


図 2-5. PLS 回帰分析による可給態窒素の推定値と定量値の関係

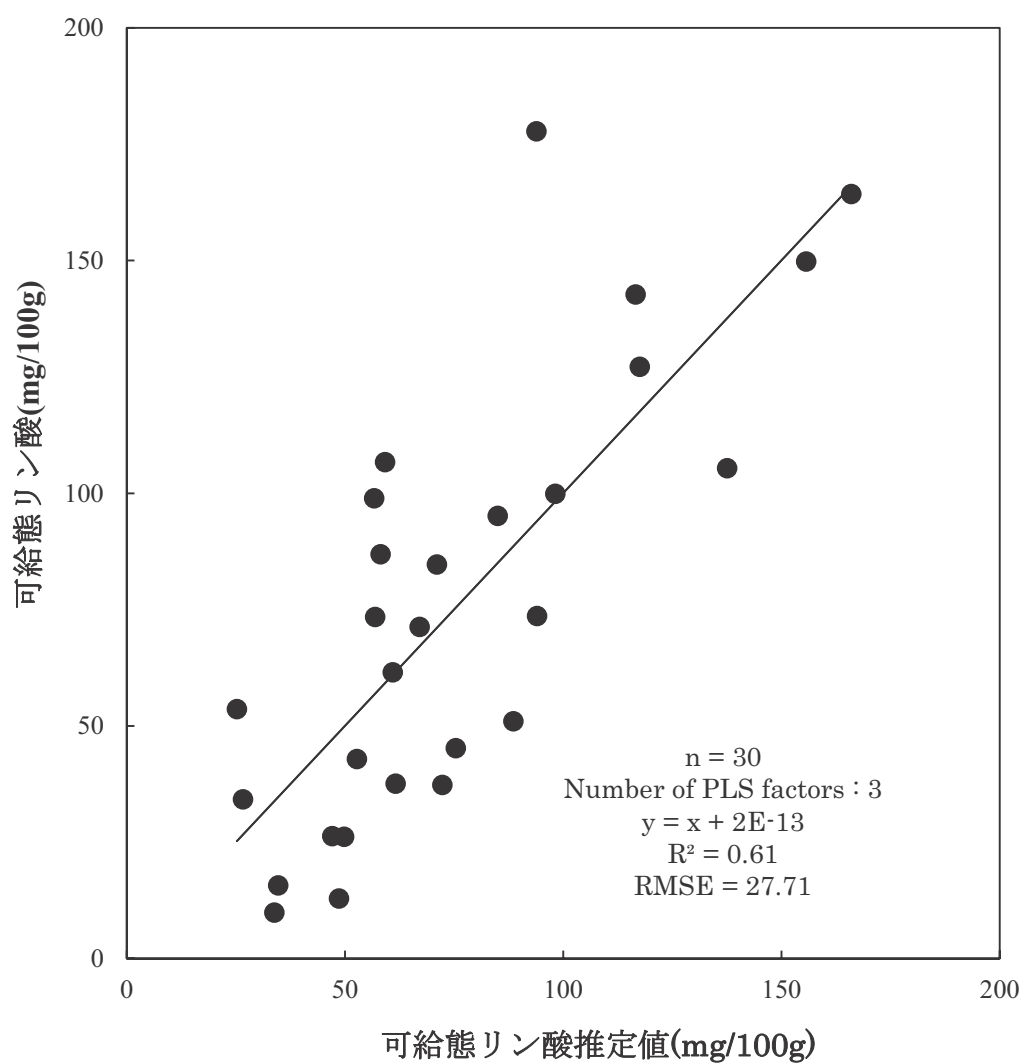


図 2-6. PLS 回帰分析による可給態リン酸の推定値と定量値の関係

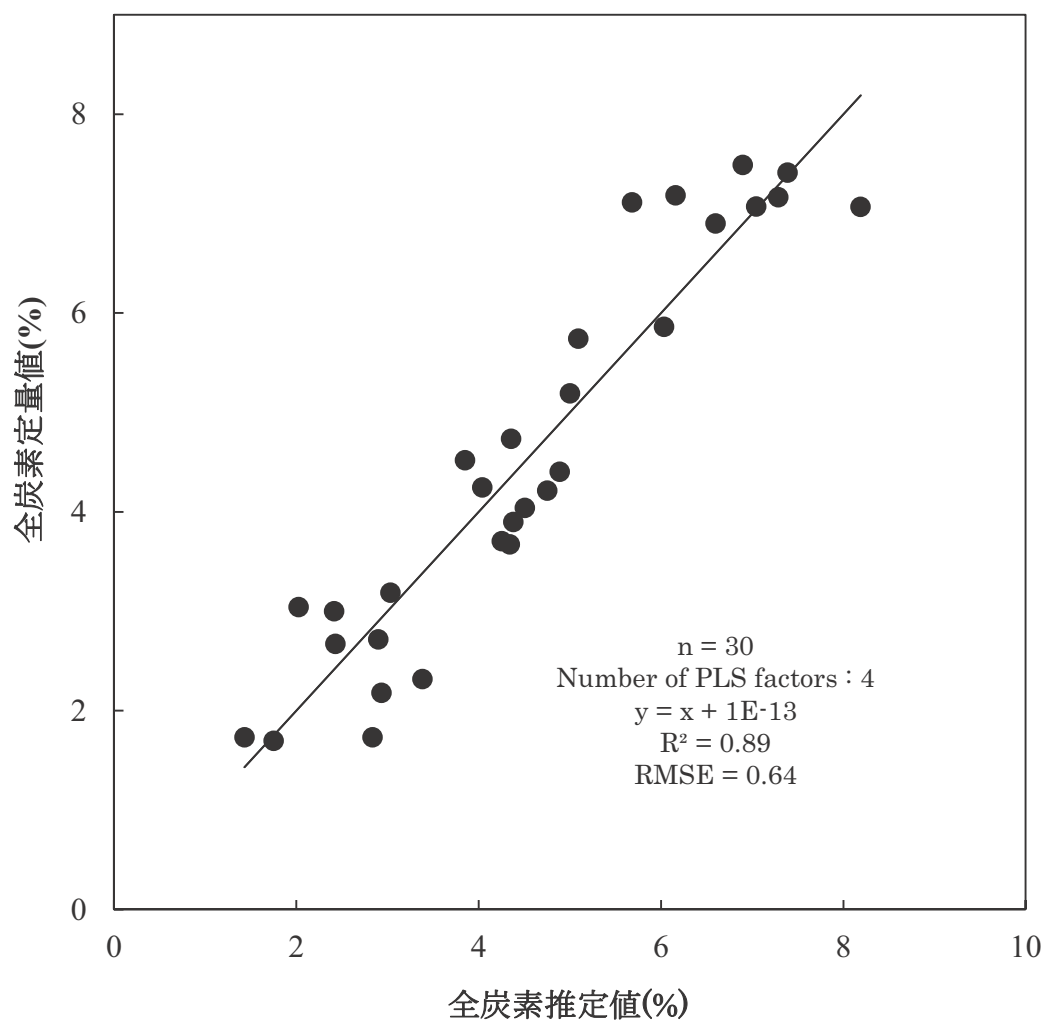


図 2-7. PLS 回帰分析による全炭素の推定値と定量値の関係

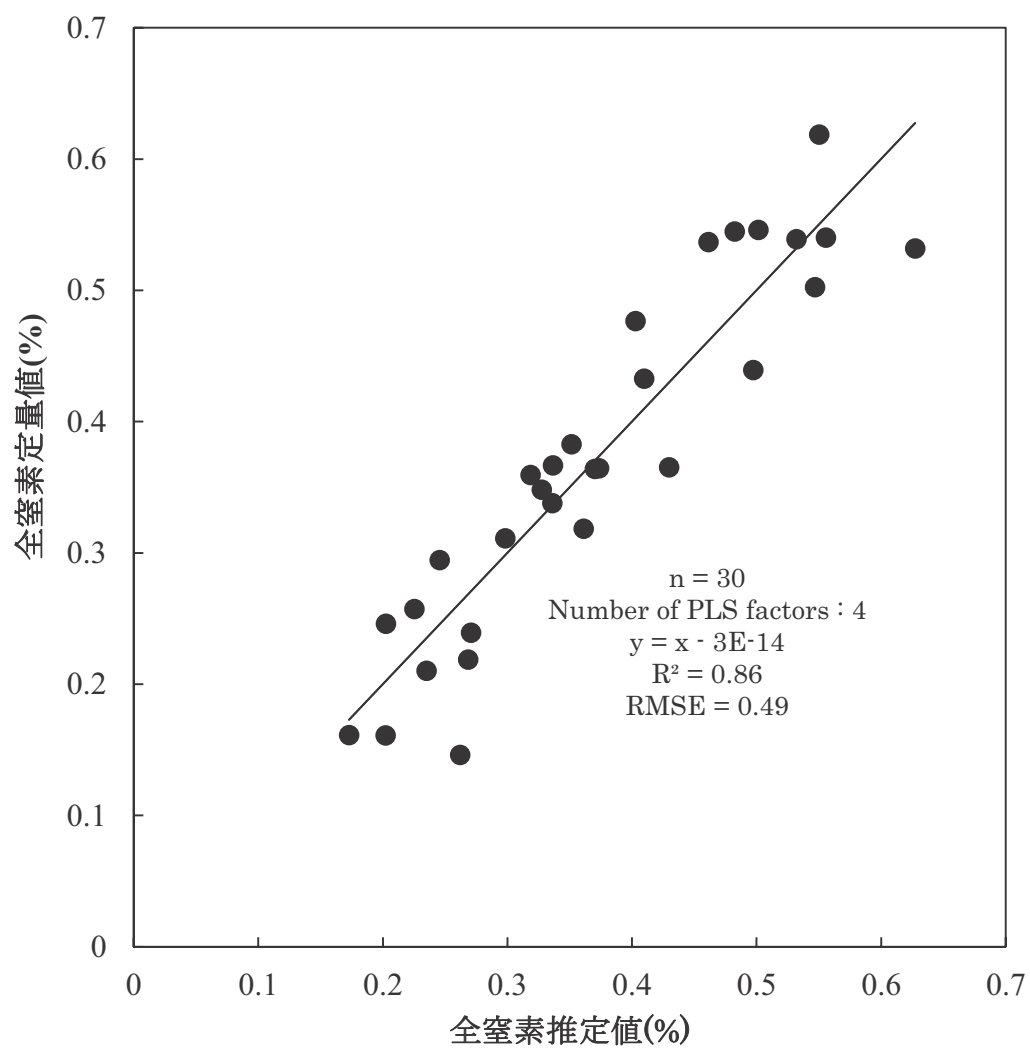


図 2-8. PLS 回帰分析による全窒素の推定値と定量値の関係

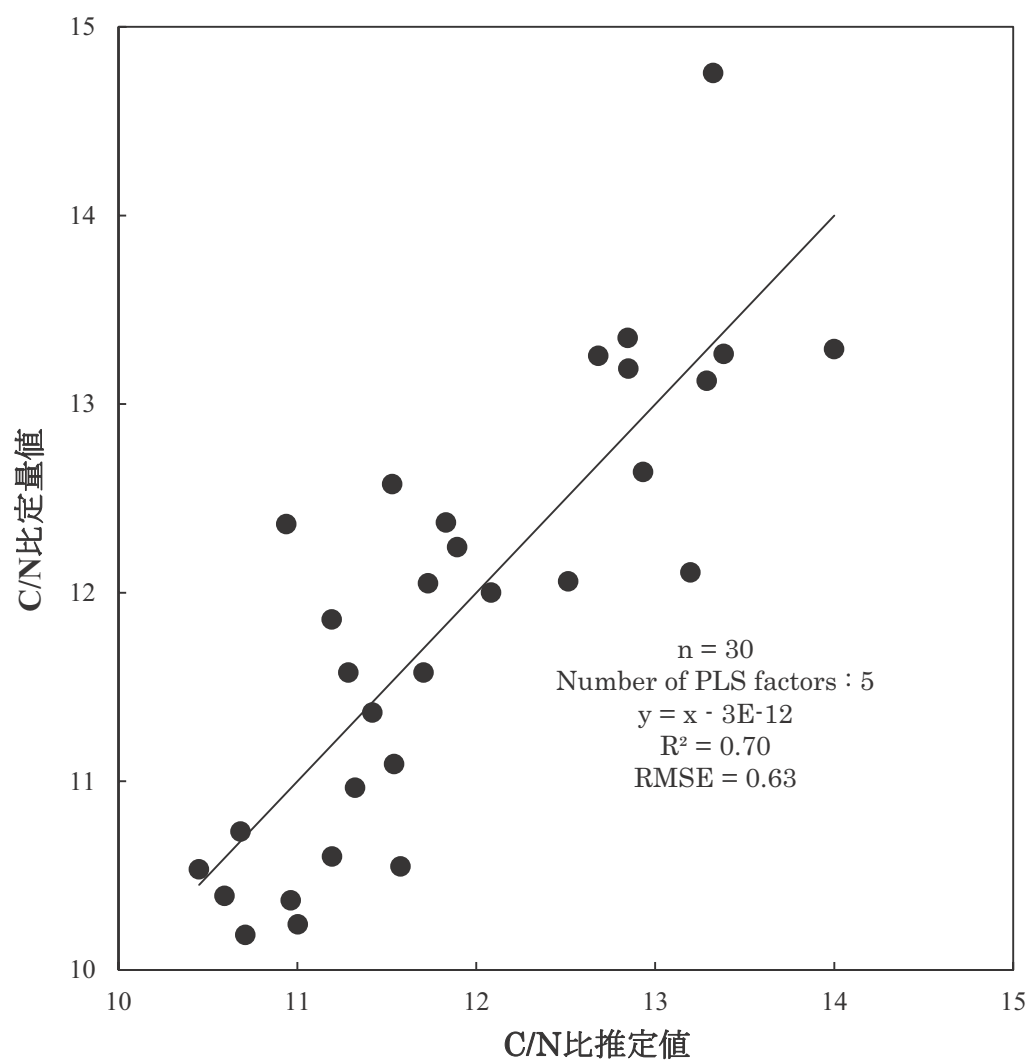


図 2-9. PLS 回帰分析による C/N 比の推定値と定量値の関係

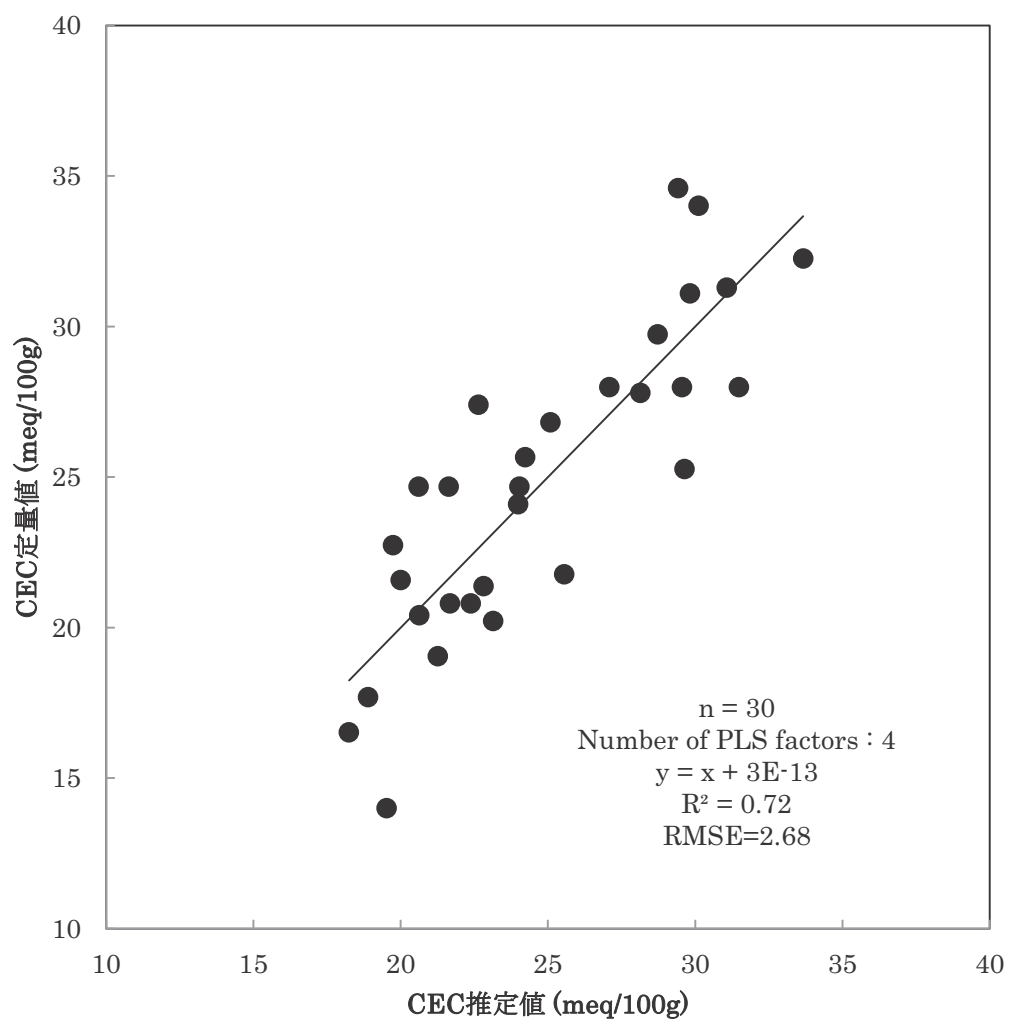


図 2-10. PLS 回帰分析による CEC の推定値と定量値の関係

回帰係数						
波長(nm)	CEC	可給態窒素	可給態リン	全炭素	全窒素	C/N
472	-0.076	-0.001	0.625	-0.027	-0.002	-0.011
476	0.162	0.014	-0.128	0.055	0.004	0.029
480	0.146	-0.005	-0.182	0.051	0.003	0.028
484	0.112	-0.028	-0.216	0.051	0.003	0.025
488	0.066	0.076	-0.294	0.038	0.003	0.015
492	0.086	-0.048	-0.246	0.030	0.002	0.016
496	0.010	-0.027	-0.237	0.010	0.001	0.007
500	-0.005	-0.071	-0.224	0.002	0.000	0.003
504	-0.015	0.068	-0.303	0.004	0.000	-0.007
508	0.034	0.028	-0.241	0.005	0.000	-0.002
512	0.027	0.007	-0.190	-0.001	0.000	-0.003
516	-0.054	-0.037	-0.137	-0.010	-0.001	-0.002
520	-0.045	0.012	-0.236	-0.013	-0.001	-0.005
524	-0.007	0.013	-0.126	-0.005	0.000	-0.003
528	0.008	0.037	-0.125	-0.021	-0.002	-0.009
532	-0.057	0.004	-0.060	-0.020	-0.001	-0.012
536	-0.046	0.005	-0.099	-0.024	-0.002	-0.012
540	-0.037	-0.042	-0.196	-0.011	-0.001	-0.002
544	-0.018	-0.088	-0.047	-0.010	-0.001	-0.004
548	-0.048	-0.012	-0.175	-0.012	-0.001	-0.005
552	-0.015	-0.051	-0.094	-0.001	0.000	0.000
556	0.030	0.120	-0.215	0.004	0.000	-0.001
560	-0.011	0.022	-0.066	-0.008	0.000	-0.004
564	0.044	0.042	0.055	0.001	0.000	-0.001
568	0.073	-0.047	0.094	0.005	0.000	0.007
572	0.044	-0.018	0.082	0.020	0.001	0.009
576	0.004	-0.021	0.067	0.010	0.001	0.008
580	-0.007	-0.001	0.152	0.017	0.001	0.011
584	0.034	-0.013	0.072	0.008	0.001	0.007
588	0.052	0.007	0.046	0.018	0.001	0.009
592	0.014	-0.043	-0.088	0.015	0.001	0.006
596	0.058	0.017	0.105	0.032	0.002	0.019
600	0.010	-0.028	0.084	0.009	0.001	0.003
604	0.027	0.074	0.129	0.015	0.001	0.005
608	0.028	0.044	0.092	0.016	0.001	0.004
612	0.089	0.075	0.154	0.033	0.002	0.017
616	0.071	0.005	0.221	0.028	0.002	0.020
620	0.031	0.002	0.137	0.016	0.001	0.010
624	0.011	-0.017	0.190	0.020	0.001	0.015
628	0.026	0.024	0.185	0.020	0.002	0.008
632	0.069	0.030	0.232	0.024	0.002	0.013
636	0.025	0.029	0.218	0.009	0.001	0.003
640	-0.021	-0.003	0.211	-0.006	0.000	-0.004
644	-0.008	-0.018	0.262	-0.003	0.000	-0.002
648	-0.021	0.029	0.249	-0.009	0.000	-0.006
652	0.007	0.042	0.368	-0.002	0.000	0.001
656	-0.007	0.022	0.398	-0.009	-0.001	-0.002
660	0.069	0.061	0.502	0.002	0.000	0.001
664	0.053	-0.004	0.425	-0.003	0.000	0.002
668	0.019	0.046	0.326	-0.009	0.000	-0.005

回帰係数						
波長(nm)	CEC	可給態窒素	可給態リン	全炭素	全窒素	C/N
672	-0.017	-0.021	0.138	0.002	0.000	-0.001
676	0.033	0.026	0.050	0.005	0.000	0.001
680	0.015	0.009	-0.077	0.015	0.001	0.004
684	-0.013	-0.048	-0.041	0.005	0.000	0.008
688	-0.055	-0.043	-0.010	-0.005	0.000	-0.003
692	-0.011	-0.070	0.061	0.000	0.000	0.007
696	-0.038	0.006	0.019	-0.009	-0.001	-0.008
700	-0.004	-0.046	-0.032	0.001	0.000	0.003
704	-0.017	0.025	-0.048	0.000	0.000	-0.002
708	0.012	-0.004	-0.133	0.001	0.000	0.004
712	-0.030	0.033	-0.164	-0.003	0.000	-0.006
716	-0.034	-0.040	-0.210	-0.013	-0.001	-0.007
720	-0.022	-0.003	-0.150	-0.013	-0.001	-0.010
724	0.001	-0.002	-0.159	-0.003	0.000	0.000
728	-0.031	-0.004	-0.131	-0.005	0.000	-0.003
732	-0.038	-0.028	-0.145	0.002	0.000	-0.001
736	-0.003	-0.024	-0.059	-0.002	0.000	-0.001
740	-0.013	-0.001	-0.120	-0.002	0.000	-0.001
744	0.035	0.007	-0.066	0.005	0.000	0.005
748	-0.031	-0.019	-0.125	0.000	0.000	-0.004
752	0.013	-0.022	-0.053	0.002	0.000	0.003
756	-0.004	-0.037	-0.084	0.001	0.000	0.000
760	0.010	-0.008	-0.076	0.000	0.000	0.004
764	0.007	-0.001	-0.071	0.000	0.000	-0.001
768	-0.023	-0.017	-0.101	-0.004	0.000	-0.003
772	0.020	0.000	-0.076	-0.003	0.000	-0.002
776	0.002	-0.014	-0.068	0.003	0.000	0.001
780	0.008	0.005	-0.048	-0.001	0.000	-0.003
784	-0.030	-0.028	-0.077	-0.005	0.000	-0.003
788	-0.023	0.015	-0.082	-0.009	-0.001	-0.005
792	0.005	-0.001	-0.050	-0.007	-0.001	-0.002
796	-0.010	0.018	-0.038	-0.005	0.000	-0.002
800	-0.002	-0.017	-0.062	-0.006	0.000	-0.003
804	-0.019	0.004	-0.089	-0.007	-0.001	-0.005
808	-0.002	-0.008	-0.088	-0.005	0.000	-0.003
812	-0.005	-0.012	-0.038	-0.007	-0.001	-0.002
816	-0.013	0.007	-0.047	-0.005	0.000	-0.004
820	-0.013	0.006	-0.075	-0.004	0.000	-0.005
824	-0.001	0.007	-0.061	-0.004	0.000	-0.004
828	-0.019	-0.002	-0.055	-0.005	0.000	-0.003
832	0.002	0.002	0.000	-0.006	0.000	-0.002
836	-0.023	-0.001	-0.044	-0.006	0.000	-0.004
840	0.012	0.000	-0.022	-0.001	0.000	0.000
844	-0.011	-0.004	-0.036	-0.004	0.000	-0.003
848	-0.001	0.003	0.009	0.000	0.000	0.001
852	-0.012	-0.001	-0.013	-0.002	0.000	-0.002
856	-0.007	0.011	-0.022	-0.002	0.000	-0.002
860	-0.008	-0.004	-0.044	-0.001	0.000	-0.001
864	0.001	0.007	-0.022	-0.001	0.000	-0.002
868	-0.008	-0.007	-0.037	-0.004	0.000	-0.002

図 2-11. 構築された各推定項目の推定モデルにおいて

土壌から得られた説明変数にかかる偏回帰係数

緑色の濃い領域は正に大きく、赤色の濃い領域は負に大きいことを示す。

今後同形式の図を示したときも同様である。

考察

紫レーザーで黒ボク土壌を直接励起することで、土壌中の有機物由来の蛍光を取得可能であることが示された。土壌中の代表的な腐植物質であるフミン酸を 300~400nm の紫外線で励起すると、550nm 付近をピークとした山なりのスペクトルが得られることが知られているほか、351nm レーザーによって土壌を励起することで 500nm 付近をピークとして 460nm~700nm 領域に広く有機物由来の蛍光が生じると報告されている（長尾ら 1997; Milori ら 2005）。本論文では励起光として紫レーザーを用いており、これまでの報告と励起波長が異なる。紫領域の波長は光ファイバーを通すことが可能であり、分析装置として発展させていく上で紫外領域には無い利点があると考えられた。

生じた蛍光を解析することで、土壌中の可給態窒素、可給態リン酸、全炭素、全窒素、C/N 比、CEC の同時推定が可能であることが示唆された。可給態窒素、全炭素、全窒素を従属変数としたとき、決定係数は 0.82 以上と高い数値を示した。井上ら（1991）は粉碎した風乾土壌をサンプルとして用いて、近赤外反射分光分析法による土壌中の全窒素、全炭素及び抽出有機態窒素の測定を試みたが、抽出有機態窒素だけは推定できなかった。それに対して、本章の V-LIF のスペクトルをもとにした PLS 回帰の結果は、いずれも極めて良好だった。PLS 回帰分析はケモメトリクス（尾崎ら 2002）の手法の一つであり、植生などの生態系の評価に用いられている（井上ら 2008）。それに対し、本章の V-LIF スペクトル分析の結果は、風乾土壌の粉碎サンプルから可給態窒素、全窒素、全炭素、可給態リン酸、CEC などの地力にかかわる化学形質がおおまかではあるが推定できることが示され、低環境負荷型化学分析法（green chemistry）としても発展性があると考えられた。

可給態リン酸を従属変数としたときの決定係数は 0.61 であった。可給態リン酸の簡易推定法の試みとして、高感度反射式光度計を用いた簡易推定法（茨城県農業総合センター 2002）があり、可給態リン酸の定量値と推定値の相関における決定

係数は 0.82 と本実験よりも高い数値を示している。本実験における LIF の手法はサンプルの土壌が異なるので直接比較はできないが、これと比べ精度は落ちるものの抽出等の前処理の必要が無く、多項目を同時に推定できるという利点があるため、今後は精度を向上させることが課題である。可給態リン酸と CEC は有機物の量と粘土鉱物の質と関係が深い。これらの推定結果は有機物由来の蛍光が V-LIF に反映していると考えられ、精度向上のためには有機物と合わせて無機物（鉱物）の情報を同時に取得することが重要であると考えられた。また、多重波長励起法（杉山ら 2010）による蛍光指紋も有望な手法と考えられ、今後検討の余地があると考えられた。

C/N 比を従属変数とした時、決定係数は 0.70 と比較的高い値を示した。C/N 比はそれぞれの定量値の比から算出するのが一般的であり、その数値自体を直接推定するという試みはほとんどない。本実験の結果から、V-LIF を用いた C/N 比の直接推定の可能性が示された。これは、堆肥等の有機質肥料の堆肥化の指標としても重要であり（久馬編 1997）、水耕栽培の安定性を左右する溶液中の C/N 比の推定・制御にも応用できると考えられた。

一方で、本章で構築した蛍光計測系の課題として構築に係るコストの問題が挙げられる。本章で用いた紫レーザー光源および分光器は高価であり、蛍光分析装置として普及させる上で大きな障害となると考えられ、今後の発展を考えると分析系の低コスト化は必須であると考えられた。

本章では V-LIF の土壌分析における有用性を示した。同時に V-LIF 計測における課題として主にコストであることを述べた。続く 3 章では計測系の課題である低コスト化を、光源、分光器の技術の進歩から検討する。また第 5 章では本章で試みた可給態リン酸、CEC の推定精度の向上を、電磁波を用いた解析によって試みた。

第3章 紫外LED励起蛍光分析による黒ボク土壌の非破壊分析

諸言

土壌中の形質で地力に大きくかかわるものとして、可給態窒素（Available Nitrogen）や全炭素（Total Carbon）、全窒素（Total Nitrogen）、C/N比（C/N ratio）、陽イオン交換容量（CEC）などが挙げられるが、特に、可給態窒素は分解されやすい有機態窒素化合物として、ほぼすべての作物の生育を制限する因子であるとされている（Stevenson 1982）。土壌肥料学的分析による画分は「可給態窒素画分」と呼ばれており（小川 1997; Matsunaga・Moriizumi 2012）、Matsumoto・Ae（2004）は、様々な化学溶液による土壌中の抽出可能な有機窒素の特徴を要約している。

我が国では、30℃4週間のインキュベーション後の抽出可能画分が窒素無機化の予測に有用であるとされている（原田ら 1948）。この手法は、培養およびその後の無機態窒素量計測により、データが得られるまでに時間と手間がかかるという問題を抱えている。これを解決するために可給態窒素推定の簡易法として、「中性リン酸緩衝液抽出法」や「熱水抽出法」等、多くの手法が提案された（樋口 1981; 樋口 1982; Livens 1959）。こうした試みにより比較的短時間で可給態窒素の推定が可能となったが、分析にかかる手間という点の根本的な解決には至っておらず、また、推定精度に難がある等問題があるため各種分析機関で利用されることは少ない。

一方で、様々な試料の分析に近赤外光を利用した試みが多く挙げられる。井上ら（1990）は飼料の有機物含量の推定に用いている他、井上・浅井（1991）は土壌化学性の分析において可給態窒素、全炭素、全窒素の推定を試みており、森次ら（2015）は近赤外拡散反射スペクトルの二次微分値を PLS 回帰分析することによって可給態窒素を含む 13 の項目の推定を試みている。こういった試みから、全炭素、全窒素は高い精度での推定が可能となり、また森次らは可給態窒素等についても推定が可能であることを報告している。しかしながら、市販されている近赤外分光分析器は高価なものが多く、手軽に扱えるとは言い難い。

井上ら(2014)は、土壌中に含まれる蛍光性有機物物質由来の LIF (Laser Induced Fluorescence) を解析することで、地力関連化学形質の推定の簡易・迅速化を試みた。この結果、推定値と定量値の間の決定係数は可給態窒素で 0.83, 全炭素で 0.89, 全窒素で 0.86, C/N 比で 0.70 と高い推定精度を示し、風乾土壌由来の蛍光を用いた地力物質の同時推定の可能性が示唆された。この試みの課題として、蛍光を計測するためのレーザー光源や蛍光検出器は高価なため、実用的ではないということが挙げられる。

そこで、本章では土壌分析のコストを下げ、効果的にデータを入手するために 375nm および 392nm を中心波長とする 2 種類の紫外線 LED (UV-LED) を備えた新しい蛍光分光システムを構築した。375nm および 392nm の LED は工業市場における需要が多い波長帯であるために安価に入手可能であり、分析装置の低コスト化が見込めるためである。構築した蛍光計測系を用い、風乾・粉碎後の土壌サンプルから得られる多重励起による蛍光データを解析することで、可給態窒素、全炭素、全窒素、C / N 比の推定を試みた。

材料及び方法

供試土壌

長野県東部の畑地から採取した表土 (0-15cm) 46 点を土壌サンプルとして供試した。サンプルの内訳は淡色黒ボク土 11 点、表層腐植質黒ボク土 20 点、厚層腐植質黒ボク土 4 点、表層多腐植質黒ボク土 11 点であった。土壌サンプルは、風乾後に $\phi 2\text{mm}$ の篩にかけ、さらに乳鉢を用いて微粉碎した。微粉碎した土壌サンプルは土壌表面の状態を均一にするために、 $\phi 2\text{cm}$ ・厚さ 3mm のアルミリングに充填し、40MPa で圧縮ペレット化した。

蛍光計測

風乾粉碎土から直接 LED 励起蛍光 (LED Induced Fluorescence : LED-IF) を取得するために, UV-LED を光源とした蛍光計測系を構築した. 構築した計測系の模式図を図 3-1 に示した. 励起光源は, 中心波長が 392nm の LED (Optosupply Limited.) と 375nm の LED (Nitride Semiconductors Co., Ltd.) の 2 種類を用いた. これらの波長は紫外線としては比較的安全で励起力も強いことから, この 2 波長を利用することとした. 本試験における蛍光計測系では 392nm の LED12 個, 375nm の LED36 個を, 励起光が上部 10cm の位置からサンプル表面全体に照射されるように設置した.

圧縮ペレット化したサンプルを偏心させたターンテーブルに設置し, サンプルを回転させながら励起光を照射することでサンプル表面を万遍なく励起した. 生じた可視・近赤外領域の蛍光は, サンプル上部の受光部からミニ分光器 SEC2000-UV/VIS (BAS 株式会社) に, コリメートレンズ (Edmund Optics) と 400nm 以上の光を透過するロングパスフィルタ (Edmund Optics) を介して取り込んだ. 励起光は 392nm の LED と 375nm の LED をそれぞれ別々に照射することで, 1 つのサンプルから 2 種類の可視・近赤外蛍光スペクトルを取得した. 蛍光スペクトルの取得範囲を波長領域 400nm~800nm, 波長間隔およそ 0.5nm とし, 露光時間 300ms, 平均化回数 20 回に設定し, 暗箱中で取得した.

スペクトル解析

取得した蛍光データは隣り合う 5 波長間で移動平均を算出しスムージングを行った. スムージング後の蛍光スペクトルにおける 450nm~700nm 領域において, 10nm 間隔の蛍光強度から一次微分値を算出した. これにより, 1 サンプルから 375nm で励起した際に得られる独立変数 26 個と 392nm で励起した際に得られる独立変数 26 個, 計 52 個の独立変数が得られ, これを PLS 回帰分析 (Wold 2001) に

用いる説明変数とした。各推定項目の推定モデルを構築するために使用したサンプル数は、可給態窒素、全窒素で 46 点、全炭素、C/N 比で 44 点とした。

PLS 回帰分析は、説明変数の背後に存在する直交する因子を潜在変数とし、潜在変数を目的変数へ回帰を行う手法である。PLS 回帰分析による推定モデル構築のために、データセット全体を用いたクロスバリデーション法である Leave-One-Out Cross Validation : LOOCV を用いた。

各推定項目の推定モデルは次に示す 3 つデータセットでそれぞれ構築した。

- (i) 375nmLED で励起した際に得られる蛍光スペクトルから算出した一次微分値のみで構成されるデータセット
- (ii) 392nmLED で励起した際に得られる蛍光スペクトルから算出した一次微分値のみで構成されるデータセット
- (iii) 375nm の LED で励起した際に得られる蛍光スペクトルから算出した一次微分値および 392nm の LED で励起した際に得られる蛍光スペクトルから算出した一次微分値の両方のみで構成されるデータセット。

本論文では、(i)および(ii)を単波長励起、(iii)を多重励起と呼称することとした。

可給態窒素、全窒素、全炭素、C / N 比の定量値を目的変数とした時構築された推定モデルの予測能力は、モデルの推定値と各項目における定量値との間の決定係数 (R^2) と平均二乗誤差平方根 (Root Mean Squared Error : RMSE) を用いて評価した。PLS 回帰分析は Excel 多変量解析 Ver.7 (エスミ) を用いて行った。

各推定項目の定量値測定

2mm>の風乾細土を用いて、供試土壌中の可給態窒素量、全炭素量、全窒素量を測定した。可給態窒素量は 30℃で 4 週間培養の後に無機化した窒素量から測定した (原田ら 1948; 小川 1997; 土壌標準分析・測定法委員会編 1986; Matsunaga・

Moriizumi 2012). 全窒素及び全炭素は C/N コーダー (C-N Corder, Yanagimoto Co. Ltd.) を用いた燃焼法により測定した。全窒素, 全炭素の定量値から C/N 比を算出した。測定した定量値を PLS 回帰分析における目的変数とした。また, 各定量値を表 3-1 に示した。

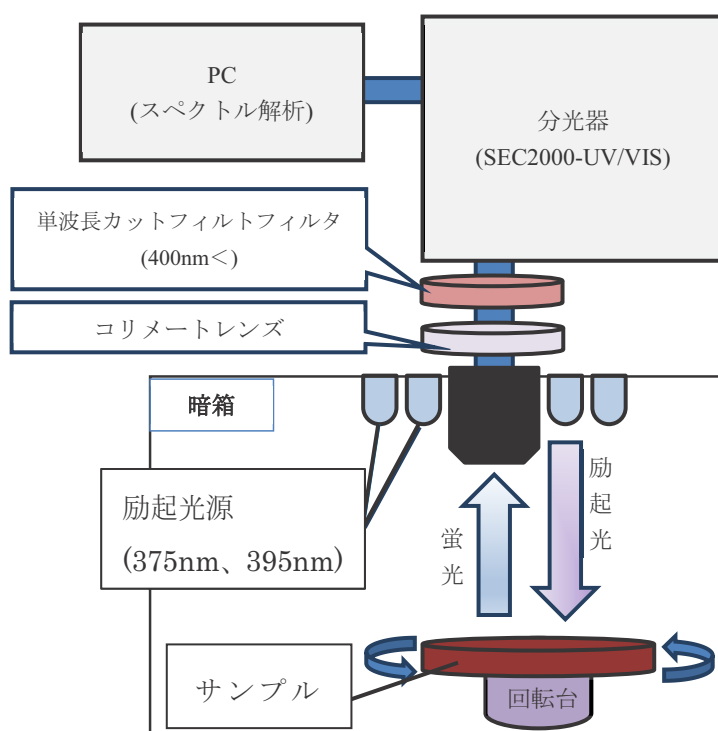


図 3-1. 蛍光計測系 1 模式図（特開 2014-240825）.

表3-1. 土壌サンプルの統計データ.

	サンプル数	最大値	最小値	平均値	標準偏差	単位
可給態窒素	46	11.17	1.90	5.76	2.35	mg/100 g
全炭素	44	7.49	1.69	4.54	1.71	%
全窒素	46	0.71	0.15	0.38	0.14	%
C/N比	44	16.61	10.10	12.12	1.56	-

結果

表 3-1 に，可給態窒素，全炭素，全窒素，C/N 比を推定する際に用いた各項目のサンプル数，定量値の最大値，最小値，平均値，標準偏差を示した．

圧縮ペレット化した土壌サンプルを 375nm の LED で励起した時に得られる蛍光スペクトルを図 3-2 に，375nm で励起した時に得られる蛍光スペクトルの 10nm 間隔の蛍光強度をもとに算出される一次微分スペクトルを図 3-3 に示した．蛍光スペクトルは 570nm をピークとした 470nm から 700nm にかけて山なりのスペクトルであった．392nm の LED で励起した時，得られた蛍光スペクトルを図 3-4 に，蛍光スペクトルの 10nm 間隔の蛍光強度をもとに算出される一次微分スペクトルを図 3-5 に示した．375nm で励起した時に得られる蛍光スペクトルと比較すると，大きなピークは見られず，全体的な強度も弱いものであった．なお，圧縮ペレットから蛍光スペクトルデータを取得するための所要時間は励起波長に関わらず数秒であった．

各項目において，使用した説明変数毎に，PLS 回帰分析によって構築された推定モデルの推定値と公定法による定量値の間の R^2 と RMSE を比較したものを表 2 に示した（表 3-2）．

単波長励起した時に得られる蛍光スペクトルの 10nm 間隔の蛍光強度をもとに算出した一次微分値を用いて各項目の推定モデルを構築した時，構築されたモデルの推定値と定量値の間には相関がみられた（表 3-2）．

多重励起した時，可給態窒素，全炭素，全窒素，C/N 比を目的変数とした PLS 回帰分析によって得られた推定モデルの推定値と定量値の間には強い相関がみられた（図 3-6～3-9）．この時，構築された推定モデルの精度は，可給態窒素： $R^2 = 0.73$ ，RMSE = 1.21，全炭素： $R^2 = 0.94$ ，RMSE = 0.43，全窒素： $R^2 = 0.62$ ，RMSE = 0.08，C/N 比： $R^2 = 0.77$ ，RMSE = 0.73 であった．また，PLS 回帰分析によって算出された各説明変数に掛かる偏回帰係数を，図 3-10,3-11 に示した．

すべての推定項目において,推定モデルの精度は多重励起した時最も良好であった.特に可給態窒素と全炭素を目的変数とした時に構築された推定モデルの精度は,単波長励起と比較して多重励起した時大きく向上した.一方で全窒素と C/N 比を目的変数としたとき構築された推定モデルの精度は,多重励起した場合わずかに向上した.

表3-2. 変数毎の推定精度の比較.

項目	推定モデル構築条件	変数	潜在変数	R ²	RMSE
可給態窒素	I ¹	26	4	0.57	1.52
	ii ²	26	1	0.27	1.99
	iii ³	52	5	0.73	1.21
全炭素	I ¹	26	2	0.66	0.98
	ii ²	26	1	0.63	1.02
	iii ³	52	6	0.94	0.43
全窒素	I ¹	26	2	0.55	0.09
	ii ²	26	1	0.58	0.09
	iii ³	52	2	0.62	0.08
C/N比	I ¹	26	3	0.73	0.79
	ii ²	26	3	0.69	0.85
	iii ³	52	4	0.77	0.73

¹ : 375nmLED で励起した際に得られる蛍光スペクトルから算出した一次微分値

² : 392nmLED で励起した際に得られる蛍光スペクトルから算出した一次微分値

³ : 375nm の LED で励起した際に得られる蛍光スペクトルおよび 392nm の LED で励起した際に得られる蛍光スペクトルの両方から算出した一次微分値

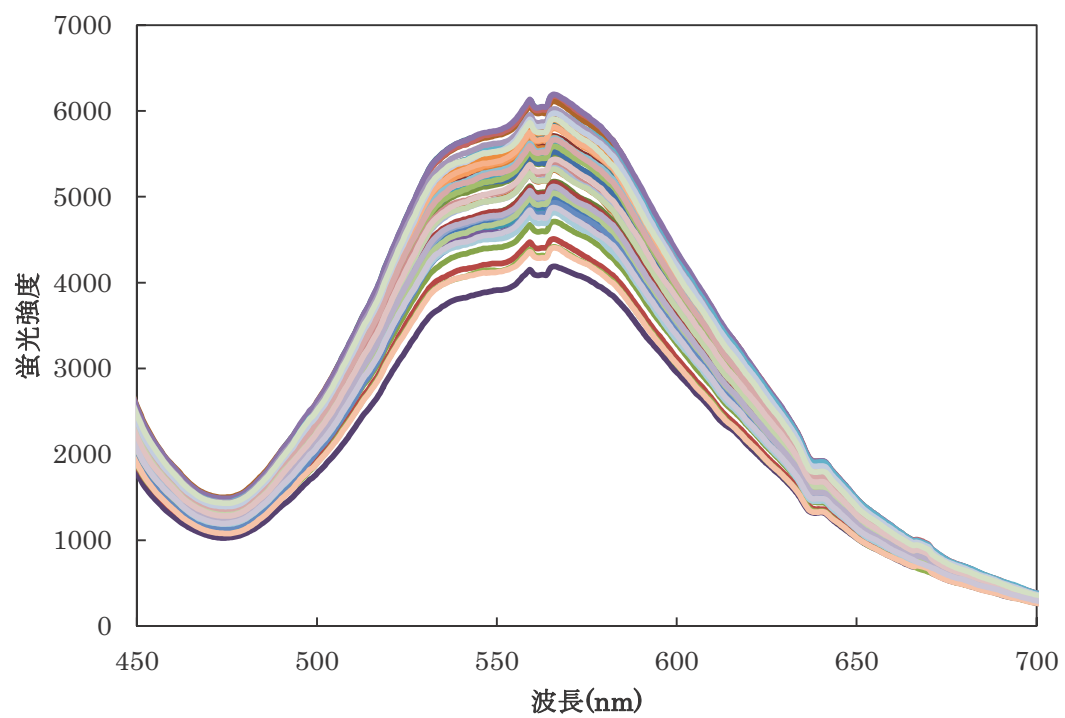


図 3-2. 375nm LED で土壌を励起した時に得られる蛍光スペクトルの
土壌サンプルによる違い.

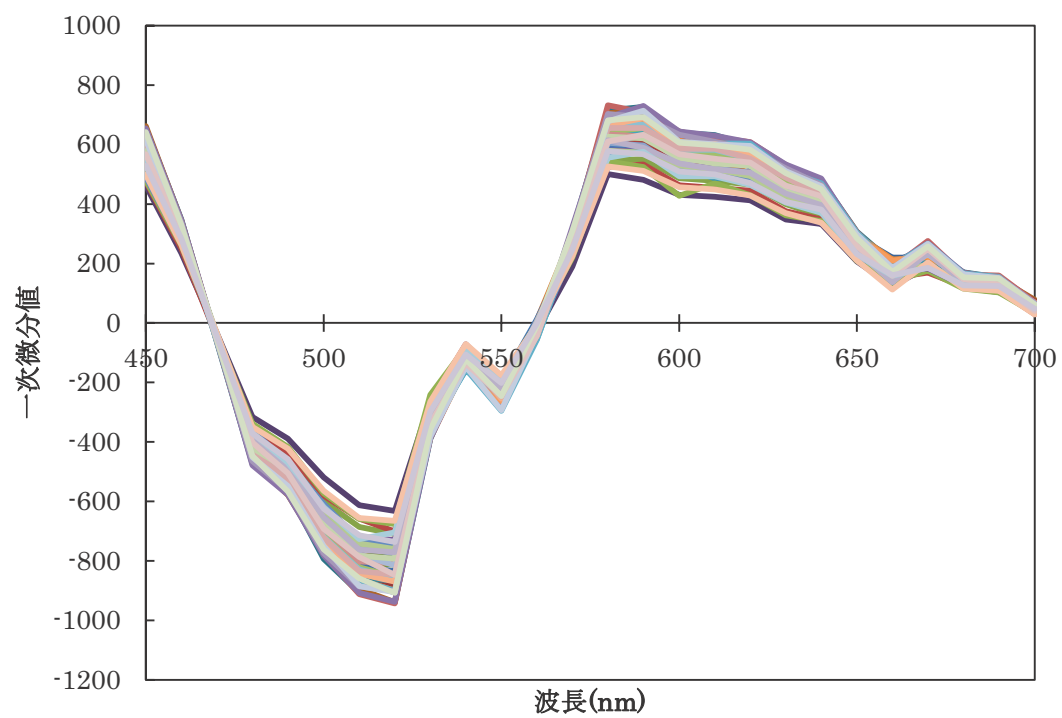


図 3-3. 375nm LED で土壌を励起した時に得られる蛍光スペクトルにおける 10nm 間隔の強度を元に算出した一次微分値の土壌サンプルによる違い.

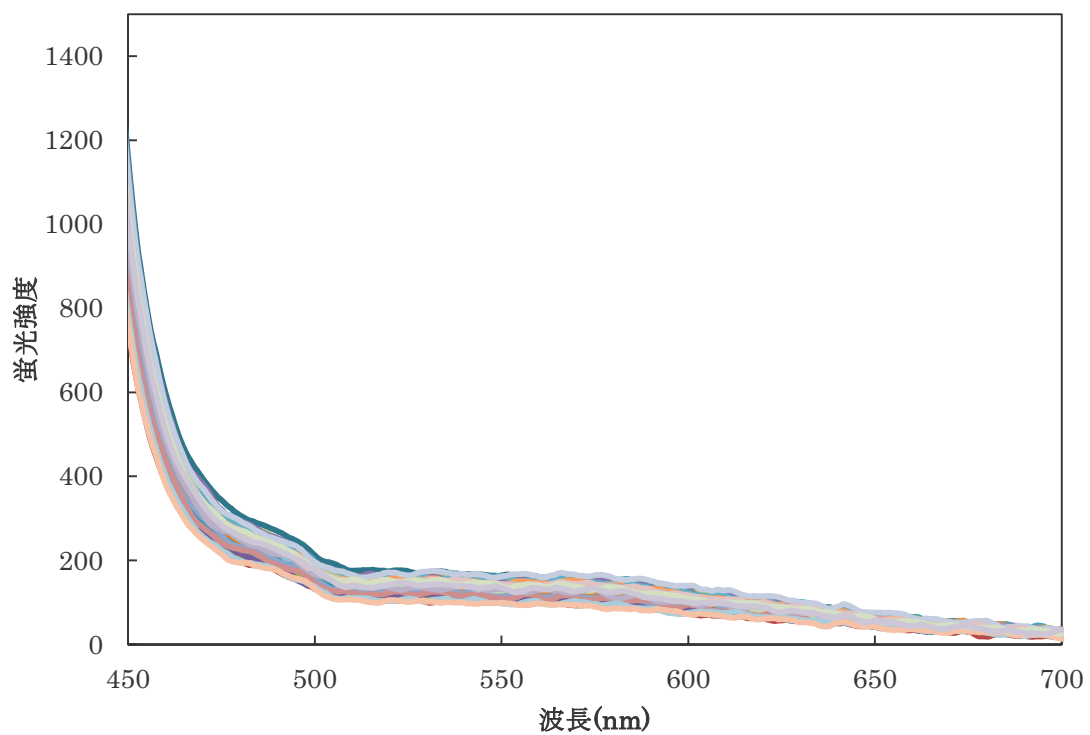


図 3-4. 392nm LED で土壌を励起した時に得られる蛍光スペクトルの
土壌サンプルによる違い.

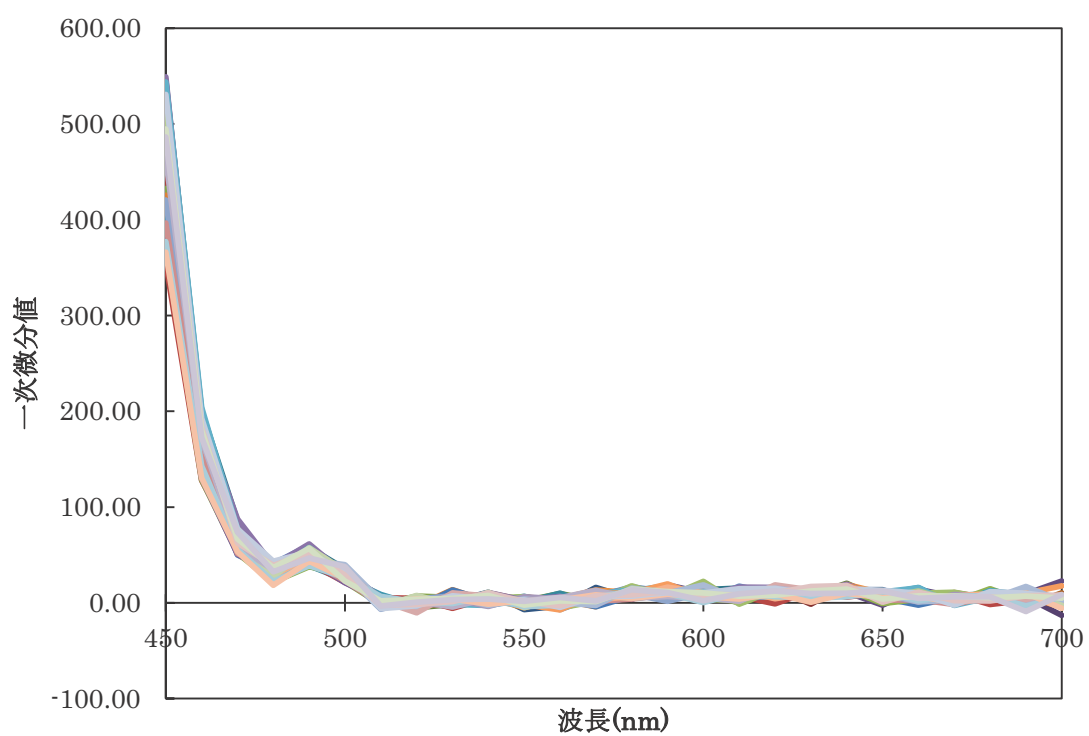


図 3-5. 395nm LED で土壌を励起した時に得られる蛍光スペクトルにおける 10nm 間隔の強度を元に算出した一次微分値の土壌サンプルによる違い.

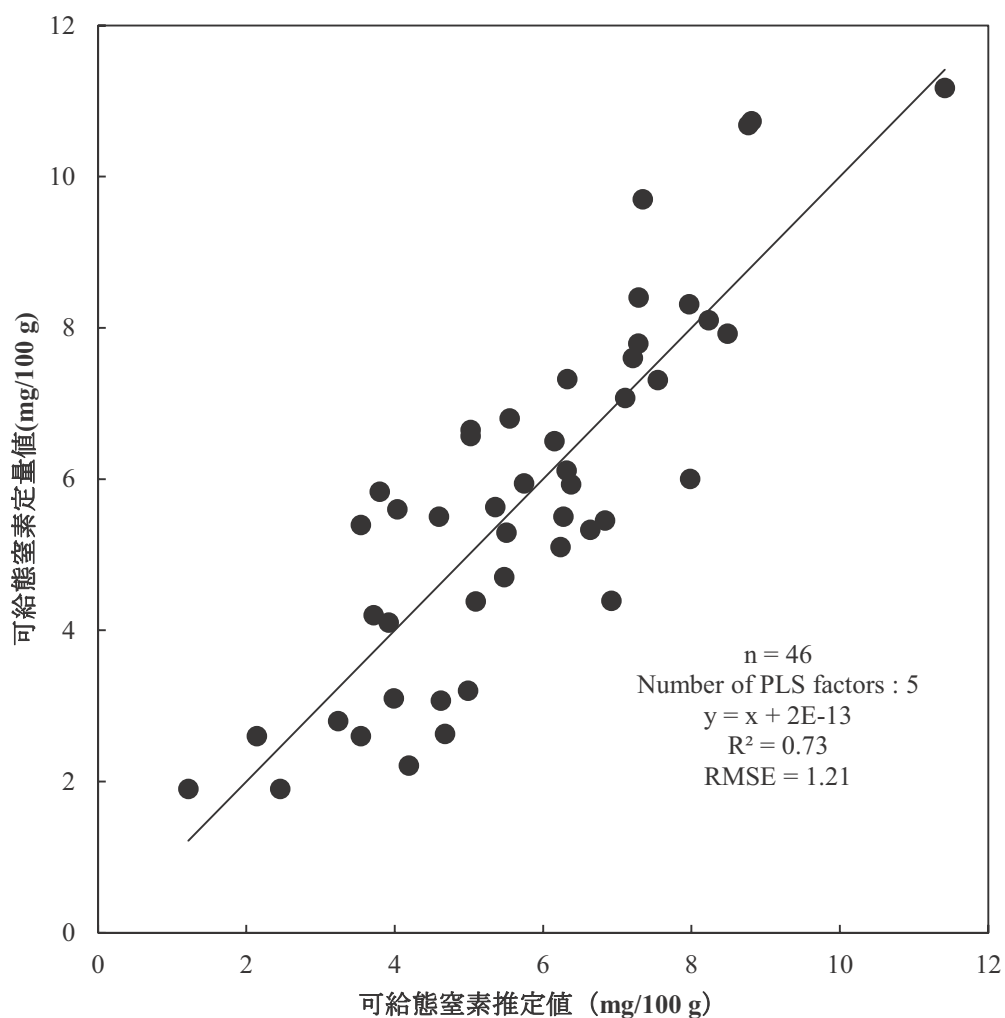


図 3-6. 多重励起（375nm および 392nm 両方の LED で励起）した時に構築される
可給態窒素推定モデルの推定値と定量値の関係。

注） 図 3-6~3-9 は 375nm の LED で励起して蛍光スペクトルデータを得た後に，
375nm の LED を消し，392nm の LED で励起して別の蛍光スペクトルデータを得て
から，多重励起蛍光スペクトルの一次微分データをもとに推定モデルを構築した。

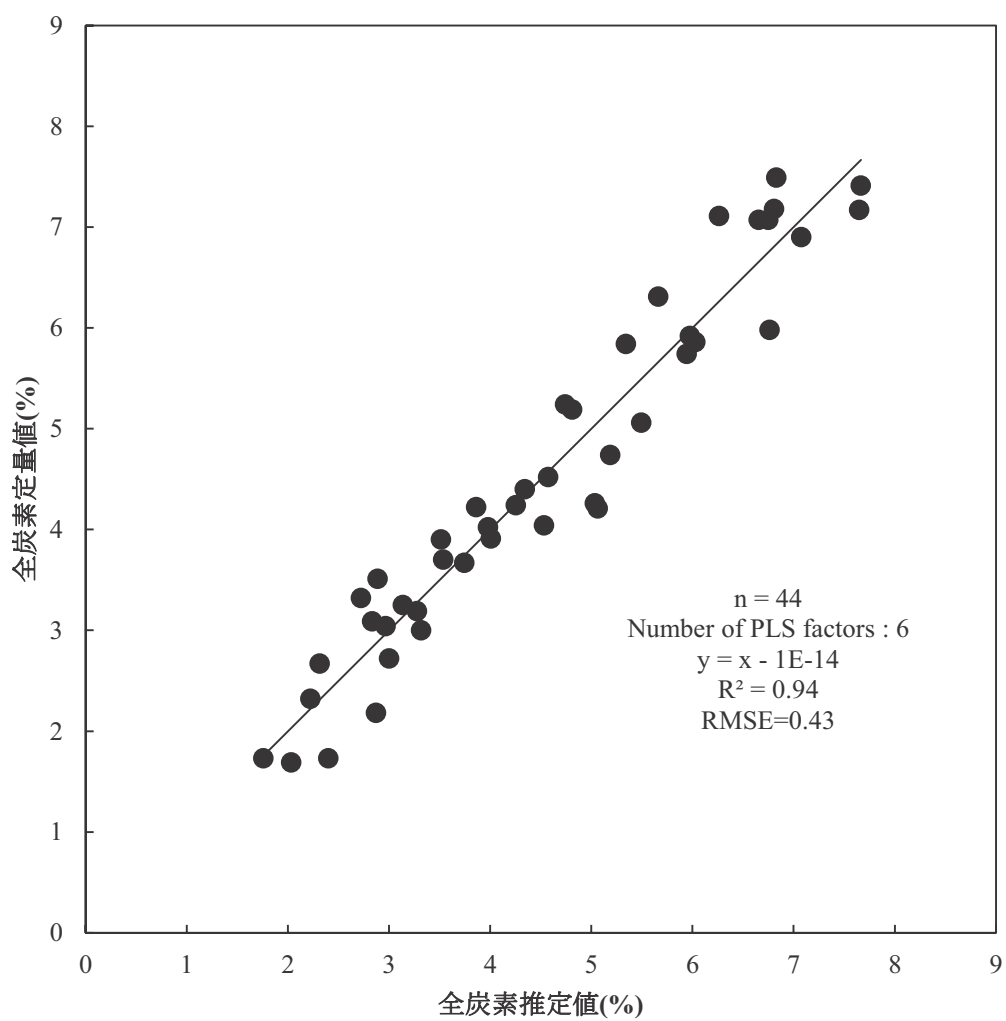


図 3-7. 多重励起した時に構築される全炭素推定モデルの推定値と定量値の関係.

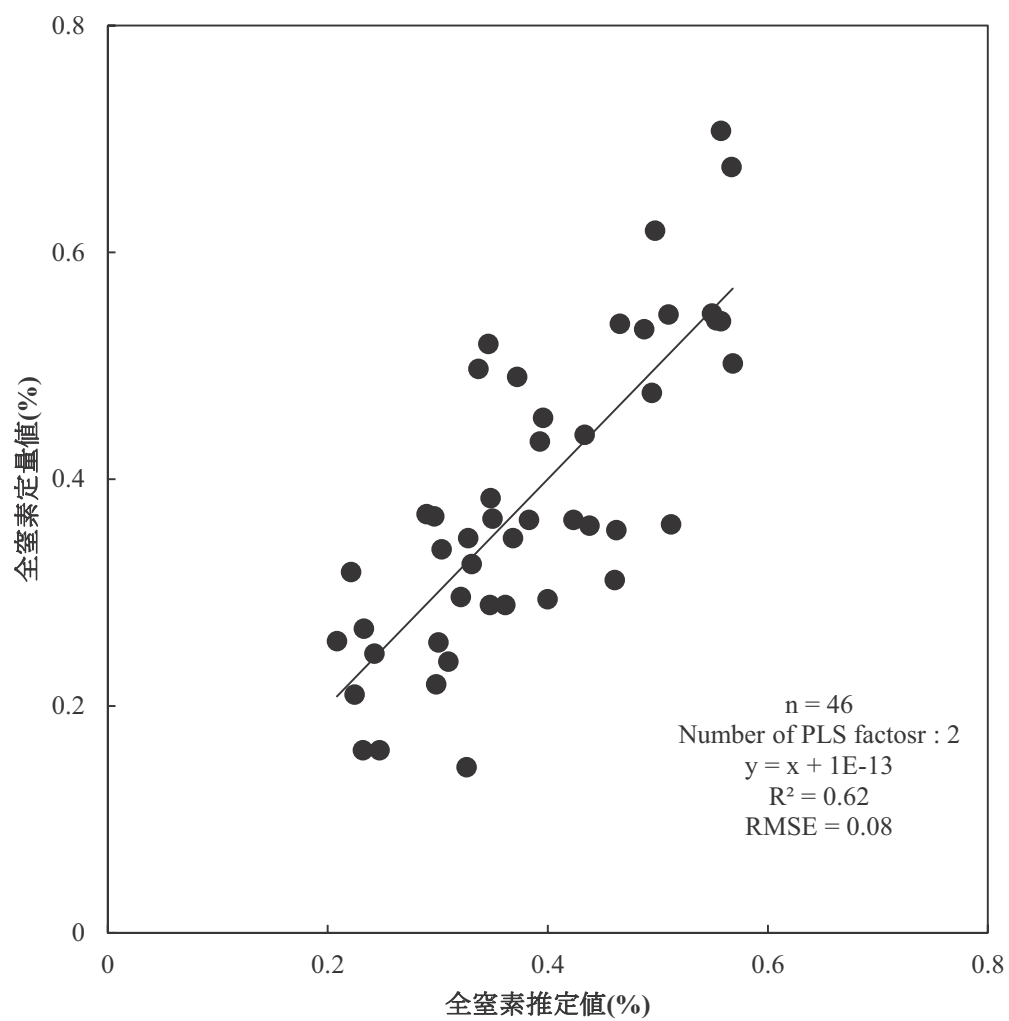


図 3-8. 多重励起した時に構築される全窒素推定モデルの推定値と定量値の関係.

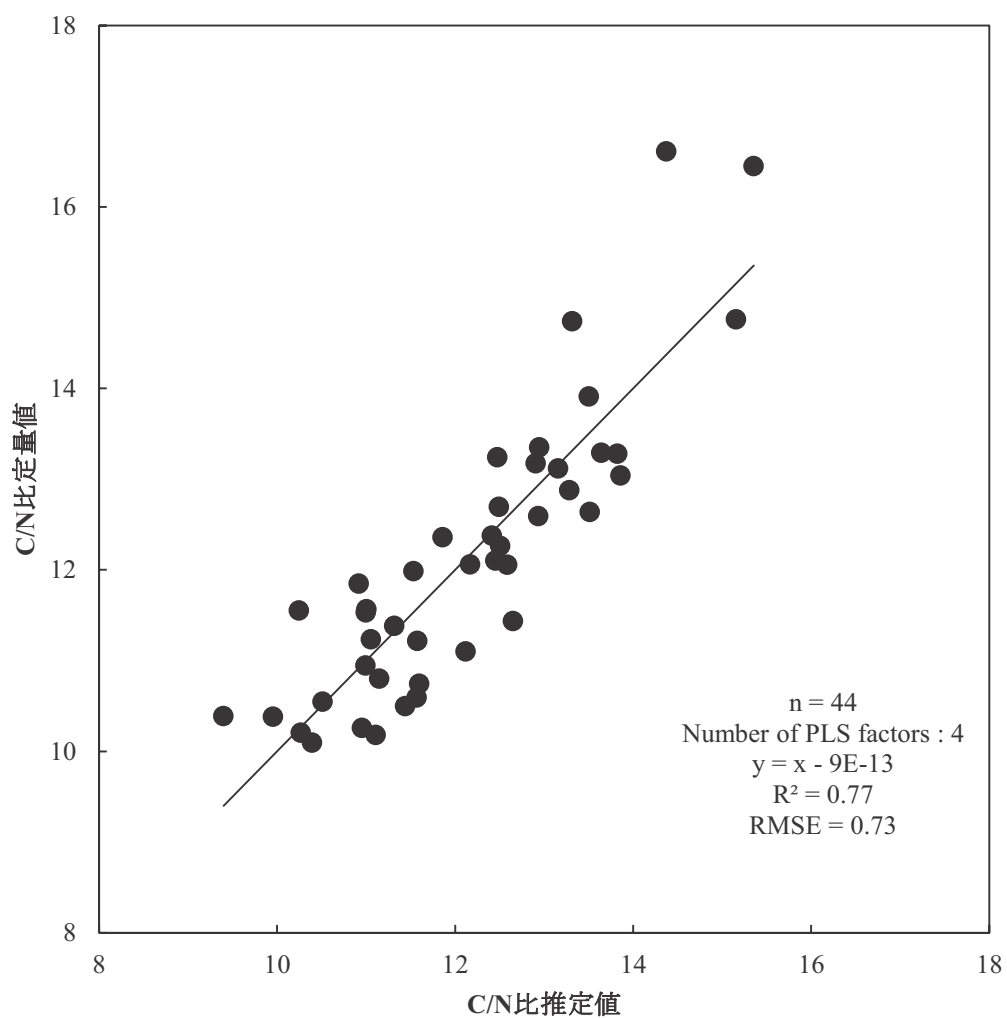


図 3-9. 多重励起した時に構築される C/N 比推定モデルの推定値と定量値の関係.

波長(nm)	回帰係数			
	可給態窒素	全炭素	全窒素	C/N比
450	0.017	-0.025	0.0003	-0.017
460	-0.051	-0.014	0.0001	0.006
470	0.030	0.002	0.0000	-0.004
480	-0.014	-0.024	-0.0002	0.005
490	0.028	-0.007	-0.0001	-0.017
500	0.028	0.000	-0.0001	-0.010
510	-0.006	-0.020	0.0000	-0.003
520	-0.029	0.011	0.0002	-0.012
530	0.058	0.031	0.0002	-0.007
540	-0.054	0.027	0.0004	0.021
550	-0.050	0.021	0.0003	-0.006
560	0.074	0.022	0.0003	0.037
570	-0.034	-0.013	0.0001	0.028
580	-0.035	0.009	0.0001	0.008
590	0.082	0.019	0.0000	-0.011
600	-0.017	0.011	0.0000	-0.006
610	0.024	0.011	0.0000	-0.004
620	-0.072	-0.012	-0.0002	0.010
630	0.036	-0.004	0.0000	-0.018
640	0.003	0.006	-0.0001	-0.013
650	0.000	-0.015	-0.0001	-0.015
660	0.019	0.006	0.0000	-0.009
670	-0.009	0.001	-0.0001	-0.011
680	-0.008	0.007	0.0000	-0.004
690	0.000	0.008	0.0000	0.006
700	0.018	-0.025	0.0000	-0.028

図 3-10. 各推定項目の推定モデルにおいて 375nm 励起によって

土壌から得られた説明変数に掛かる偏回帰係数

波長(nm)	回帰係数			
	可給態窒素	全炭素	全窒素	C/N比
450	-0.004	-0.014	-0.0014	-0.001
460	0.020	0.017	-0.0004	-0.001
470	-0.021	-0.023	-0.0002	0.004
480	-0.011	-0.002	-0.0001	0.015
490	0.014	-0.017	-0.0002	0.003
500	0.003	0.021	0.0000	-0.003
510	0.023	-0.002	0.0001	-0.019
520	-0.004	0.008	0.0000	0.015
530	-0.025	-0.006	0.0000	0.000
540	0.035	-0.001	0.0000	0.006
550	-0.016	0.011	0.0000	0.006
560	-0.002	-0.008	0.0000	-0.008
570	-0.005	0.006	0.0000	0.002
580	0.012	-0.008	0.0000	-0.002
590	0.019	0.018	0.0000	-0.010
600	-0.030	-0.021	-0.0001	-0.001
610	-0.001	0.026	0.0000	0.016
620	0.017	-0.027	0.0000	-0.010
630	-0.025	0.022	0.0000	0.007
640	0.036	-0.015	0.0000	-0.004
650	-0.025	-0.003	0.0000	0.002
660	-0.017	0.026	0.0000	0.003
670	0.043	-0.015	0.0000	-0.008
680	0.000	-0.002	0.0000	-0.004
690	-0.008	0.003	0.0000	-0.003
700	0.010	0.030	0.0000	0.004
定数項	8.202	8.639	1.089	12.690

図 3-11. 各推定項目の推定モデルにおいて 392nm 励起によって
土壌から得られた説明変数に掛かる偏回帰係数

考察

圧縮ペレット化したサンプルから LED-IF を取得するのに必要な時間は数秒程度であり、迅速に蛍光データを取得できることが示された。また代表的な腐植物質であるフミン酸を 300~400nm の紫外線で励起すると、550nm 付近をピークとした山なりのスペクトルが得られることが知られているほか、351nm レーザーによって土壌を励起することで 500nm 付近をピークとして 460nm~700nm 領域に広く有機物由来の蛍光が生じると報告されている（長尾ら 1997; Milori ら 2005）。以上のことから、375nm の LED で励起した際に得られた蛍光スペクトルは土壌中に含まれる腐植物質等の蛍光性有機物由来のものであると考えられた。一方で、375nm で励起した際の蛍光スペクトルと比較して、392nm で励起した際の蛍光スペクトルは 550nm 領域におけるピークが著しく小さかった。これは設置した 392nmLED が 375nmLED に対して、設置個数が少なく、励起力が弱かったためと考えられた。

LED とミニ分光器で構築した多重励起蛍光計測系を用いることで、土壌中の可給態窒素、全炭素、全窒素、C/N 比の同時推定が可能であることが示された。上菌ら（2010）は熱水抽出した有機態炭素量や COD 値から可給態窒素量の簡易的な推定を試みている。この手法による土壌可給態窒素量の推定精度は相関係数で 0.89 以上と報告されている。また小川ら（1989）はリン酸緩衝液による抽出可給態窒素量の測定を報告しており、ここでリン酸緩衝液による抽出可給態窒素量とインキュベーション法による可給態窒素量の相関係数が 0.93 であると報告している。これらと比較すると、本論文の手法での推定精度は同等、或いは劣っているが、一方で風乾後のデータ取得が迅速であるという利点が挙げられる。これは近赤外光などを使った分析においても同様であるが、森次ら（2015）の近赤外反射光分光分析による化学性推定の試みと比較すると可給態窒素、全炭素においては同等の推定精度が得られたことから、低コストでより簡便に土壌分析を行う上で有用であると考えられた。分析にかかる手間と時間は、諸分析機関において大きな問題として取り上げ

られることの一つであり, サンプル 1 点当たりの分析時間が数秒である本手法は土壌分析の迅速化に繋がると考えられた. 土壌中で有機態窒素が分解されて生じた無機態窒素の再有機化率は, アンモニア態窒素と可給態窒素に対する易分解性の炭素(腐植化度が低く分解され易い炭素化合物)の相対的な量比によって支配される(樋口 1983). ところが, それらを実際に分析するのは大変な労力と時間がかかるため不可能に近い. 本研究では, いわゆる「地力窒素発現」に関わる可給態窒素の迅速な推定が可能であることが示唆されたが, 易分解性の炭素の推定は検討していない. 今後は地力窒素に関係する要素として, 土壌の腐植化度や易分解性有機態炭素量の推定を本論文と同様の手法によって検討することで推定可能な項目を増やすことが課題である. また, 本論文で用いたサンプルはいずれも既知試料であり, 未知の試料を用いて精度を検証する必要があると考えられた.

単波長励起によるスペクトルデータを用いて各推定項目の推定モデルを構築した時, いずれの推定項目においても構築された推定モデルの精度は低く, 405nm レーザーを用いて推定を試みた井上ら(2014)の報告と比較して低いものであった. 一般的に, LED 光源はレーザー光源等と比較すると励起力が弱いため, LED 光源によって励起した時に得られる蛍光情報はレーザーによるそれと比較すると少ないと考えられた. そのため, 単一の励起光源を用いる場合, より強度の強い LED を用いることで蛍光情報をより多く取得できると考えられた.

多重励起した時, 可給態窒素, 全炭素においては大きく, 全窒素, C/N 比においてはわずかに推定精度が向上した. 推定精度向上の要因は異なる波長帯の励起光を別々に照射することで, 1 サンプルから取得した有機物由来の蛍光情報が増えたためと考えられた. このことから異なる波長の励起光源を増やすことで推定精度の向上が期待できると推察された. 著者らは 405nm のレーザー光源を用いることで土壌から蛍光情報を取得し, 可給態窒素量の推定を試みている(井上ら 2014). また, Martins ら(2011)は緑色レーザー光源で土壌を励起することで取得した蛍光情報

から C/N 比の推定を試みている．こうした試みで用いられるレーザー光源は一般的に高価であり，分析機器に組み込むにはコスト面を考えると難しい．しかしながら，本論文で用いている LED 光源はレーザー光源と比較して安全かつ安価であり，また光源として用いられるレーザーやハロゲン光源等と比較して小型であることから，異なる波長の LED を励起光源として計測系に組み込むことは容易であると考えられ，今後の計測系の改良へとつながると考えられた．また，多重励起によって精度が大きく向上した成分とわずかに向上した成分があったが，その違いについて化学的，物理的な要因を本研究の結果から考察することは難しかった．精度向上の差の要因として PLS 回帰分析における潜在変数決定方法が考えられた．潜在変数の決定方法は現在も議論が交わされており，Krazanowski（1982）の報告等が提案されている．また，説明変数自体を選ぶスパースモデリングのアルゴリズムも開発されてきた（玉木 2016）．今後は，このような手法を適応することで，解析方法を改良していく必要があると考えられた．

第 4 章 紫外 LED 励起蛍光分析による複数の土壌分類群の非破壊分析

緒言

第 3 章において、土壌から得られた紫外 LED 励起蛍光を解析することで、黒ボク土壌中の可給態窒素量が推定可能であることが示唆された。我が国の畑地土壌はおよそ 50%が黒ボク土壌であるが、残る 50%は黄色土や灰色低地土、褐色森林土等に分類される。土壌の分類は土壌の色、表土における腐植質の有無やその質、母材の違い等によって分類されている。（農耕地土壌分類委員会 1995）。それらの違いが本論文の手法に及ぼす影響は未知であり、黒ボク土以外の土壌群において同様の手法で可給態窒素量の推定が可能であるかを検討することが課題として考えられる。

柳井ら（1998）の報告によると、一部土壌群においてリン酸緩衝液によって抽出される窒素量と可給態窒素量の間の相関関係が低い場合もあるとされており、同様の手法でデータを取得しても土壌群によって得られるデータに差があるということが確認されている。本論文では土壌から直接有機物由来の蛍光を取得するという手法を取っているため、抽出される窒素量の差等を考慮する必要は無いが、一方で腐植質の有無や土壌の色の違いは得られる蛍光に大きな影響を及ぼすと考えられ、そうした特性によって分類がなされている土壌群毎に得られる蛍光スペクトルを検討する必要があると考えられる。我が国における農地の土壌分類は、昭和 34 年～53 年にかけて農林水産省の助成によって都道府県農業試験場が実施した地力保全基本調査（土壌調査）の成果である 5 万分の 1 土壌図としてデジタル化されており、耕地の土壌群を把握することが可能であり、本章においてもこれを利用することを前提として検討を行った。

本章では、黄色土、灰色低地土を供試し、第 2 章で供試した黒ボク土壌と合わせた計 106 サンプルから紫外 LED 励起蛍光を取得しそれぞれについて比較した。次に、得られた紫外 LED 励起蛍光を用いて、黒ボク土、黄色土、灰色低地土を一つ

の集団として PLS 回帰分析による可給態窒素量の推定モデルを構築し，可給態窒素量を検討した．最後に，土壌群毎に PLS 回帰分析による推定モデルを構築し，サンプル中の可給態窒素量の推定が可能か検討した．

材料及び方法

供試土壌

畑作農地から採取した黄色土 46 点，灰色低地土 14 点を供試した．供試した土壌は風乾粉碎の後に $\phi 2\text{mm}$ の篩に通し，通ったものを土壌サンプルとした．サンプル中の可給態窒素量は 30°C で 4 週間培養の後に無機化した窒素量から測定した（原田ら 1948；小川 1997；土壌標準分析・測定法委員会編 1986；Matsunaga・Moriizumi 2012）．測定した可給態窒素量を PLS 回帰分析における目的変数とした．また，サンプルはスチロール製の円形容器（ラウンドケース，明邦化学工業株式会社）に取り入れ，容器中の土壌表面から蛍光スペクトルを取得した．

蛍光分析装置

風乾粉碎土から直接 LED 励起蛍光（LED Induced Fluorescence：LED-IF）を取得するための蛍光計測系を，UV-LED を光源として新たに構築した．構築した計測系の模式図を図 4-1 に示した．励起光源は，中心波長が 395nm の LED と 375nm の LED の 2 種類を用いた．本試験における蛍光計測系では 395nm , 375nm の LED をそれぞれサンプルとの距離が 15mm となり，励起光がサンプル表面全体に照射されるように設置した．励起光は 395nm の LED と 375nm の LED をそれぞれ別々に， 420nm 以下を透過するショートパスフィルタを介して照射した．生じた蛍光は， 425nm 以上を透過するロングパスフィルタを介して，1 つのサンプルから 2 種類の可視・近赤外蛍光スペクトルを取得した．蛍光スペクトルは取得

範囲を波長領域 316nm～887nm, 波長間隔およそ 2nm 間隔とし, 露光時間 500ms, 平均化回数 3 回に設定し, 暗箱中で取得した.

スペクトル解析

取得した蛍光データは隣り合う 3 波長間で移動平均を算出しスムージングを行った. スムージング後の蛍光スペクトルにおける 500nm～700nm 領域において, 隣り合う波長の蛍光強度から一次微分値を算出した. これにより, 1 サンプルから 375nm で励起した際に得られる独立変数 93 個と 395nm で励起した際に得られる独立変数 93 個, 計 186 個の独立変数が得られ, これを PLS 回帰分析 (Wold 2001) に用いる説明変数とした.

蛍光スペクトルから算出された微分値を説明変数, 培養法による可給態窒素量の測定値を目的変数として, PLS 回帰分析によって推定モデルを構築した. 推定モデルは, ①106 サンプル全てを用いる場合, ②黒ボク土 46 点を用いた場合, ③黄色土 46 点を用いた場合, ④灰色低地土 14 点を用いた場合, の条件において構築した. PLS 回帰分析による推定モデル構築のために, 各データセットを用いたクロスバリデーション法である Leave-One-Out Cross Validation : LOOCV を用いて最適な潜在変数量を決定した. それぞれの条件において構築された推定モデルの推定精度を, PLS 回帰分析による推定値と培養法による測定値の間の決定係数と RMSE によって評価した.

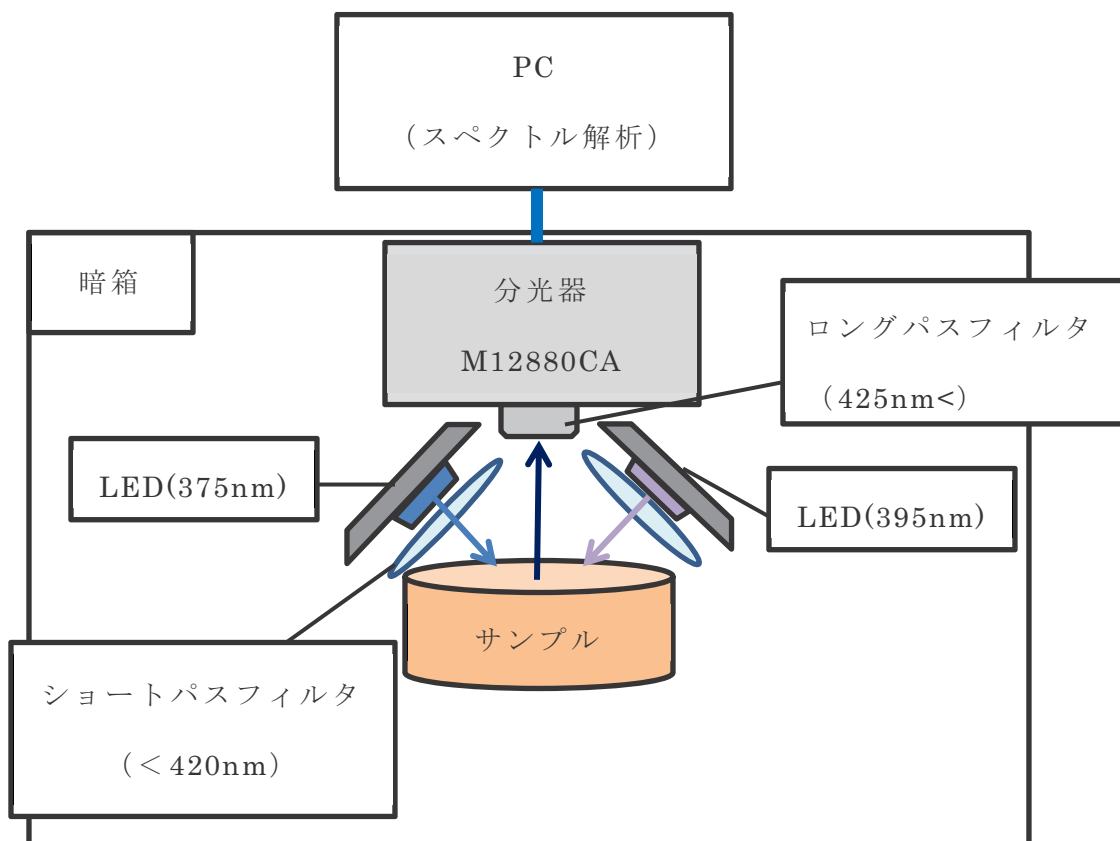


図 4-1. 構築した蛍光計測系の模式図

結果

土壌サンプルを 375nm の LED で励起した時に得られる蛍光スペクトルを図 4-2～4-4 に、375nm で励起した時に得られる蛍光スペクトルの 10nm 間隔の蛍光強度をもとに算出される一次微分スペクトルを図 4-8～4-10 に示した。蛍光スペクトルは 570nm をピークとした 470nm から 700nm にかけて山なりのスペクトルであった。395nm の LED で励起した時、得られた蛍光スペクトルを図 4-5～4-7 に、蛍光スペクトルの 10nm 間隔の蛍光強度をもとに算出される一次微分スペクトルを図 4-11～4-13 に示した。375nm で励起した時に得られる蛍光スペクトルと比較すると、全体的な強度は弱かったが、375nm で励起した際に得られた蛍光スペクトルに見られなかった 680nm 付近の小さなピークが確認できた。

PLS 回帰分析によって推定モデルを構築した時、①106 サンプル全てを用いた時、最適な潜在変数は 7、推定値と測定値の間の R^2 は 0.61、RMSE は 1.68 であった（図 4-14）。また土壌群毎に推定モデルを構築した時、②黒ボク土においては $R^2 = 0.91$ 、RMSE = 0.68、③黄色土においては $R^2 = 0.66$ 、RMSE = 0.89、④灰色低地土においては $R^2 = 0.96$ 、RMSE = 0.53 であった（図 4-15～4-17）。土壌群毎に構築された推定モデルにおける回帰係数を図 4-18,4-19 に示した。

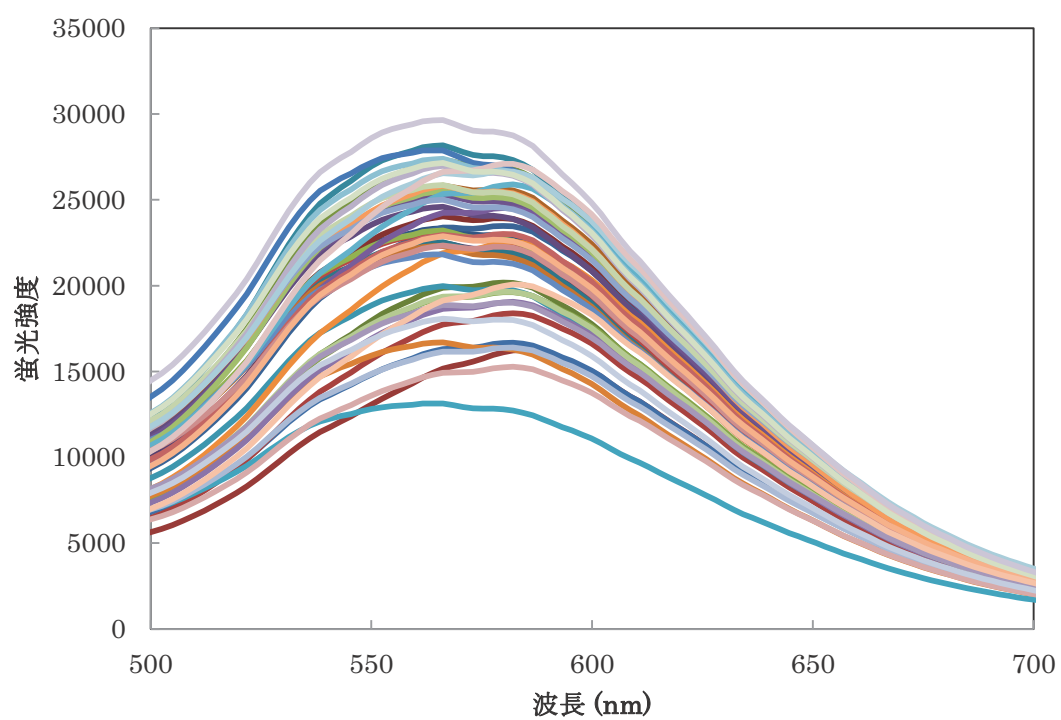


図 4-2. 黄色土を 375nm LED で励起した際に得られるスペクトルの
土壌サンプルによる違い.

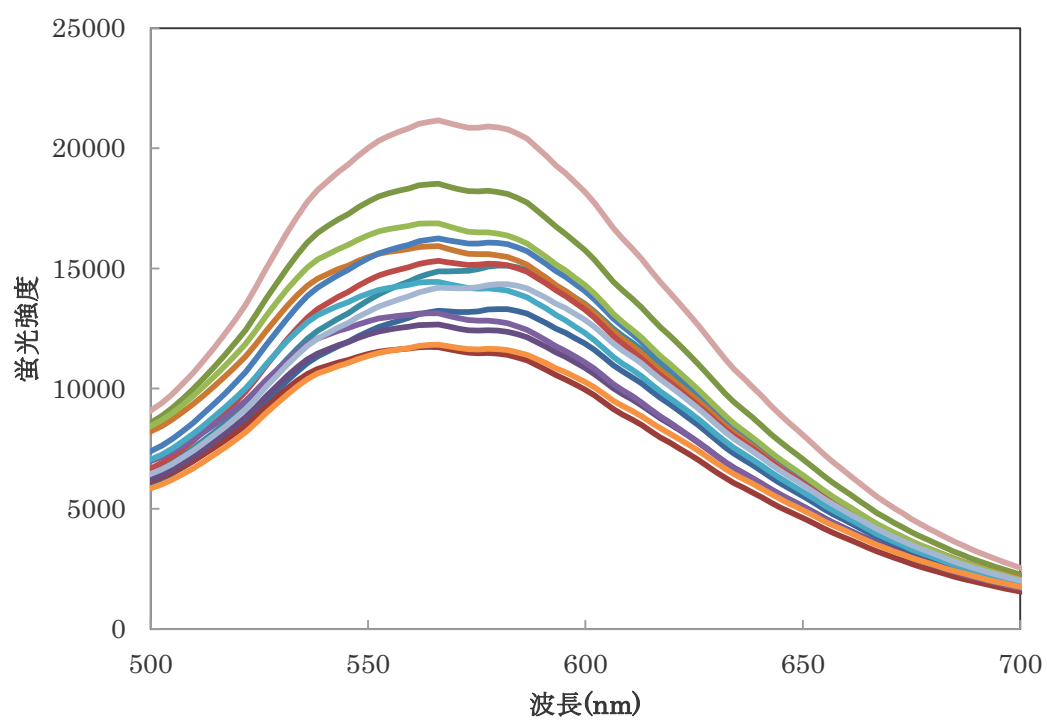


図 4-3. 灰色低土を 375nm LED で励起した際に得られるスペクトルの
土壌酸サンプルによる違い.

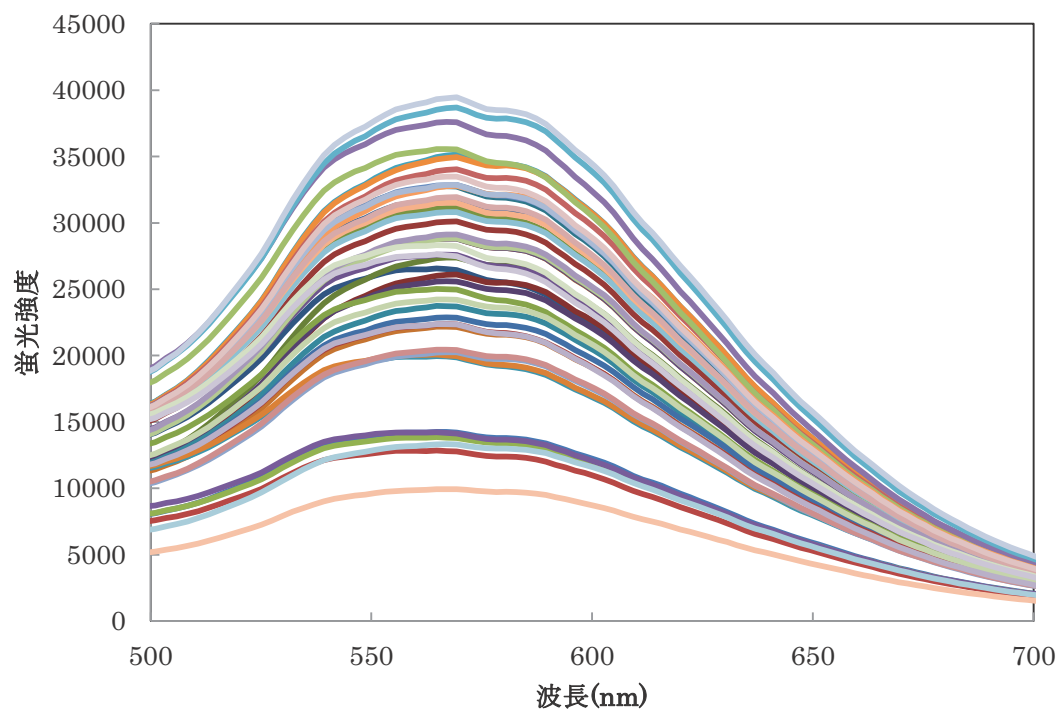


図 4-4. 黒ボク土を 375nm LED で励起した際に得られるスペクトルの
土壌サンプルによる違い.

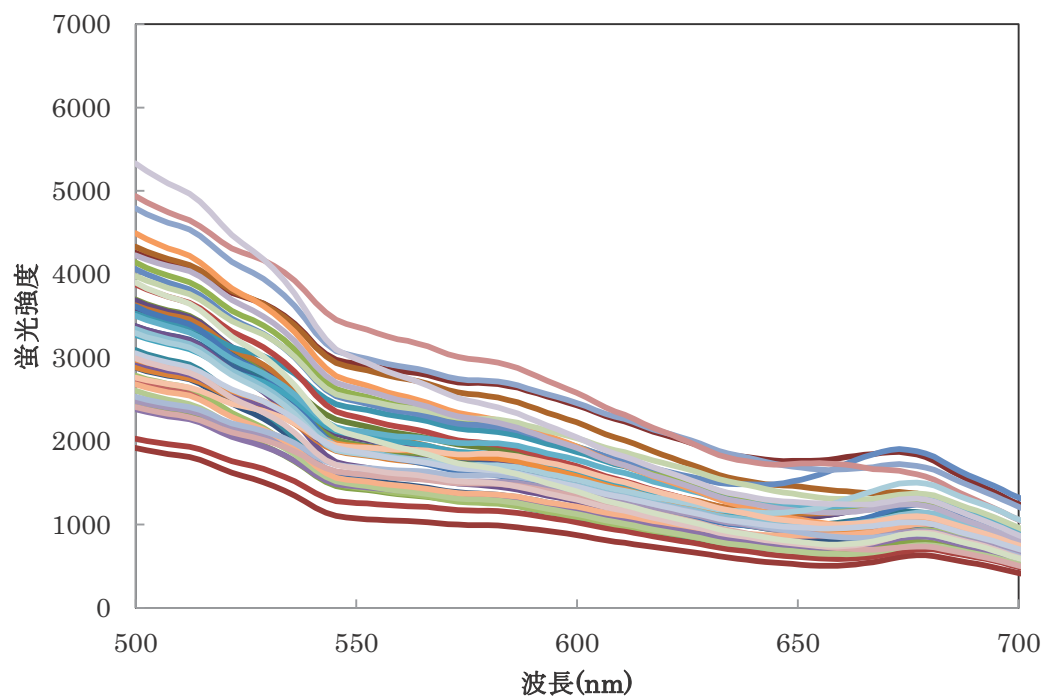


図 4-5. 黄色土を 395nm LED で励起した際に得られるスペクトルの
土壌サンプルによる違い.

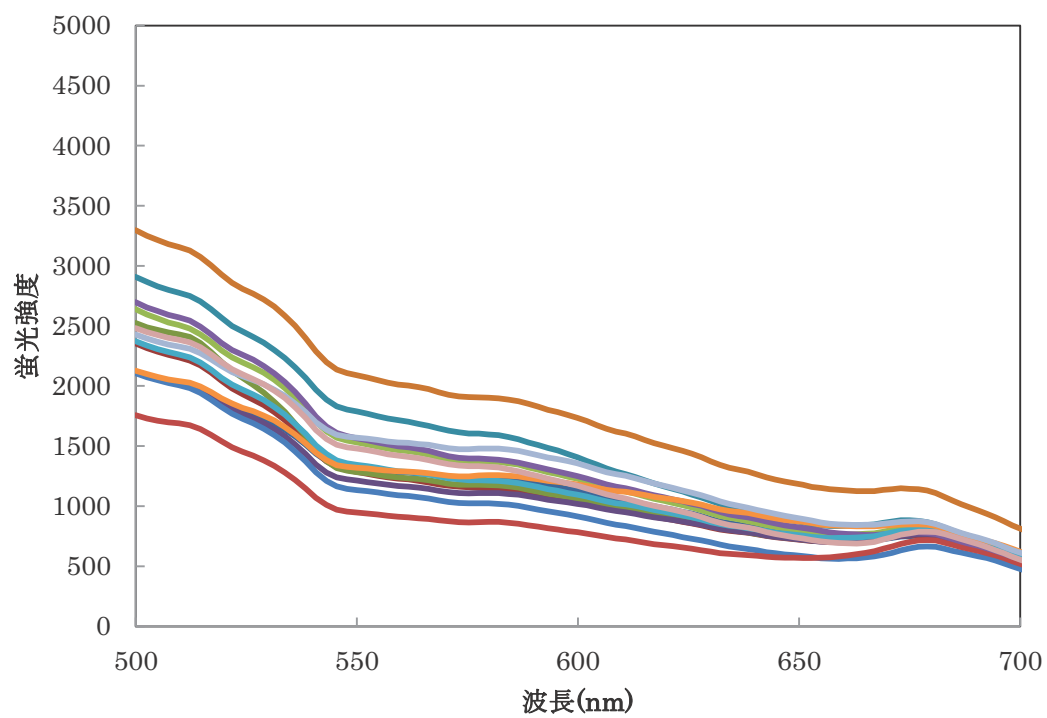


図 4-6. 灰色低地土を 375nm LED で励起した際に得られるスペクトルの
土壌サンプルによる違い.

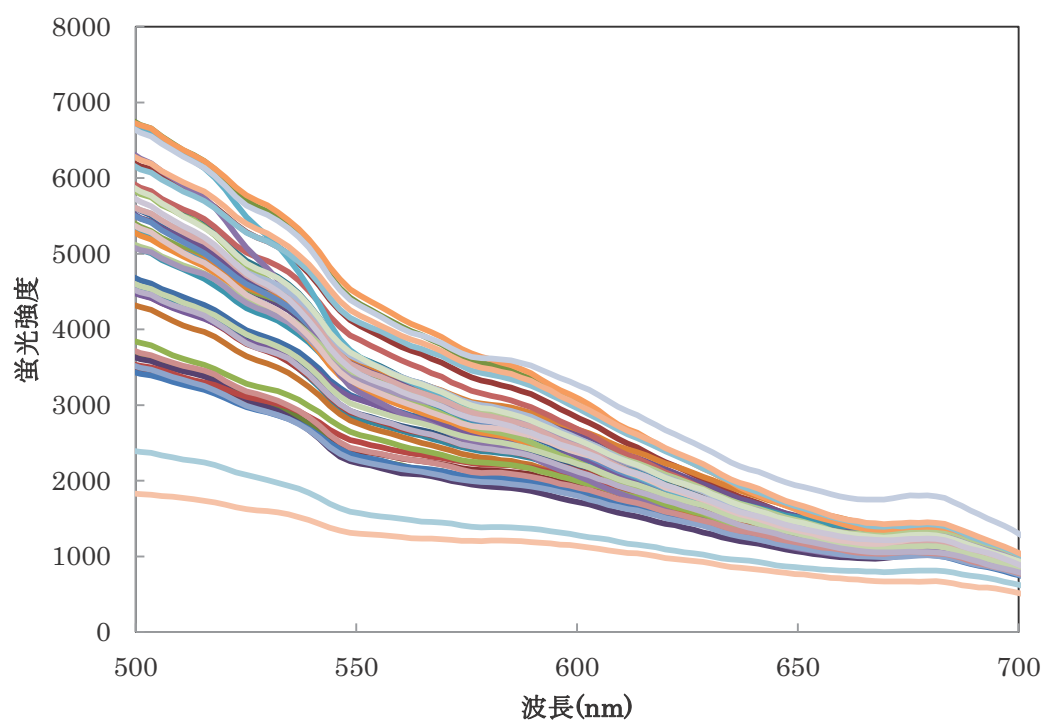


図 4-7. 黒ボク土を 375nm LED で励起した際に得られるスペクトルの
土壌サンプルによる違い.

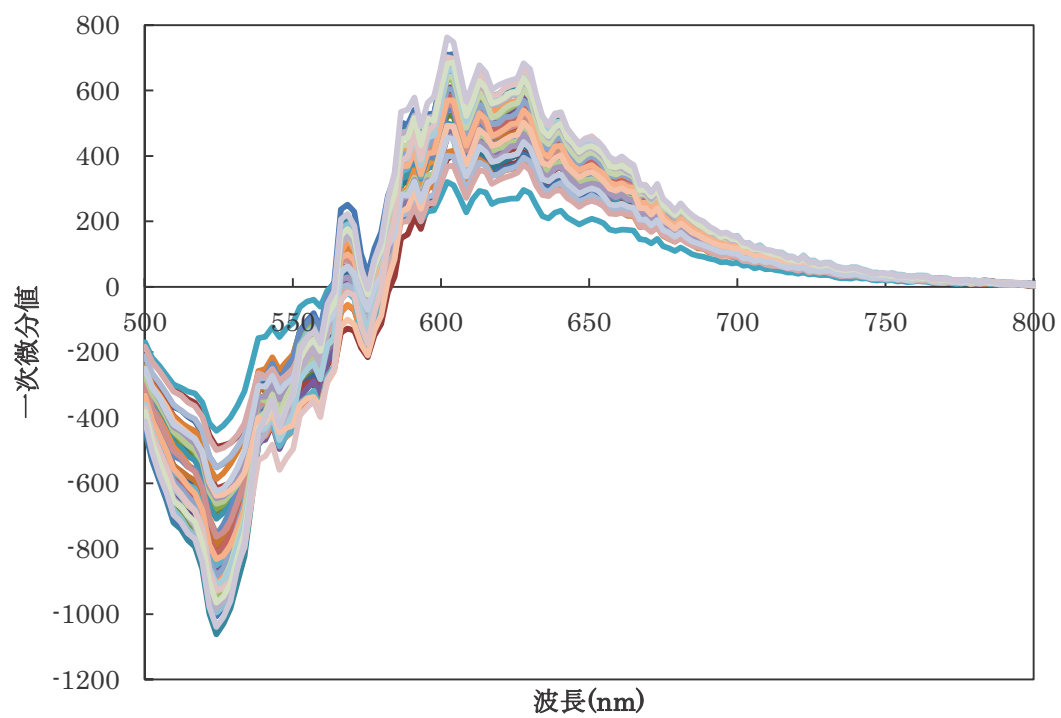


図 4-8. 375nm LED で黄色土を励起した時に得られる蛍光スペクトルから算出した一次微分スペクトルの土壌サンプルによる違い.

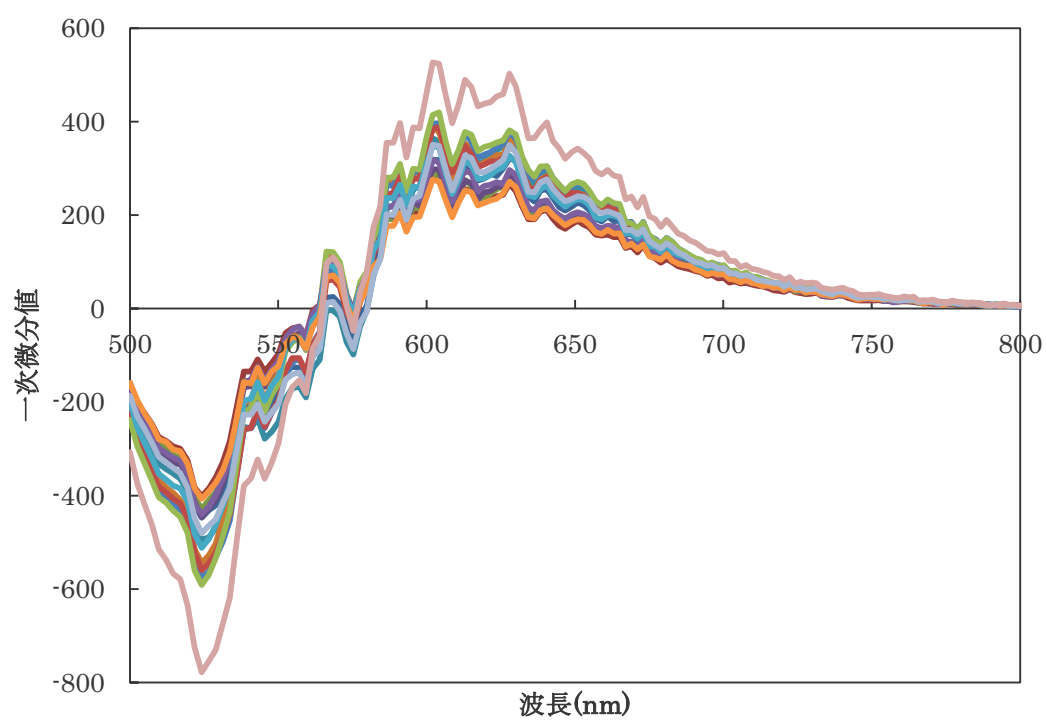


図 4-9. 375nm LED で灰色低地土を励起した時に得られる蛍光スペクトルから算出した一次微分スペクトルの土壌サンプルによる違い.

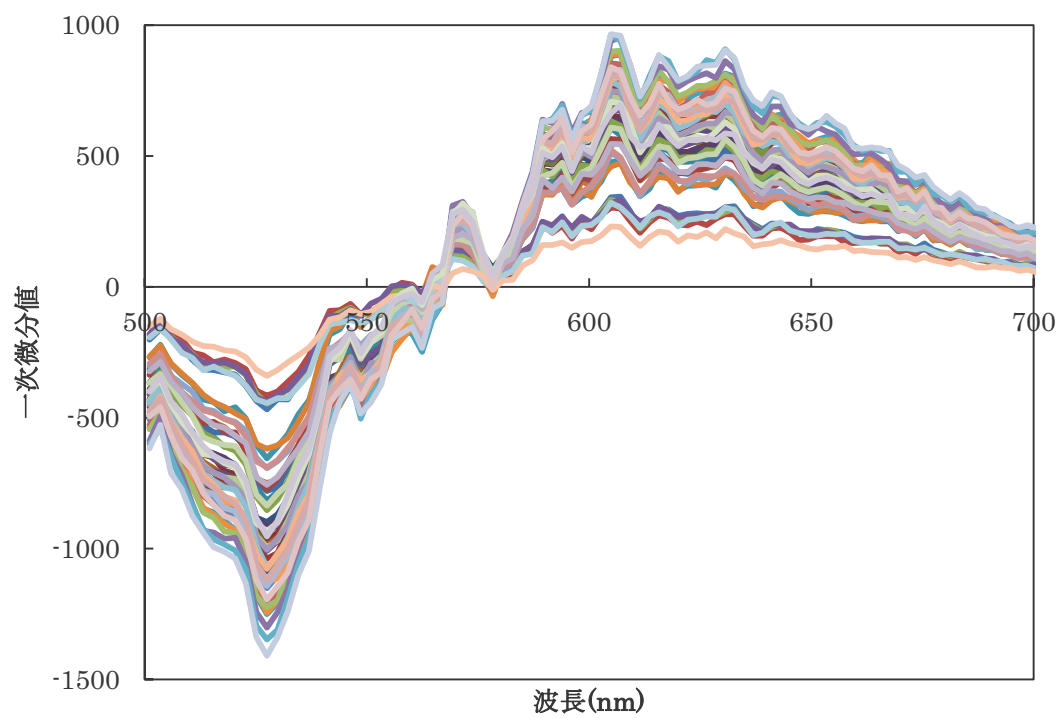


図 4-10. 375nm LED で黒ボク土を励起した時に得られる蛍光スペクトルから算出した一次微分スペクトルの土壌サンプルによる違い.

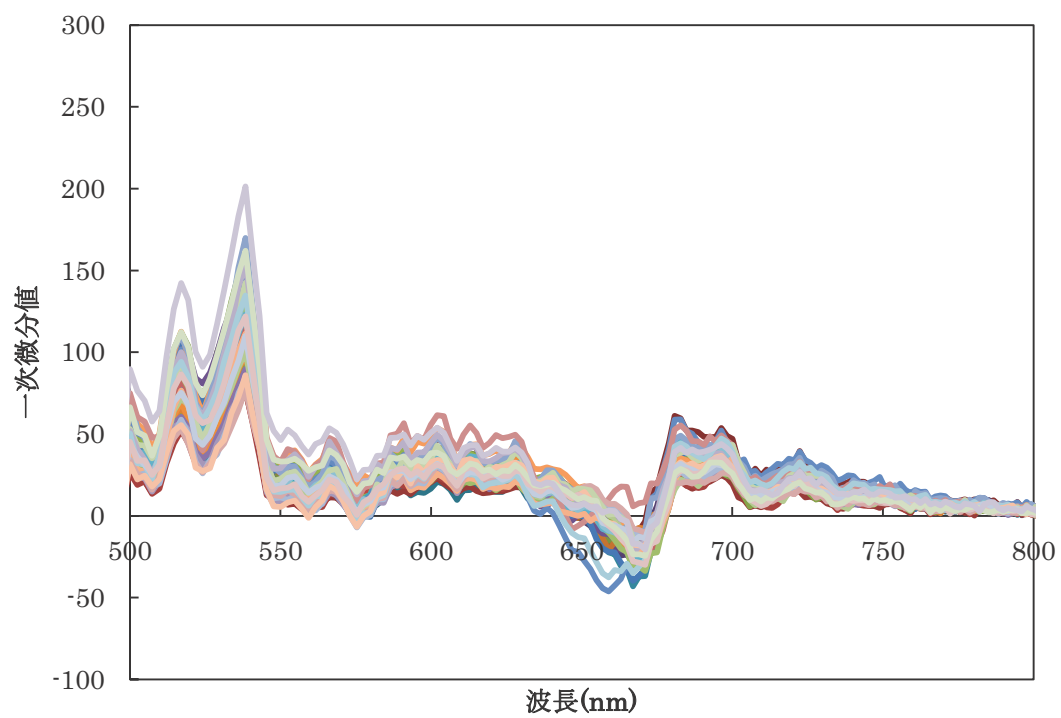


図 4-11. 395nm LED で黄色土を励起した時に得られる蛍光スペクトルから算出した一次微分スペクトルの土壌サンプルによる違い.

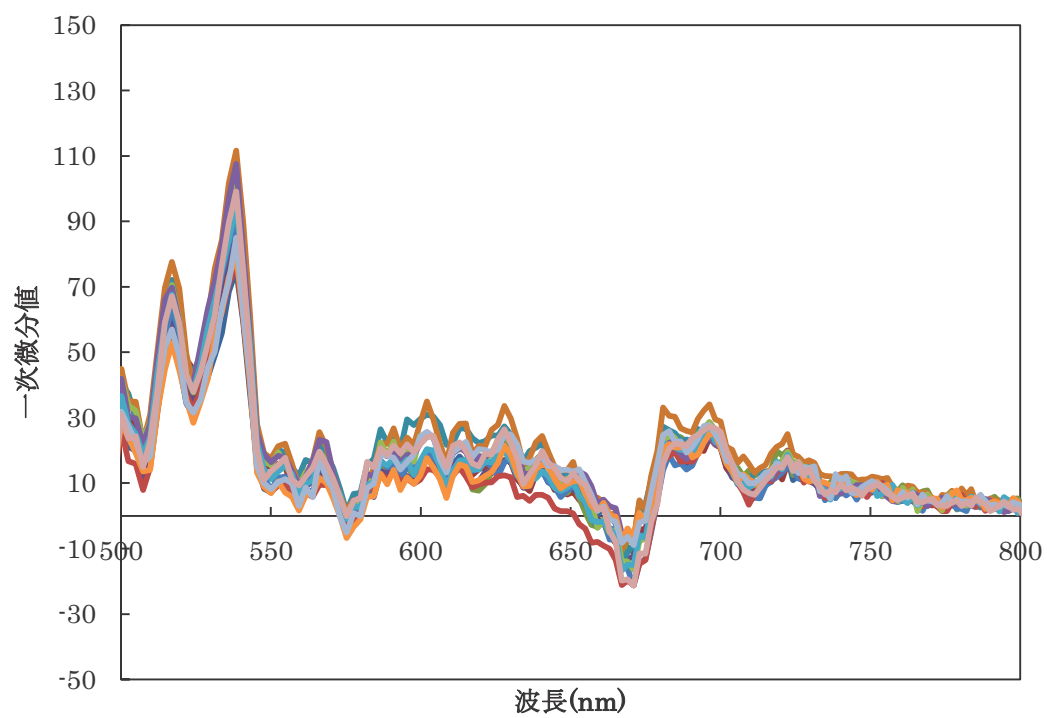


図 4-12. 395nm LED で灰色低地土を励起した時に得られる蛍光スペクトルから算出した一次微分スペクトルの土壌サンプルによる違い.

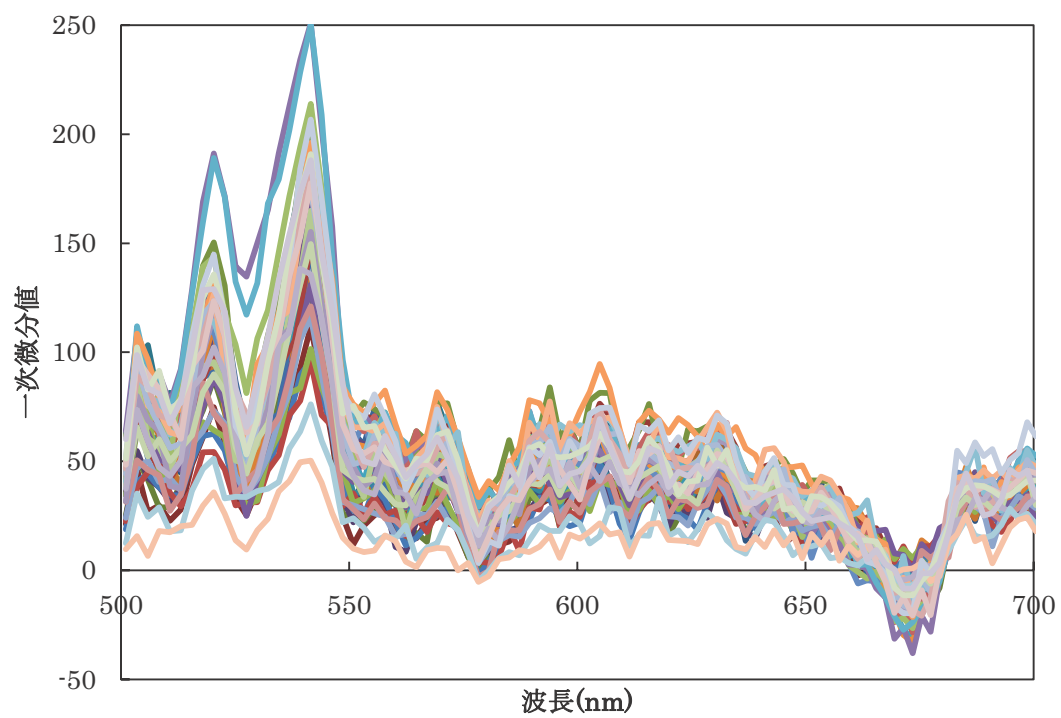


図 4-13. 395nm LED で黒ボク土を励起した時に得られる蛍光スペクトルから算出した一次微分スペクトルの土壌サンプルによる違い.

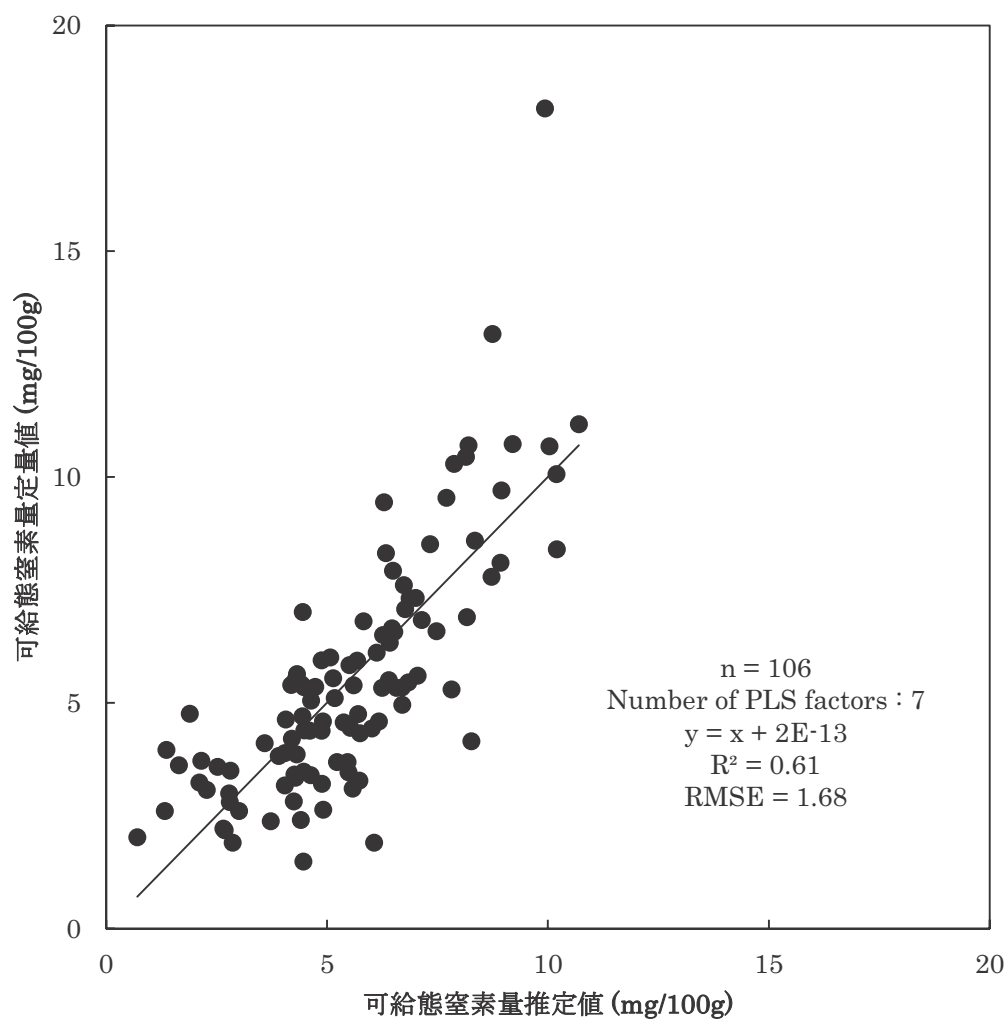


図 4-14. 106 サンプル全てを用いて構築された可給態窒素推定モデルの
推定値と定量値の関係.

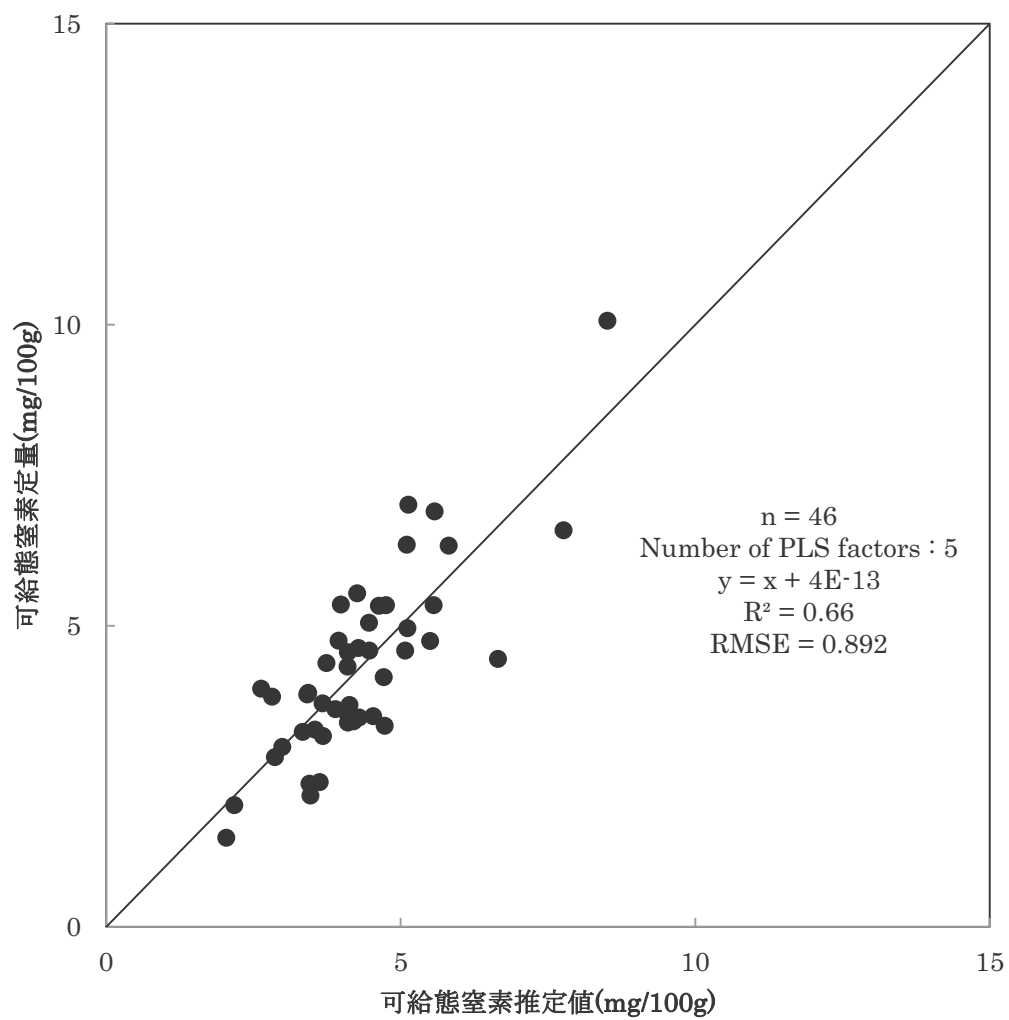


図 4-15. 黄色土を用いて構築された可給態窒素推定モデルの
推定値と定量値の関係.

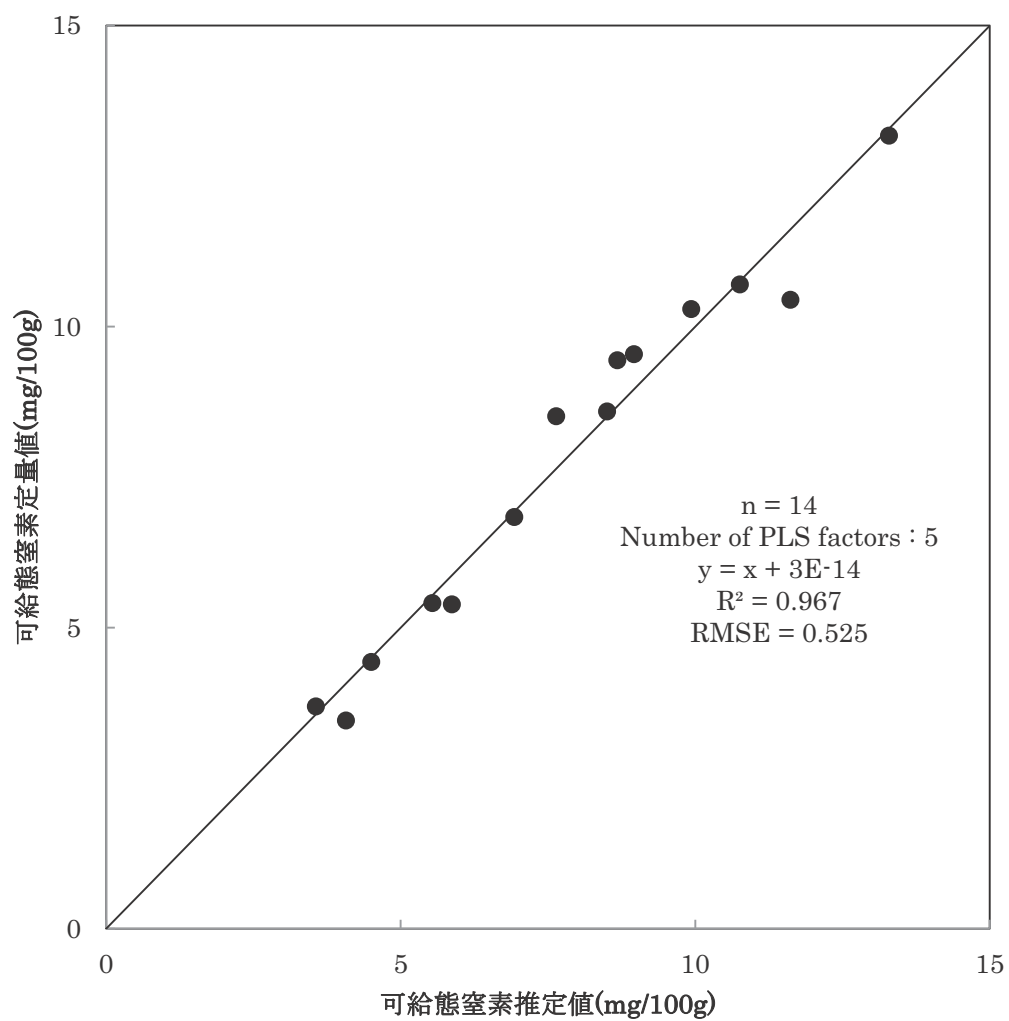


図 4-16. 黄色土を用いて構築された可給態窒素推定モデルの
推定値と定量値の関係.

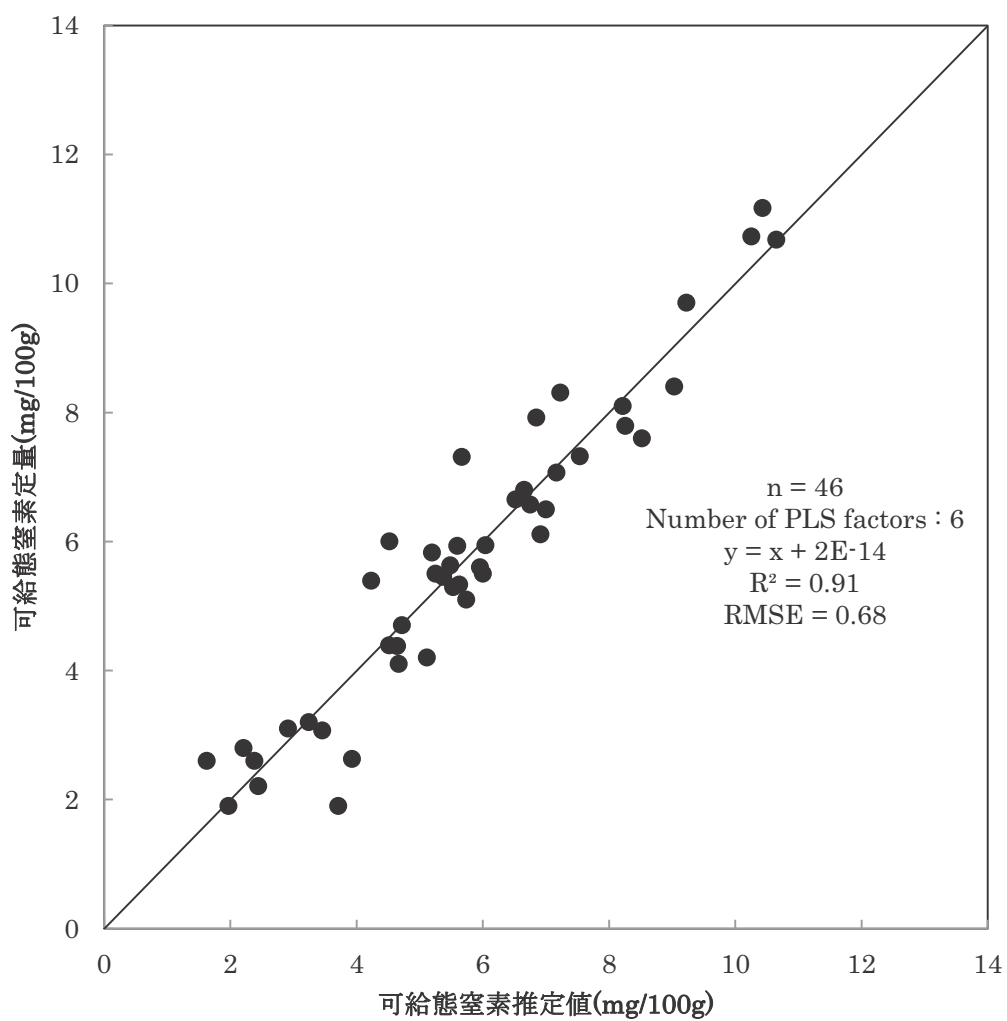


図 4-17. 黒ボク土を用いて構築された可給態窒素推定モデルの
推定値と定量値の関係.

波長(nm)	回帰係数			
	全サンプル	黄色	灰色	黒ボク
501.065	0.006	0.002	0.010	-0.016
503.492	-0.009	0.002	-0.007	-0.003
505.914	0.013	0.003	0.000	0.016
508.332	0.004	0.000	0.001	0.008
510.743	0.013	-0.001	0.003	0.005
513.15	-0.014	-0.002	-0.006	-0.022
515.552	-0.018	0.000	-0.017	-0.019
517.948	-0.021	0.000	-0.008	-0.026
520.339	0.010	0.000	-0.016	0.008
522.725	0.000	-0.002	0.001	-0.001
525.106	0.007	-0.002	-0.020	0.011
527.481	-0.004	-0.001	-0.001	-0.017
529.851	-0.015	0.000	-0.031	-0.011
532.216	-0.012	-0.002	-0.007	-0.016
534.575	0.003	0.000	-0.019	0.003
536.929	0.012	0.001	-0.010	0.013
539.277	-0.008	0.003	-0.017	-0.007
541.62	-0.024	-0.001	-0.004	-0.026
543.957	0.005	-0.001	0.016	-0.007
546.289	0.021	-0.002	0.005	0.013
548.616	0.001	0.000	-0.002	0.009
550.936	-0.003	-0.003	0.004	-0.011
553.252	0.010	0.000	0.012	0.019
555.561	0.001	0.001	0.009	0.001
557.865	0.002	0.004	0.005	0.021
560.164	-0.003	0.001	-0.003	-0.007
562.457	0.016	0.004	0.000	0.019
564.744	0.004	0.003	-0.003	0.009
567.025	-0.011	0.003	-0.006	0.010
569.301	-0.003	0.001	0.002	0.009
571.571	-0.015	-0.001	-0.010	-0.009
573.835	-0.005	-0.001	-0.006	-0.017
576.093	-0.009	-0.003	-0.003	-0.006
578.346	0.008	-0.001	-0.010	-0.006
580.593	0.003	-0.001	0.002	0.008
582.834	0.007	0.000	0.001	-0.001
585.069	-0.028	-0.002	-0.003	-0.019
587.299	-0.028	0.001	-0.012	-0.030
589.522	0.001	0.000	-0.011	0.002
591.74	0.023	0.005	0.009	0.002
593.952	0.033	0.000	0.021	0.022
596.158	-0.005	0.000	0.000	-0.009
598.358	0.005	-0.003	0.006	0.011
600.551	-0.008	0.000	-0.014	-0.008
602.739	-0.007	-0.001	0.015	-0.012
604.922	-0.014	-0.001	-0.013	-0.005

波長(nm)	回帰係数			
	全サンプル	黄色	灰色	黒ボク
607.098	-0.004	-0.002	-0.009	0.002
609.268	0.004	-0.002	-0.038	0.020
611.432	0.013	-0.001	-0.007	-0.003
613.59	0.001	0.001	-0.010	0.000
615.742	0.004	0.000	0.006	0.000
617.887	-0.010	0.000	-0.021	0.007
620.027	0.007	-0.002	-0.030	0.004
622.161	-0.023	-0.001	-0.036	-0.019
624.289	-0.026	-0.001	-0.017	-0.025
626.41	-0.010	-0.002	-0.019	-0.011
628.526	0.019	0.000	0.011	0.001
630.635	0.021	-0.002	-0.012	0.013
632.738	-0.007	0.001	0.003	-0.004
634.835	-0.010	-0.002	-0.037	-0.001
636.926	-0.002	-0.001	-0.016	-0.001
639.011	0.000	-0.001	-0.010	-0.008
641.089	-0.001	-0.001	0.002	-0.006
643.162	0.000	0.000	-0.003	-0.004
645.228	-0.004	-0.002	0.006	-0.011
647.288	-0.012	0.000	0.003	-0.017
649.341	-0.010	-0.002	-0.013	-0.007
651.389	-0.003	0.000	-0.020	0.004
653.43	0.008	0.000	-0.008	0.003
655.465	-0.001	0.000	0.009	-0.003
657.494	-0.008	-0.001	0.003	-0.012
659.516	-0.005	-0.001	0.006	-0.006
661.532	-0.004	-0.001	-0.001	-0.017
663.542	-0.004	0.001	0.006	-0.015
665.546	-0.011	0.001	-0.004	-0.012
667.543	-0.002	0.000	-0.002	0.008
669.535	0.000	0.000	0.003	0.009
671.519	0.003	0.001	0.010	0.005
673.498	0.008	0.003	0.003	-0.001
675.47	0.012	0.003	0.002	0.008
677.436	0.011	0.004	0.002	0.004
679.396	-0.003	0.003	0.004	-0.001
681.349	-0.003	0.003	0.009	-0.003
683.296	-0.007	0.002	0.001	-0.006
685.236	0.008	0.002	0.007	0.008
687.171	0.012	0.003	0.009	0.006
689.099	-0.002	0.002	0.005	-0.002
691.02	0.002	0.003	0.010	-0.001
692.935	-0.005	0.002	0.004	-0.008
694.844	0.012	0.003	0.012	0.014
696.747	0.005	0.002	0.008	-0.003
698.643	0.009	0.002	0.009	0.005
700.533	0.004	0.002	0.014	0.003

図 4-18. 各土壌群で構築された推定モデルにおいて 392nm 励起によって

土壌から得られた説明変数に掛かる偏回帰係数

波長(nm)	回帰係数			
	全サンプル	黄色	灰色	黒ボク
501.065	0.013	0.000	-0.003	0.006
503.492	0.009	0.000	-0.008	0.001
505.914	-0.009	0.000	-0.010	-0.008
508.332	-0.004	0.002	-0.017	-0.007
510.743	-0.001	-0.001	-0.012	-0.002
513.15	0.021	-0.001	0.000	0.015
515.552	0.008	-0.002	0.003	0.002
517.948	0.000	-0.003	0.003	-0.001
520.339	-0.004	-0.003	-0.005	-0.008
522.725	-0.003	-0.005	-0.002	0.000
525.106	-0.002	-0.006	-0.001	-0.002
527.481	0.004	-0.006	0.005	0.008
529.851	0.009	-0.004	0.003	0.008
532.216	0.005	-0.004	0.001	0.001
534.575	0.005	-0.003	0.010	-0.006
536.929	0.008	-0.004	0.004	0.000
539.277	0.007	-0.001	0.018	-0.006
541.62	0.007	-0.002	0.003	0.008
543.957	0.001	-0.002	0.005	0.002
546.289	-0.005	-0.002	-0.011	0.007
548.616	-0.009	-0.002	-0.005	-0.005
550.936	-0.011	-0.001	-0.004	-0.007
553.252	0.004	-0.001	-0.007	0.006
555.561	0.006	0.001	0.000	0.004
557.865	-0.001	0.000	0.000	0.003
560.164	-0.005	-0.001	-0.008	0.005
562.457	-0.010	-0.001	-0.010	-0.001
564.744	0.002	0.000	-0.014	0.002
567.025	-0.001	0.000	0.008	-0.005
569.301	0.013	0.000	0.005	0.014
571.571	-0.006	0.000	-0.001	-0.003
573.835	0.000	-0.001	-0.008	0.004
576.093	-0.013	-0.002	-0.016	-0.005
578.346	0.001	-0.001	-0.010	0.007
580.593	-0.003	-0.001	-0.008	0.000
582.834	-0.003	0.000	-0.001	0.001
585.069	0.004	0.000	0.003	0.007
587.299	0.006	0.002	-0.005	0.011
589.522	0.007	0.001	0.002	0.010
591.74	0.002	0.002	0.000	0.007
593.952	-0.005	0.001	0.004	0.000
596.158	-0.003	0.002	-0.006	-0.004
598.358	-0.006	0.000	0.001	0.003
600.551	-0.001	0.001	0.006	0.003
602.739	0.004	0.002	0.012	0.010
604.922	0.000	0.003	0.006	0.004
607.098	-0.006	0.002	-0.003	0.007

波長(nm)	回帰係数			
	全サンプル	黄色	灰色	黒ボク
609.268	-0.009	0.001	-0.009	0.007
611.432	-0.003	0.001	0.006	-0.003
613.59	-0.005	0.002	0.005	-0.006
615.742	-0.010	0.002	0.010	-0.008
617.887	-0.019	0.001	-0.003	-0.004
620.027	-0.014	0.002	0.004	0.002
622.161	-0.011	0.001	0.000	-0.004
624.289	-0.003	0.001	0.007	0.000
626.41	0.001	0.001	0.007	-0.003
628.526	0.002	0.002	0.018	0.004
630.635	0.002	0.001	0.009	0.007
632.738	-0.001	-0.001	0.012	0.002
634.835	0.001	-0.001	0.003	-0.001
636.926	0.001	-0.001	0.004	-0.001
639.011	0.010	0.000	0.003	0.007
641.089	0.006	0.000	0.005	0.005
643.162	0.001	-0.002	0.009	-0.005
645.228	-0.004	-0.003	0.014	-0.004
647.288	-0.005	-0.004	0.015	-0.010
649.341	0.001	-0.003	0.008	-0.001
651.389	-0.010	-0.004	0.007	-0.011
653.43	-0.004	-0.005	0.005	-0.001
655.465	-0.003	-0.006	0.018	0.005
657.494	0.000	-0.006	0.013	0.005
659.516	-0.015	-0.007	0.019	-0.014
661.532	-0.015	-0.005	0.013	-0.018
663.542	-0.010	-0.004	0.016	-0.009
665.546	0.000	-0.001	0.014	-0.004
667.543	-0.001	0.000	0.015	0.001
669.535	0.002	0.002	0.022	-0.006
671.519	0.009	0.004	0.022	0.010
673.498	0.010	0.007	0.025	0.001
675.47	0.004	0.007	0.020	0.002
677.436	0.002	0.008	0.025	-0.006
679.396	0.006	0.007	0.024	-0.002
681.349	0.015	0.008	0.023	0.006
683.296	0.010	0.007	0.009	0.008
685.236	0.006	0.006	0.010	0.007
687.171	0.002	0.006	0.013	0.002
689.099	0.003	0.004	0.014	0.003
691.02	0.010	0.004	0.012	0.003
692.935	0.005	0.003	0.006	0.006
694.844	0.007	0.004	0.012	0.007
696.747	0.007	0.005	0.009	0.013
698.643	0.008	0.004	0.004	0.005
700.533	0.005	0.004	0.004	-0.001

定数項	7.049	3.800	10.987	2.978
-----	-------	-------	--------	-------

図 4-19. 各土壌群で構築された推定モデルにおいて 392nm 励起によって

土壌から得られた説明変数に掛かる偏回帰係数および定数項.

考察

新たに構築した蛍光計測系によって土壌由来の蛍光を取得可能であることが示された。特に 395nm で励起した時、680nm を中心としたピークが見られた（図 4-4～4-6）。作地域において 680nm 領域に蛍光を生じる物質として、植物体が持つクロロフィルが候補として挙げられる。クロロフィルは紫外領域で励起することにより 500nm 領域のほかに 680nm, 740nm に蛍光を生じると報告されており（Cerovic 1999）、本章で得られた蛍光スペクトルの波形と一部一致する。土壌中には植物体の残渣が多く含まれており、植物残渣に含まれるクロロフィルが励起された結果 680nm にピークが得られたと考えられた。395nm で励起した際に得られた蛍光スペクトルにおいては明確にピークがみられるが、375nm で励起した際に得られた蛍光スペクトルでは判別が難しかった（図 4-1～4-3）。一方で 395nm および 375nm の微分スペクトルの 680nm 付近における波形に注目すると、680nm 付近に僅かなピークが確認できた。このことから、375nm で励起した際に得られる蛍光スペクトルにも同様に植物残渣由来の蛍光が含まれていることが示唆された（図 4-7～4-12）。また、各土壌群から得られた蛍光スペクトル、微分スペクトルを比較すると、375nm および 395nm で励起した際に灰色低地土から得られたスペクトルの強度は他の土壌群と比較して低かったが、スペクトルの形状には大きな差は無かった。

土壌から得られた微分スペクトルを説明変数として PLS 回帰分析することにより得られた推定値と定量値の間の決定係数は良好であったが、RMSE が高く、特に可給態窒素含量の低い土壌及び高い土壌で誤差が大きい傾向がみられた（図 4-14）。一方で、土壌群毎に可給態窒素の推定モデルを構築することで、高い精度で可給態窒素量の推定が可能であることが示唆された（図 4-14～4-16）。構築された推定モデルにおける偏回帰係数には、土壌群毎に差がみられたことから、可給態窒素の推定モデルを構築する際には土壌群毎に構築する必要があることが確認された（図 4-18～4-19）。特に黒ボク土 46 点を用いて構築した推定モデルの推定精度

が高かった．この要因として，本章で用いた蛍光計測系は LED の設置個数は第 4 章で用いた計測系よりも少ないが，LED 一つあたりの強度が強く，また土壌と LED との距離が近いことため励起光の減衰率が低いこと，サンプルと分光器の受光部も近く，光ファイバーを介していないために蛍光の減衰率も低いことから，4 章で用いた系よりも得られる蛍光情報のロスが少なかったことが考えられた．また，同一サンプルの黒ボク土を用いて第 4 章で構築した推定モデルと比較すると，第 4 章において構築した推定モデルにおける精度が $R^2 = 0.73$, $RMSE = 1.21$ であったのに対し，本章において構築した推定モデルの精度は $R^2 = 0.91$, $RMSE = 0.68$ であり良好であった．灰色低地土を用いて構築したモデルは，使用サンプル数は他の土壌群よりも少ないが精度は高く，黄色土を用いて構築したモデルの精度も良好であった．このことから，土壌から得られる蛍光を解析することで，黄色土，灰色低地土中の可給態窒素量を簡易且つ迅速に推定が可能であることが示唆された．

本論文では LED を光源として，黒ボク土，黄色土，灰色低地土に含まれる可給態窒素量の推定を試みたが，我が国の畑地土壌のおよそ 30%が褐色低地土と褐色森林土で占められており，それらについても本論文の手法が適用可能かを検討する必要があると考えられた．また，近年は大型機械や土木技術の発達により表土が攪拌され，農研機構によって公開されている農耕地土壌図における土壌群と一致しない圃場がみられ始めている．土壌群が未知のサンプルに本章の手法の手法を用いることは困難であり，異なる手法が必要となると考えられる．一方で近年，多変量を用いた機械学習によるサンプルの分類方法としてクラスター分析が発達してきている．特にその一つである K-平均法 (Macqueen 1967, Steinhaus 1957) は，サンプルから得られたデータを元に，似たパターンのデータを持つ対象を同じグループ (クラスター) に属するように自動で分類する手法であり，未知のサンプルの分類に適していると考えられる．こうした手法を適応することで，既存の土壌群に囚われずに解析を行うことが出来ると考えられた．

第 5 章 長波長交流電磁センサーを用いた黒ボク土壌の非破壊分析

諸言

土壌の陽イオン交換容量 (CEC) は、陽イオンを保持する土壌の能力の尺度である。土壌構造の安定性、陽イオンの保持、土壌 pH、土壌の肥料やその他の改良資材への反応に影響を与える非常に重要な土壌特性である (Hazleton・Murphy 2007)。我が国では一般的にショーレンベルガー法 (Schollenberger・Simon 1945) を用いて決定されている。しかし、この手法は時間と手間がかかるため、その測定方法を改善する必要性が最も高いと考えられる。Genot ら (2011) は、近赤外線反射分光法 (NIRS) によって土壌の CEC を予測できる可能性があると報告し、Bayat ら (2014) は最近、CEC を予測するために人工ニューラルネットワークを採用した。しかし、土壌中の CEC と主要元素の量を迅速かつ同時に高精度で測定する試みは見られない。また、本論文第 2 章において、土壌を直接励起することで取得したレーザー励起蛍光を PLS 回帰分析により CEC 等の推定モデルを構築したが、その推定精度は低かった。

一方で、土壌調査の目的で広く利用されているツールの一つとして電磁センサーが挙げられる。これはサンプルと直接接触することなく、見かけの導電率 (ECa) の計測に用いられるほか (Allred ら 2008)、土壌塩分の評価 (Rhoades・Corwin 1981)、マイクロ波領域を用いた水分含量測定 (Masoud ら 2012) などに用いられてきた。また ECa と関連する項目として、交換性 Ca や交換性 Mg (Mcbride ら 1990)、近年においては CEC (Triantafilis ら 2009)、有機態炭素 (Van Mmirvenne ら 2013) 等、様々な項目を推定する研究がおこなわれてきた。これらはいずれも狭い周波数領域のデータを解析することでそれぞれの項目の推定を試みているが、多項目を高精度で推定するには至っていない。

そこで本論文では、我が国の畑地土壌に多く見られる黒ボク土壌を対象とし、また、交流電磁 (ACE) センサーを用いて取得する周波数範囲を従来の手法と比較し

て広い 10~200kHz 領域として、その領域における 5kHz 毎の伝達関数を取得し、伝達関数を説明変数として用いた回帰分析によって、CEC, 全炭素 (C), 全窒素 (N), 可給態リン酸 (Av-P), 可給態窒素 (Av-N), けいばん比 (Si/Al) の高精度での同時推定を試みた。また、現在我が国における土壌分析の項目としては含まれないが、ミネラル供給のポテンシャルを示すものである鉄 (Fe), アルミニウム (Al), ケイ素 (Si), カルシウム (Ca), カリウム (K), ナトリウム (Na), マグネシウム (Mg), リン (P) の全量の推定を試みた。さらにそれらの推定が成立する原因について検討し、電磁モデルを提案した。

材料及び方法

サンプルの調整方法と化学分析

長野県内の農耕地における黒ボク土壌 30 点（表層腐植質黒ボク土 6 点，淡色黒ボク土 9 点，表層多腐植質黒ボク土 11 点，厚層腐植質黒ボク土 4 点）をサンプルとして供試した。風乾後に土壌試料を直径 2mm の篩に通し、乳鉢で微粉碎した。

土壌試料からは、酢酸アンモニウム法 (Schollenberger・Simon 1945) を用いて CEC データを得た他、窒素 (N), 炭素 (C), 可給態リン酸 (Av-P), 可給態窒素 (Av-N) の総量をそれぞれ、燃焼法, Truog 法, 培養法を用いて測定した。他のミネラル含量はエネルギー分散型蛍光 X 線解析 (EDX) を用いて測定した。

電磁センサーを用いたデータ取得

粉碎後の試料 10g を内径 40mm のポリエチレンテレフタレートカップに入れ、ACE センサー上に置いた (図 5-1)。電磁センサーとして小松精機工作所によって製作された ACE センサーを用いた。電磁センサーは励磁コイルと検出コイル

の二つのコイルから成り立っており以下に示した原理により土壌サンプルから周波数伝達関数 $G(\omega)$ のデータを取得した。

- ① 励磁コイルに交流電流を印加することで交流と直交する磁界が発生する。
- ② コイルに土壌（導体）を近づけることにより，電磁誘導によって導体内に渦状の誘導電流（渦電流）が生じる。
- ③ 渦電流から磁界が生じ，検出コイルの起電力を誘起させ電圧が変化する。
- ④ 検出コイルの電圧変化を電気信号に置き換えデータ化する。

上記原理の電磁センサーを用いて 10～200kHz の周波数範囲で 5kHz ごとの周波数伝達関数 $G(\omega)$ を実部データと虚部データとして取得した。

周波数伝達関数 $G(\omega)$ は

$$G(\omega) = Re\{G(\omega)\} + jIm\{G(\omega)\} = V_o / V_i \quad \text{である。}$$

ここで， Re ， Im ， ω ， j ， V_o ， V_i はそれぞれ実部データ，虚部データ，周波数，虚数単位，出力電圧，入力電圧である。

1 サンプルから，実部データ（39）と虚部データ（39），総数 78 が独立変数として得られ，推定モデルを作成するための PLS 回帰分析における説明変数として用いた。また， Mg および $Av-N$ については，上記に加え，実部データと虚部データの微分値を説明変数として用いた推定モデルを構築した。説明変数量は実部データ 38 個，虚部データ 38 個の総数 76 だった。

統計分析

電磁センサーによって取得した。実部および虚部データにおける，各周波数の数値と推定項目の測定値の相関分析を行った。各項目の推定モデルは，各項目の測定値を目的変数，電磁センサーを用いて得られた周波数伝達関数におけ

る実部データ，虚部データを説明変数とした PLS 回帰分析によって構築した．

周波数伝達関数の中の周波数 w を

$w=c \cdot k$ とおく．

ここで c はサンプリング間隔 (kHz)， k はサンプリングする周波数とする．本研究では，スキャンする領域を 10kHz から 200kHz にするため，

$c=5$ ， $k=2, 3, \dots, 40$ とした．

したがって PLS 回帰分析による推定モデルは

$$Y = \sum_{k=2}^{40} \{ a(w) \cdot G(w) \} + b \quad \text{である．}$$

ここで， Y は土壌の測定項目の推定値， $a(w)$ および b は，推定モデルの係数である．

PLS 回帰分析による推定モデル構築の際に最適な潜在変数の数を決定するために，データセット全体を用いたクロスバリデーション法である Leave-One-Out Cross Validation : LOOCV を用いた (Wold 1975; Wold ら 2001)．

構築した推定モデルの精度の評価には，測定値と推定値の間の決定係数 (R^2) と平均二乗誤差平方根 (RMSE) を用いた (Itano ら 2012)．さらに，各推定項目の変動幅に対する RMSE の相対的割合 (RMSE/s.d.) をモデルの精度評価に用いた．

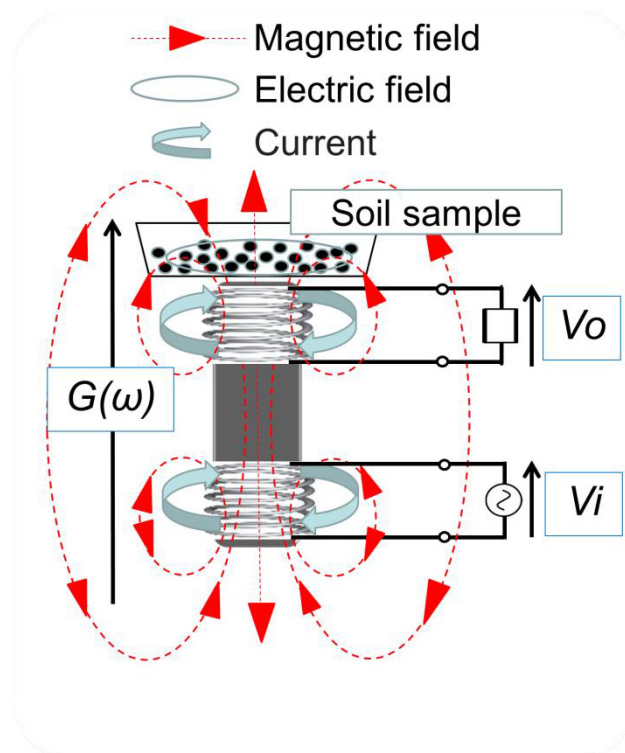


図 5-1. ACE センサーの構造.

結果

このセンサーを用いて一つの土壌サンプルを計測するのにかかる時間は数秒であった。電磁センサーを用いて土壌から得られる実部データおよび虚部データをそれぞれ実部スペクトル、虚部スペクトルとして図 5-2 および図 5-3 に示した。実部・虚部スペクトルには特徴的なピークは見られなかった。

サンプルから得られた Fe, Al, Si, Ca, K, Na, Mg, P, および, CEC, C, N, Av-P, Av-N, Si/Al の測定データの詳細（最大値, 最小値, 平均値, 標準偏差）を表 5-1 に示した。また, 取得した実部データおよび虚部データにおける, 各周波数の数値と推定項目の測定値の相関分析を行った場合に, 各推定項目において最も高い相関を示した時の周波数とその相関係数を表 5-2 に記載した。Na, Mg, Av-P 以外の項目で有意な相関が得られ, 特に Fe および Al が高い相関を示した（図 5-4, 5-5）。

CEC, C, N, Fe, Al, Si, K, Ca, Na, P, Av-P, Si/Al において, 推定モデルから得られる推定値と測定値の間には高い決定係数が得られた（図 5-6～5-12）。この時得られた各推定項目における決定係数, RMSE, RMSE/s.d.を表 5-3 に示した。各推定項目における推定精度は, CEC : $R^2 = 0.98$, RMSE = 0.80, Fe : $R^2 = 0.96$, RMSE = 0.23, Al : $R^2 = 0.81$, RMSE = 0.62, Si : $R^2 = 0.80$, RMSE = 1.00, Na : $R^2 = 0.68$, RMSE = 0.12, Ca : $R^2 = 0.74$, RMSE = 0.46, K : $R^2 = 0.90$, RMSE = 0.06, C : $R^2 = 0.99$, RMSE = 0.08, N : $R^2 = 0.99$, RMSE = 0.02, P : $R^2 = 1$, RMSE = 0.01, Av-P : $R^2 = 1$, RMSE = 0.21, Si/Al : $R^2 = 0.85$, RMSE = 0.15 であった。一方で, Mg と Av-N を目的変数とした時に得られた推定モデルの推定精度は Mg : $R^2 = 0.20$, RMSE = 0.10, Av-N : $R^2 = 0.27$, RMSE = 1.85 であり, 他の項目と比較して決定係数が低く, RMSE/s.d.は大きかった。

実部データ, 虚部データの一次微分値を説明変数, Av-N, Mg の測定値を目的変数として PLS 回帰分析を行ったところ, Av-N を目的変数とした時, 推定精度の高

い推定モデルが得られた（図 5-13）。この時 Av-N の推定精度は、 $R^2 = 0.80$ ， $RMSE = 0.96$ であり，微分前と比較して精度は大きく向上した。一方で，Mg を目的変数とした推定モデルの推定精度は $R^2 = 0.27$ ， $RMSE = 0.09$ であり，微分後の推定精度の向上はわずかであった。

表 5-1. 土壌サンプルの統計データ

推定項目	サンプル数	最大値	最小値	平均値	標準偏差	単位
Fe	30	7.11	3.22	5.67	1.24	%
Al	30	14.50	9.99	12.49	1.44	%
Si	30	28.00	18.50	22.41	2.27	%
Na	30	0.88	<0.01	0.32	0.22	%
Mg	30	0.84	0.37	0.57	0.11	%
Ca	30	3.86	0.82	1.82	0.92	%
K	30	1.27	0.57	0.83	0.20	%
C	30	7.49	1.69	4.53	1.94	%
N	30	0.62	0.15	0.37	0.13	%
P	30	0.76	0.18	0.47	0.13	%
Av-P	30	207.80	9.00	77.63	52.85	mg/100g
Av-N	30	11.17	2.21	6.40	2.20	mg/100g
CEC	30	34.59	14.00	24.83	5.16	meq/100g
Si/Al	30	2.75	1.39	1.83	0.39	-

表 5-2. 実部・虚部スペクトルにおける各推定項目との単相関.

推定項目	サンプル数	r	R ²	有意水準	スペクトル	kHz
Fe	30	0.83	0.68	**	Real	185kHz
Al	30	0.73	0.53	**	Real	40kHz
Si	30	0.60	0.36	**	Real	20kHz
Na	30	0.34	0.11	n.s.	Real	175kHz
Mg	30	0.39	0.15	*	Imaginary	55kHz
Ca	30	0.52	0.27	**	Real	170kHz
K	30	0.47	0.22	**	Imaginary	50kHz
C	30	0.55	0.30	**	Imaginary	65kHz
N	30	0.58	0.34	**	Imaginary	65kHz
P	30	0.48	0.23	**	Real	15kHz
Av-P	30	0.29	0.08	n.s.	Real	170kHz
Av-N	30	0.53	0.28	**	Real	10kHz
CEC	30	0.36	0.13	*	Imaginary	65kHz
Si/Al	30	0.72	0.52	**	Real	35kHz

スペクトルの項目は, 相関係数を算出した際に使用したデータが実数部または虚数部のどちらのスペクトルデータであったかを, kHz はそのスペクトルデータにおいて相関係数が最大値であった周波数を示した.

** $p < 0.01$

* $p < 0.05$

n.s. $p \geq 0.05$

表 5-3. PLS回帰分析による各項目の推定結果

推定項目	サンプル数	R ²	RMSE	潜在変数の数	RMSE/標準偏差
Fe	30	0.96	0.23	4	0.186
Al	30	0.81	0.62	3	0.429
Si	30	0.80	1.00	3	0.440
Na	30	0.68	0.12	3	0.543
Mg	30	0.20	0.10	2	0.927
Mg *	30	0.27	0.09	1	0.834
Ca	30	0.74	0.46	3	0.501
K	30	0.90	0.06	4	0.297
C	30	0.99	0.08	8	0.041
N	30	0.99	0.02	6	0.150
P	30	1.00	0.01	14	0.076
Av-P	30	1.00	0.21	12	0.004
Av-N	30	0.27	1.85	2	0.843
Av-N *	30	0.80	0.96	3	0.437
CEC	30	0.98	0.80	5	0.155
Si/Al	30	0.85	0.15	3	0.388

*説明変数として一次微分値を使用した場合

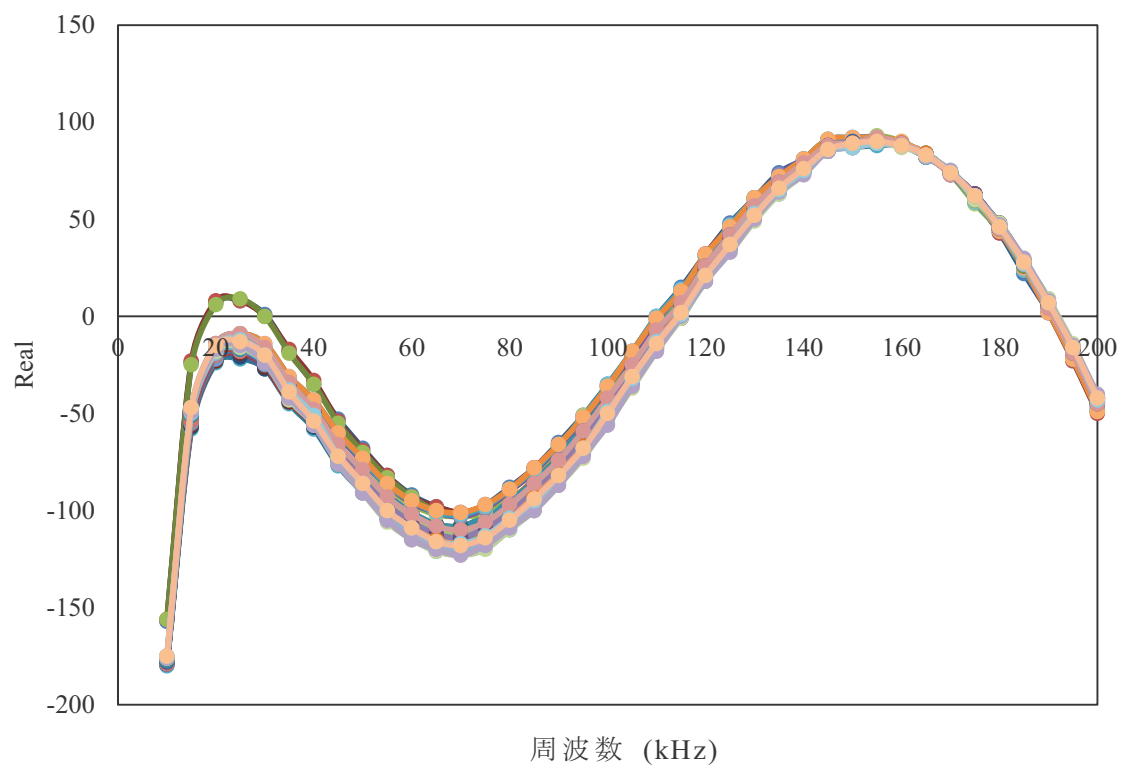


図 5-2. 各土壌サンプルから得られた 10kHz から 200kHz 領域における
10kHz 間隔の実部スペクトルの土壌サンプルによる違い.

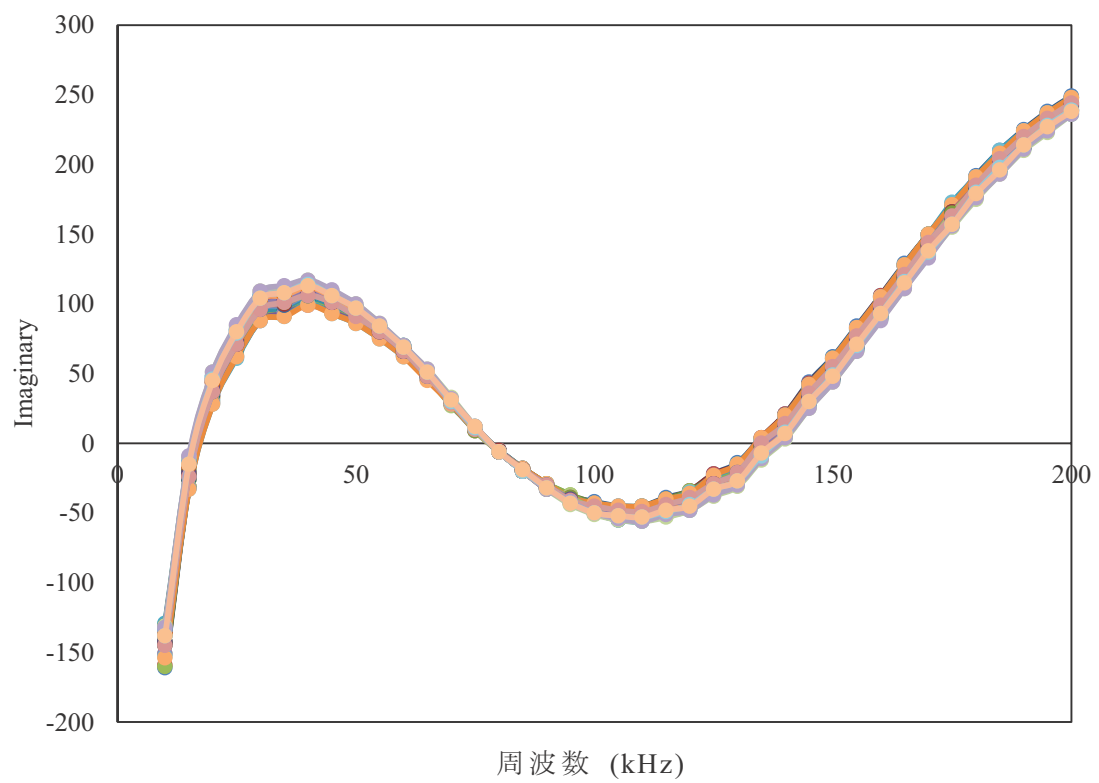


図 5-3. 各土壌サンプルから得られた 10kHz から 200kHz 領域における
10kHz 間隔の虚部スペクトルの土壌サンプルによる違い.

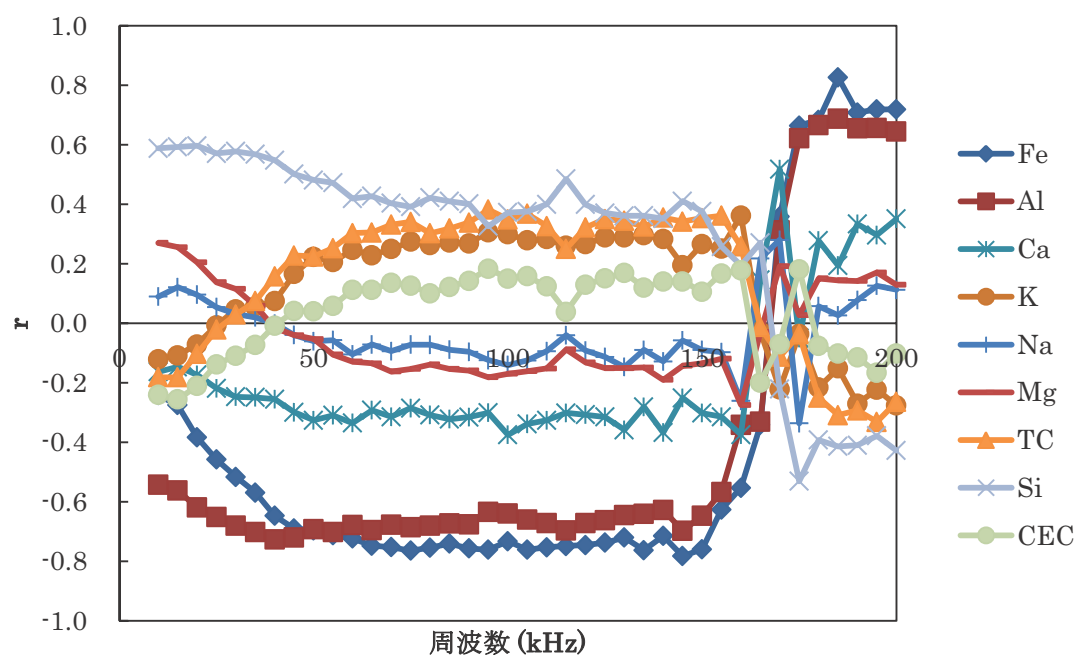


図 5-4. 各推定項目と実部スペクトルにおける各周波数の単相関

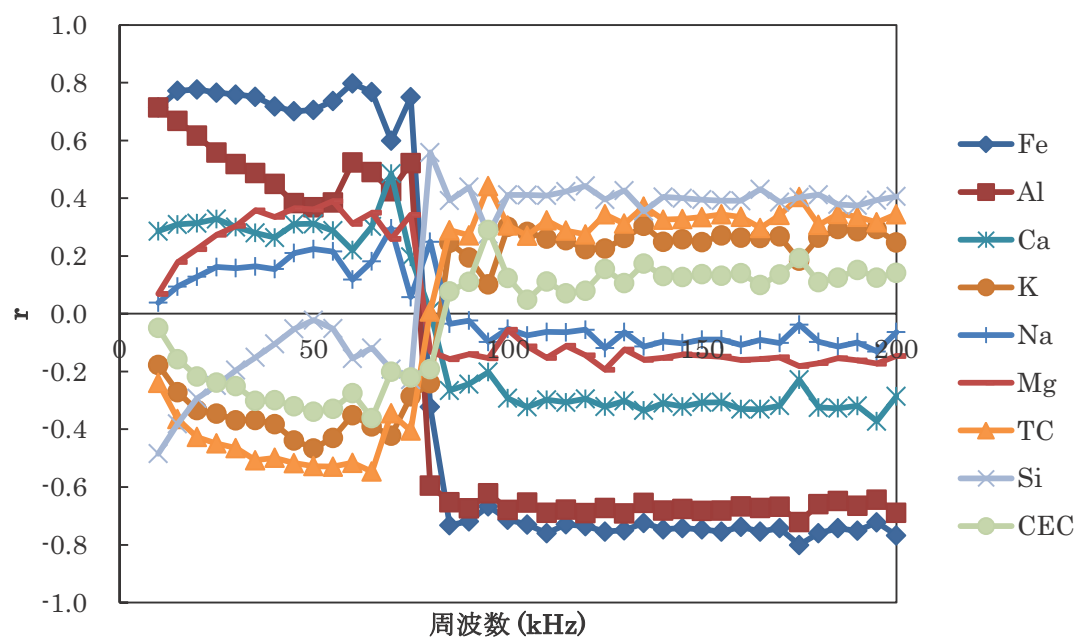


図 5-5. 各推定項目と虚部スペクトルにおける各周波数の単相関

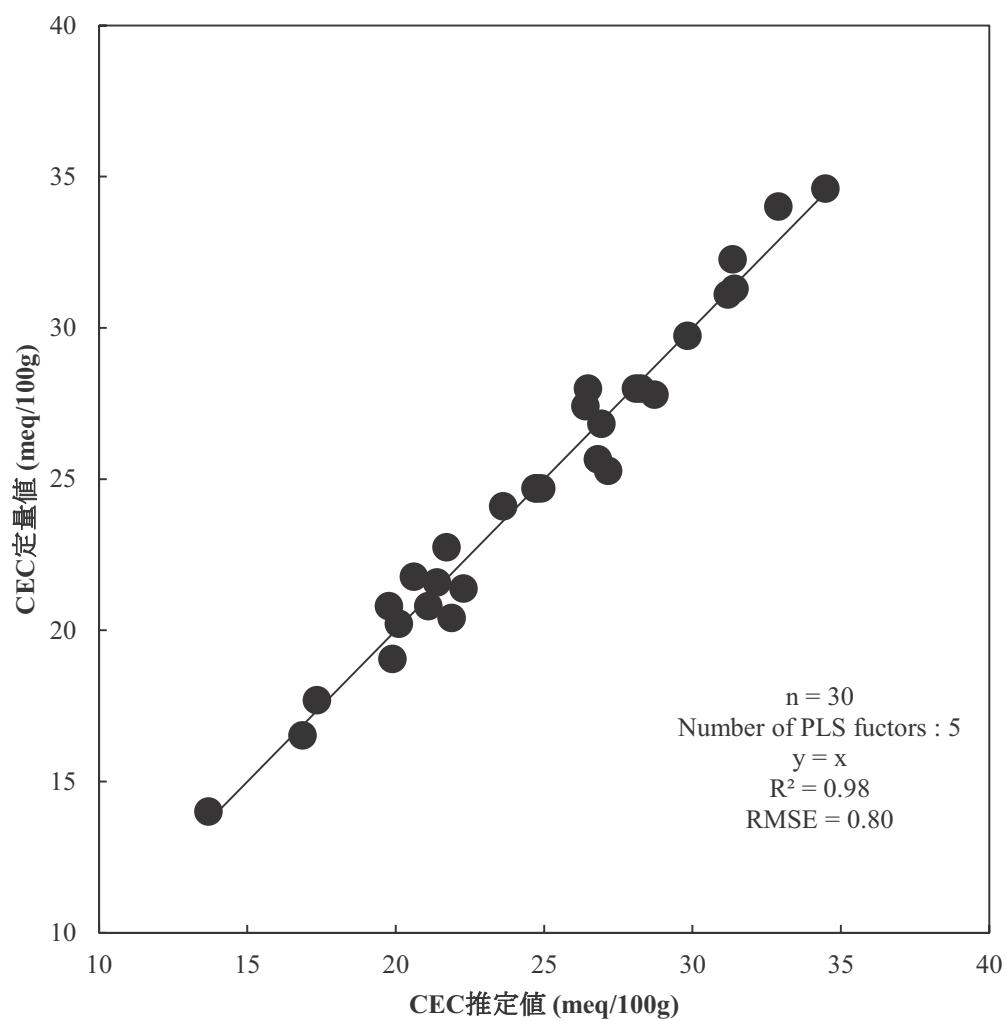


図 5-6. CEC の定量値と PLS 回帰分析による推定値との関係

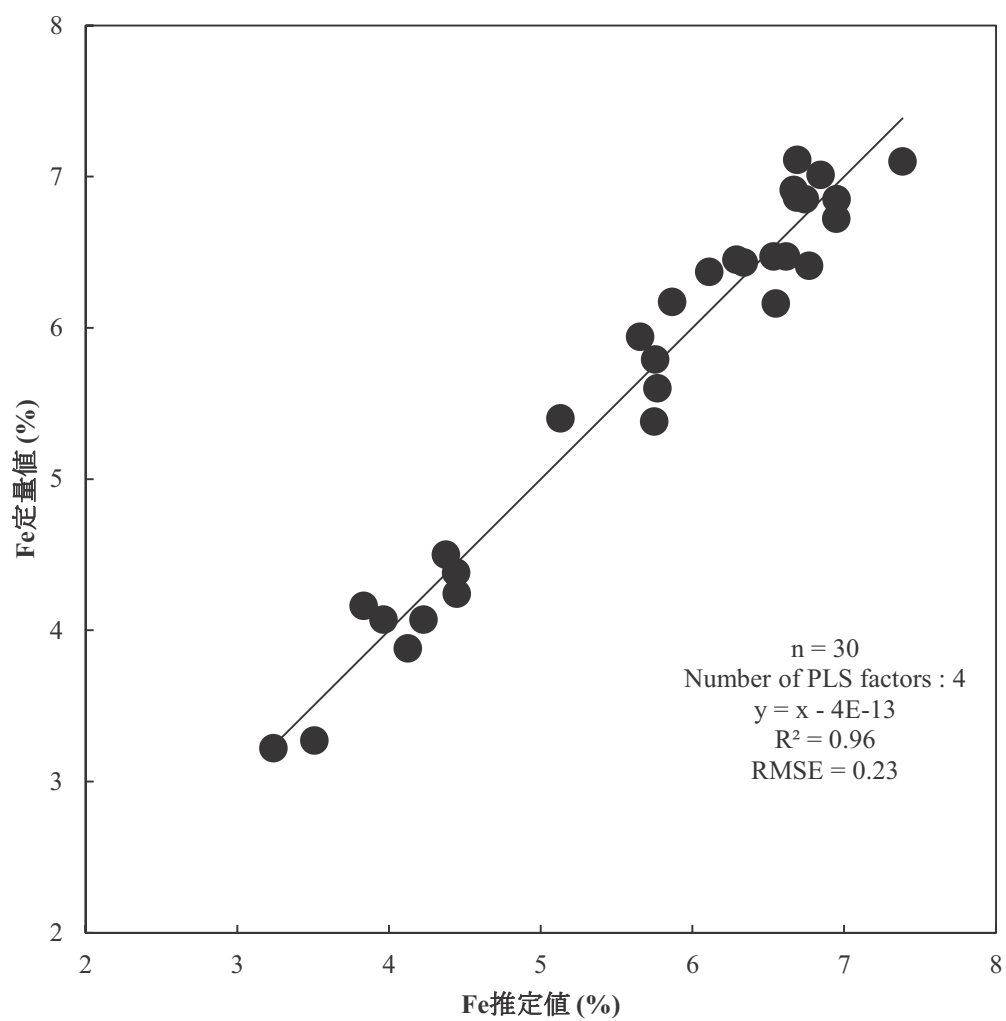


図 5-7. Fe の定量値と PLS 回帰分析による推定値との関係

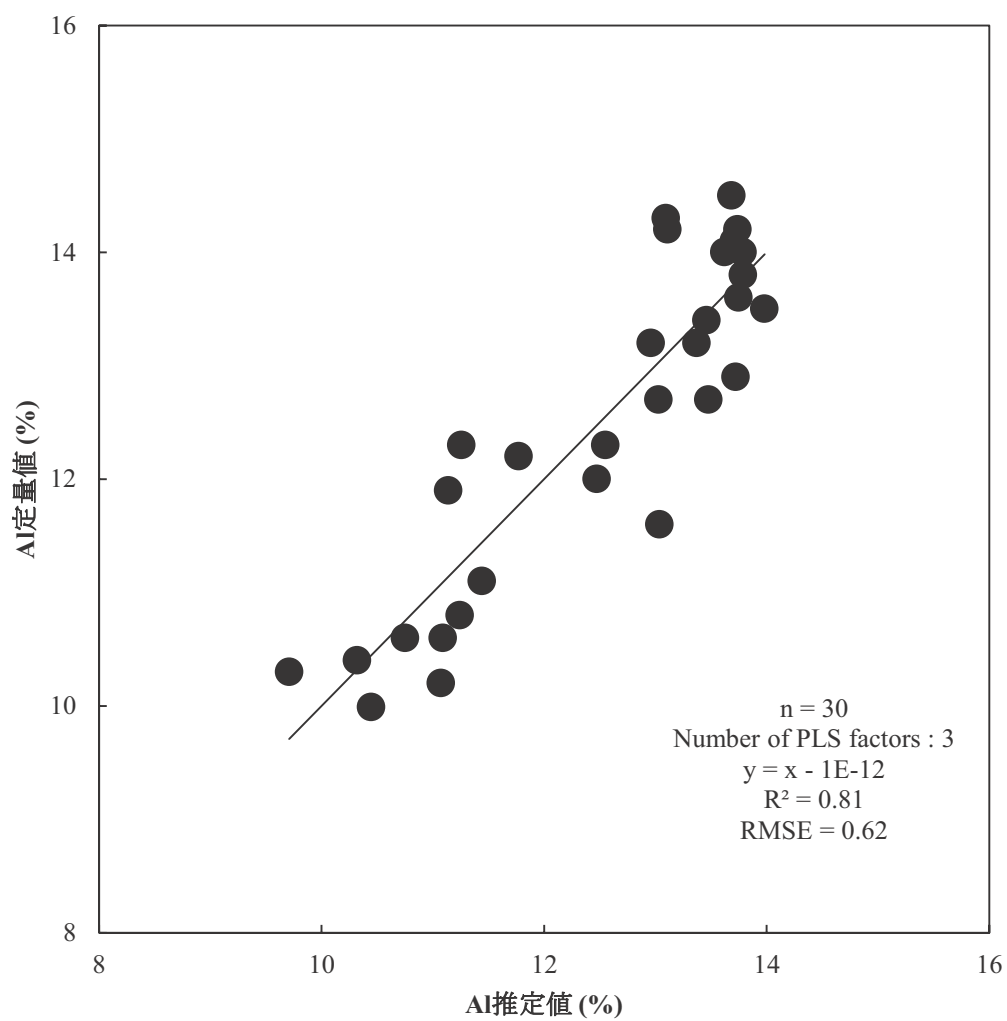


図 5-8. AI の定量値と PLS 回帰分析による推定値との関係

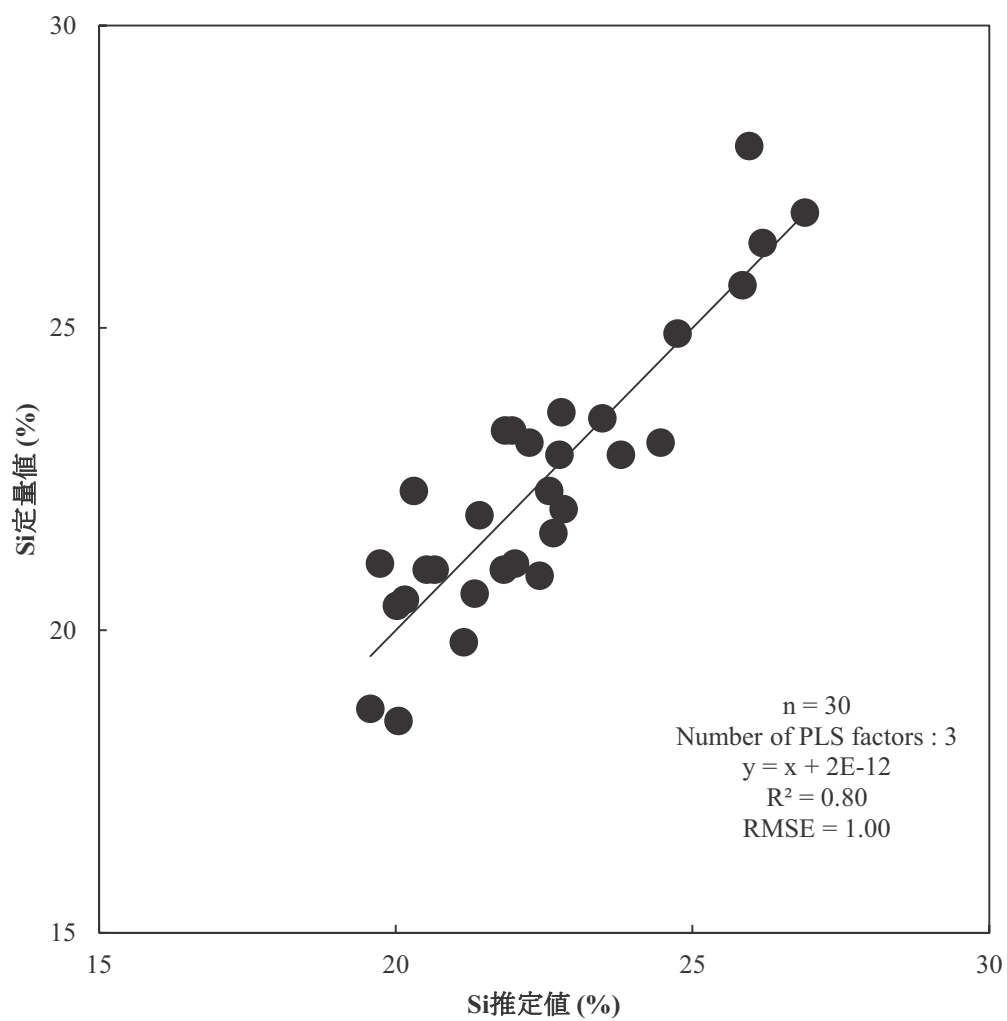


図 5-9. Si の定量値と PLS 回帰分析による推定値との関係

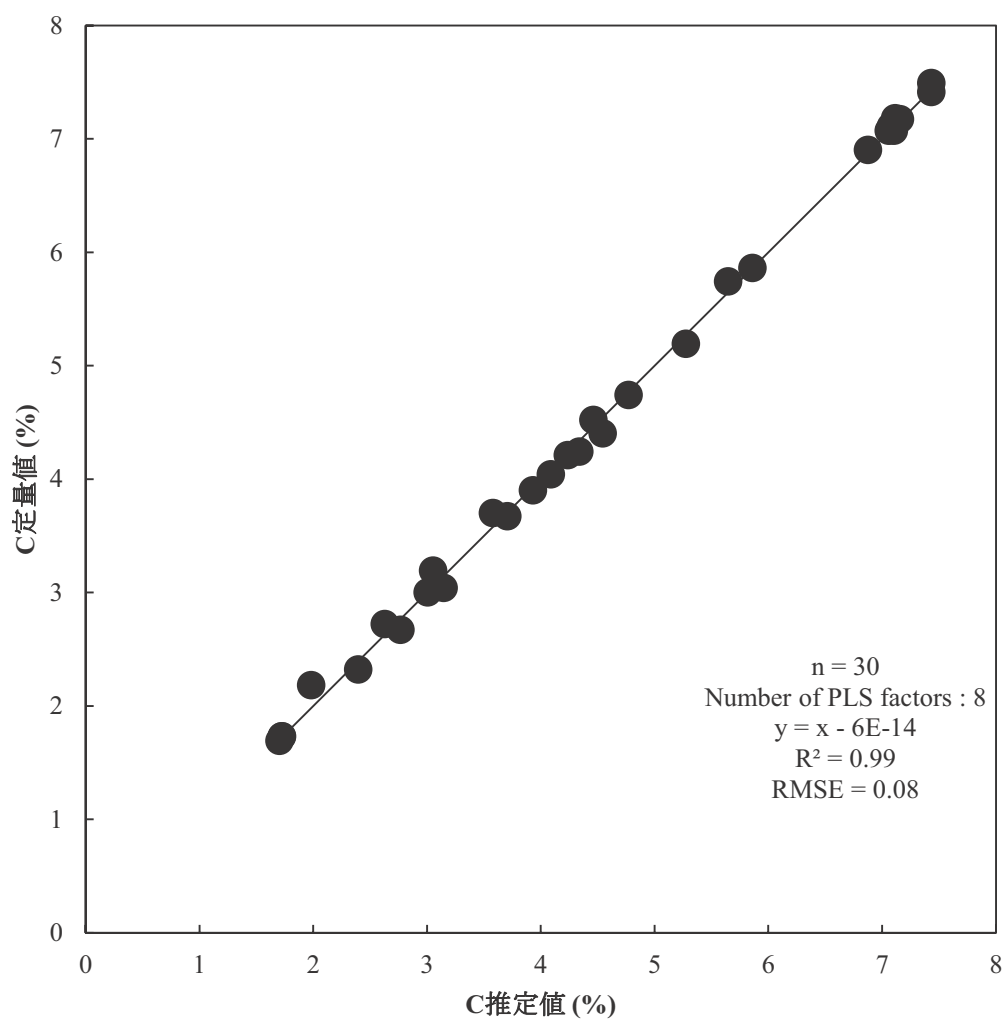


図 5-10. C の定量値と PLS 回帰分析による推定値との関係.

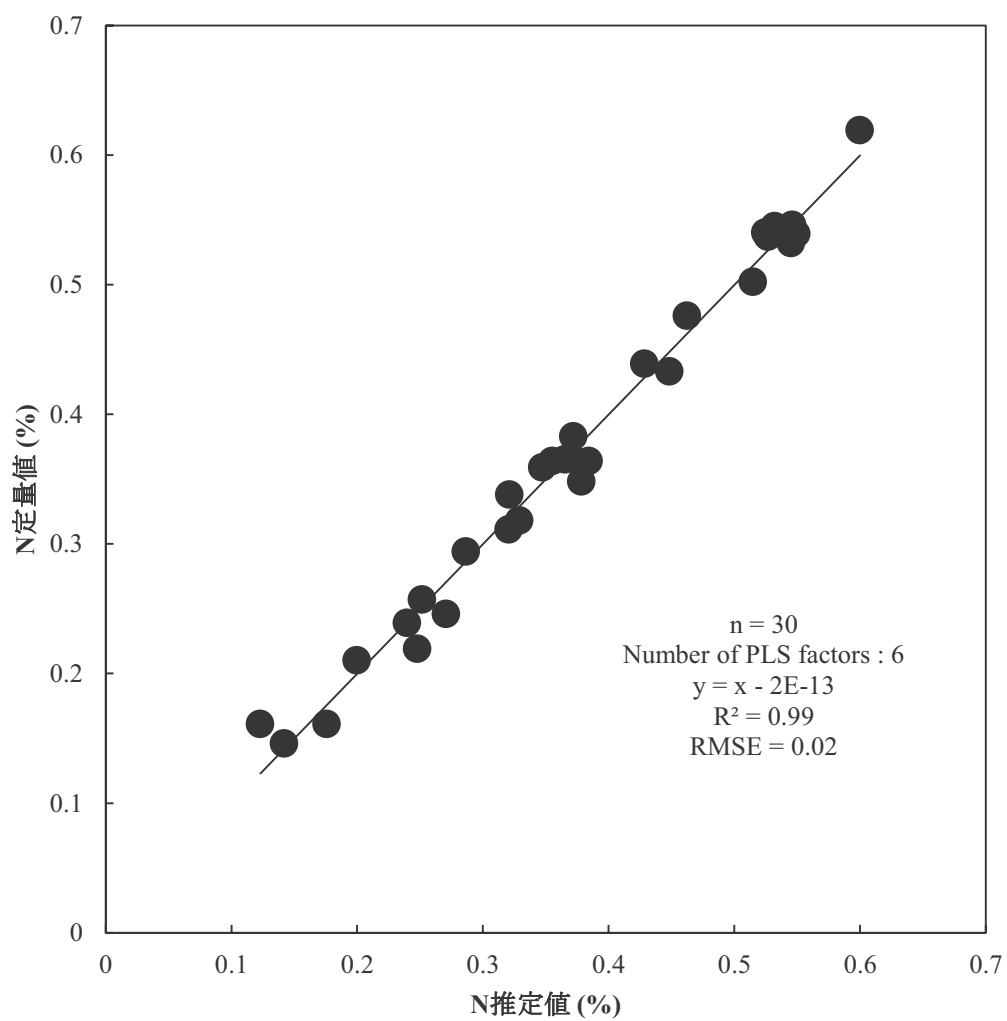


図 5-11. N の定量値と PLS 回帰分析による推定値との関係.

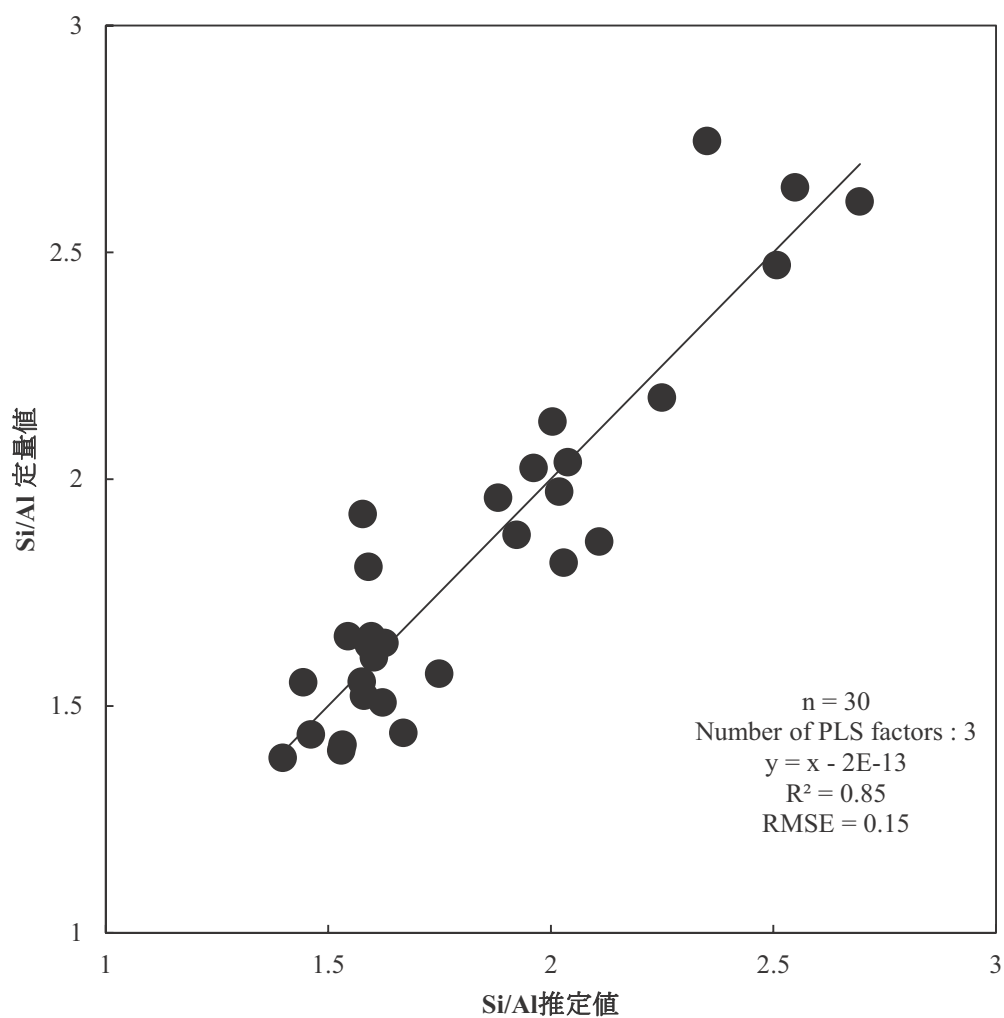


図 5-12. ケイバン比 (SI/Al) の定量値と PLS 回帰分析による推定値との関係.

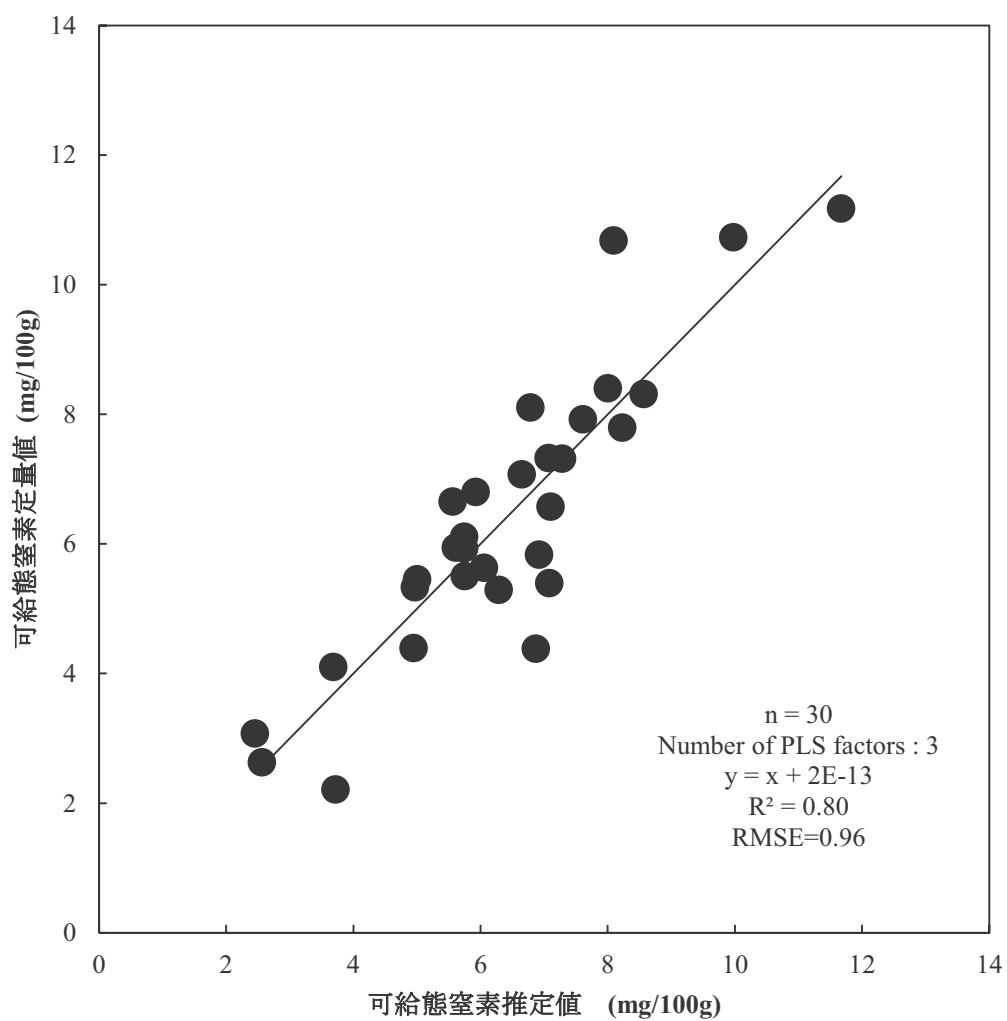


図 5-13. 実部・虚部のスペクトルの一次微分値を説明変数とした

Av-N の定量値と PLS 回帰分析による推定値との関係.

周波数(kHz)	回帰係数												
	CEC	Fe	Al	Si	Ca	K	Na	Mg *	T-C	T-N	AvP	P	Av-N *
10	-0.121	0.083	0.025	0.069	-0.070	0.016	-0.016	0.001	-0.112	-0.005	4.571	0.005	0.098
15	-0.189	0.005	-0.002	0.088	-0.002	0.014	0.010	0.001	-0.083	-0.003	-1.638	-0.002	0.087
20	-0.776	-0.059	-0.014	0.053	0.040	-0.017	0.011	0.001	-0.014	-0.005	-3.328	-0.012	0.039
25	0.244	0.047	0.019	-0.131	-0.013	0.007	-0.003	0.001	-0.026	-0.003	-6.623	-0.020	0.002
30	-0.089	0.017	0.000	0.010	-0.030	0.024	-0.004	0.001	-0.054	0.000	7.154	0.018	0.005
35	0.016	-0.025	-0.024	0.043	0.026	-0.024	0.003	0.001	-0.027	-0.001	-6.482	-0.008	0.114
40	0.539	-0.099	-0.081	0.117	0.070	-0.056	0.008	0.000	0.100	0.006	-1.167	0.000	0.108
45	0.388	0.004	-0.052	0.054	-0.007	-0.010	0.002	0.000	0.372	0.018	0.738	0.000	0.001
50	-0.207	0.021	0.053	0.013	-0.079	0.031	-0.007	0.000	-0.128	-0.011	11.186	0.006	0.229
55	-0.891	0.096	-0.016	0.141	-0.006	-0.017	0.007	0.000	-0.304	-0.023	-23.013	-0.051	-0.185
60	0.480	0.086	0.060	-0.138	-0.079	0.011	-0.022	0.000	0.107	0.006	0.036	-0.004	0.058
65	0.381	-0.028	-0.034	-0.010	0.069	-0.020	0.006	0.000	-0.026	-0.002	-2.641	0.003	0.025
70	0.347	0.032	-0.005	0.008	0.003	-0.015	-0.002	0.000	0.007	-0.002	-3.602	-0.005	0.040
75	-0.013	-0.083	-0.087	0.042	0.103	-0.009	0.021	0.000	0.296	0.014	4.130	0.005	-0.087
80	-0.823	0.001	-0.013	0.131	0.021	0.000	0.014	0.000	-0.247	-0.021	14.126	0.002	0.006
85	-0.170	0.067	0.006	0.090	-0.022	-0.003	0.003	0.000	-0.264	-0.016	0.973	-0.012	-0.040
90	0.250	0.005	-0.016	0.044	0.002	0.007	-0.001	0.000	-0.109	-0.003	4.951	0.012	-0.036
95	0.426	-0.051	0.072	-0.305	0.046	0.022	-0.014	0.000	0.118	0.012	5.132	0.026	0.164
100	0.025	0.122	0.101	-0.096	-0.175	0.024	-0.029	0.000	0.137	0.008	8.120	0.004	-0.085
105	0.541	-0.110	0.041	-0.151	-0.065	0.007	-0.021	0.000	0.351	0.028	-3.980	0.024	0.029
110	-0.040	0.025	0.009	-0.003	-0.030	0.020	-0.001	0.000	0.019	0.006	0.776	0.007	0.193
115	-1.579	0.018	-0.055	0.394	0.021	0.028	0.023	0.000	-0.657	-0.045	20.566	-0.003	-0.222
120	0.616	0.003	0.013	-0.034	0.015	-0.006	-0.001	0.000	0.054	0.007	-3.940	0.003	0.001
125	0.586	-0.004	0.028	-0.161	-0.003	0.013	-0.011	0.000	0.225	0.022	2.160	0.025	-0.004
130	0.556	0.104	0.062	-0.170	-0.080	0.017	-0.023	0.000	0.100	0.009	5.004	0.016	0.298
135	-0.168	-0.062	0.035	-0.075	0.047	0.007	0.002	0.000	-0.135	-0.008	5.153	0.009	0.115
140	-0.560	0.115	0.043	-0.057	-0.067	0.001	-0.008	0.000	-0.080	-0.001	-24.173	-0.035	-0.238
145	0.163	-0.091	-0.037	0.017	0.059	-0.021	0.007	0.000	0.057	0.004	9.275	0.021	0.235
150	-0.088	-0.007	-0.009	0.029	0.004	-0.005	0.002	0.000	0.161	0.011	-10.527	-0.010	0.003
155	-0.040	0.106	0.024	-0.105	-0.014	-0.012	0.000	0.000	0.127	0.007	-5.292	-0.005	0.007
160	-0.248	0.002	0.045	-0.001	-0.039	0.006	-0.010	0.000	-0.338	-0.018	1.241	0.007	-0.004
165	-0.486	-0.018	-0.035	0.115	0.070	-0.026	0.017	0.000	-0.111	-0.006	3.174	0.006	-0.016
170	0.148	-0.062	-0.076	0.101	0.073	-0.003	0.015	0.000	0.161	0.007	8.875	0.012	-0.010
175	1.117	0.130	0.179	-0.466	-0.154	0.010	-0.059	0.000	0.193	0.013	4.036	0.023	-0.003
180	-0.135	-0.038	0.002	0.065	-0.011	0.000	-0.001	0.000	-0.090	-0.005	1.149	0.001	0.074
185	-0.429	0.245	0.043	0.019	-0.089	0.009	-0.008	0.000	-0.178	-0.010	-8.277	-0.024	0.052
190	0.479	-0.054	-0.012	-0.026	0.025	-0.008	-0.002	0.000	0.231	0.016	3.147	0.010	0.234
195	-0.283	-0.001	0.004	0.029	-0.011	0.015	0.010	0.000	0.050	0.001	-5.866	-0.014	-0.122
200	0.004	-0.038	-0.052	-0.036	0.058	-0.020	0.010	-	0.181	0.010	-4.940	-0.009	-

* 説明変数として一次微分値を使用

図 5-14. 各推定項目で構築された推定モデルにおいて、

説明変数（実部スペクトルまたはその一次微分スペクトル）に掛かる偏回帰係数。

	回帰係数												
周波数(kHz)	CEC	Fe	Al	Si	Ca	K	Na	Mg *	T-C	T-N	AvP	P	Av-N *
10	-0.646	0.195	0.039	0.074	-0.048	0.007	-0.004	0.000	-0.313	-0.017	-1.755	-0.012	-0.183
15	-0.005	0.062	0.036	-0.069	-0.028	0.019	-0.008	0.000	0.010	0.003	-7.186	-0.006	-0.094
20	-0.399	0.011	0.014	0.063	-0.007	-0.012	-0.002	0.000	-0.223	-0.012	0.211	-0.002	-0.223
25	0.202	-0.044	-0.051	-0.032	0.054	0.006	0.010	0.001	0.040	0.004	4.759	0.011	-0.101
30	1.112	0.010	-0.021	-0.055	-0.005	0.009	-0.004	0.001	0.368	0.023	6.871	0.019	-0.063
35	-0.004	0.045	0.073	-0.183	-0.027	0.010	-0.009	0.001	0.066	-0.001	7.150	0.005	-0.187
40	0.569	-0.038	0.050	-0.091	-0.042	0.014	-0.017	0.001	0.182	0.019	14.056	0.032	0.150
45	-0.010	-0.043	-0.050	0.019	0.082	-0.024	0.010	0.001	-0.146	-0.007	-9.062	-0.006	0.051
50	-0.569	0.052	-0.089	0.180	0.068	-0.027	0.015	0.001	-0.225	-0.016	-13.346	-0.030	-0.136
55	-0.127	0.078	-0.048	0.053	0.020	-0.013	0.009	0.000	0.036	0.002	6.596	0.006	0.096
60	-0.066	0.125	0.058	-0.011	-0.080	0.012	-0.013	0.000	-0.203	-0.012	-6.846	-0.019	0.199
65	-0.999	0.088	-0.009	0.129	0.012	-0.005	0.005	0.000	-0.108	-0.013	5.904	-0.006	-0.122
70	0.355	-0.128	-0.094	0.060	0.123	-0.016	0.023	0.000	0.144	0.014	-5.316	0.008	-0.020
75	0.046	0.101	0.039	-0.048	-0.023	-0.007	-0.007	0.000	0.052	0.001	-8.868	-0.018	0.073
80	-0.399	0.017	-0.054	0.118	0.025	-0.012	0.010	0.000	-0.010	-0.002	-0.439	-0.012	-0.043
85	-0.164	-0.013	-0.011	0.012	0.010	0.005	0.004	0.000	-0.071	-0.002	1.155	0.002	-0.015
90	-0.149	-0.034	-0.015	0.053	0.035	-0.015	0.008	0.000	-0.203	-0.014	-2.664	-0.005	-0.195
95	0.474	-0.062	-0.082	-0.074	0.046	-0.013	-0.003	0.000	0.401	0.017	3.014	0.012	-0.064
100	-0.039	0.079	-0.025	0.031	0.019	0.036	0.010	0.000	-0.125	-0.010	13.537	0.008	0.311
105	-0.993	0.027	0.028	0.033	-0.020	0.005	0.004	0.000	-0.201	-0.010	6.775	0.011	-0.166
110	-0.250	-0.028	-0.030	0.016	0.030	-0.002	0.011	0.000	0.014	0.001	-1.023	-0.005	0.067
115	-0.814	0.000	0.003	0.017	0.008	-0.006	0.008	0.000	-0.066	-0.009	1.122	-0.016	-0.204
120	-0.792	0.028	-0.031	0.139	0.037	-0.021	0.014	0.000	-0.442	-0.021	-1.980	-0.005	0.127
125	0.722	-0.076	0.015	-0.088	-0.020	-0.025	-0.017	0.000	0.230	0.009	-7.159	-0.016	-0.185
130	-0.387	-0.002	-0.048	0.130	0.032	-0.001	0.015	0.000	-0.021	-0.003	-0.725	-0.005	0.080
135	0.513	0.074	0.034	-0.212	-0.051	0.034	-0.011	0.000	0.260	0.021	-14.95	-0.016	-0.071
140	0.284	0.003	-0.002	-0.058	0.013	-0.008	-0.006	0.000	0.024	0.006	-4.724	0.009	0.008
145	0.217	-0.012	0.023	-0.107	-0.019	0.000	-0.011	0.000	0.206	0.015	3.445	0.020	0.038
150	0.605	0.026	-0.023	-0.071	0.020	-0.019	0.000	0.000	0.283	0.016	-1.335	0.006	0.025
155	0.090	-0.014	-0.036	-0.025	0.025	0.000	0.003	0.000	0.244	0.014	3.016	0.003	-0.070
160	0.316	0.096	0.026	-0.063	-0.040	0.005	-0.010	0.000	0.045	0.006	-2.040	0.000	0.162
165	-0.484	-0.002	0.023	0.133	-0.043	0.012	-0.002	0.000	-0.334	-0.022	2.024	-0.011	-0.128
170	-0.013	0.079	0.019	-0.074	-0.007	-0.001	-0.005	0.000	-0.049	0.007	-12.22	0.001	-0.044
175	0.729	-0.107	-0.291	0.309	0.208	-0.037	0.040	0.000	0.282	0.015	10.531	0.011	0.313
180	-0.660	0.002	0.042	0.091	-0.023	-0.001	-0.003	0.000	-0.408	-0.030	-13.46	-0.032	-0.181
185	-0.637	-0.036	0.035	-0.017	-0.035	0.011	-0.009	0.000	0.081	0.009	-2.686	0.011	-0.133
190	0.452	0.021	0.022	-0.123	-0.010	0.018	-0.003	0.000	-0.052	-0.001	7.010	0.008	0.329
195	0.026	0.066	0.089	-0.087	-0.124	0.029	-0.022	0.000	-0.226	-0.010	-8.813	-0.015	-0.216
200	0.172	-0.075	-0.044	0.041	0.058	-0.015	0.014	-	0.095	-0.002	6.134	-0.001	-
定数項	-287.9	27.824	14.728	93.619	-11.14	1.738	3.084	0.581	-38.06	-5.357	2611.9	-5.693	-24.42

* 説明変数として一次微分値を使用した場合

図 5-15. 各推定項目で構築された推定モデルにおいて、
説明変数（虚部スペクトルまたはその一次微分スペクトル）に掛かる偏回帰係数。

考察

実部データ，虚部データを用いて PLS 回帰分析を行うことで，CEC，C，N，Fe，Al，Si，K，Ca，Na，P，Av-P，Si/Al を目的変数とした時，高い推定精度の推定モデルが得られ，電磁センサーを用いた同時多項目推定の可能性が示された（表 5-3）．特に CEC に関して推定値と測定値の間の R^2 は 0.98，RMSE は 0.80 であり，ショーレンベルガー法による測定値を非常に高い精度で推定できた．Korsaeth ら（2008）や Triantafilis ら（2009）は市販の電磁センサー「EM38」（GEONICS LIMITED 社，カナダ）を用いて CEC 等の推定を試みている．Korsaeth ら（2008）は EM38 を用いて得られた誘導電流データの地理的変異を報告しており，その中で CEC を $R^2 = 0.70$ で推定可能であると報告している．また，Triantafilis ら（2009）は EM38 によって得られたデータ及び水平位置データを用いた重回帰分析によって CEC を $R^2 = 0.71$ で推定可能であると報告している．彼らの報告における CEC の推定精度と比較すると本論文で検討した長波長交流電磁センサーを用いた手法の方が精度が高いと考えられた．推定精度が高かった要因は，10~200kHz 領域から伝達関数のデータを取得することで，土壌からより多くの情報を得られたことによると考えられた．一方で，C，N，P，Av-P を目的変数として構築された推定モデルは潜在変数量が比較的多く，過剰適合の可能性があるので，今後検討が必要と考えられた．また，実部・虚部データの微分値を用いることで Av-N の高い精度での推定が可能であったことから，微分等によりデータの加工を行うことで，得られるデータの僅かな情報から，項目を推定できることが示唆された（図 5-12）．

実部データおよび虚部データにおける各周波数の数値と各推定項目の測定値との間の相関係数は，Fe は実部データの 185kHz 領域で，Al は実部データの 40kHz 領域において最も高い相関がみられた（表 5-2）．また，それ以外の領域においても，実部データの 50–150kHz および 175–200kHz，虚部データの 80kHz を除く全領域で Fe と高い相関がみられ，実部データの 50–150kHz および 175–200kHz，虚部

データの 10-20kHz および 85-200kHz 領域で Al と高い相関がみられた。他の元素においても、同様の領域において相関関係が認められた（図 5-4, 5-5）が、Fe および Al が最も強い相関関係を示したことから、実部データおよび虚部データには鉄やアルミニウム由来、或いはそれらに関連する物質由来の情報が多く含まれていると考えられた。

電磁センサーにより、けいばん比の一定の推定が可能であることが示唆された。供試黒ボク土のけいばん比は異なっていた。黒ボク土の主要粘土鉱物の一つであるアロフェン単体を対象に詳細に研究された報告（逸見 1987）では、けいばん比の高いアロフェンはリンの特異吸着が高いことが明らかとなっている。供試黒ボク土の粘土鉱物組成は未検討であるが、けいばん比が高い土壌ではリンの特異吸着が高い可能性がある。我が国では既にリンの特異吸着の指標としてリン酸吸収係数が土壌診断項目として用いられ、リン施肥量の決定に重要な役割をはたしているが、電磁センサーによってけいばん比が簡便に推定できる可能性が示されたことから、他土壌型を含め、リン酸吸収係数との関連性からけいばん比の活用を検討することも重要であると考えられた。

電磁センサーを用いて様々な要素が推定できた原因として土壌中で絶縁体や導電体が組み合わさりコンデンサーの様な構造になっていると考えた。土壌は固相液相気相の三相構造により構成されている。C や N すなわち有機物は固層に分類され、一般的には有機物は電気を通しにくいため絶縁体であると考えられる。また Fe, Al 等の金属類も固層に分類されるが、これらは比較的導電率の高い物質が多いと考えられる（図 5-16）。センサーの励磁コイルから生じた磁場がサンプルを通過することで誘導電流が生じ、コンデンサー様構造等を通過した後に再び電磁誘導により電磁波を生じる。この時生じる電磁波は、通過した構造やその内容物の影響を受けることで、励磁コイルから生じた電磁波とは位相や振幅に僅かな違いが生じる。この差を電磁センサーにより周波数伝達関数として検出していると考えられた。

本論文において C, N の推定ができたのは、上記の構造から電磁センサーによって得られたデータに有機物由来の情報が含まれていたためと推察された。

電磁センサーによって 10kHz~200kHz 領域を 5kHz 間隔でスキャンすることで、土壌からより多くの情報を入手可能であると考えられた。この点が本論文と Korsaeht ら (2008) や Triantafilis ら (2009) が報告している電磁センサーを用いた土壌分析の報告との大きな違いである。これを考えると、利用周波数帯をさらに広げる、或いはスキャンする間隔を短くすることにより多くの情報を取得可能になることが予測された。これらのセンサーの改良は現在対象としている推定項目における推定精度の向上につながると考えられた。現時点においても、CEC の推定において、Korsaeht ら (2008) や Triantafilis (2009) が報告している電磁センサーを用いた試験の報告と同等以上の精度であり、さらに C, N, Av-P, Av-N 等多項目を推定できたことから、本論文の手法は土壌環境に関する網羅的情報を提供し、土壌診断を行うのに有用であると考えられた。

一方で、Mg を目的変数として構築された推定モデルの推定精度は、説明変数として実部・虚部データおよび実部・虚部データの微分値を用いたいずれの場合においても、他の項目と比較して著しく低かった。これは、PLS 回帰分析における潜在変数決定方法が要因の一つとして考えられた。潜在変数の決定方法は今現在も議論が交わされており、Krazanowski (1982) の報告等が提案されている。そうした手法を適応することを検討する必要がある。また、電磁センサーによる Mg 由来の情報の検出精度も要因の一つとして考えられた。センサー本体、制御回路等の調整により雑音を減らし感度を上げることで多くの情報を得、Mg のみならず他の元素についての検出精度を向上させる等改良が必要であると考えられた。また、本論文では全元素を主に対象としたことから、交換態陽イオンの推定は検討していない。Korsaeht ら (2008) は EM38 を用いて CEC や交換態陽イオン (K, Mg, Ca, Na)

の推定を試みている．センサーの農業生産への利用を考え，今後交換態陽イオンの同時推定についても検討したい．

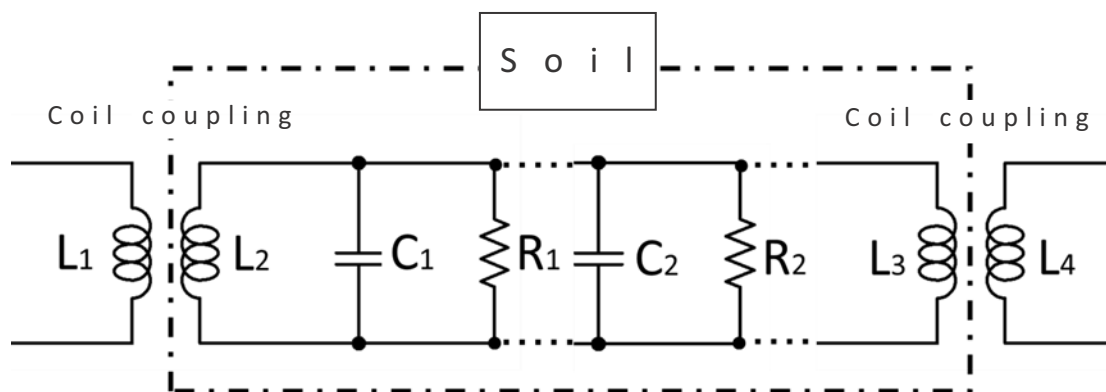


図 5-16. ACE センサーと土壌試料の電磁気モデル

L1 は励磁用コイルを，L2 と L3 は土壌中のコイルに相当する部分を，C と R はそれぞれコンデンサーと抵抗を，L4 は検出コイルを表す．

第 6 章 総合考察

本論文では第 2 章で蛍光分光分析の土壌分析における有用性, 第 3 章で蛍光分析の低コスト化のために LED の利用可能性, 第 4 章として異なる土壌分類群における蛍光分析による可給態窒素量推定の可能性, 第 5 章として長波長域をスキャンすることによる CEC, 土壌ミネラル等の同時推定の可能性をそれぞれ検討した. これにより土壌から得られる蛍光データ, 電磁波伝搬特性データの PLS 回帰分析による解析の有用性が示された.

本論文における新知見は, ①安価な光源として LED を用いた蛍光計測系によって風乾土壌由来の蛍光を計測可能であり, その解析により可給態窒素, 全炭素, 全窒素, C/N 比を同時に推定が可能であること, ②複数の励起光源を用いて土壌から取得する情報量を増やし PLS 回帰分析を行うことで推定モデルの精度が向上すること, ③土壌から得られた長波長域の電磁波伝搬係数を解析することにより, CEC や土壌ミネラル等の同時推定が可能であることである.

近年, 世界中で IoT 技術や AI 技術が発展してきている. これは農業分野においても同様であり, 生産環境や流通状況等に IoT 技術を活用する試みが多くみられる (Ojha et al. 2015). 本研究で用いた計測方法は抽出等を行う必要が無く, 土壌から直接データを取得可能であるため, IoT 技術と併用することによる圃場の土壌化学性のマッピングやリアルタイムセンシングへの活用が期待できる. 特に土壌を対象としたセンサーとして Kweon (2012) の報告するようなリアルタイムモニタリング装置が多く開発されている. 圃場の中の養分偏在を把握することは, 我が国が推進する精密農業を行う上で欠かすことが出来ないと考えられ, その重要性は大きい. 本論文では, 土壌サンプルを風乾および粉砕して利用しているため, 圃場に近しい条件の土壌, たとえば風乾前の土壌サンプルで各項目の推定の可否を明らかにすることが圃場のスキャンに利用する上で必要である. 長波長電磁波は水分の影響が少ないために, 水中での通信等に用いられている. 一方で, Wang ら (2016) は

100kHz 以下の周波数域における土壌誘電率や土壌抵抗に水分が大きく影響すると報告しており、電磁波によってサンプルに生じる誘導電流への影響も否定できない。また、蛍光分析において、サンプルの水分量が蛍光スペクトルに及ぼす影響について検討した報告も見られない。したがって、今後は蛍光分析、電磁波伝搬係数分析いずれについても、サンプルの水分の影響を精査する必要があると考えられた。

我が国の畑作土壌は 47%が黒ボク土である。16%が褐色森林土、13%が褐色低地土、6%が黄色土とおよそ半分以上が黒ボク土以外に分類されており、その分類毎に母材や成り立ち、性質は様々である。特に本論文では、電磁波による分析において長野県内の畑作黒ボク土壌のみをサンプルとして用いているため、黒ボク土壌以外の土壌から得られるデータの特性等については不明であり、本論文の手法を他の土壌分類に適応することは出来ない。今後、本論文の手法が他の土壌サンプルでも適応可能かどうかを検討する必要があると考えられた。

より精度の高いモデルを構築するには、分析システム・装置の改良、解析方法の改良の二つが考えられた。本論文第 3 章で用いた LED、分光器の発展速度は目覚ましい。LED は工業市場において需要が多く、特に UV-A 領域の LED は高出力の製品が開発されている。分光器もより安く高感度な製品が日々開発されており、そうした製品を用いることで、蛍光計測系の改良が見込める。また、本論文第 5 章で用いた電磁センサーは試作品であり、周波数域の拡張や感度の向上が期待され、今後土壌から得られる情報量の増大が見込めると考えられた。推定精度の向上は、施肥の適正量の把握、すなわち生産コストの削減、生産物品質の安定化、環境負荷の低減へと繋がると考えられ、今後検討する必要があると考えられた。

謝 辞

本研究を実施するにあたって、信州大学総合工学系研究科井上直人教授には終始ご指導いただくと同時に多くのご理解ある便宜を賜りました。ここに謹んで感謝の意を表します。

また、本論文をまとめるにあたり、御校閲と御教示を賜りました信州大学大学院総合工学系研究科萩原素之教授、春日重光教授、渡邊修准教授、日本大学生物資源学部倉内伸幸教授に心より深く感謝申し上げます。

さらに、供試材料である土壌サンプルを提供していただきました長野県農業試験場・近藤和子研究員、出澤文武研究員、矢口直輝研究員、齋藤龍司研究員、山田和義部長に感謝申し上げます。

最後に、信州大学農学部植物栄養学研究室の皆様に深く感謝の意を表します。

引用文献

- 赤塚 恵, 坂柳迪夫 (1964) 畑土壌における窒素の供給力検定法に関する二三の考察. 北海道農誌彙報 83 : 64-70.
- Allred B.J., Daniels J.J., Ehsani M.R. (2008) General considerations for geophysical methods applied to agriculture. Handbook of Agricultural Geophysics, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida, p3-16.
- 新井重光 (2007) 土壌有機物の重要性 ―旱魃抵抗性土壌及び持続的食料生産への鍵―. 国際農林業協力・交流協会, 東京, p1-83.
- Bayat H., Davatgar N., Jalali M. (2014) Prediction of CEC using fractal parameters by artificial neural networks. *Int Agrophys* 28 : 143-152.
- Cerovic Z.G., Samson G., Morales P., Tremblay N., Moya I. (1999) Ultraviolet-induced fluorescence for plant monitoring: present state and prospects. *Agronomie* 19 : 543-578.
- 土壌養分測定法委員会(編) (1987) 土壌養分分析法. 養賢堂, 東京, p1-440.
- 土壌標準分析・測定法委員会(編) (1986) 土壌標準分析・測定法. 博友社, 東京, p94-124.
- Genot V., Colinet G., Bock L., Vanvyve D., Reusen Y., Dardenne P. (2011) Near infrared reflectance spectroscopy for estimating soil characteristics valuable in the diagnosis of soil fertility. *J Near Infrared Spectrosc* 19 : 117-138.
- 原田登五郎, 橋本秀教, 渡辺 修 (1948) 水田土壌の有機態窒素の無機化に就て(塩類の影響). 土肥誌 19 : 93-94.
- Hazelton P.A., Murphy B.W. (2007) Interpreting soil test results what do all the numbers mean?. CSIRO Publishing, Melbourne, p1-152.
- 逸見彰男 (1987) アロフェンとケイバン比と性状および構造との関係. 粘土化学 27 (1) : 32-44.

- 樋口太重 (1981) 緩衝液による有機化窒素および土壌有機態窒素の抽出特性. 土肥誌 52 : 481-489.
- 樋口太重 (1982) 緩衝液で抽出される有機窒素化合物の性質について. 土肥誌 53 : 1-5.
- 樋口太重 (1983) 土壌中における施用窒素の有機化と無機化. 農技研報 B, 34, 1-81.
- 茨城県農業総合センター (2002) 土壌の可給態リン酸は高感度反射式光度計で簡易に定量できる. 農業研究所情報 213 : 11.
- 井上直人, 阿部 亮, 袖山栄次, 西牧 清, 中村茂文, 滝沢康孝 (1990) 近赤外反射光分光法を利用したトウモロコシホールクロップサイレージの可消化有機物含量の原料段階における推定. 日草誌 36(1) : 20-31.
- 井上直人, 浅井貴之 (1991) 近赤外反射光分光分析法による土壌中の全窒素, 全炭素及び抽出有機態窒素の測定. 北陸作物学会報 26 : 105-108.
- 井上直人, 織井孝治, 関沼幹夫, 吉田清志 (2014) クロボク土壌における地力関連化学形質の紫レーザー励起蛍光分析. Article Bull Shinshu Univ. AFC 12 : 79-84.
- 井上吉雄, ミア ギャシュディン, 境谷栄治, 中野憲司, 川村健介 (2008) ハイパースペクトル計測に基づく正規化分光指数NDSIマップおよび波長選択型PLSによる植物・生態系変量の評価. 日本リモートセンシング学会誌 28(4) : 317-330.
- Itano S., Tomimatsu T., Nakagami K., Maeda Y. (2012) Incorporating a periodic function into an equation for estimating herbage mass in Zoysia-dominated pastures from rising plate reading. *Grass Sci* 58 : 127-132.
- Korsaeth A., Riley H., Kværnø S.H., Vestgarden L.S. (2008) Relations between a commercial soil survey map based on apparent electrical conductivity (EC_a) and measured soil properties on a moronic soil in southeast Norway. Handbook of Agricultural Geophysics, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida, p225-231.

- 久馬一剛(編) (1997) 最新土壌学. 朝倉書店, 東京, p43-53, 193-194.
- Krzanowski W.J. (1987) Cross-validation in principal component analysis. *Biometrics* 43 : 575-584.
- Kweon G. (2012) The ultimate soil survey in one pass: soil texture, organic matter, ph, elevation, slope, and curvature. *Agron J* 104 (6) : 1547–1557.
- Livens J. (1959) Contribution a L'etude de L'azote mineralisable du sol. *Agricultura. I'Institut Agronomique de l'Universite de Louvain* 7 : 27-44.
- MacQueen J. B. (1967) Some methods for classification and analysis of multivariate observations. *Mathematical Statistics and Probability*. University of California Press. p281-297.
- Manuela Z. (2009) Optical monitoring of fresh and processed agricultural crop. CRC Press Taylor & Francis Group, p.1-537. Boca Raton.
- 松本真悟, 阿江教治, 山縣真人 (2000) 中世リン酸緩衝液および希硫酸抽出液による土壌の可給態窒素の推定と抽出される有機態窒素の特性. *土肥誌* 71(1) : 86-89.
- Matsumoto S., Ae N. (2004) Characteristics of extractable soil organic nitrogen determine using various chemical solutions and its significance for nitrogen uptake by crops. *Soil Sci. Plant Nutr.* 50(1) : 1-9.
- Matsunaga T., Moriizumi M. (2012) Methods of soil analysis for available nitrogen: Past progress and future prospects. *Soil Sci Plant Nutr.* 83(5) : 625-629.
- Martins T., Milori D.M.B.P., Barintti A.M., Rosa J.A., Cassaro F.A.M., Rires L.F. (2011) Soil organic matter humification under different tillage managements evaluated by Laser Induced Fluorescence (LIF) and C/N ratio. *Soil & Tillage Reserch* 111(2) : 231-235.

Masoud R, Emad E, Sasan N, Mehdi M (2012) A new 1.4-GHz soil moisture sensor.

Measurement 45 : 1723-1728

McBride RA, Gordon AM, Shrive SC (1990) Estimating forest soil quality from terrain measurements of apparent electrical conductivity. *Soil Sci Soc Am J* 54 (1) : 290-293.

Mioli D.M.B.P., Galetti H.V.A., Martin-Nevo L., Dieckow J., Gonzalez-Perez M., Bayer C., Salton J. (2006) Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70 : 57-63.

森次真一，鷺尾建紀，高原千佳子，大塚理哉，高野和夫 (2015) 近赤外分光法による土壌化学性診断の可能性． 岡山県農業研報, 6, p41-48.

長尾誠也，鈴木康弘，中口 譲，妹尾宗明，平木敬三 (1997) 三次元分光蛍光光度計による天然水腐植物質の蛍光特性の直接測定法． 日本分析化学会 46(5) : 335-342.

農耕地土壌分類委員会 (1995) 農耕地土壌分類第 3 次改定版． 農林水産省農業環境技術研究所，第 17 号， p1-85.

農林水産技術会議 (2008) 日本型精密農業を目指した技術開発． 農林水産技術会議事務局，東京， p1-15.

小川吉雄，加藤弘道，石川 実，(1989) リン酸緩衝液抽出による可給態窒素の簡易測定法． 土肥誌 60 : 160-163.

小川吉雄 (1997) 可給態窒素． 土壌 環境分析法(土壌環境分析法編集委員会編). P.255-262. 博友社，東京．

Ojha T., Misra S., Raghuwanshi N.S. (2015) Wireless sensor networks for agriculture : The state-of-the-art in practice and future challenges. *Comput Electron Agr* 118 : 66-84.

尾崎幸洋，宇田明史，赤井俊雄 (2002) 化学者のための多変量解析ーケモメトリックス入門． 講談社， p50-70.

- Rhoades J.D., Corwin D.L. (1981) Determining soil electrical conductivity-depth relations using an inductive electromagnetic soil conductivity meter. *Soil Sci Soc Am J* 45 : 255-260.
- 斎藤雅典 (1988) 土壌可給態窒素量の紫外外部吸光度法による評価. 土肥誌 59(5) : 493-495
- 佐藤 勉, 上沢正志 (1997) 紫外微分スペクトルによる水田土壌可給態窒素の迅速評価法. 土肥誌 68(5) : 568-570
- Schollenberger C.J., Simon R.H. (1945) Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil - ammonium acetate method. *Soil Sci* 59 : 13-24.
- Steinhaus H., (1957) Sur la division des corps matériels en parties. *Bull Acad Polon Sci* 4 (12) : 801-804.
- Stevenson F.J. (1982) Organic forms of soil nitrogen. In F. J. Steveson (Ed) Nitrogen in agricultural soils, *Agron.*, 22, p67-114. ASA-CSSA-SSSA, Madison.
- 杉山武裕, 藤田かおり, 蔦 瑞樹, 杉山純一, 柴田真理朗, 粉川美踏, 荒木徹也, 鍋谷浩志, 相良泰行 (2010) 励起蛍光マトリクスによるそば粉と小麦粉の混合割合の推定. 日本食品科学工学会誌 57(6) : 238-242.
- 玉木徹 (2016) スパースモデリング. スパースで冗長な表現: 理論と数値解析. 共立出版, 東京 p1-195.
- 鳥山和伸 (2001) フィールドから展開される土壌肥料学—新たな視点でデータを取る・見る—1. 大区画水田における地力窒素ムラと水稻生育. 土肥誌 72(3) : 453-458.
- Triantafilis J., Lesch S.M., La Lau K., Buchanan S.M. (2009) Field level digital mapping of cation exchange capacity using electromagnetic induction and a hierarchical spatial regression model. *Aust J Soil Res* 47 : 651-663.
- 上 藺一郎, 加藤直人, 森泉美穂子 (2010) 80℃ 16時間水抽出液の COD 簡易測定によ

- る畑土壤可給態窒素含量の迅速評価. 土肥誌 81(3) : 252-255.
- Van Meirvenne M., Islam M.M., De Smedt P., Meerschman E., Van De Vijver E., Saey T. (2013) Key variables for the identification of soil management classes in the aeolian landscapes of north-west Europe. *Geoderma* 199 : 99-105.
- Wang S., Li Z., Zhang J., Wang J., Cheng L., Yuan T., Zhu B. (2016) Experimental study on frequency-dependent properties of soil electrical parameters. *Electr Pow Syst Res* 139 : 116-120.
- Wold H. (1975) Soft modeling by latent variables: the nonlinear iterative partial least squares approach. *Perspectives in Probability and Statistics, Papers in Honour of MS Bartlett*, p520-540.
- Wold S., Sjöström M., Eriksson L. (2001) PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometr Intell Lab Syst* 58 : 109-130.
- 柳井政史, 上沢正志, 金野隆光, 清水義昭 (1998) リン酸緩衝液による土壤窒素の抽出条件と抽出窒素量との関係. 土肥誌 69(4) : 355-364.

英文要旨

Summary

This thesis describes to develop new non-destructive analysis method for major soil characteristics, and consists of seven chapters.

Available nitrogen, total carbon, total nitrogen, and C/N ratios in upland soil were estimated using analyses of spectra from a new fluorescence spectrometry system with an ultraviolet light-emitting diode (UV-LED). Forty six samples of andosol were collected from upland agricultural fields, and available nitrogen, total carbon, total nitrogen, and C/N ratios were estimated. Predictive abilities of partial least square models were assessed in a leave-one-out cross-validation procedure based on the entire dataset. The accuracy of calibration models was evaluated using the coefficient of determination and the root-mean-square error. Estimates of available nitrogen, total carbon, total nitrogen, and C/N ratios were highly accurate. Moreover, fluorescence spectroscopy analyses using UV-LED as a light source rapidly provided estimates of these chemical properties, suggesting utility in assessments of plant nutritional conditions and soil fertility.

The upland soil cation exchange capacity (CEC); the amounts of Fe, Al, and Si; the ratio of Al/Si; the amounts of Ca, K, Na, Mg, P; available phosphoric acid (Av-P); total carbon (C), total nitrogen (N); and available nitrogen (Av-N) in upland soil were estimated by analyzing the spectra emitted by the applied low-frequency electromagnetic wave with an alternating current electromagnetic (ACE) sensor. Thirty samples of Andosol in Nagano prefecture were used in our chemo-physical experiments. Real and imaginary data of low-frequency electromagnetic waves were obtained at intervals of 5 kHz in the frequency range from 10 kHz to 200 kHz using the ACE sensor. A leave-one-out cross-validation procedure based on the whole data

set were used to evaluate the predictive ability of the Partial Least Squares regression models. The accuracy of the calibration models were evaluated using the coefficient of determination and root mean square error values. The accuracy of estimation for the CEC, Fe, Al, Si, Ca, K, Na, C, N, P, Av-P Av-N and SI/Al ratio was high. Low-frequency spectroscopic analysis using the ACE sensor proved capable of quickly estimating these chemical traits, and suggested to be useful in providing information regarding the nutritional condition of plants and improving the soil fertility diagnosis.