

## 土壌の現場分析

—色測定と可視・近赤外分光測定—

土壌を現場で分析することが可能な項目は、土壌硬度、土性、水分量、pH、酸化還元電位 (Eh)、電気伝導度 (EC)、土色などに限定されている。土壌の特性を評価するためには、無機有機化学成分などのデータが必要であるが、これまで土壌の化学成分に関するデータを現場分析から得ることは困難であった<sup>1)</sup>。化学分析を要しない非破壊土壌分析の技術としては、1980年代以降、近赤外分光法が広く用いられており、土壌の近赤外スペクトルの重回帰分析を行うことにより、水分、全炭素、全窒素などの定量が行われている<sup>2)</sup>。可視・近赤外領域のスペクトルには水や有機物の吸収帯が認められることから、反射光を用いた分光分析は、堆肥の品質評価にも広く用いられており<sup>3)</sup>、農業土壌の施肥管理には不可欠な技術になりつつある。また、近年、精密農業のための分光法を利用したリアルタイムマッピング技術が開発され、土壌水分、土壌有機物、硝酸態窒素、pH、ECなどの圃場における精密マップの作成が可能になっている<sup>4)</sup>。さらに、スペクトル解析手法も様々なケモトリックスを取り入れ、より精度の高い窒素量、炭素量を予測する試みが行われている<sup>5)</sup>。

ここでは特に土壌色に強く影響する鉄鉱物に注目し、分光測色法と可視・近赤外分光法の土壌の現場分析への適用を紹介する。水田土壌における鉄の形態は、酸化還元状態により著しく変化し、リン酸イオンとの吸着性<sup>6)</sup>や有機物との共沈などにも影響するため、肥料動態や施肥管理の調査にはリアルタイムの診断が重要である。

大津市牧の龍谷大学農場水田 (牧水田) において、2017年11月28日にトレンチを掘り、分光測色計と我々が開発中の小型可視・近赤外分光計で、2 cm ごとに約 60 cm 深さまで土壌断面表面を測定した。その結果を図1に示す。可視光反射スペクトルから計算した表色値のうち、 $L^*$ 値 (黒白) は、深度 20~30 cm と 50 cm 付近で大きく (明るく) なっている。その下部では、 $a^*$ 値 (赤色)、 $b^*$ 値 (黄色) が大きくなっている。土壌の黒色は、主に有機物量と相関することが知られており<sup>7)</sup>、また赤色と黄色は、後述するように、主に鉄分量と関係していることが知られている<sup>7)~9)</sup>。マンセル表色値等から鉄鉱物を推定する試みは古くから行われていたが<sup>10)</sup>、鉄鉱物含有量を測定することは困難であった。牧水田土壌断面の有機物の多い ( $L^*$ の低い) 作土層および鋤床層の下の赤黄色 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の大きい部分は鉄濃集層に対応していると考えられる。40 cm 以深に鋤床層と鉄濃集層がもう一度見られるのは、農地整理が行われた約 20 年前の地表面の下のものだと考えられる。

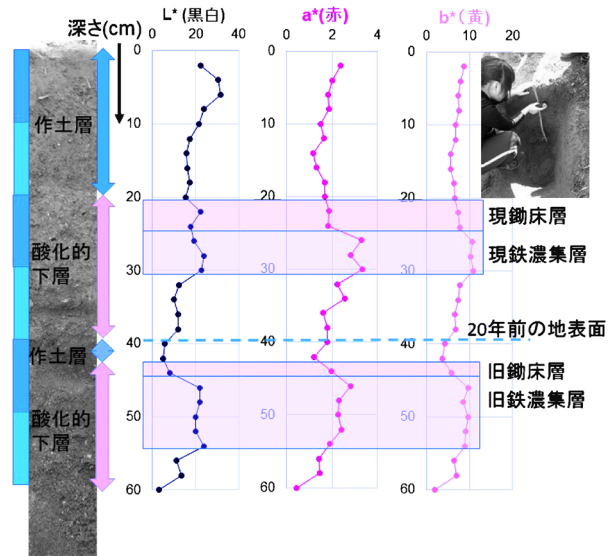


図1 龍谷大学農場牧水田土壌トレンチ断面の現場色測定結果 (コニカ・ミノルタ CM2600D)

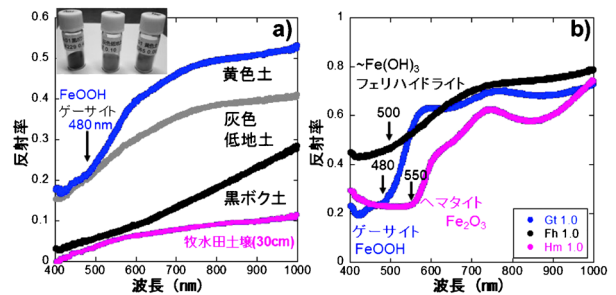


図2 (a)龍谷大学農場牧水田土壌の可視近赤外反射スペクトルと土壌のそれらの比較。(b)鉄酸化水酸化物粉体 (1 重量%) の可視近赤外反射スペクトル (扶桑プレジジョン Mirage Hybrid による)

この牧水田土壌断面での 30 cm 深度での可視・近赤外反射スペクトルを図 2a に示す。比較のため、農研機構中央農研人工柵圃場の黒ボク土、灰色低地土、黄色土粉体試料の可視・近赤外反射スペクトルを図 2(a) に示す。従来の分光測色計の多くでは反射スペクトルは 10 nm ごとの粗いもので、色の数値を計算することに力点が置かれていたが、筆者らが開発中の小型可視・近赤外分光計では、約 2 nm ごとの反射スペクトル形状をより精密に測定できる。牧水田土壌のスペクトル形状は、灰色低地土に類似している。黄色土のスペクトルでは、480 nm 付近に下に凸な吸収帯が見られる。図 2b に代表的な鉄酸化水酸化物の可視・近赤外反射スペクトルを示すが、480 nm 付近の吸収帯はフェリハイドライト (500 nm に吸収帯) やヘマタイト (550 nm に吸収帯) とは異なり、ゲーサイト ( $\alpha$ -FeOOH) に近いことがわかる<sup>11)</sup>。

これらの代表的な鉄酸化水酸化物粉体をアルミナ粉に

含有量を変えて混合した粉体の色測定結果を図3に示す。この  $a^*$ - $b^*$  図において、ヘマタイト、フェリハイドライト、ゲーサイトは、異なる傾き ( $b^*/a^*$ ) を示していることがわかる<sup>11)</sup>。牧水田土壌断面の測定点は、フェリハイドライトとゲーサイトの傾きに近い。図2bのゲーサイトの反射スペクトルをケルカムク変換して吸収スペクトルとし、480 nm ピーク高さ (ベースライン: 460~500 nm) を求め、混合粉体中のゲーサイトの含有量に対してプロットすると、図4のように良い直線関係が得られた。これにもとづくと、黄色土、灰色低地土、黒ボク土は、それぞれゲーサイトを0.5, 0.35, 0.05 wt% 程度含有している可能性がある。牧水田土壌では、480 nm 吸収帯が確認できないのは鉄分がまだ結晶化しておらず、ゲーサイトの含有量は0.05 wt% よりも低いと考えられる。より正確な鉄分量の予測には、今後のさらなる研究が必要であるが、土壌の鉄分は作物の生育に必須な元素の一つであり、その含有量の概略を現場分析で推定できることは有用だと期待される。今回開発中の小型可視・近赤外分光計で、400~1000 nm の広い波長範囲を約2 nm ごとに精密な反射スペクトルを測定することが可能となり、表色値  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  のみならず、吸収帯により鉄鉱物種が明確に判定できるように

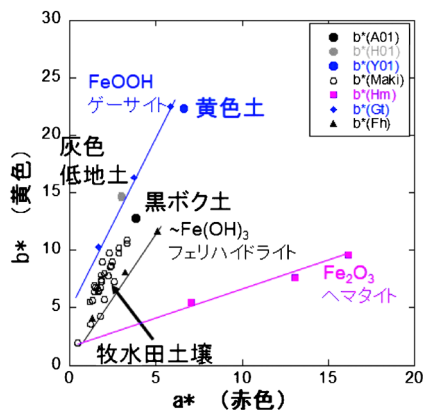
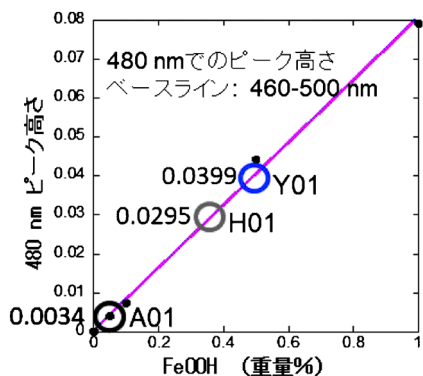


図3 龍谷大学農牧水田土壌の色と土壌試料、標準試料との比較 (コニカ・ミノルタ CM2600d)



黄色土 (Y01), 灰色低地土 (H01), 黒ボク土 (A01) のピーク高さから FeOOH 含有量を推定した。

図4 ゲーサイト (FeOOH) 粉体の可視近赤外反射スペクトル (扶桑プレジジョン Mirage Hybrid) における 480 nm でのピーク高さ (ベースライン: 460-500 nm) と FeOOH 含有量の検量線

なったこと、KM 変換後の吸収帯面積による検量線作成が可能となったことによって、土壌の現場定量測定への道が開けたといえよう。土壌における鉄形態は、土壌化学性・物理性の変化に強く関係することから<sup>6)</sup>、本手法は、水田の畑地化 (田畑輪換) に伴う土壌管理の現場分析 (リアルタイム土壌診断) 技術としても有効であろう。

この小型可視・近赤外分光計は片手で持ってスマートフォンと無線接続でき、数秒以内で測定できるため、現場分析に向けた計測器となると期待される (図1の写真参照)。土壌では、この波長範囲では鉄鉱物や水分の吸収帯が主に観察されるが、葉色なども計測することができるため、栽培管理を行うことも可能である。更に、野菜や果物などでは、色素、糖分、水分の情報が得られており、農業、食品分野への応用も可能である<sup>12)</sup>。

土壌有機物は可視近赤外領域に明瞭な吸収帯を持たないため、上記のようなケモメトリクスだけでは十分な特性解析ができない。そこで現在筆者らは、堀場製作所と共同で、土壌を粉体のままで三次元蛍光分光測定する手法を開発中である。三次元蛍光分光測定は、励起光を250~800 nm の範囲で変化させながら、300~850 nm 程度の範囲で観測される蛍光スペクトルを測定し、その結果を等高線図で表すことにより、様々な物質の「指紋」のような特徴を得る方法であるが、従来は測定対象が溶液試料に限定されていた。今回筆者らは粉体試料においても微弱信号を高感度で検出できるシステムを用いることにより、黒ボク土、灰色低地土、黄色土粉体の予備測定において、土壌有機物によると思われる 450 nm 励起 550 nm 蛍光の特徴がとらえられている。土壌有機物は高分子になるほど蛍光波長が高波長側へシフトすると考えられており、今後のさらなる進展によって新たな土壌の非破壊計測手法となると期待される。

#### 文 献

- 1) 藤原俊六郎, 安西徹郎, 加藤哲郎: “土壌診断の方法と応用”, p.281 (1996), (農文協).
- 2) 松永俊朗, 上沢正志: 日本土壌肥料学会誌, **63**, 712 (1992).
- 3) 藤原孝之: 日本土壌肥料学会誌, **80**, 641 (2009).
- 4) 澁澤 栄, 平子進一: 分光研究, **50**, 251 (2001).
- 5) 荒川正幹, 船津公人: 日本化学会情報化学部会誌, **28**, 35 (2010).
- 6) 高橋智紀, 鳥山和伸, 亀川健一: 日本土壌肥料学会誌, **73**, 41 (2002).
- 7) S. Nagao, S. Nakashima: *Marine Geology*, **109**, 83 (1992).
- 8) 中嶋 悟: “地球色変化 -鉄とウランの地球化学”, p.292 (1994), (近未来社, 名古屋).
- 9) 中嶋 悟: 化学と工業, **51**, 1198 (1998).
- 10) U. Schwertmann, R.M. Cornell: “*Iron Oxides in the Laboratory - Preparation and Characterization-*”, (1991), 2nd Ed. (2000), (Wiley-VCH, Weinheim).
- 11) C. Onga, S. Nakashima: *Applied Spectroscopy*, **68**, 740 (2014).
- 12) 尾崎幸洋: “近赤外分光法”, p.286 (2015), (講談社).

大阪大学大学院理学研究科 中嶋 悟  
龍谷大学農学部 森泉美穂子