

## 近赤外反射分光法による土壌水分の定量分析

谷山 一郎\*  
芝山 道郎\*

Soil-Water Determination by Near-Infrared  
Reflectance Spectroscopy with Fiber Optics

Ichiro TANIYAMA  
Michio SHIBAYAMA

National Institute of Agro-Environmental Sciences

## 1. はじめに

土壌水分を低水分から高水分域まで、非破壊的に連続して測定できる方法は限られている。さらに、その測定値はさまざまな要因による影響を受け、正確な値を求めるには煩雑な手段を要する<sup>1)</sup>。

そうした中で、Bowersら<sup>2)</sup>は、1965年に近赤外反射法による土壌水分測定を試みた。しかし、当時は破壊測定しかできず、測定装置が大型かつ高価であり、土壌の粒径や有機物含量の影響を受け、測定精度が低いことなどからその後は省みられていなかった。近年、分光光度計の精度の向上、小型化などにより、食品、セメントおよび石炭など工業プロセス分野においては、粉体表面の水分測定に近赤外反射法が有効と認められるようになった<sup>3), 4)</sup>。また、光ファイバーの開発などエレクトロニクス関連技術の進歩にともない、医用機器分野では光ファイバーを使用した接触式の表面測定が行われるようになった<sup>5)</sup>。土壌分野では、Alessiら<sup>6)</sup>が、発光ダイオードを光源とし、土壌水分と平衡させたガラスビーズの屈折率の変化による可視光量の増減を光ファイバーを通して光度計で読み取り、土壌水分を測定しようと試みた。最近では赤外光を透過する光ファイバーが開発され<sup>7)</sup>、直接、土層中の水分測定が可能となった。

筆者らは、芝山ら<sup>8)</sup>が野外における中赤外スペクトル測定のために開発した赤外分光光度計を利用して、土壌水分測定の可能性について検討をおこなってきた。その

結果、土層中水分の定量が可能であるとの見通しを得た<sup>9), 10)</sup>。ここでは、近赤外反射分光法による土壌水分測定の原理、装置、測定上の問題点およびこれからの研究や開発方向について紹介する。

## 1. 測定原理

分子を構成している原子は、絶えず平衡位置の周りを振動している。さらに、一定波長の光を吸収することにより、原子対間の振動エネルギーを増加させる。吸収した光の周波数は分子振動の周波数と等しく、この吸収を基準振動による吸収という<sup>10)</sup>。

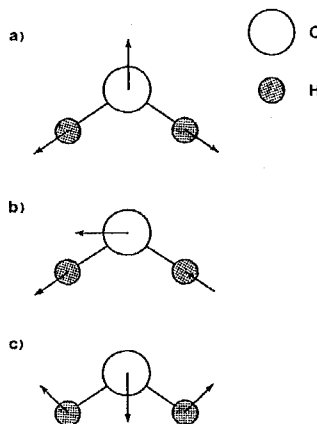


図-1 水分子の基準振動<sup>10)</sup>

a) 対称伸縮振動, b) 逆対称伸縮振動,  
c) 変角振動

Normal mode vibration of a water molecule.  
a) symmetrical stretching vibration, b) reverse symmetrical stretching vibration, c) deformation

\* 農業環境技術研究所 〒305 つくば市観音台3-1-1  
土壌の物理性 第59号 P. 29~34 (1989)

水の場合、図-1に示したように、基準振動にはH-O結合が同時に伸縮する対称伸縮振動、逆位相で伸縮する逆対称伸縮振動および結合角が増大したり減少したりする変角振動がある。伸縮振動の基準振動による吸収波長は $3\mu\text{m}$ 、変角振動の基準振動では $6\mu\text{m}$ 付近にある。近赤外領域では、基準振動の波数の2倍、3倍(波長では $1/2$ 、 $1/3$ )近くに生ずる倍音振動( $1.45$ や $0.97\mu\text{m}$ など)と、基準振動間および倍音振動間の結合振動による吸収( $1.94$ や $1.19\mu\text{m}$ など)がある(図-2)<sup>11)</sup>。これらのうち、土壌水分の測定では $2\mu\text{m}$ 以上の吸収は強度が強すぎ、 $1.2\mu\text{m}$ 以下の吸収は強度が弱いため、 $1.94\mu\text{m}$ の結合音か $1.45\mu\text{m}$ の倍音による吸収を利用するのが適当である。一般には、多水分の測定には $1.45\mu\text{m}$ 、少水分には $1.94\mu\text{m}$ の吸収が利用される。

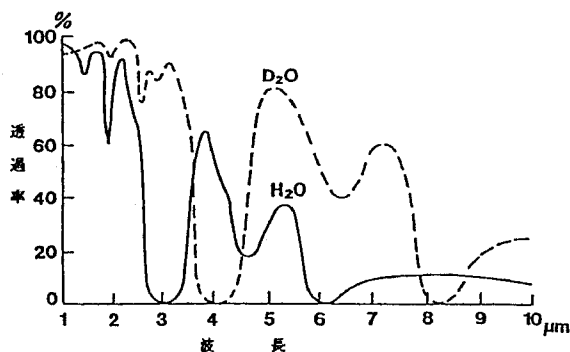


図-2 水の赤外吸収スペクトル(厚さ $0.042\text{mm}$ )<sup>3)</sup>  
Infrared absorption spectra of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$ .  
(Thickness of layer :  $0.042\text{mm}$ )

近赤外反射光の測定には、反射スペクトル法、拡散反射法、高感度反射法およびATR法などがあるが、土壌水分の測定には反射スペクトル法が用いられる。反射スペクトル法の反射光は物体表面の乱反射光と拡散反射光が混合したものであり、理論的解析が不可能であるとともに、差スペクトルによる定量化が困難である。そこで、データの統計的処理によって定量化をおこなう必要がある。

## 2. 測定装置と信号処理

近赤外反射光の測定において、基礎的なデータを得るには、ベックマン社製ダブルビーム積分球式分光光度計UV-5240を、光ファイバーを用いた測定には、農業環

境技術研究所計測情報科で開発中の赤外分光光度計を使用して、 $0.7$  から $2.5\mu\text{m}$  までの反射スペクトルを得た。

図-3に、土壌水分測定用の赤外反射光測定装置の構成の概略を示した。この装置は、赤外光を発生する光源部、光を土壌表面、または反射光を分光光度計に導く光ファイバー部、分光光度計、そして分光光度計全体を制御し、スペクトルを記録するパーソナルコンピュータを使用した制御部からなる。

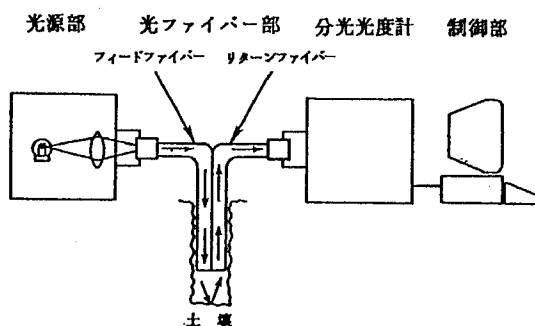


図-3 光ファイバー装着型赤外反射分光光度計の構成図

Block diagram of infrared reflectance spectrophotometer with fiber optics.

光源にはハロゲンランプを用いた。光ファイバーは住田光学社の石英ガラス製で長さ $150\text{cm}$ 、一本の直径 $50\mu\text{m}$ の素線を数百本束ねた直径 $0.5\text{mm}$ のもので、光を光源から土壌表面に導くフィードファイバーには12本、反射光を分光光度計へ伝達するリターンファイバーには6本束ねたものを使用した(図-4)。ファイバーケーブル先端の外側にフィードファイバーを、それに取り囲まれるような形で内側にリターンファイバーを配置した。ウレタン緩衝材でファイバー間を充填し、外側をステンレスのカバーで覆い、さらにその外側にプラスチック製のガイドを装着した。

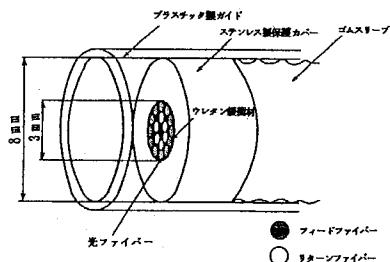


図-4 光ファイバー先端部の構造  
Structure of the optical fiber's top.

この光ファイバーの近赤外光の透過スペクトルを図-5に示した。透過率は近赤外領域全体で75%以上、水分測定に必要な1.4から2  $\mu\text{m}$  では90%以上であり、土壌水分の測定に支障はない。

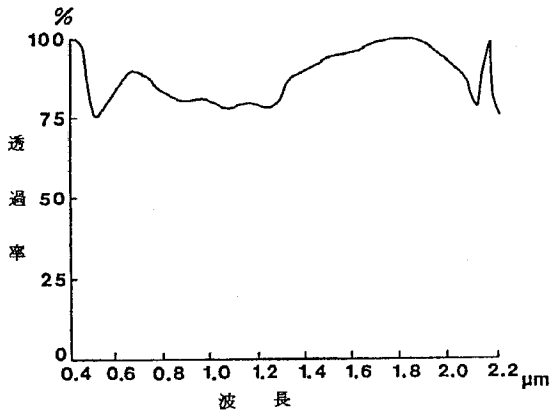


図-5 光ファイバーの透過スペクトル

Transmittance spectrum of the optical fiber.

光ファイバー先端部と土壌の距離は2から3mmで最も高い反射率が得られ、測定誤差が少なかった(図-6)。反射光の測定において土壌表面の乱反射の影響を避けるには、土壌表面に光ファイバーを密着させるのが望ましいが、その場合、反射光量が少なく、測定誤差が大きくなる。光源の光量を増加させれば、ある程度この問題は解決するが、次に述べる輻射熱による土壌温度上昇の問題が新たに持ち上がる。

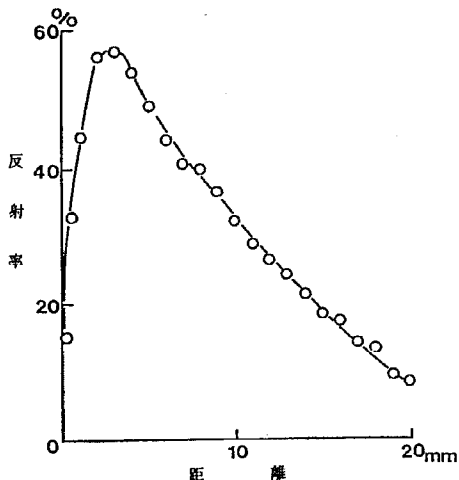


図-6 光ファイバー先端部-土壌間の距離と1.94  $\mu\text{m}$ の反射率の関係

Percent reflectance vs. distance between soil surface and top of optical fiber.

光源の光強度が強いとその輻射熱によって、土壌表面温度が上昇する。図-7は光ファイバーからの出射光の強度が、pF2水分の腐植質黒ボク土の表面温度に及ぼす影響の時間変化をみたものである。2.3mWではほとんど土壌表面の温度変化はないが、8.8mWでは、3秒で2  $^{\circ}\text{C}$ の上昇を示した。

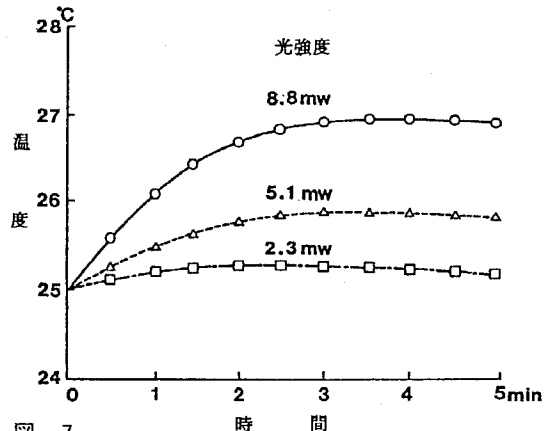


図-7

Effect of light intensity at the optical fiber's top on soil surface temperature.

土壌表面温度の上昇は土壌水分の変化をもたらすと考えられるので、極力温度上昇を避けることが望ましい。したがって、この光ファイバーの場合、光強度を3mW以下に抑えるか、照射時間を短くすることが必要である。この中間赤外分光光度計では、一回の測定に5秒程度の時間が必要である。しかし、最近熱線吸収フィルターを内蔵した冷光源が開発されており、この装置の利用が有効と考えられる。

繰り返しの測定精度は高く、11回の繰り返して、土壌水分が最大容水量のとき、1.94  $\mu\text{m}$ での反射率の相対標準偏差、1.3%というのが最も大きい値であり、そのほかの場合は1%以下であった。

得られるデータの精度を向上させるには、分光光度計の性能を改良する方法と出力信号に処理をおこなう方法とがあり、ここでは後者を採用した。スペクトル信号をパーソナルコンピュータに取り込み、適応化平滑化法により信号の雑音を除去し、ピークを検出した。さらに、必要があれば、波形の歪をガウス・ザイデル法で補正し分離をおこなった<sup>13)</sup>。これは、水分が少なく、水以外の吸収ピークが近くに存在する場合に有効であるが、今回、使用する機会が少なかった。食品成分の定量の際には、変数としてスペクトルの微分係数が使われることがある。しかし、水のように吸収ピークが大きい場合には、ピークの高さで十分である。

## 3. 測定上の問題点

供試土壌は多腐植質黒ボク土、腐植質黒ボク土、淡色黒ボク土、褐色森林土、褐色森林土造成相（マサ土）、

赤色土である。2 mmのふるいを通した風乾試料を使用した。また、対照用標準試料としてカオリンおよびベントナイトを使用した。その主な性質を表-1に示した。

土壌・粘土	産地	全炭素 %	色(湿)	土性	比表面積 m <sup>2</sup> /g	最大容水量 cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	容積重 cm <sup>3</sup> /g
多腐植質黒ボク土	栃木県今西市	20.2	7.5YR1.7/1	CL	5.2	0.73	0.58
腐植質黒ボク土	茨城県つくば市	3.1	2.5YR2/1	CL	54.0	0.69	0.65
淡色黒ボク土	茨城県つくば市	2.5	7.5YR3/3	SL	91.7	0.65	0.79
褐色森林土	栃木県南那須町	0.8	10YR4/4	SL	91.8	0.63	0.88
赤色土	沖縄県名護市	0.3	2.5YR4/8	LiC	31.0	0.55	1.13
褐色森林土(マサ土)	福島県郡山市	0.1	2.5Y6/3	LS	7.8	0.49	1.34
カオリン	コロンビア	0.0	10YR8/1	HC	17.0	0.66	0.97
ベントナイト	山形県大江市	0.0	2.5Y8/1	HC	11.4	0.77	0.62

表-1 供試試料の性状

多腐植質黒ボク土からマサ土にかけて、有機物含量が減少し、色は黒から褐色を経て赤色土の赤そしてマサ土や粘土の白色になっている。最大容水量は粘土を除いて、順に低下し、それとは対照的に容積重は増大している。比表面積はB. E. T.法で測定しているため、外表面積だけが測定され、有機物の多い土壌や2:1型粘土鉱物を含む土壌では全表面積よりも小さい値となっていると考えられる。例えば、久保田は供試試料と同じ産地のベントナイトの全比表面積は500m<sup>2</sup>/g以上あると報告している<sup>13)</sup>。

図-8に腐植質黒ボク土の水分飽和度の違いによるスペクトルの変化を示した。1.45と1.94μmに水の吸収ピークがあり、水分の増加とともにピークが低下している。また、全体のベースラインそのものも水分増加によって低下する傾向がある。

図-9に同じ腐植質黒ボク土の水分飽和度と1.94μmおよび1.7μmの反射率の関係を示した。水分飽和度が高くなるにしたがって、反射率は指数関数的に減少するが、そのばらつきはやや大きく、決定係数r<sup>2</sup>は0.911と低い。しかし、1.7μmと1.94μmの反射率の変動の傾向が類似している。

そこで、風乾水分の土壌とカオリンの粒径と1.94μmの反射率の関係をみたのが図-10である。カオリンはそのままでは反射率が高すぎるので、カーボンを混ぜて着色し、水分を加えて焼成したものを砕いて粒径をそろえた。土壌および粘土ともに粒径が大きくなるにしたがって反射率は低下する傾向がある。しかし、水の吸収波長域ではない1.7μmの反射率との比(反射率比)をとる

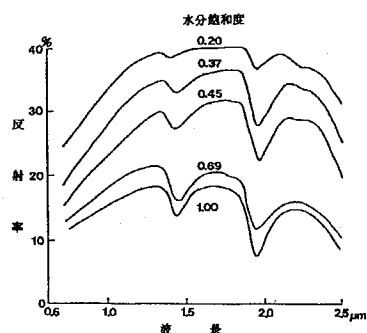


図-8 腐植質黒ボク土の近赤外反射スペクトル  
Near-infrared reflectance spectra of Andosol at various moisture contents.

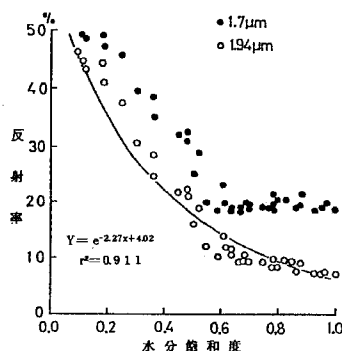


図-9 腐植質黒ボク土の土壌水分飽和度と  
近赤外線反射率の関係

Percent reflectance vs. saturation ratio of Andosol.

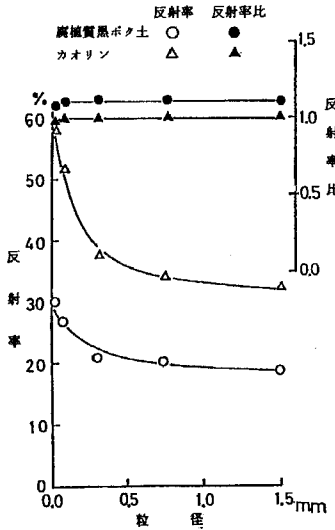


図-10 土壌およびカオリンの粒径と反射率および反射率比の関係  
Percent reflectance and reflectance ratio vs. particle size.

と、粒径が異なっても、反射率比はほぼ一定であることがわかった。そこで、腐植質黒ボク土の水分飽和度と反射率比の関係をとると指数曲線関係が認められ、決定係数は0.967 まで上昇し、ほぼ定量化に満足できる値を得た。

すなわち、水分吸収波長の反射率は土壌試料の粒径など表面状態が一定しないための外乱の影響を受け、測定誤差が生じる。しかし、外乱は測定波長と水による吸収の影響を受けない波長（比較波長）にほぼ同じ割合で影響を与えることから、測定波長と比較波長の反射率の比である反射率比をとることによって、外乱の影響を除去することができる。食品成分分析の分野では、この外乱の影響を、微分スペクトルをとることによって回避している<sup>14)</sup>。

温度は理論的にはピーク位置や強度に影響を与える。純水の赤外吸収スペクトルは、温度が低いほど、ピーク位置が高波長側にずれ、吸収が弱くなる。これは、温度が低下すると、水分子が分子の集合体であるクラスターを形成し、構造が変化するためであると考えられている<sup>15)</sup>。しかし、図-11に示したように、土壌温度が通常の測定温度範囲(10~50°C)では反射率は影響を受けず、一定の値を維持していた。これは、少水分のとき、反射率は高いが、水が少ないため、そして多水分のときは、反射率が低いので温度の影響が現れにくいことによると

考えられる。Williamsら<sup>16)</sup>は、近赤外法による小麦粉のタンパク質および水分の定量におよぼす温度の影響を調べ、温度範囲が23から39°Cでは、温度の上昇とともにタンパク質含量は低く見積られるが、水分の定量値はほとんど変化しないことを見いだしている。

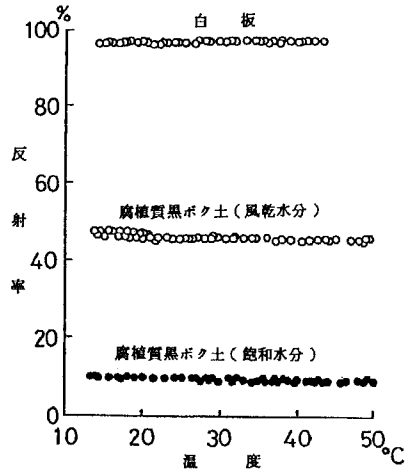


図-11 温度と1.94 μmの反射率の関係  
Percent reflectance vs. temperature of white plate and soils.

土壌溶液のイオン濃度やイオン種の違いは1.0から1.2 μm付近の反射率に影響を及ぼす。Choppinら<sup>17)</sup>は、カチオンやアニオンが水和することによって水の構造が変化するためと考えている。イオン種によって、濃度がピークの増減に及ぼす影響はさまざまである。しかし、水分の吸収域や比較波長域には影響しない(図-12)。

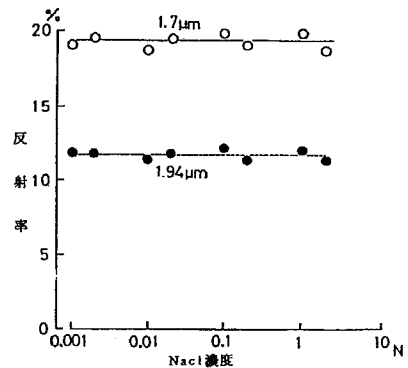


図-12 腐植質黒ボク土の土壌溶液NaCl濃度と近赤外線反射率の関係  
Percent reflectance vs. NaCl concentration of soil solution.

図-13に4種類の土壌の水分飽和度と反射率比の関係を示した。すべての土壌で両者は指数関係があり、決定係数は0.95以上の値を示し、十分定量が可能である。しかし、誤差は多水分で少水分に比べて大きい。例えば、腐植質黒ボク土では、水分飽和度0.5以下での決定係数は0.973、0.5以上では0.915であった。

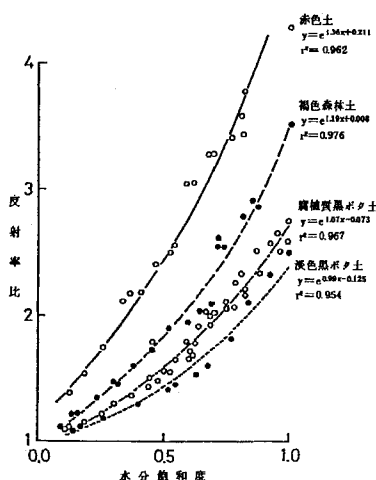


図-13 土壌の水分飽和度と反射率比の関係  
Reflectance ratio vs. saturation ratio of soils.

また、土壌ごとに回帰曲線の係数とy切片が異なっており、土壌別の検量線の作成が必要である。回帰曲線の係数は、風乾土の比較波長である $1.7\mu\text{m}$ の反射率と高い正の相関関係があった。この反射率は一般的には、有機物含量が高く、明度が低いものほど、低い値であった。しかし、明度が同じであれば、比表面積が大きいものほど低い傾向がある。例えば、カオリンとベントナイトを比較すると、明度はどちらも同じ8であるが、全比表面積はベントナイトがカオリンよりも30倍近く大きく、反射率はカオリンの半分以下である。すなわち、表面積が大きい試料ほど、表面構造が複雑であり、赤外光の吸収が大きく、反射率が低くなると考えられる。

#### 4. これからの研究方向

測定装置の小型・軽量化をはかることによって、簡易土壌水分計としての利用が考えられる。すでに、工業プロセス分野ではフィルターチョッパー方式の水分計が使用されており、最も軽量の隔測型ものでは、検出器と変換器あわせて4kgのものがある。

また、光ファイバー先端部に装着可能な集光レンズが入手でき、スポット面積の拡大・縮小、スリット光への

変換が可能である。したがって、測定面積が数 $\text{mm}^2$ から数 $10\text{cm}^2$ までの範囲で測定可能である。

さらに、測定時間が短くできるため短時間の水分変化、例えば、浸潤過程の解析にも利用できるであろう。

近赤外法は、アミノ基やカルボキシル基の赤外吸収を利用して、食品分野で穀類や粉ミルクなどのタンパク質、炭水化物、脂質や糖などの定量に用いられている<sup>18)</sup>。渡辺ら<sup>19)</sup>は、風乾土壌の全炭素と全窒素の定量が可能であるが、Ca、Kやリン酸などの定量は不可能であると結論している。現場の測定では、水分の吸収ピークが大きな妨害要因となることが考えられるが、データの処理によっては精度の高い定量が可能となるであろう。

また、赤外分光光度計のスペクトルの分解能をFT-IRの導入などにより向上させ、さらに光ファイバーの赤外光透過域を広げて測定波長を拡張することによって、気相中のガス濃度の測定などに利用できる可能性がある。

#### 引用文献

- 1) 矢部勝彦: 土壌水分の測定法, 土壌の物理性, 41, 90-94 (1980)
- 2) Bowers, S. A. and Hanks, R. J.: Reflection of radiant energy from soils, *Soil Sci.* 100, 130-138 (1965)
- 3) 北沢元彦: 赤外線水分計測における三色彩形の採用とその実際, 計装, 26, 69-73 (1983)
- 4) 小宮健作・飯田 裕: 食品分野におけるオンライン成分分析, 計測と制御, 27, 993-997 (1988)
- 5) 清水克彦・佐藤信敏・川野 淳: 経皮的ビリルビン測定法の基礎的検討, 産婦人科・新生児血液, 7, 139-144 (1983)
- 6) Alessi, R. S. and Prunty, L.: Soil-water determination using fiber optics, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 860-863 (1986)
- 7) 宮下 忠・片山祐三: 透過性をきわめた光ファイバー, 科学, 55, 359-368 (1985)
- 8) 芝山道郎・秋山 侃・棟方 研: 圃場生体情報総合計測システムの開発, グリーンエナジー計画成果シリーズ, 15, 104-183 (1988)
- 9) 谷山一郎・芝山道郎・石原 暁・前田乾一: 近赤外線反射法による土壌水分測定, 日土肥講演要旨, 32, 2 (1986)
- 10) 谷山一郎・芝山道郎: 光ファイバーを利用した近赤外線反射式土壌水分測定装置の開発, 日土肥講演要旨, 33, 9 (1987)
- 11) 錦田晃一・岩本令吉: 赤外スペクトルと測定の原理, 赤外法による材料分析, 41-68, 講談社サイエンティフィック(1986)
- 12) 福島邦夫・宮沢辰雄: 近赤外吸収スペクトルの化学への応用, 化学の領域, 増刊54, 27-53 (1973)

- 13) 南 茂夫：科学計測のための波形データ処理, 1-238, CQ 出版 (1986)
- 14) 久保田 徹：火山灰土壌の界面化学的研究, 農技研報 B, 28, 1-74 (1976)
- 15) Norris, K. H. and Williams, P. C. : Optimization of mathematical treatment of raw near-infrared signal in the measurement of protein in hard red spring wheat. I. Influence of particle size, *Cereal Chem.* 61, 158-165(1984)
- 16) Fornes, V. and Chaussidon, J. : An interpretation of the evolution with temperature of the  $\nu_2 + \nu_3$  combination band in water, *J. Chem. Phys.* 68, 4667-4673 (1978)
- 17) Williams, P. C., Norris, K. H., and Zarowski, W. S. : Influence of temperature on estimation of protein and moisture in wheat by near-infrared reflectance, *Cereal Chem.* 59, 473-477 (1982)
- 18) Choppin, G. R. and Buijs, K. : Near-infrared studies of the structure of water. II. Ionic solutions, *J. Chem. Phys.* 39, 2042-2050 (1963)
- 19) 岩本陸夫・魚住 純：近赤外分光法による食品の非破壊品質測定, *日食工誌*, 32, 685-695 (1985)
- 20) 渡辺和彦・津高寿和・藤中邦則：近赤外分光法による土壤養分分析の可能性の検討, *日土肥講演要旨*, 33, 14 (1987)

### Summary

A near-infrared reflectance spectrophotometer with optical fiber was developed to determine soil moisture content in soil layer. The major components of the measurement system were a halogen lamp, a feed and return fiber optic cable, a spectrophotometer, and a personal computer as a system controller. Light was induced in a feed optical fiber to soil surface and reflect ray was also induced in a return optical fiber to spectro-photometer.

The percent reflectances of soil surface at 1.94  $\mu\text{m}$  wavelength were correlated with the soil moisture contents. However, soil particle size deviation affects the percent reflectance. To remove this influence, a reflectance ratio (reflectance at 1.7  $\mu\text{m}$ /1.9  $\mu\text{m}$ ) was adopted as dependent variable of moisture content instead of percent reflectance. The reflectance ratio was not affected by soil temperature range 10 to 50  $^{\circ}\text{C}$  and salt concentration of soil solution. Reflectance ratio vs. soilmoisture content curves were best fit for exponential curve. Furthermore, each soil appears to have a unique moisture-reflectance curve. It was concluded that this technique of soil moisture measurement is feasible and deserved further research.

(Soil phys Cond. Plant Growth, Jpn., 59, 28-34, 1988)