

# 琉球大学学術リポジトリ

## ジュース成分の迅速分析によるサトウキビの生産管理・支援システムの開発

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 上野正実 公開日: 2009-09-01 キーワード (Ja): 近赤外分光分析装置, サトウキビ, ジュース成分, 地理情報システム, 迅速計測, モデル, 生産支援, 生産管理, 品質データ, 遺伝的アルゴリズム, ジュース成分, プレシジョンファーミング, 多成分同時計測 キーワード (En): GIS, production management, model, Geographic Information System, sugar cane, quality data, Near Infrared Reflectance, components of cane juice, production support 作成者: 上野, 正実, 川満, 芳信, Ueno, Masami, Kawamitsu, Yoshinobu メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/12248">http://hdl.handle.net/20.500.12000/12248</a>

#### 4. 具体的内容

# 蔗汁成分の測定（その2）

## 1. はじめに

南西諸島を中心に栽培されているサトウキビは、台風、干ばつ等の自然災害に強く、沖縄県では“ウージ”の名で親しまれ、基幹作物として県全域で栽培されている。沖縄県ではのサトウキビ生産は全農家の約7割、全耕地面積の約5割、農業粗生産額の約2割を占めている(1996年度)。しかしながら、最近では価格の低迷、労働力不足、就農者の高齢化、労働意欲の低下などによりその生産が急減し、深刻な状況におかれている。また、サトウキビの取引は1995年度から従来の重量ではなく甘蔗糖度を指標とする取引制度へ移行した。そのため、収量だけでなく品質も重要視されるようになってきた。

このような環境下で、沖縄県の基幹作物として生産を維持し、さらなる振興を図るには機械化による省力化の推進とともに収量の向上および品質の向上が不可欠となる。それには徹底した圃場管理の合理化が求められており、その実現に必要な情報収集の効率化や情報利用が必要である。

品質取引における品質評価のため各製糖工場には近赤外分光光度計(NIR)が設置され、コアサンプルによってサンプリングした後に甘蔗糖度を測定している。この装置は蔗汁中の成分や土壌成分など多くの情報を同時に収集できる可能性をもっており、圃場の生産管理システムを構築するツールとなり得る。

そこで、本研究ではNIRによる蔗汁成分の測定可能性を検討し、NIRを利用した情報収集システム構築を検討する。品質取引に利用されているNIRで甘蔗糖度以外の成分を同時計測し、情報の収集量と質を飛躍的に向上させる多成分迅速計測システムの開発を目的として、次の基礎研究を行った。

- ・ NIRを用いて、SucroseやFructoseの他に窒素やリン、カリウム、マグネシウムなどの元素も含む蔗汁成分の測定の可能性を検討する。
- ・ 測定可能と判断した成分について、NIRの特徴である多成分の迅速測定を可能にするための検量線を作成する。
- ・ NIRをサトウキビの品質取引制度に組み込み、効率的なデータ収集システムの開発とその利用法を検討する。

## 2. 研究方法

### (1) 試料

製糖工場に搬入されたサトウキビからコアサンプルでサンプリングし、トラシュを除去した後、シュレッダで細裂して油圧プレスを用いて搾汁して得た。蔗汁を冷凍庫で凍結させ、琉球大学に持ち帰り-40℃で凍結保存した後に使用した。試料として1999年12月に南大東島(60サンプル)、北大東島(41サンプル)および琉球大学(40サンプル)で収穫した合計141サンプルを用いた。琉球大学で収穫したサンプルは搾汁機で搾汁し、他の試料と同様に-40℃で凍結保存した。

### (2) 計測装置

- 1) 近赤外分光分析装置(NIR)： 供試したインフラライザー500型LCSシステム(プラン・ルーベ社)は、本体、LCS(Liquid control system)、オートサンプル、恒温循環槽からなり、成分定性・定量ソフトSESAMEの連続測定モードとLCSが連動して自動測定を行う。インフラライザー500型は回折格子による分光方式を採用した高精度な近赤外分光機器であり、650~2500nmの近赤外領域を最小0.25nm間隔で吸光度測定が可能である。
- 2) ICP;高周波プラズマ発光分光分析装置： 液体試料を発光させて定量する高感度分析装置で、固体試料に比べて標準試料の作成が容易であり、また分析精度も高く、多くの元素に

対して検出限界が低く、極めて高感度である。プラズマが高温であることやドーナツ状の穴に試料が入りその滞留時間が比較的長いことから、従来のフレームのような化学的干渉はほとんどない。自己吸収が少なく、検量線の直線範囲が5～6桁にまで及びダイナミックレンジが極めて広い。同一条件で多くの元素を励起でき、主成分元素、中正分元素、微量成分元素までの多くの元素を同時定量すること可能である。

- 3) HPLC; 高速液体クロマトグラフ: 回折格子を用いた分光器で、高速の波長測定が可能で、高感度(～ppm)である。波長スペクトルを測定し、タイムプログラムによって自動測定が可能である。
- 4) IC; イオンクロマトグラフ: 液体試料の電気伝導度を操作し、イオン性物質を高感度(～ppm)に検出する。煩雑な前処理を必要とせず、純水でのサンプルの希釈・濾過等の前処理だけでサンプル中の主成分から微量な不純物まで測定することができる。NO<sub>2</sub>とNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>とSO<sub>3</sub>のような異なった酸化状態にある成分またはFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>とCr<sup>6+</sup>のような異なった価数を持つ成分を別々に定性、定量することができる。陽イオン分析はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムなどの定量分析に適し、陰イオン分析は一般無機イオン類や有機酸の分析に適している。

### (3) 測定手順

NIRを用いて定量分析を行うためには、スペクトルデータから成分量を算出する検量線をあらかじめ作成しておく必要がある。検量線作成のフローチャートを図1に示す。凍結保存させた蔗汁を解凍して希釈・濾過し、成分含量の化学分析を行うとともに、NIRを用いてスペクトル測定を行った。スペクトル測定時の蔗汁温度は恒温循環層を用いて25℃になるように制御した。表1に各装置の測定項目を示す。

図1 検量線作成フローチャート

表1 装置別測定項目

ICP (高周波プラズマ発光分析装置)

P, K, Mg, Na, Ca, S, Si, Fe, B, Mo, Mn, Al

高速液体クロマトグラフ

Sucrose, Glucose, Fructose

イオンクロマトグラフィ

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

測定したサンプルは検量線作成用試料と評価用試料に分け、最も精度の高くなるように検量線を作成し、さらに作成された検量線の評価するためにt検定を行った。

## 3. 結果および考察

### (1) 蔗汁の吸収スペクトル

図2に蔗汁の近赤外スペクトル(吸光度 log(1/R))を示す。スペクトルは-OH基に由来する水の吸収波長1450nmおよび1930nmに強い吸収が見られる。蔗汁中に最も多く含まれる成分に蔗糖があげられる。蔗糖の吸収波長である1440nmと1940nm付近に吸光度差が確認できたが、水の影響が強く蔗汁中の各成分の吸収波長が確認しにくいことから、スペクトルに二次微分を施し、原スペクトルと併せて検量線の検討を試みた。二次微分スペクトルを図3に示す。二次微分スペクトルにおける吸収は原スペクトルとは逆に下向きのピークとなって現れる。二次微分処理を行



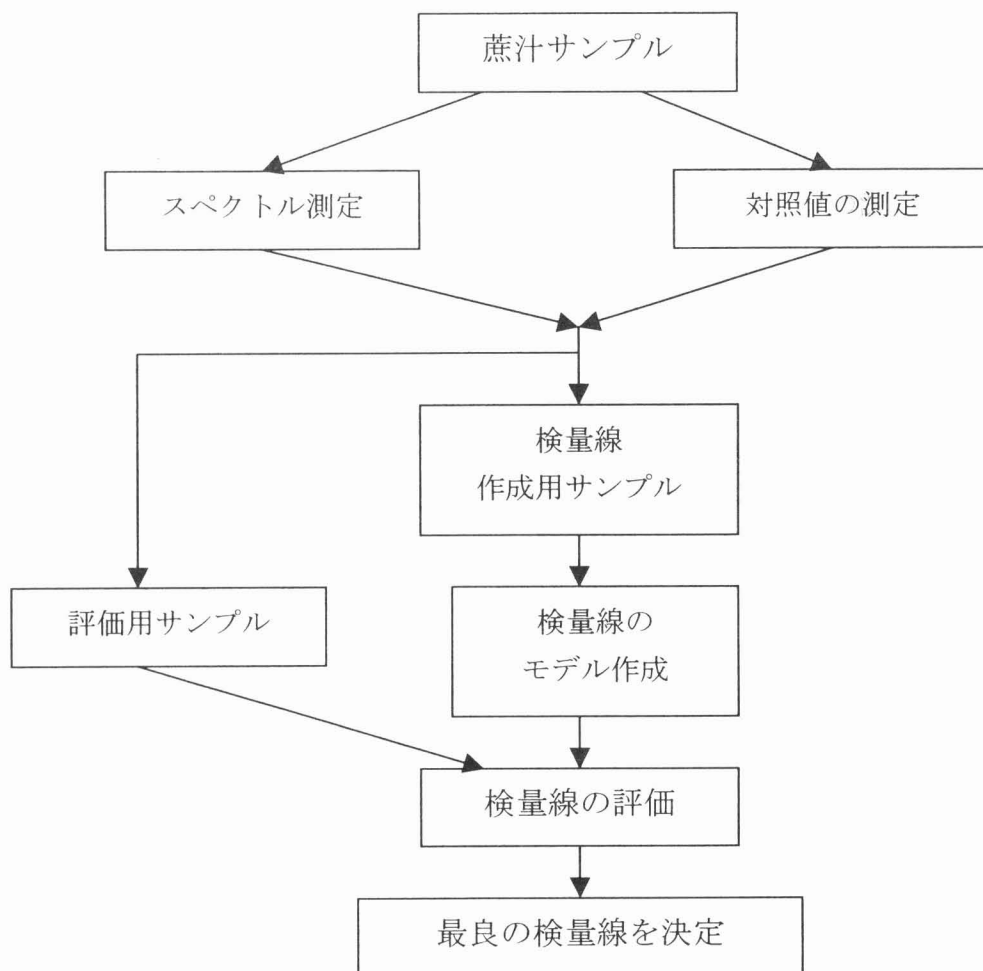


図1 検量線作成フローチャート

表1 装置別測定項目

ICP (高周波プラズマ発光分析装置)

P, K, Mg, Na, Ca, S, Si, Fe, B, Mo, Mn, Al

高速液体クロマトグラフィー

Sucrose, Glucose, Fructose

うことで原スペクトルでは確認できなかったいくつかの吸収を明確にできた。

図2 近赤外域における蔗汁の吸収スペクトル  
図3 近赤外域における蔗汁の二次微分吸収スペクトル

## (2) 蔗汁中の成分含有量

蔗汁に含まれる成分含有量の従来分析による測定結果を表2に示す。蔗汁には Sucrose が10～20%含まれており、次いで K, Glucose, Fructose, S などが0.1%以上検出された。窒素、リン、カリおよび10ppm以上の濃度が検出された成分について、NIRによる定量を検討するため各成分の検量線作成を試みた。窒素については  $\text{NO}_3^-$  はほとんど検出されなかったため、 $\text{NH}_4^+$  についてのみ検討を行った。

表2 従来分析による蔗汁中の成分含有量の測定結果

## (3) 各成分の検量線

### 1) Sucrose

Sucrose の検量線を作成するため、従来分析値に基づいて試料を検量線作成用試料および評価用試料に分けた。検量線作成用試料は評価用試料よりも含有量のレンジが広がるよう選択した。表3にその基礎統計値を示す。

表3 Sucrose の基礎統計値

検量線は原スペクトルの吸光度および二次微分スペクトルの吸光度を説明変数、従来分析による Sucrose の測定値を目的変数として重回帰分析により作成した。表4に原スペクトルによる重回帰分析結果を示す。

表4 原スペクトルによる Sucrose の重回帰分析結果

説明変数である波長数が増えるほど重相関係数 (R) は大きくなり、検量線作成時の標準誤差 (SEC) は減少した。しかしながら、検量線評価時の標準誤差 (SEP) は2波長の検量線が最も小さくなり、3波長ではこれより値が増加した。これは、3波長の検量線は検量線作成用試料にのみ適合し、未知の試料に対して適合度が低いことを意味している。このことから、原スペクトルによる検量線の選択波長数は2とした。

$$\text{Sucrose}(\%) = 1165.11 \times L(2354) - 890.67 \times L(2404) + 5.64 \quad \dots(4.1)$$

ここで、Sucrose(%)は近赤外法による蔗汁中の Sucrose 含量、 $L(\lambda)$ は原スペクトルにおける各波長  $\lambda$  における吸光度である。

表5に二次微分スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。原スペクトルと同様に検量線評価時の標準誤差 (SEP) は2波長の検量線が最も小さくなり、3波長ではこれより値が増加した。このことから選択波長数は2として検量線を作成した。

表5 二次微分スペクトルによる Sucrose の重回帰分析結果

$$\text{Sucrose}(\%) = 567736 \times L_2(1396) + 500799 \times L_2(1442) + 8.92 \quad \dots(4.2)$$

ここで、 $L_2(\lambda)$ は二次微分スペクトルにおける各波長の吸光度である。

以上より、原スペクトルよりも二次微分スペクトルを説明変数とした検量線の結果が良好であ

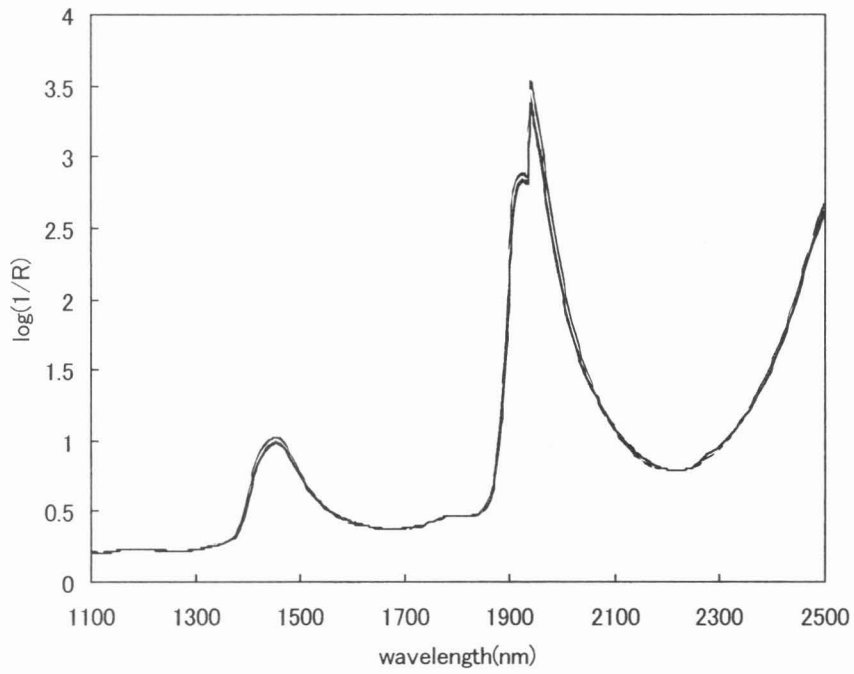


図2 近赤外域における蔗汁の吸収スペクトル

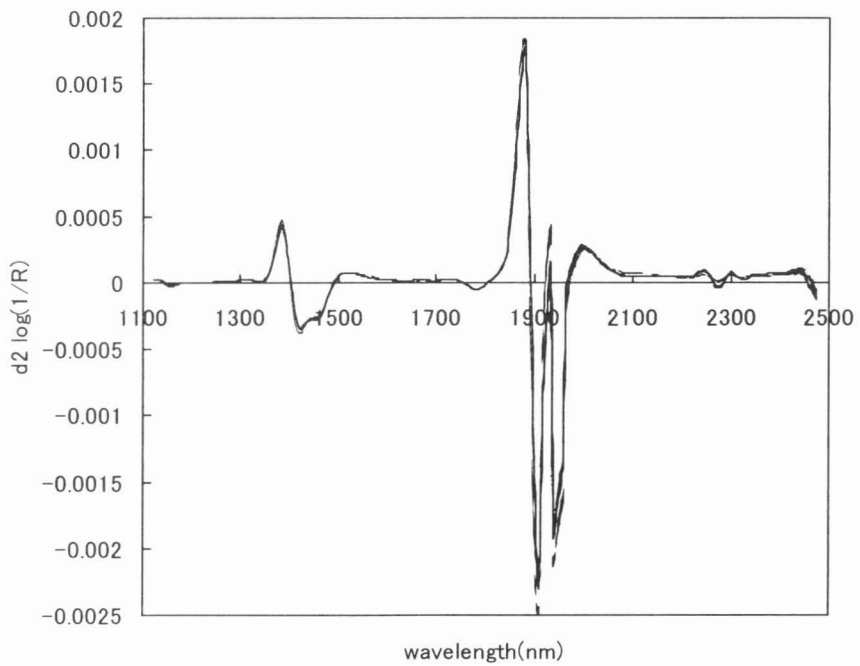


図3 近赤外域における蔗汁の二次微分吸収スペクトル

表2 従来分析による蔗汁中の成分含有量の測定結果

	n	平均	標準偏差	最大値	最小値
Sucrose(%)	141	14.96	2.92	19.27	4.76
Glucose(%)	141	0.43	0.17	0.95	0.18
Fructose(%)	141	0.42	0.12	0.84	0.24
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ppm)	100	63.53	61.64	295.98	0.00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	100	3.77	6.72	36.00	0.00
B(ppm)	141	0.03	0.10	0.64	0.00
Mg(ppm)	141	254.14	58.74	408.59	128.49
Al(ppm)	141	0.30	0.41	2.11	0.00
Si(ppm)	141	16.15	5.73	41.61	4.59
P(ppm)	141	217.70	102.32	665.97	55.38
S(ppm)	141	3002.28	644.45	5209.39	1571.58
Ca(ppm)	141	191.31	90.62	494.25	55.83
Mn(ppm)	141	7.45	7.32	39.01	0.10
Fe(ppm)	141	2.66	4.70	44.34	0.03
Cu(ppm)	141	0.05	0.10	0.51	0.00
Zn(ppm)	141	0.95	0.68	7.47	0.03
Mo(ppm)	141	0.07	0.18	0.87	0.00
Na(ppm)	141	17.59	11.79	79.81	0.00
K(ppm)	141	4283.71	1540.56	7945.87	1850.56

表 3 Sucroseの基礎統計値

	サンプル数	レンジ	平均値	標準偏差
検量線作成用試料	100	19.27～4.76	15.07	2.90
検量線評価用試料	41	18.88～5.57	14.78	3.17

表 4 原スペクトルによる Sucrose の重回帰分析結果

選択された波長			R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$			
2404			0.76	1.90	1.46
2354	2404		0.82	1.68	1.21
1146	1924	2404	0.86	1.51	1.34

表 5 二次微分スペクトルによる Sucrose の重回帰分析結果

選択された波長			R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$			
1396			0.8		
1396	1442		0.86	1.52	1.09
1396	1444	2452	0.86	1.48	1.19

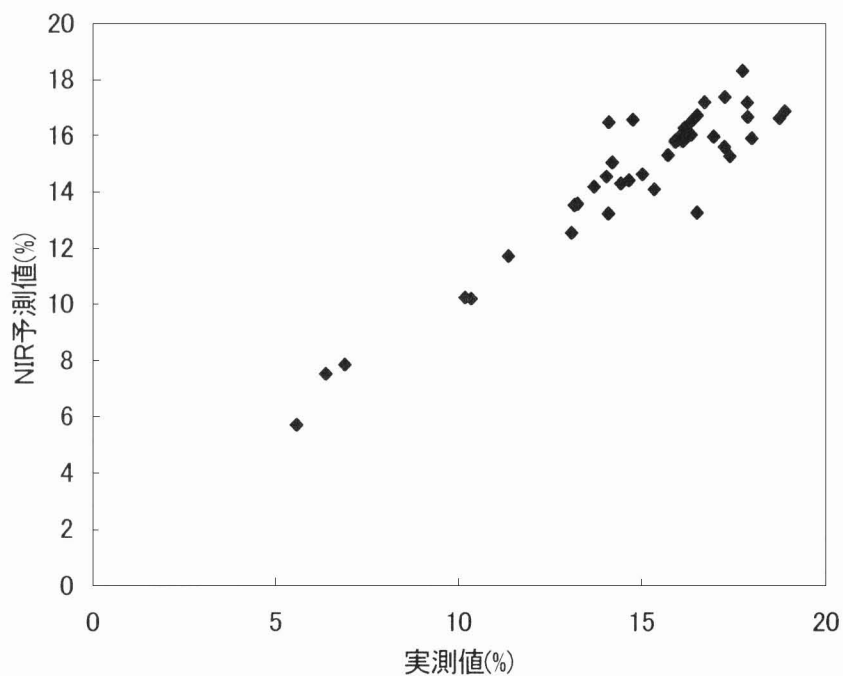


図4 Sucroseの検量線による実測値とNIR予測値との関

ることが明らかになった。図 4 にこの検量線を用いた評価用試料の近赤外法による予測値と従来分析による実測値の関係を示す。実測値と NIR 予測値について t 検定を行ったところ 1%の危険率で有意に適合し、検量線は実用可能であると判断できた。

図 4 Sucrose の検量線による実測値と NIR 予測値との関係

### 2) Glucose

Glucose の検量線を作成するための基礎統計値を表 6 に示す。

表 6 Glucose の基礎統計値

検量線は原スペクトルの吸光度および二次微スペクトルの吸光度を説明変数、従来分析による Glucose の測定値を目的変数として重回帰分析により作成した。表 7 に原スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。検量線評価時の標準誤差 (SEP) は 5 波長の検量線が最も小さくなり、6 波長ではこれより値が増加したので、選択波長数は 5 とした。

表 7 原スペクトルを説明変数とした Glucose の重回帰分析結果

$$\text{Glucose (\%)} = 376.04 \times L(1688) - 492.53 \times L(1740) - 1.179 \times L(1944) - 2.752 \\ \times L(1952) + 101.437 \times L(2078) - 49.307 \quad \dots (4.3)$$

表 8 に二次微分スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。原スペクトルと同様、説明変数である波長数が増えるほど重相関係数 (R) は大きくなり、検量線作成時の標準誤差 (SEC) は減少した。しかしながら、検量線評価時の標準誤差 (SEP) は 2 波長の検量線が最も小さくなり、3 波長ではこれより値が増加した。二次微分スペクトルによる検量線は次式の通りである。

表 8 二次微分スペクトルを説明変数とした Glucose の重回帰分析結果

$$\text{Glucose (\%)} = -504535 \times L2(1316) + 118889 \times L2(1744) + 10.508 \quad \dots (4.4)$$

以上の結果より、Glucose の定量分析では、原スペクトルよりも二次微分スペクトルを説明変数として作成した検量線のほうが良好な結果を示すことが明らかになった。また、実測値と NIR 予測値について t 検定で評価したところ 1%の危険率で有意に適合したので、検量線は実用可能であると判断した。図 5 にこの検量線を用いた評価用試料の予測値と従来分析による実測値の関係を示す。

図 5 Glucose の検量線による実測値と NIR 予測値との関係

### 3) Fructose

Fructose の検量線を作成するための基礎統計値を表 9 に示す。

表 9 Fructose の基礎統計値

検量線は原スペクトルの吸光度および二次微スペクトルの吸光度を説明変数、従来分析による Fructose の測定値を目的変数として重回帰分析により作成した (表 10 参照)。

表 10 原スペクトルを説明変数とした Fructose の重回帰分析結果

検量線評価時の標準誤差 (SEP) は 3 波長の検量線が最も小さくなり、4 波長ではこれより値が増加した。これより、選択波長数は 3 として原スペクトルによる検量線を作成した。

$$\text{Fructose}(\%) = 107.48 \times L(2076) + 59.32 \times L(2232) - 116.03 \times L(2336) - 48.9 \quad \dots(4.5)$$

表 11 に二次微分スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。検量線評価時の標準誤差 (SEP) は 2 波長の検量線が最も小さくなり、3 波長ではこれより値が増加したため、選択波長数を 2 として検量線を作成した。

表 11 二次微分スペクトルを説明変数とした Fructose の重回帰分析結果

$$\text{Fructose}(\%) = -356076 \times L2(1324) + 3327.34 \times L2(1884) + 1.456 \quad \dots(4.6)$$

以上より、Fructose の定量分析では、原スペクトルよりも二次微分スペクトルを用いた検量線の方が良好な結果を示した。実測値と NIR 予測値について t 検定で評価したところ 1% の危険率で有意に適合したため、検量線は実用可能であると判断した。図 6 に評価用試料の近赤外法による予測値と従来分析による実測値の関係を示す。

図 6 Fructose の検量線による実測値と NIR 予測値との関係

#### 4) K

K の検量線作成に関する基礎統計値を表 12 に示す。表 13 に原スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。

表 12 K の基礎統計値

表 13 原スペクトルを説明変数とした K の重回帰分析結果

検量線評価時の標準誤差 (SEP) は 2 波長の検量線が最も小さくなったため、選択波長数は 2 として検量線を作成した。

$$K(\text{ppm}) = 1739000 \times L(1220) - 1739000 \times L(1540) + 200000 \quad \dots(4.7)$$

表 14 に二次微分スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。検量線評価時の標準誤差 (SEP) は 4 波長の検量線が最も小さくなったため、選択波長数を 4 として検量線を作成した。

表 14 二次微分スペクトルを説明変数とした K の重回帰分析結果

$$K(\text{ppm}) = -3.83 \times 109 \times L2(1332) - 1.08 \times 109 \times L2(1500) - 5 \times 108 \\ \times L2(2294) + 1.17 \times 108 \times L2(2376) + 100000 \quad \dots(4.8)$$

以上の結果より、K の定量分析では、原スペクトルを説明変数として作成した検量線が良好な結果を示した。t 検定による評価では、1% の危険率で有意に適合し実用可能であると判断できた。図 7 に予測値と従来分析による実測値の関係を示す。

表 6 Glucoseの基礎統計値

	サンプル数	レンジ	平均値	標準偏差
検量線作成用試料	103	0.18~0.95	0.43	0.17
検量線評価用試料	38	0.20~0.64	0.41	0.14

表 7 原スペクトルを説明変数としたGlucoseの重回帰分析結果

選択された波長						R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	$\lambda 5$	$\lambda 6$			
2076						0.29	0.17	0.135
1794	2076					0.47	0.16	0.135
1740	1952	2078				0.64	0.14	0.114
1688	1740	1952	2078			0.67	0.132	0.1032
1688	1740	1944	1952	2078		0.689	0.1304	0.1021
1552	1660	1740	1952	2078	2302	0.72	0.12	0.1180



表 8 二次微分スペクトルを説明変数としたGlucoseの重回帰分析結果

選択された波長			R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$			
1500			0.39	0.16	0.13
1316	1744		0.639	0.136	0.083
1316	1744	2140	0.678	0.13	0.089

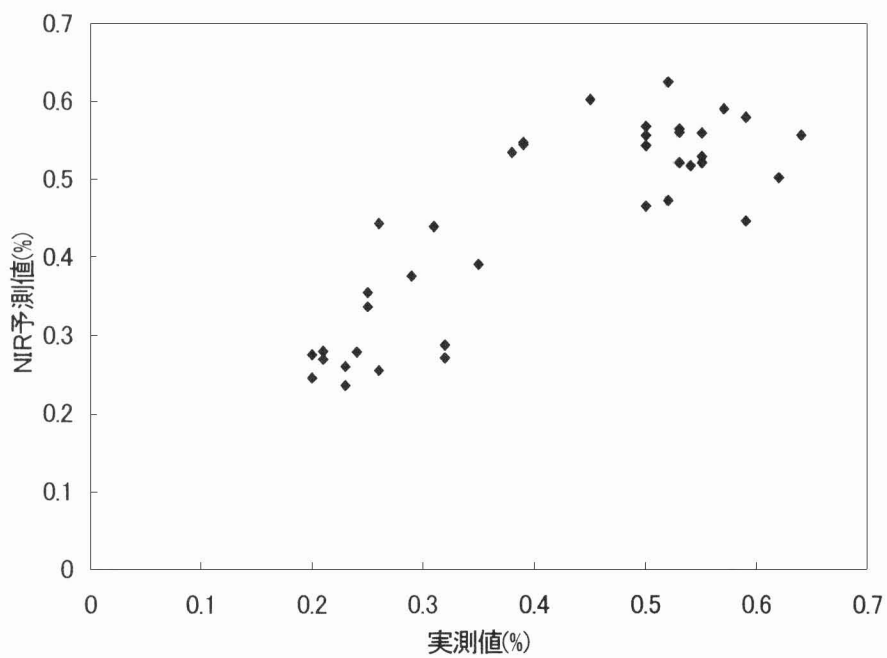


図5 Glucoseの検量線による実測値とNIR予測値との関係

表 9 Fructoseの基礎統計値

	サンプル数	レンジ(%)	平均値(%)	標準偏差
検量線作成用試料	98	0.26~0.84	0.43	0.13
検量線評価用試料	43	0.24~0.67	0.40	0.10

表 10 原スペクトルを説明変数としたFructoseの重回帰分析結果

選択された波長				R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$			
2076				0.36	0.119	0.109
2076	2336			0.5	0.111	0.097
2076	2232	2336		0.528	0.109	0.0955
1804	2076	2232	2336	0.5488	0.109	0.0958

表 11 二次微分スペクトルをを説明変数としたFructoseの重回帰分析結果

選択された波長					R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	$\lambda 5$			
1324					0.479	0.112	0.087
1324	1884				0.579	0.105	0.076
1324	1884	2462			0.5989	0.104	0.08119

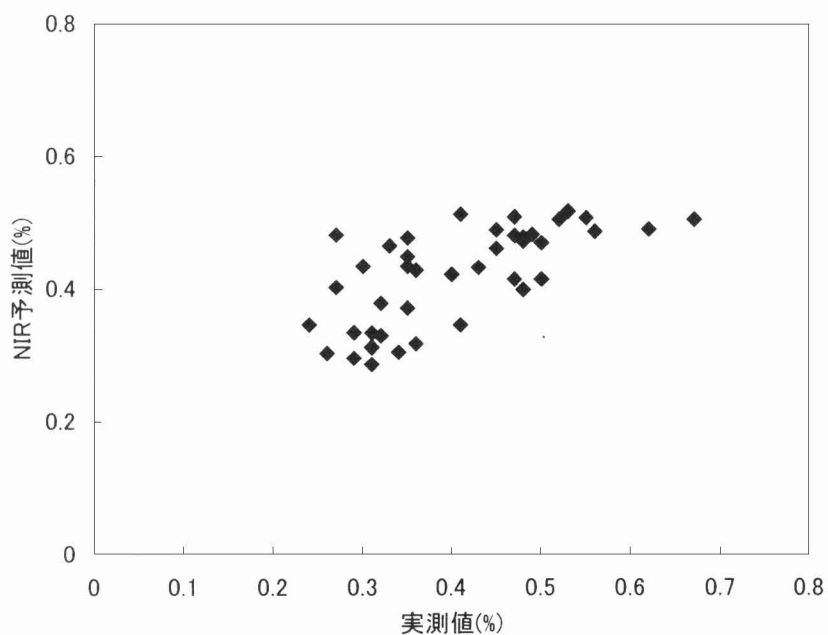


図6 Fructose の検量線による実測値とNIR予測値との関係

表 12 Kの基礎統計値

	サンプル数	レンジ	平均値	標準偏差
		1447.7～		
検量線作成用試料	102	7945.9	4374.3	1563.3
		1872.5～		
検量線評価用試料	39	7015.8	4022.7	1605.7

表 13 原スペクトルを説明変数としたKの重回帰分析結果

選択された波長			R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$			
1116			0.64	1203.9	965.48
1220	1540		0.74	1058.2	634.86
1230	1252	1540	0.77	1006.9	673.43

図 7 K の検量線による実測値と NIR 予測値との関係

5) S

S の検量線を作成するための基礎統計値を表 15 に示す。表 16 に原スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。

表 15 S の基礎統計値

表 16 原スペクトルを説明変数とした S の重回帰分析結果

検量線評価時の標準誤差 (SEP) は 3 波長の検量線が最も小さかったので、選択波長数は 3 として検量線を作成した。

$$S(\text{ppm}) = 3.36 \times 106 \times L(1150) - 3.12 \times 106 \times L(1158) - 23004.4 \times L(1934) + 25299 \quad \dots (4.9)$$

表 17 に二次微分スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。この結果より選択波長数は 2 として検量線を作成した。

表 17 二次微分スペクトルを説明変数とした S の重回帰分析結果

$$S(\text{ppm}) = -8.24 \times 108 \times L2(1290) - 8.45 \times 107 \times L2(2012) + 36127 \quad \dots (4.10)$$

以上より、S の定量分析では、二次微分スペクトルよりも原スペクトルを説明変数として作成した検量線のほうが良好な結果が得られることが明らかになった。また、実測値と NIR 予測値について t 検定で評価したところ 1% の危険率で有意に適合したので、実用可能であると判断した。図 8 に予測値と実測値の関係を示す。

図 8 S の検量線による実測値と NIR 予測値との関係

6) Mg

Mg の検量線を作成するための基礎統計値を表 18 に、重回帰分析結果を表 19 に示す。

表 18 Mg の基礎統計値

表 19 原スペクトルを説明変数とした Mg の重回帰分析結果

検量線評価時の標準誤差 (SEP) は 6 波長の検量線が最も小さくなったので、選択波長数は 6 として検量線を求めた。

$$Mg(\text{ppm}) = -18686.3 \times L(1886) + 46560.7 \times L(2062) - 61450 \times L(2074) + 32926.6 \times L(2376) + 18249.2 \times L(2418) - 1013.28 \times L(2498) - 34350 \quad \dots (4.11)$$

表 20 に二次微分スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。検量線評価時の標準誤差 (SEP) は 2 波長の検量線が最も小さくなり、3 波長ではこれより値が増加したので、選択波長数は 2 として検量線を求めた。

表 20 二次微分スペクトルを説明変数とした Mg の重回帰分析結果

$$Mg(\text{ppm}) = 2.0 \times 108 \times L2(1636) - 1.1 \times 106 \times L2(1982) - 2285.2 \quad \dots (4.12)$$

表 14 二次微分スペクトルを説明変数としたKの重回帰分析結果

選択された波長					R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	$\lambda 5$			
1332					0.637	1211.09	1024.60
1334	1500				0.76	1027.22	983.62
1332	1500	2294			0.844	852.36	962.37
1332	1500	2294	2376		0.853	833.65	916.77
1332	1500	2180	2294	2376	0.87	789.145	987.49

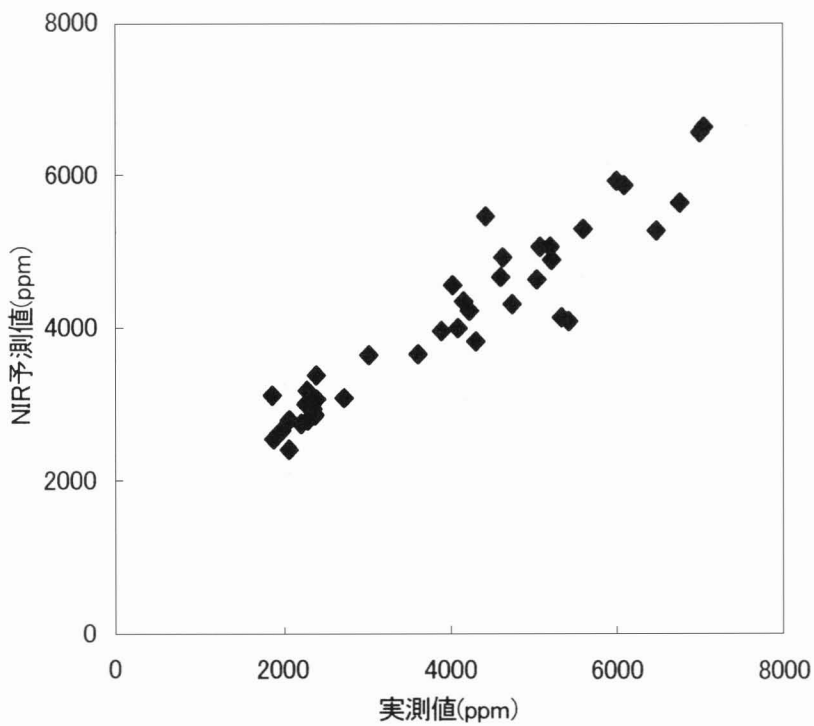


図7 Kの検量線による実測値とNIR予測値との関係

表 15 Sの基礎統計値

	サンプル数	レンジ	平均値	標準偏差
		1571.6～		
検量線作成用試料	97	5209.4	3035.9	669.5
		1906.5～		
検量線評価用試料	44	4135.5	2970.2	589.9

表 16 原スペクトルを説明変数としたSの重回帰分析結果

選択された波長				R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$			
1108				0.51	578.62	456.56
1150	1934			0.628	526.76	462.77
1150	1158	1934		0.65	517.9	462.43
1150	1158	1934	2334	0.66	512.95	468.63

表 17 二次微分スペクトルを説明変数としたSの重回帰分析結果

選択された波長			R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$			
2012			0.546	563.779	560.75
1290	2012		0.62	530.62	531.26
1290	2012	2078	0.672	50.447	552.26

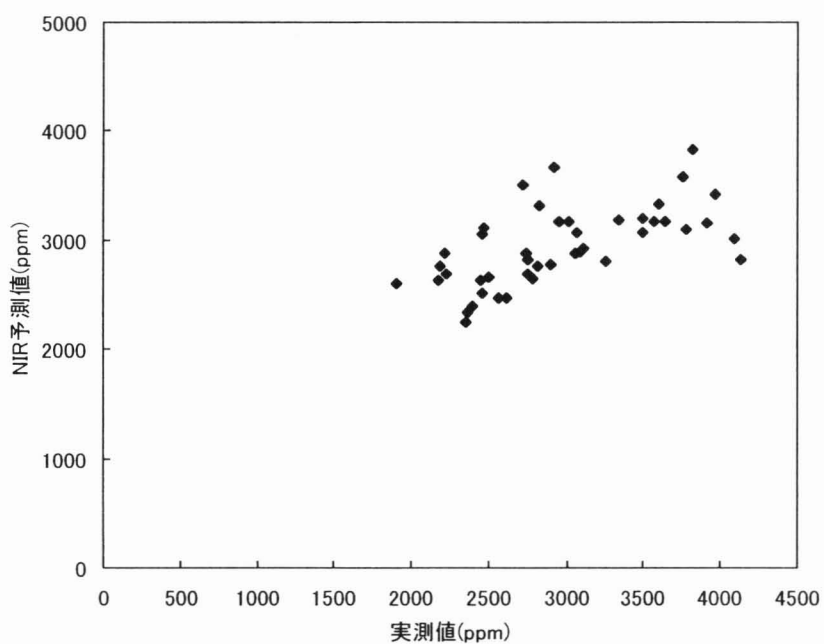


図8 Sの検量線による実測値とNIR予測値との関係



表 18 Mgの基礎統計値

	サンプル数	レンジ	平均値	標準偏差
		128.5～		
検量線作成用試料	105	408.6	257.0	62.0
		154.3～		
検量線評価用試料	36	358.1	250.9	50.6

表 19 原スペクトルを説明変数としたMgの重回帰分析結果

選択された波長							R	SEC	SEP
λ 1	λ 2	λ 3	λ 4	λ 5	λ 6	λ 7			
1100							0.399	57.12	44.46
1100	2410						0.49	54.57	43.994
1886	2322	2376					0.688	45.68	32.938
1886	2074	2376	2418				0.726	43.5	35.434
1886	2062	2074	2376	2418			0.7486	42.136	32.776
1886	2062	2074	2376	2418	2498		0.769	40.768	32.17
1886	1938	2062	2074	2366	2410	2418	0.7887	39.59	41.069

表 20 二次微分スペクトルを説明変数としたMgの重回帰分析結果

選択された波長				R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$			
1636				0.52	53.14	44.76
1636	1982			0.602	49.99	42.54
1636	1776	2010		0.646	48.04	44.32

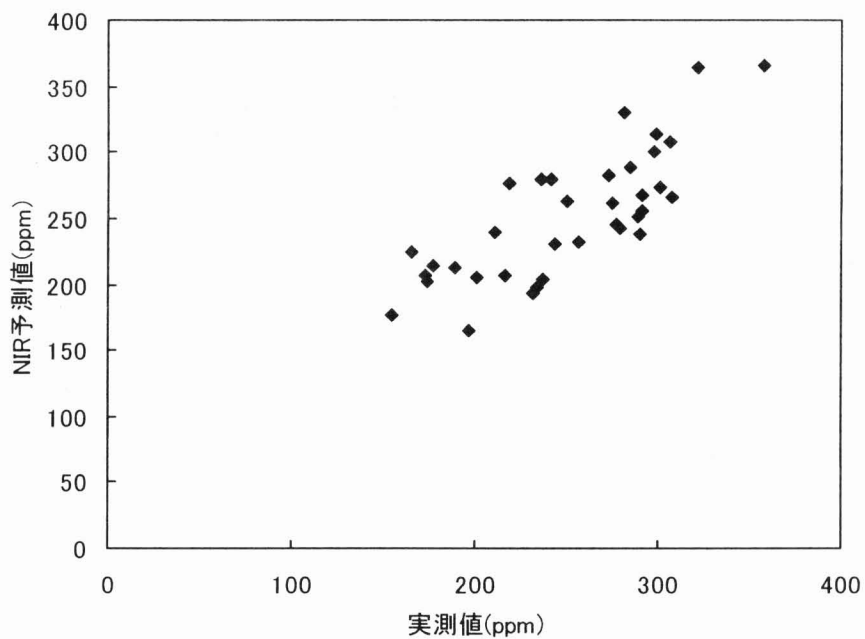


図9 Mgの検量線による実測値とNIR予測値との関係

以上より、Mg の検量線による定量分析では、二次微分スペクトルよりも原スペクトルを説明変数として作成した検量線のほうが良好な結果が得られることが明らかになった。また、実測値と NIR 予測値について t 検定で評価したところ 1% の危険率で有意に適合した。図 9 に予測値と実測値の関係を示す。

図 9 Mg の検量線による実測値と NIR 予測値との関係

7) P

P の検量線を作成するための基礎統計値を表 21 に示す。表 22 に原スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。

表 21 P の基礎統計値  
表 22 原スペクトルを説明変数とした P の重回帰分析線結果

検量線評価時の標準誤差 (SEP) は 4 波長の検量線が最も小さくなり、5 波長ではこれより値が増加したので、原スペクトルによる検量線を次のように作成した。

$$P \text{ (ppm)} = -148195 \times L(1396) + 158956 \times L(1862) - 268767 \times L(2206) + 305091 \times L(2222) - 43855 \quad \dots (4.13)$$

表 23 に二次微分スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。検量線評価時の標準誤差 (SEP) は 1 波長の検量線が最も小さくなったので、選択波長数は 1 として検量線を作成した。

表 23 二次微分スペクトルを説明変数とした P の重回帰分析結果

$$P \text{ (ppm)} = 5.16 \times 10^7 \times L(2204) - 1798.8 \quad \dots (4.14)$$

以上の結果より、今回作成した P の検量線による定量分析では、二次微分スペクトルよりも原スペクトルを説明変数として作成した検量線のほうが良好な結果が得られることが明らかになった。また、実測値と NIR 予測値について t 検定で評価したところ 1% の危険率で有意に適合した。図 10 にこの検量線を用いた評価用試料の予測値と実測値の関係を示す。

図 10 P の検量線による実測値と NIR 予測値との関係

8) Ca

Ca の検量線を作成するための基礎統計値を表 24 に示す。表 25 に原スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。

表 24 Ca の基礎統計値  
表 25 原スペクトルを説明変数とした Ca の重回帰分析結果

原スペクトルによる検量線は 6 波長を用いて次のように作成した。

$$Ca \text{ (ppm)} = 668103 \times L(1308) - 782915 \times L(1334) + 111807 \times L(1376) - 2129.4 \times L(1958) + 18458.6 \times L(2386) + 14172.9 \times L(2410) - 33140 \quad \dots (4.15)$$

表 21 Pの基礎統計値

	サンプル数	レンジ	平均値	標準偏差
検量線作成用試料	96	55.4～666.0	228.7	113.0
検量線評価用試料	45	75.5～371.9	200.1	77.6

表 22 原スペクトルを説明変数としたPの重回帰分析線結果

選択された波長					R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	$\lambda 5$			
1916					0.286	108.8	81.34
1916	2486				0.36	106.35	78.33
1378	2206	2248			0.569	94.39	75.301
1396	1862	2206	2222		0.677	84.98	64.35
1394	1862	2206	2222	2498	0.711	81.6	74.42

表 23 二次微分スペクトルを説明変数としたPの重回帰分析結果

選択された波長					R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	$\lambda 5$			
2204					0.3526	106.263	73.46
1794	1814				0.535	96.44	84.49
1794	1814	2190			0.586	93.03	84.59
1356	1792	1816	2386		0.647	87.996	87.385
1354	1454	1792	1816	2386	0.689	84.098	90.459

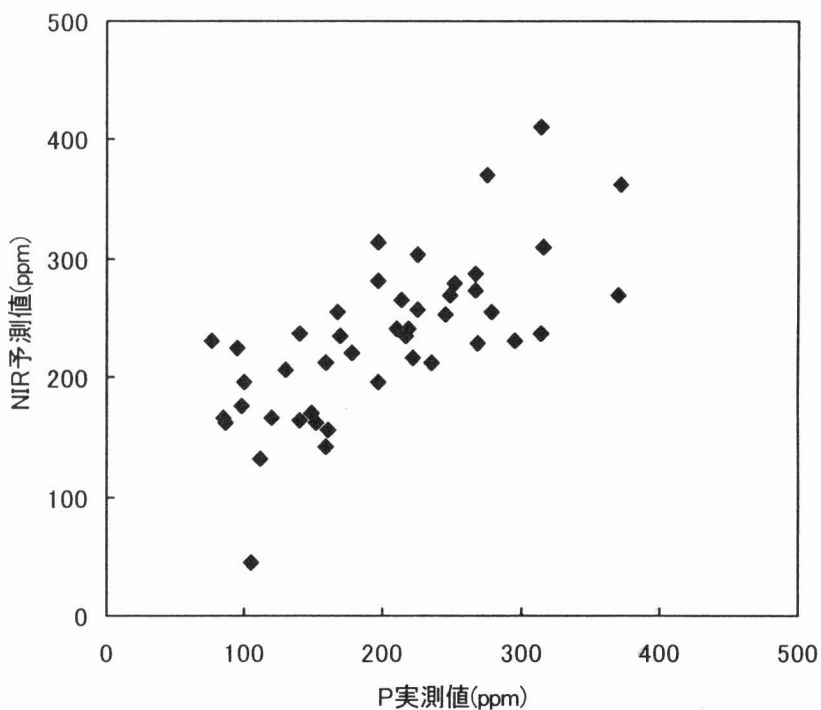


図10 Pの検量線による実測値とNIR予測値との関係

表 24 Caの基礎統計値

	サンプル数	レンジ	平均値	標準偏差
検量線作成用試料	102	58.3～ 494.3	190.6	94.8
検量線評価用試料	39	55.8～ 372.8	201.1	83.8

表 4.24 原スペクトルを説明変数としたCaの重回帰分析結果

選択された波長							R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	$\lambda 5$	$\lambda 6$	$\lambda 7$			
1100							0.5362	80.4	69.82
1100	1534						0.649	72.85	58.03
1334	1958	2386					0.813	56.089	51.46
1308	1334	1958	2386				0.837	52.92	46.55
1308	1334	1376	1958	2386			0.86	48.51	44.3498
1308	1334	1376	1958	2386	2410		0.8759	47.146	38.954
1232	1308	1334	1376	1850	1958	2410	0.88	46.544	40.849

表 26 二次微分スペクトルを説明変数としたCaの重回帰分析結果

選択された波長			R	SEC	SEP
$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$			
1716			0.624	74.44	63.68
1336	1498		0.8	57.26	34.33
1338	1498	1638	0.826	54.3	37.08

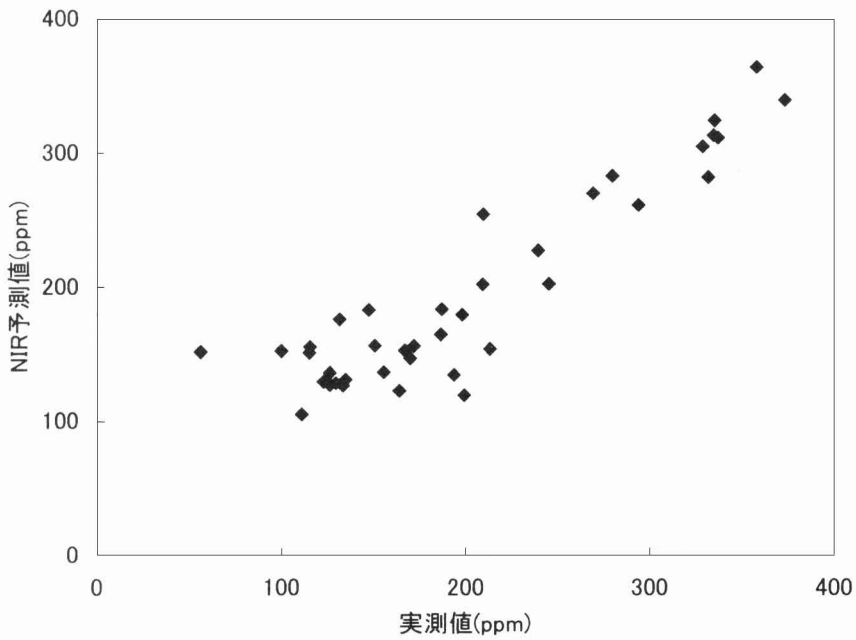


図11 Pの検量線による実測値とNIR予測値との関係

表 26 に二次微分スペクトルによる重回帰分析の結果を示す。

表 26 二次微分スペクトルを説明変数とした Ca の重回帰分析結果

二次微分スペクトルによる検量線は 2 波長を用いた。

$$\text{Ca (ppm)} = 1.82 \times 10^8 \times L^2(1336) + 3.54 \times 10^7 \times L^2(1498) + 2652.4 \quad \dots (4.16)$$

このように、Ca に関しては原スペクトルよりも二次微分スペクトルを説明変数として作成した検量線のほうが良好な結果が得られた。また、実測値と NIR 予測値について t 検定で評価したところ 1% の危険率で有意に適合した。図 11 に予測値と実測値の関係を示す。

図 11 P の検量線による実測値と NIR 予測値との関係

#### (4) 選択波長の確認

各成分の選択波長を確認するために、標準液を作成して検討を行った。

##### 1) Sucrose

超純水に 0, 10, 20 および 30% の Sucrose を添加し作成した標準液を用いて検討を行った。標準液のスペクトルには二次微分処理を施した。その結果、1300~1450 nm の波長帯で Sucrose の濃度によるスペクトルの変化が確認できた (図 12 参照)。これより選択波長 1396, 1442 nm は Sucrose の吸収帯に含まれていることがわかった。この波長は原スペクトルのままでは水の影響が強いため確認できなかった。また、Glucose および Fructose の吸収波長とも異なり、それらの影響を受けにくいので、利用可能であると判断した。

図 12 Sucrose 標準液の二次微分スペクトル

##### 2) Glucose

超純水に Glucose を添加し作成した 0, 10, 20 および 30% の標準液を用いて、そのスペクトルに二次微分処理を施して検討を行った。その結果、1580, 1695, 1740, 2100, 2272 および 2320 nm 付近で Glucose の吸収を確認することができた (図 13 参照)。検量線に選択された 1316, 1744 nm のうち 1744 nm が Glucose の吸収波長と一致し、この波長が Glucose の吸収帯から選択されたことがわかった。

図 13 Glucose 標準液の二次微分スペクトル

##### 3) Fructose

Fructose の 0, 10, 20 および 30% の標準液のスペクトルに二次微分処理を施して検討した結果、2100, 2272 および 2320 nm 付近の吸収を確認することができた (図 14 参照)。検量線に選択された 1324, 1884 nm とは一致していないが、標準液の 1884 nm 付近のスペクトルは標準液濃度の違いによる変化を確認できた。今後さらに検討してゆくことが必要である。

図 14 Fructose 標準液の二次微分スペクトル

##### 4) ミネラルの吸収波長

K, Mg, P などの選択波長を確認するため、KCl, CaCl<sub>2</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub> をそれぞれ超純水に添加した標準液を作成してスペクトルの検討を行った (図 15~18 参照)。

図 15 KCl 標準液の二次微分スペクトル



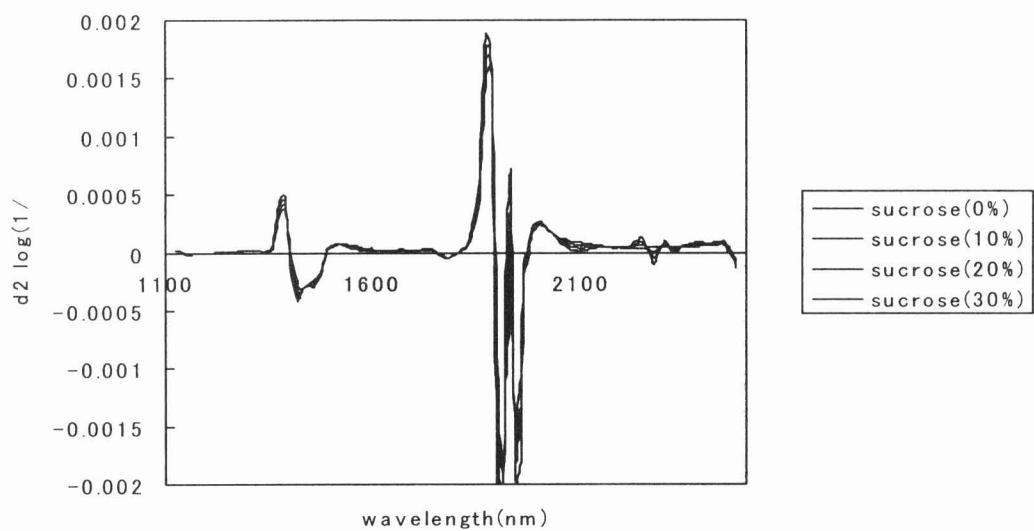


図12 Sucrose標準液の二次微分スペクトル

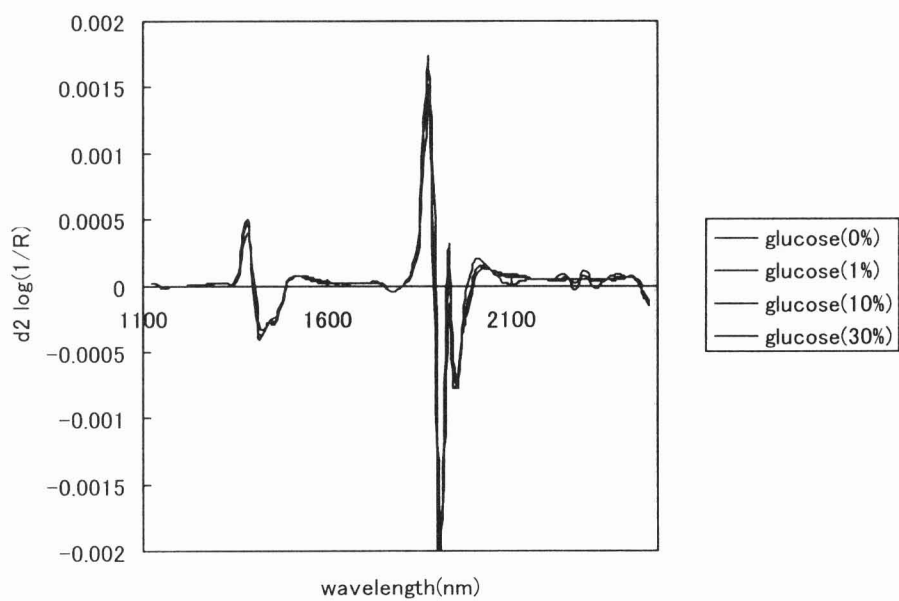


図13 Glucose標準液の二次微分スペクトル

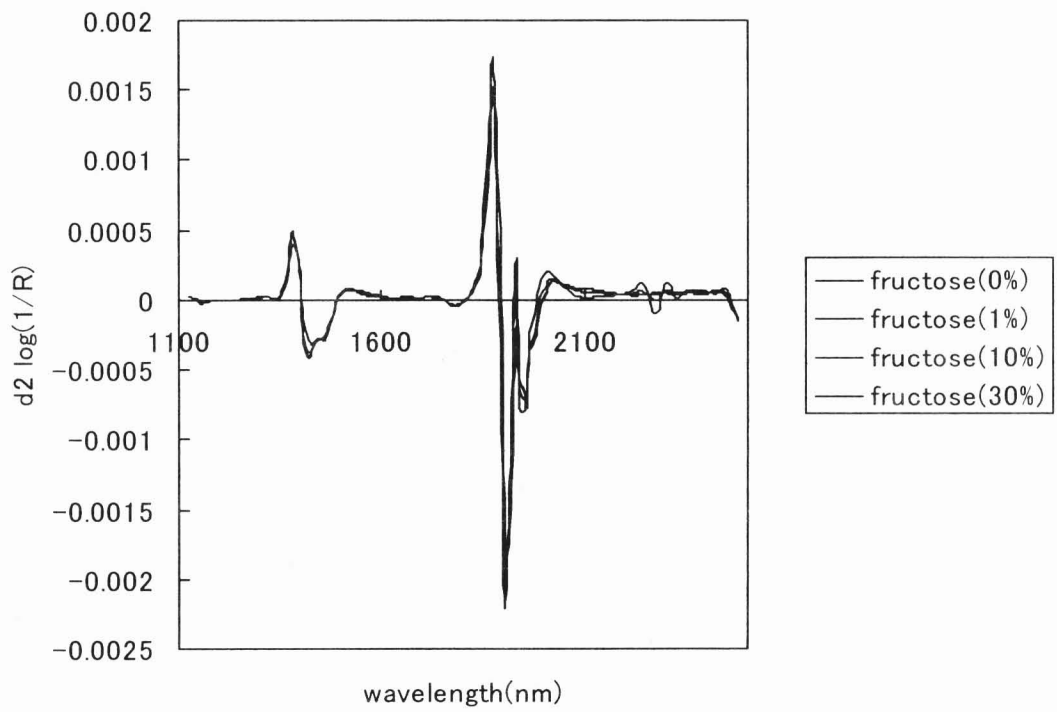


図14 Fructose 標準液の二次微分スペクトル

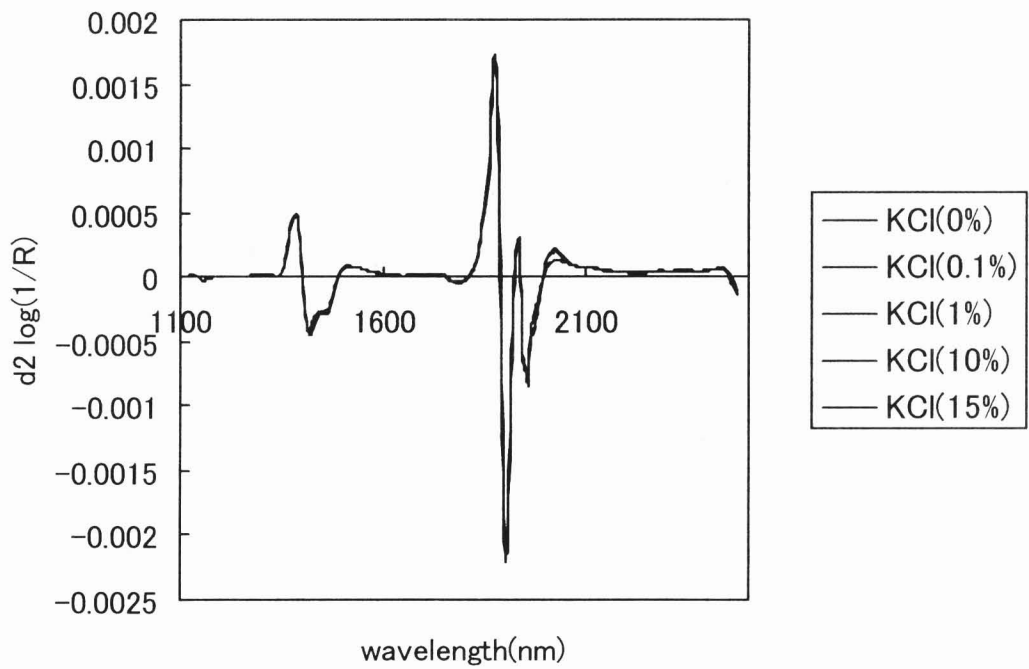


図15 KCl標準液の二次微分スペクトル

- 図 16 CaCl<sub>2</sub> 標準液の二次微分スペクトル  
 図 17 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 標準液の二次微分スペクトル  
 図 18 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 標準液の二次微分スペクトル

各標準液は特有のスペクトルを示しているものの、吸収を確認するには至らず、今後、検討を重ねる必要がある。

## 4. 結論

(1) 蔗汁に含まれる成分を ICP, HPLC, IC を用いて測定した結果を表 27 に示した。10ppm 以下の濃度の微量成分については測定値が 0 を示すものが多く、NIR による定量分析も困難であると判断した。

表 27 従来分析による蔗汁中の成分含有量

《1000ppm 以上》	Sucrose,	Glucose,	Fructose,	K,	S			
《100 ppm 以上》	Mg,	P,	Ca,					
《100 ppm 以下》	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ,	Si,	Na					
《10 ppm 以下》	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,	Mo,	Mn,	Al,	Cu,	B,	Fe,	Zn

(2) 各成分の実測値と NIR 予測値との関係について t 検定を行った結果, sucrose, glucose, K, S などの成分については 1% レベルで有意に適合し, 高い精度の検量線が作成できた。

表 28 t 検定による検量線の評価

《1%レベル》	Sucrose,	Glucose,	Fructose,	K,	S,	Mg,	P,	Ca,	Na,	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
《5%レベル》	Si									

(3) 標準液による選択波長の確認では, Sucrose, Glucose については確認できたが, Fructose および各ミネラル分については確認できなかった。

(4) 今後の課題として, 今回作成した検量線は 1% レベルで有意に適合し, 測定の可能性があると判断されたので再度これらの検量線を確認し, 予測の精度を向上させ, オンライン計測に向けた検討を重ねる必要がある。

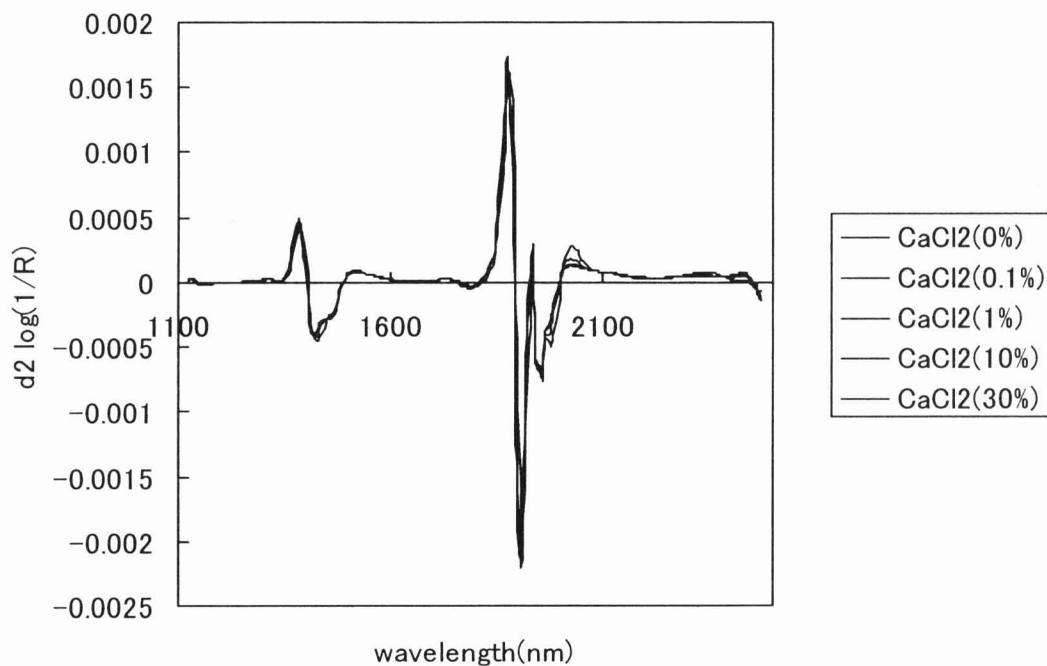


図16 CaCl<sub>2</sub>標準液の二次微分スペクトル

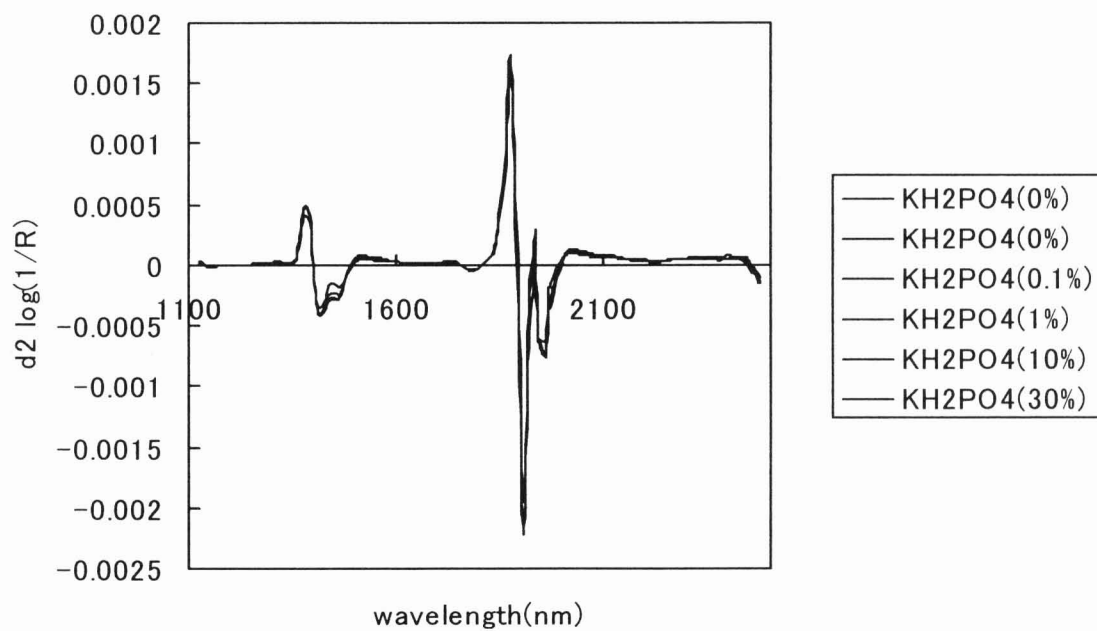


図17 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>標準液の二次微分スペクトル

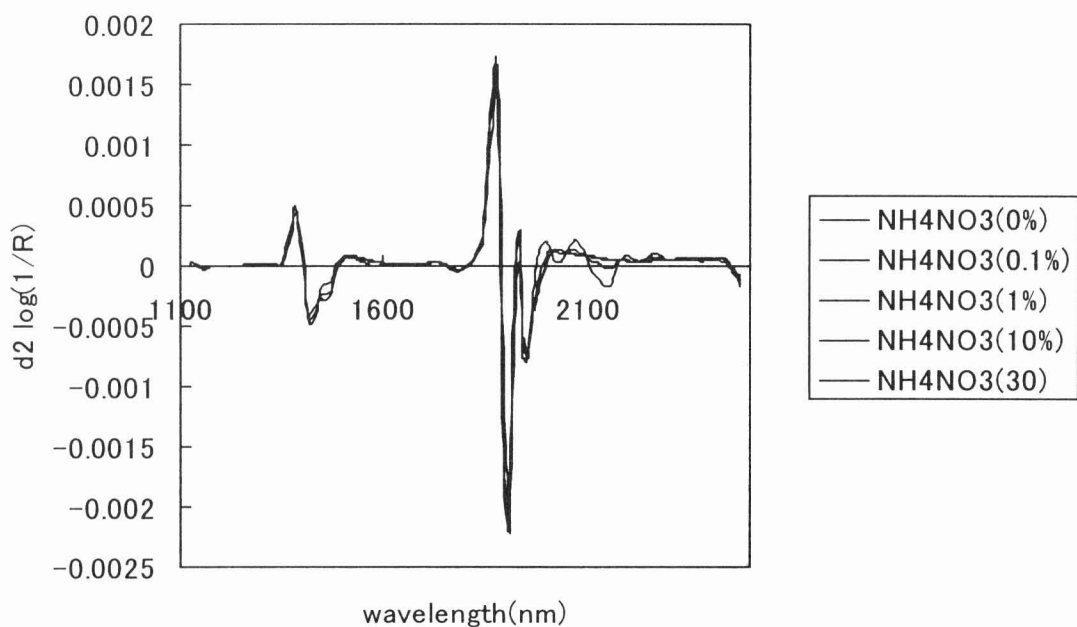


図18 NH4NO3標準液の二次微分スペクトル

表27 従来分析による蔗汁中の成分含有

《1000ppm 以上》	Sucrose, Glucose, Fructose, K, S
《100 ppm 以上》	Mg, P, Ca,
《100 ppm 以下》	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Si, Na
《10 ppm 以下》	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Mo, Mn, Al, Cu, B, Fe, Zn

表28 +検定による検量線の評

《1%》	Sucrose, Glucose, Fructose, K, S, Mg, P, Ca, Na, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
《5%》	Si,

# 土壌成分測定の可能性

## 1. はじめに

本研究では、NIR を利用した土壌成分測定システムを開発するための基礎的研究として、次の項目を検討した。

- ・ NIR による土壌成分の測定の可能性を検討する。測定成分は B, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Na, K, EC, pH とする。
- ・ 測定可能と判断された成分については検量線を作成する。
- ・ 測定が可能であれば、NIR を利用した土壌成分分析システムを検討する。

## 2. 研究方法

### (1) サンプリング

供試土壌は、糖度向上対策プロジェクトの一環として南大東島、北大東島に設置した固定サンプリング圃場から採取した。これらの圃場では土壌のほかに蔗汁、葉などの採取も行っている。試料は枯れ葉や根などの多い表土を避け、深さ 10~15cm から採取した。また、同一圃場内においても場所によって成分値に差があるので、1 圃場につき 5 点、対角線状に採取し、これを混合して 1 サンプルを作成した。

### (2) 化学分析

#### 1) 分析装置

化学分析では、ICP、N/C アナライザ、pH メータ、EC メータを用いた。各装置の測定項目は次の通りである。

ICP B, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Na, K,  
N/C アナライザ N, C,  
PH メータ pH(H<sub>2</sub>O)  
EC メータ EC

#### 2) 土壌調整方法

- ① サンプリングをした土壌を風乾する
- ② 乳鉢にて粉碎した後、枯れ葉などの有機物の除去
- ③ 粒径 2mm 以下に調整して試料瓶に保管
- ④ 15g の土壌に 75ml の超純水を加え 60 分間振とうする
- ⑤ ろ紙(No. 2)でろ過した後、アスピレータで吸引ろ過する

これらの前処理を施した溶液を ICP にかけた後、EC メータ、pH メータで測定を行った。

### (3) 近赤外吸光度測定

吸光度測定に用いるサンプルの種類は次の通りである。

- ① 乾土 恒温装置にて 110°C で 24 時間乾燥させた試料
- ② 風乾土 室温で乾燥させた試料
- ③ 浸出液 土壌と超純水を 1 : 5 で混合、振とう、ろ過した試料

土壌粉体①および②は粒径を 0.5mm 以下に調整して使用した。土壌温度は約 22°C となるように

努めた。

#### (4) 吸光度スペクトルの前処理

重回帰分析などによるキャリブレーションに先立って、各種要因によるスペクトルの変動の低減を目的に前処理が行われている。その方法として、平滑化(smoothing)、正規化(normalization)、微分などがあげられる。ここではスペクトルの二次微分処理を行った。特に土粒子の大きさにバラツキがある場合は吸光度の原スペクトルに影響を与えるため、二次微分処理が必要となる。これによって、バッググランドの影響を除去できる、2つまたはそれ以上の吸収帯がわずかな波長差で重なり合った場合でもその確認ができる、スペクトルが波長に対しシャープに上昇する部分に隠れた弱い吸収帯の確認ができる、ブロードなスペクトルの単一吸収位置の確認ができる。

微分処理は、スペクトルの構造を解析する上で、多重共線性のある程度改善し、検量線の精度を向上させる可能性がある。しかし、初めからシャープな吸収を持つ場合にも、セグメント（隣接しているデータの幾つかの集合）中のデータ数をあまり増加させたり、ギャップ（セグメント同志の間隔）を広くとると、吸収スペクトルの形が消滅する恐れもある。

#### (5) 検量線の作成

スペクトルデータから成分値を求める検量線の作成は定量・定性分析ソフト SESAME を用いて行った。重回帰の説明変数を選択する方法には、全可能回帰法、変数増加法、変数減少法、変数増減法、及び変数増減法がある。ここでは変数増加法を使用して検量線を作成し、波長は SEP(予測標準誤差)が小さくなる波長を選択した。

検量線を作成するために用いる試料を検量線作成試料、また精度確認のために用いる試料を検量線評価用試料とし、140 サンプル中、約 100 サンプルを検量線作成用に、残りを評価用に使用した。検量線評価用試料の選択は、成分値のレンジが作成用試料のレンジよりも狭くなるように設定した。

#### (6) 検量線の評価・確定

重回帰式の未知試料に対する測定精度は、予測値と化学分析値との残差の標準偏差や平均値によって評価される。この残差の標準誤差を SEP(予測標準誤差, standard error of prediction) という。SEP の値は説明変数の増加につれて減少するが、ある数以上では逆に増加するオーバーフィッティング現象がみられる。これは、重回帰式に説明変数を取り込みすぎて、検量線作成試料のみに適合し、他の試料には適合度が低くなったことを意味する。したがって、検量線の作成においては、このオーバーフィッティングが発生しない範囲に説明変数の数を抑えなければならない。

### 3. 結果と考察

#### (1) 粒径の影響

土壌などの粉体試料では、粒径や粒度の物理的特性が吸光度に影響を与える。これによるスペクトルの変化は検量線の精度に関係してくる。そこで、粒径によるスペクトルの変化の状態を調べ、対策を検討した。図 1 に粒径を 2mm, 0.5mm フルイで篩別して粒径を調整した時のスペクトルを示す。2mm 篩別土壌と 0.25mm 篩別土壌では、前者の吸光度が約 0.12 高くなった。これは粒径が大きいと光が拡散しやすくなるためであると考えられる。

図 1 異なる粒径の原スペクトル

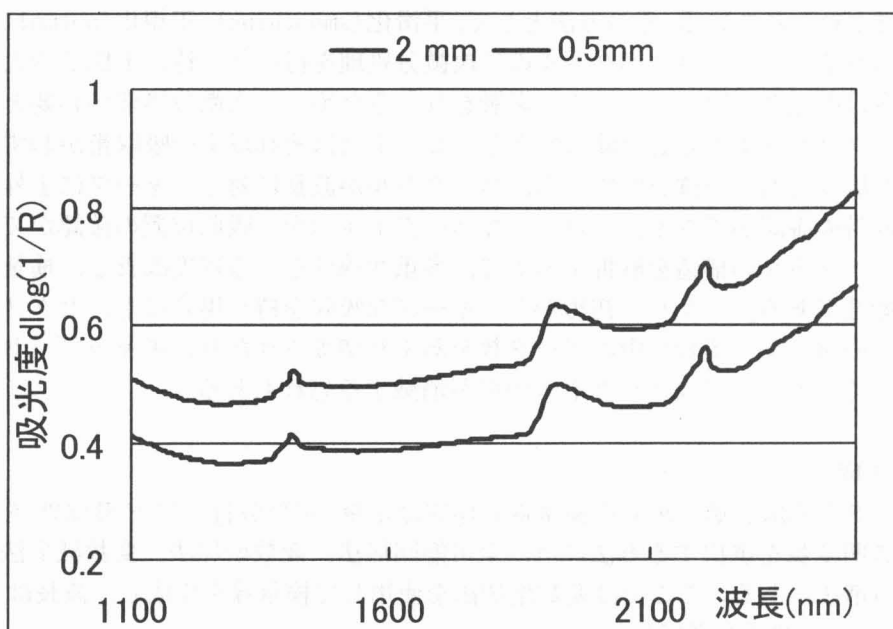


図1 異なる粒径の原スペクトル

表1 異なる粒径の原スペクトル比較

	0.5mm	2mm	差
サンプル数	234	234	0
平均	0.449567	0.57304	-0.12347
標準偏差	0.079793	0.097233	-0.01744
自由度	233		
統計量 : t	-103.1357		
t(0.05)	1.6514		



原スペクトルで土壌成分測定の可能性を判断するため、2種のスペクトルの差の検定を行ったところ不可と判定された(表1)。

表1 異なる粒径の原スペクトル比較

	0.5mm	2mm	差
サンプル数	234	234	0
平均	0.449567	0.57304	-0.12347
標準偏差	0.079793	0.097233	-0.01744
自由度	233		
統計量 : t	-103.1357		
t(0.05)	1.6514		

図2に粒径2mm試料と0.5mm試料の吸光度の散布図を作成した。相関係数はほぼ1で高い相関を示した。この結果、スペクトルの形状、特に、ピーク位置は変わらず、上下に平行移動することがわかった。

図2 異なる粒径の吸光度の散布図

図3に示す二次微分スペクトルを見ると、1400nm付近で多少のずれは見られるものの粒径による差は小さくなっている。1400nm付近の差はおそらく水分の影響であると考えられる。t検定を行った結果、2つのスペクトルは1%レベルで有意であり差は認められない。原スペクトルでは5%レベルで棄却されたことから、粒径によるずれは二次微分を施すことによって除去できることがわかる(表2)。

図3 異なる粒径の二次微分スペクトル

表2 異なる粒径の二次微分スペクトルの比較

	0.5mm	2mm	差
スペクトル数	230	230	0
平均	8.01E-7	7.89E-8	1.23E-6
標準偏差	3.94E-5	4.16E-5	-2.3E-6
自由度	229		
統計量 : t	0.0315		
t(0.01)	2.3427		

## (2) 水分の影響

供試土壌の含水率は約1%~14%で、測定可能な範囲(20%以下)にはあるが、土壌成分は微量であることから、水の影響は無視できない(図4)。これらは乾土および風乾土(含水率約8%)の吸光度スペクトルの二次微分であるが、約1450nmと1900nm付近に差が見られる。これは水の吸収によるものと考えられ、大きい所では二次微分値が約3~5倍も異なっている。この差がどのように測定に関わるかを調べるために、乾土、風乾土の両方で検量線作成を行った。

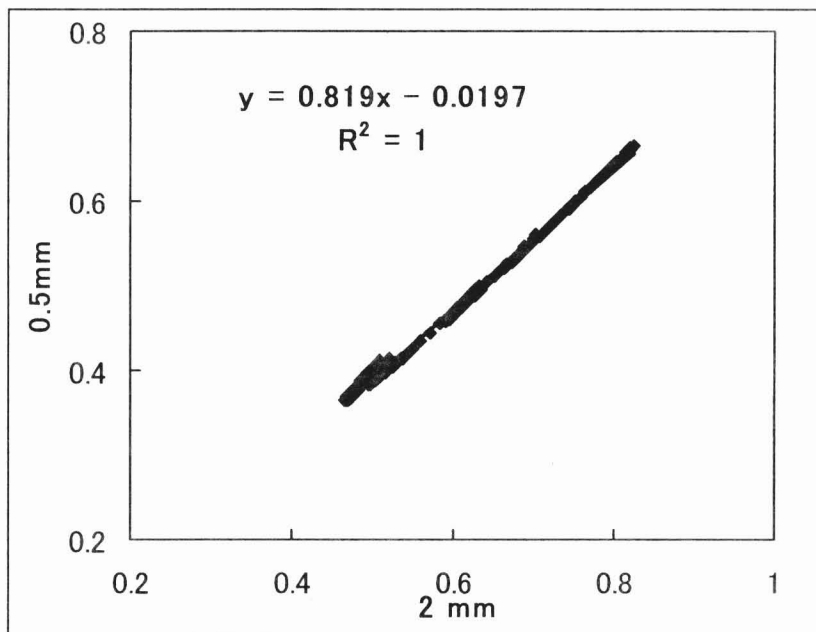


図2 異なる粒径の吸光度の散布図

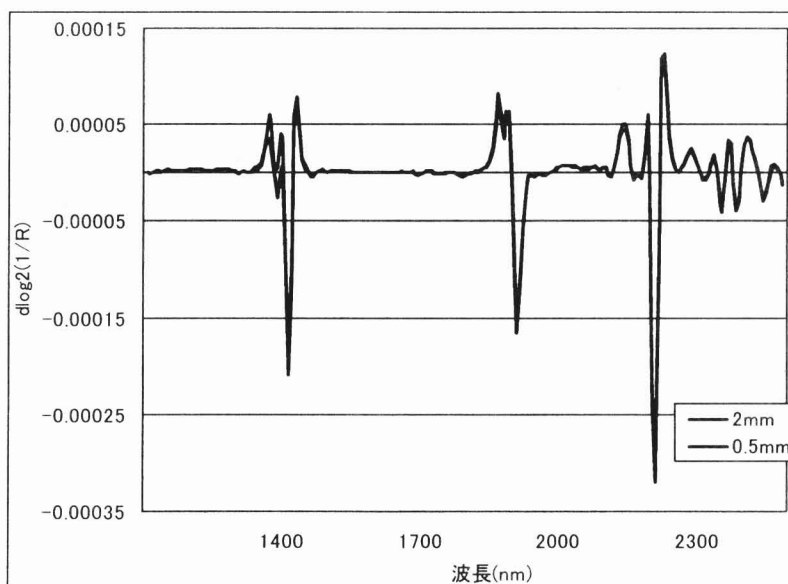


図3 異なる粒径の二次微分スペクト

表 2 異なる粒径の二次微分スペクトルの比較

	0.5mm	2mm	差
スペクトル数	230	230	0
平均	8.01E-7	7.89E-8	1.23E-6
標準偏差	3.94E-5	4.16E-5	-2.3E-6
自由度	229		
統計量：t	0.0315		
t(0.01)	2.3427		

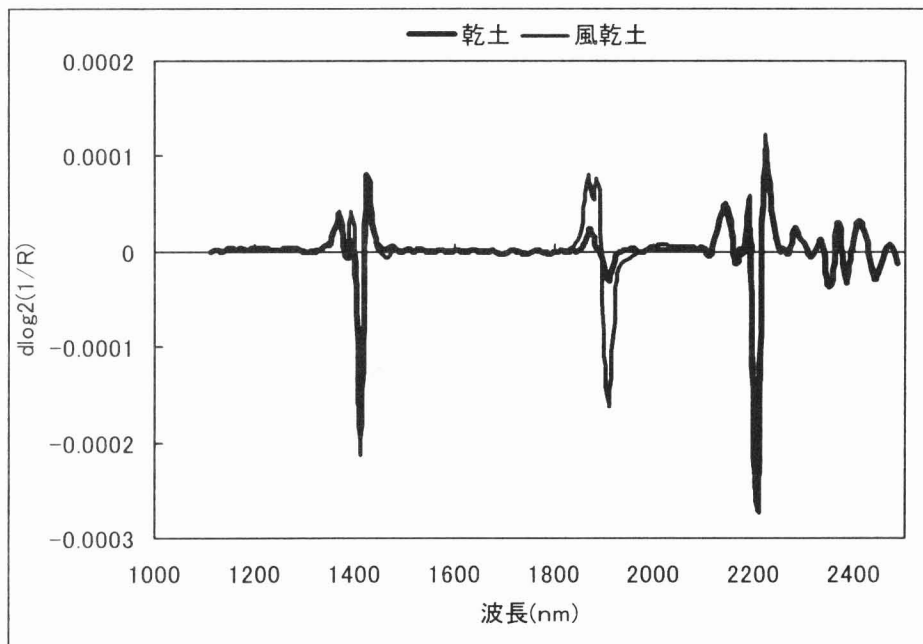


図4 乾土と風乾土の二次微分スペクト

図4 乾土と風乾土の二次微分スペクトル

### (3) TN

#### (a) 乾土, 二次微分処理

乾土におけるTNの検量線作成結果を表3に示す。これは前処理に二次微分を施したものである。図5にNIR推定値と実測値の関係を示す

表3 乾土におけるTNの重回帰分析(二次微分)

図5 TNのNIR推定値と実測値の散布図(乾土, 二次微分)

#### (b) 乾土, 原スペクトル

乾土におけるTNの検量線(原スペクトルを使用)作成結果を表4に示す。図6にNIR推定値と実測値の関係を示す。

表4 乾土におけるTNの重回帰分析(原スペクトル)

図6 TNのNIR推定値と実測値の散布図(乾土, 原スペクトル)

#### (c) 風乾土, 二次微分処理

風乾土におけるTNの検量線(二次微分)作成結果を表5に示す。図7にNIR推定値と実測値の関係を示す。

表5 風乾土におけるTNの重回帰分析(二次微分)

図7 TNのNIR推定値と実測値の散布図(風乾土, 二次微分)

このように、乾土と比べてSEPが0.0091となり精度が落ちた。水の吸収が他の成分の吸収を隠してしまうため、検量線作成には乾土を用いた方が良いと考えられる。

#### (d) 浸出液, 二次微分

浸出液におけるTNの検量線(二次微分)作成結果を表6に示す。図8にNIR推定値と実測値の関係を示す。

表6 浸出液におけるTNの重回帰分析(二次微分)

図8 TNのNIR推定値と実測値の散布図(浸出液, 二次微分)

浸出液はSEPが0.010と高くなることから、検量線作成、試料測定に乾土を用いるのが最も良いと考えられる。

### (4) TC

乾土におけるTCの検量線(二次微分)作成結果を表7に示す。図9にNIR推定値と実測値の関係を示す。

表3 乾土におけるTNの重回帰分析(二次微分)

$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	$\lambda 5$	$\lambda 6$	R	SEC	SEP
1836						0.549	0.017	0.0117
1320	1836					0.621	0.016	0.0120
1788	1890	2398				0.726	0.014	0.0109
1324	1772	2046	2148			0.847	0.011	0.0809
1324	1772	1848	2046	2148		0.861	0.010	0.0066
1230	1342	1772	1836	2046	2404	0.881	0.010	0.0077

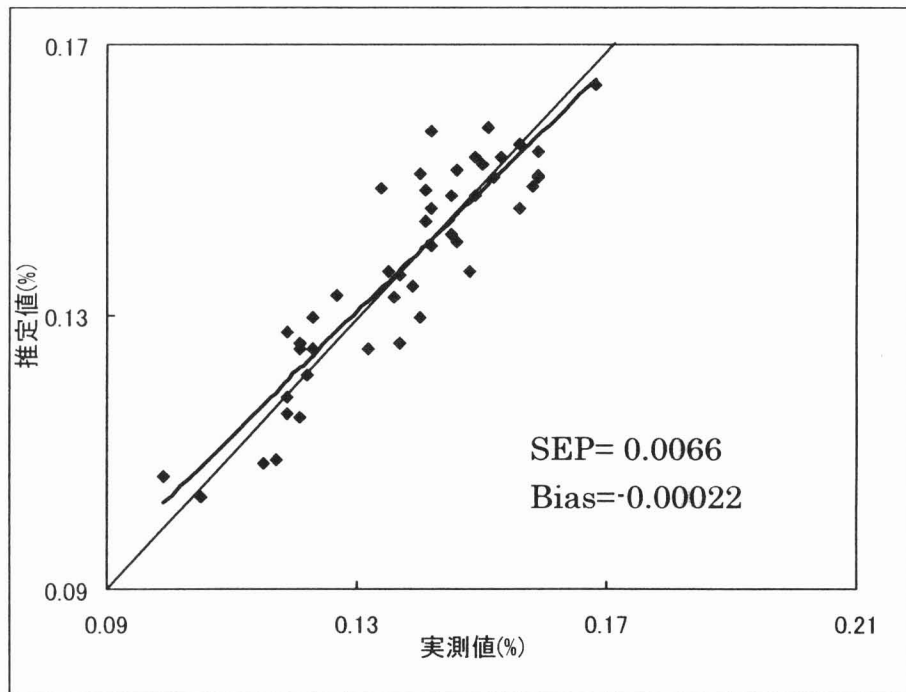


図5 TNの NIR推定値と実測値の散布図(乾土、二次微)

表4 乾十におけるTNの重回帰分析(原スペクトル)

$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$	$\lambda_6$	$\lambda_7$	$\lambda_8$	$\lambda_9$	R	SEC	SEP
1412									0.176	0.019	0.015
1954	2066								0.585	0.016	0.0120
1100	1946	2066							0.650	0.015	0.0123
1184	1888	1950	2074						0.703	0.014	0.0118
1222	1392	1888	1950	2094					0.720	0.014	0.0117
1366	1392	1858	2018	2098	2116				0.800	0.012	0.0091
1684	1696	2020	2042	2078	2096	2116			0.872	0.010	0.0089
<b>1684</b>	<b>1696</b>	<b>2020</b>	<b>2042</b>	<b>2078</b>	<b>2096</b>	<b>2116</b>	<b>2486</b>		<b>0.884</b>	<b>0.010</b>	<b>0.0081</b>
1684	1696	1746	2024	2042	2078	2096	2116	2486	0.895	0.009	0.0085

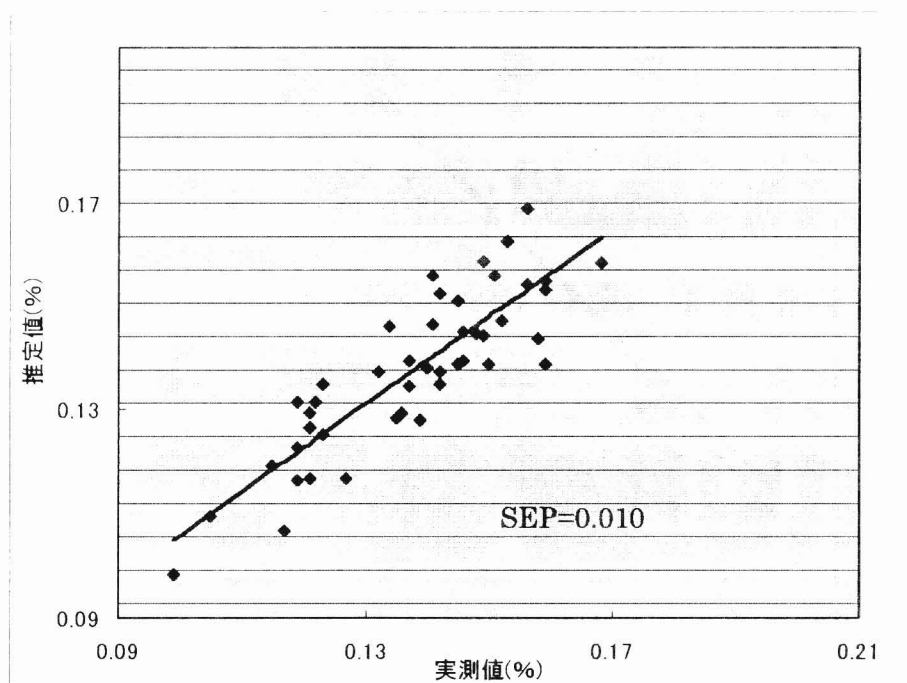


図6 TNのNIR推定値と実測値の散布図(乾十 原スペクト)

表5 風乾十におけるTNの重回帰分析(二次微

$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$	$\lambda_6$	R	SEC	SEP
1756						0.347	0.0183	0.012
1690	1726					0.481	0.0172	0.114
1674	1728	2102				0.567	0.0162	0.011
1674	1700	1732	2096			0.604	0.0158	0.010
1244	1674	1700	1730	2092		0.633	0.0154	0.009
1172	1238	1674	1700	1730	2092	0.642	0.0154	0.009

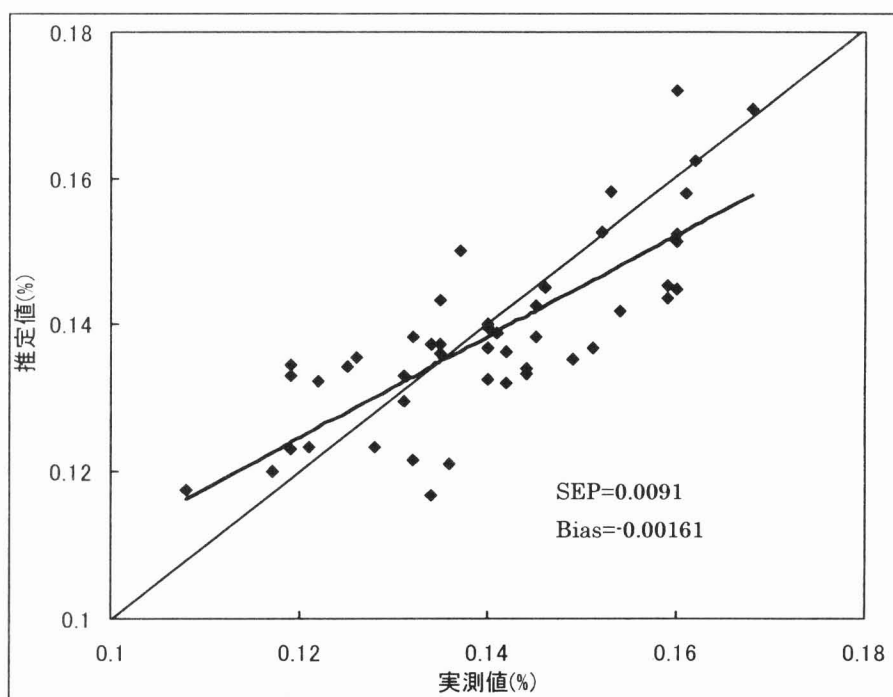


図7 TNのNIR推定値と実測値の散布図(風乾十 二次微分)

表6 滲出液におけるTNの重回帰分析(二次微

$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	$\lambda 5$	R	SEC	SEP
1476					0.395	0.018	0.013
1478	2438				0.469	0.017	0.012
1478	2022	2438			0.505	0.017	0.012
1172	1210	1342	2022		0.570	0.016	0.010
1172	1210	1342	1982	2318	0.611	0.016	0.011

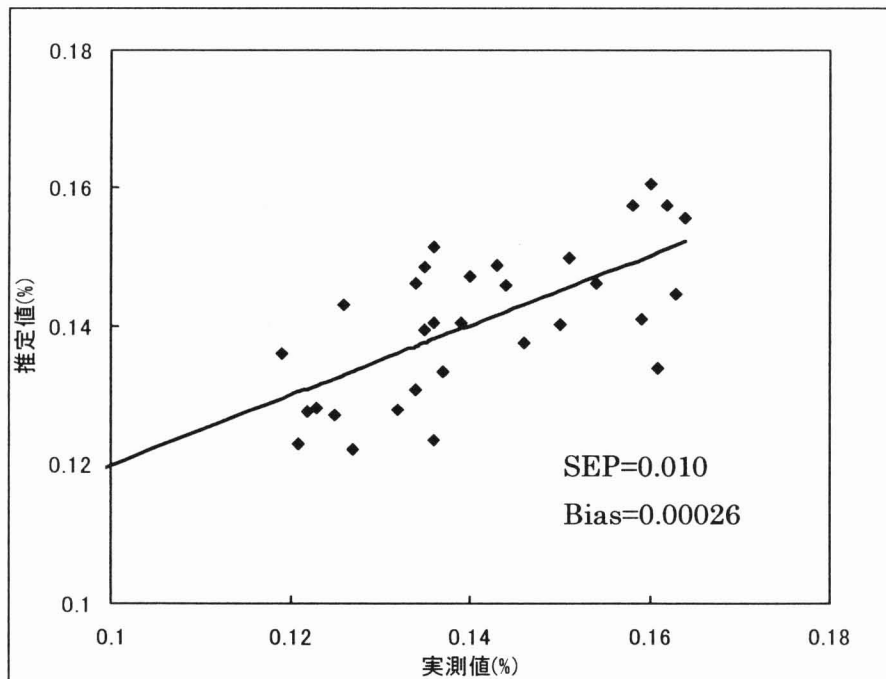


図8 TNのNIR推定値と実測値の散布図(滲出液 二次微



表 7 乾土における TC の重回帰分析(二次微分)

図 9 TC の NIR 推定値と実測値の散布図(乾土, 二次微分)

(5) Mg

乾土における Mg の検量線 (二次微分) 作成結果を表 8 に示す。図 10 に NIR 推定値と実測値の関係を示す。

表 8 乾土における Mg の重回帰分析(二次微分)

図 10 Mg の NIR 推定値と実測値の散布図(乾土, 二次微分)

(6) Si

乾土における Si の検量線 (二次微分) 作成結果を表 9 に示す。図 11 に NIR 推定値と実測値の関係を示す。

表 9 乾土における Si の重回帰分析(二次微分)

図 11 Si の NIR 推定値と実測値の散布図(乾土, 二次微分)

(7) P

乾土における検量線 (二次微分) 作成結果を表 10 に示す。図 12 に NIR 推定値と実測値の関係を示す。

表 10 乾土における P の重回帰分析(二次微分)

図 12 P の NIR 推定値と実測値の散布図(乾土, 二次微分)

(8) K

乾土における K の検量線 (二次微分) 作成結果を表 11 に示す。図 13 に NIR 推定値と実測値の関係を表 5-10-1 に示す。

表 11 乾土における K の重回帰分析(二次微分)

図 13 K の NIR 推定値と実測値の散布図(乾土, 二次微分)

(9) pH

乾土における pH の検量線 (二次微分) 作成結果を表 12 に示す。図 14 に NIR 推定値と実測値の観形を示す。

表 12 乾土における pH の重回帰分析(二次微分)

図 14 pH の NIR 推定値と実測値の散布図(乾土, 二次微分)

(10) EC

乾土における EC の検量線 (二次微分) 作成結果を表 13 に示す。図 15 に NIR 推定値と実測値の

表7 乾十におけるTCの重回帰分析(二次微)

$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	$\lambda 5$	$\lambda 6$	$\lambda 7$	R	SEC	SEP
1884							0.579	0.222	0.234
1694	1724						0.793	0.167	0.153
1694	1724	2432					0.821	0.158	0.153
1722	1814	2160	2312				0.851	0.146	0.110
1724	1802	2160	2278	2312			0.872	0.137	0.104
1564	1724	1802	2160	2278	2312		0.880	0.134	0.104
1564	1724	1802	2160	2278	2312	2336	0.884	0.132	0.108

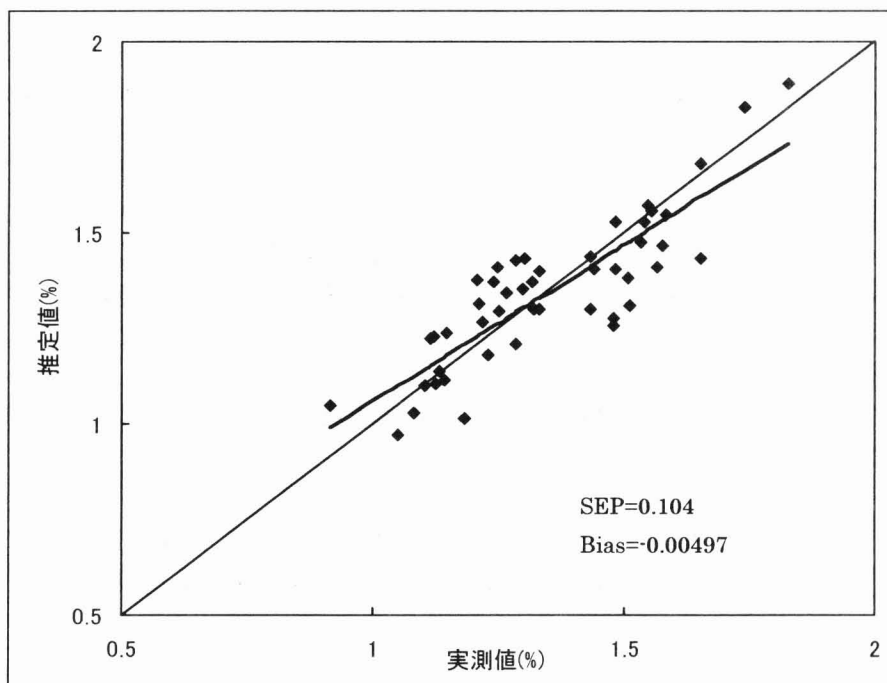


図9 TCのNIR推定値と実測値の散布図(乾十、二次微)

表8 乾十におけるMgの重回帰分析(二次微)

$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	$\lambda 5$	R	SEC	SEP
1940					0.222	0.599	0.403
1840	1938				0.291	0.590	0.417
1844	1896	1940			0.390	0.571	0.436
1896	1938	2078	2184		0.537	0.526	0.401
1896	1938	2076	2182	2218	0.610	0.496	0.444

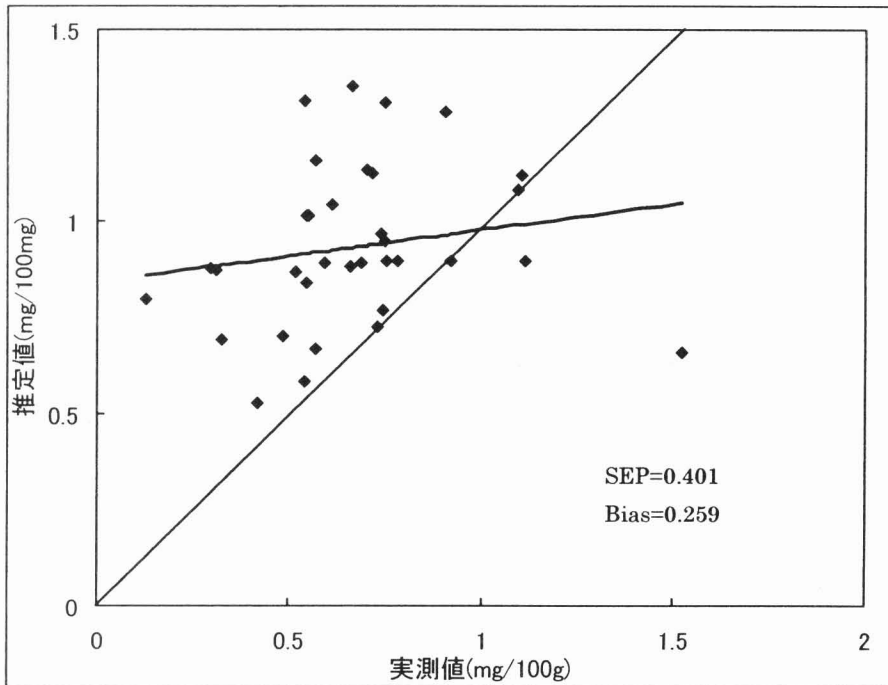


図10 MgのNIR推定値と実測値の散布図(乾十 二次微分)

表9 藪十におけるSiの重回帰分析(二次微)

	$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	R	SEC	SEP
1996				0.517	0.860	0.335
1990		2344		0.553	0.842	0.329
1988		2282	2350	0.610	0.804	0.461

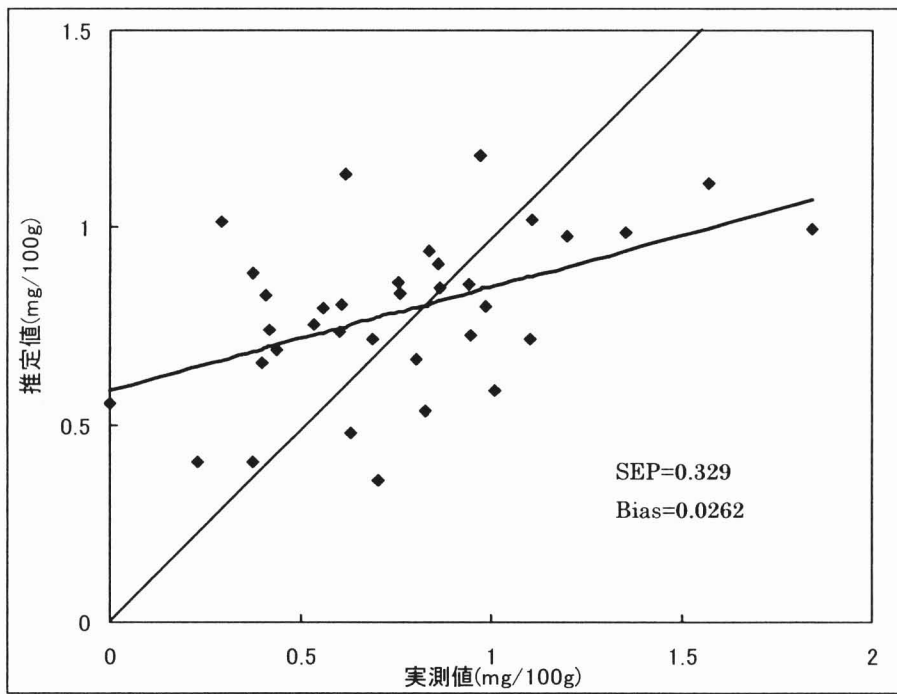


図11 SiのNIR推定値と実測値の散布図(藪十, 二次微分)

表10 乾十におけるPの重回帰分析(二次微)

$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	R	SEC	SEP
1836				0.435	1.475	1.081
1782	1836			0.487	1.439	1.010
1782	1838	1980		0.516	1.420	0.972
1782	1838	1934	1980	0.535	1.409	0.983

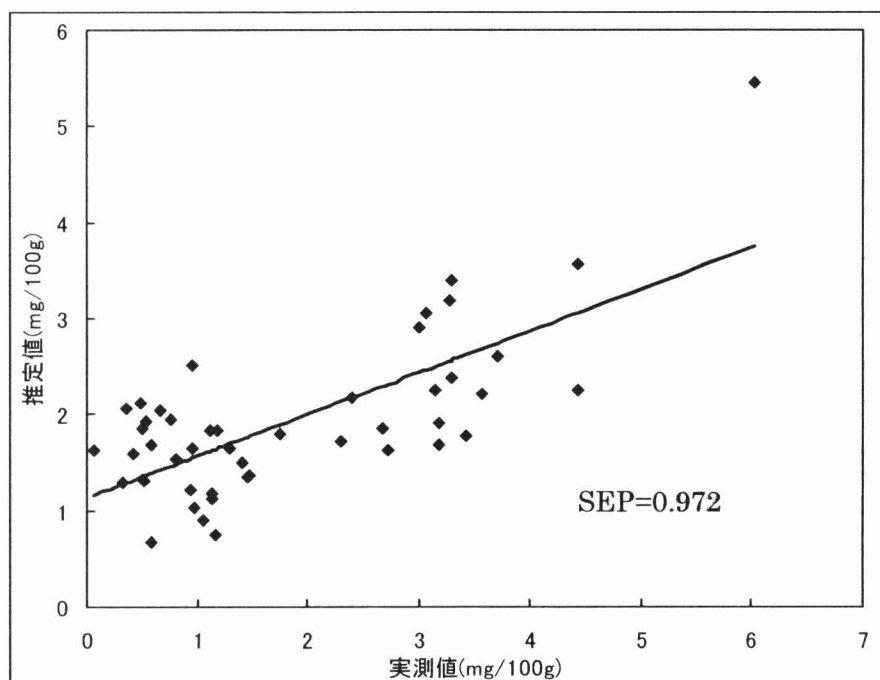


図12 PのNIR推定値と実測値の散布図(乾十、二次微)

表11 乾十におけるKの重回帰分析(二次微)

$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	R	SEC	SEP
1876			0.304	3.738	2.218
1868	2074		0.438	3.548	2.337
1870	2072	2154	0.508	3.418	2.584

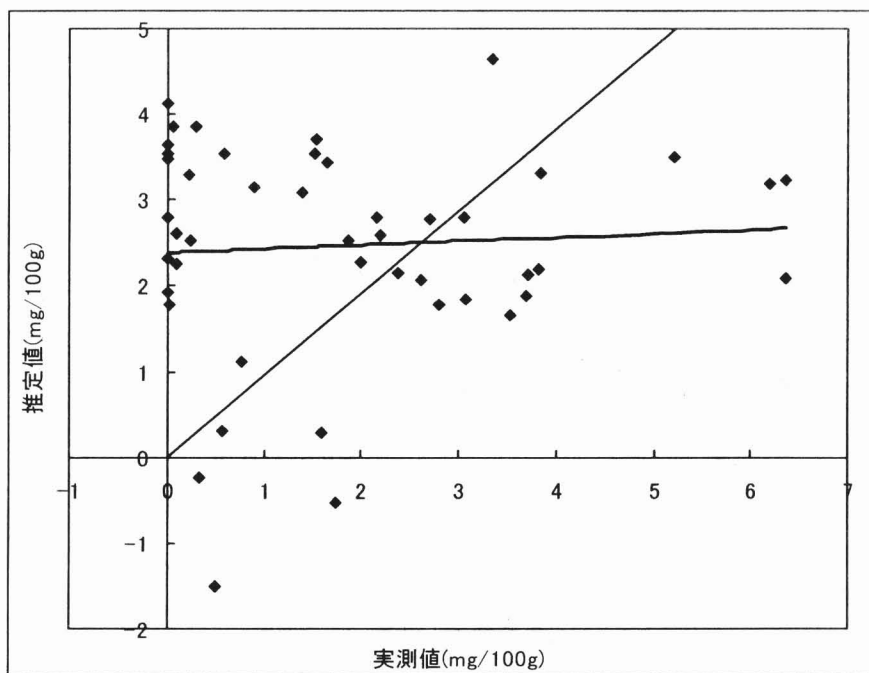


図13 KのNIR推定値と実測値の散布図(乾十、二次微)

表12 乾十におけるpHの重回帰分析(二次微)

$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	$\lambda 5$	$\lambda 6$	$\lambda 7$	$\lambda 8$	R	SEC	SEP
1844								0.415	1.008	0.746
1378	1842							0.635	0.86	0.678
1534	1840	2308						0.701	0.798	0.610
1532	1842	2158	2308					0.763	0.727	0.513
1376	1518	1844	2158	2308				0.811	0.661	0.457
1376	1518	1844	2158	2308	2432			0.821	0.648	0.445
1372	1518	1844	1896	1940	2160	2308		0.836	0.626	0.407
1312	1464	1518	1844	1938	2166	2308	2390	0.857	0.592	0.469

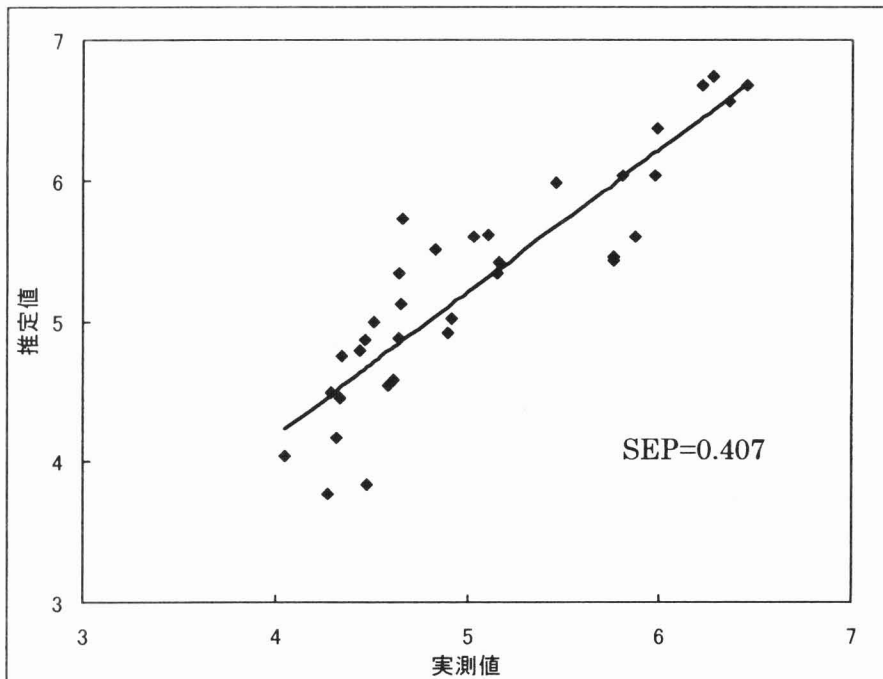


図14 pHのNIR推定値と実測値の散布図(乾十、二次微)

関係を示す。

表 13 乾土における EC の重回帰分析 (二次微分)

図 15 EC の NIR 推定値と実測値の散布図(乾土, 二次微分)

### (1 1) 含水率

風乾土における含水率(H2O)の検量線(二次微分)作成結果を表 14 に示す。図 16 に NIR 推定値と実測値の関係を示す。

表 14 風乾土における含水率の重回帰分析(二次微分)

図 16 含水率の NIR 推定値と実測値の散布図(風乾土, 二次微分)

### (1 2) C/N 比

乾土における C/N 比の検量線(二次微分)作成結果を表 15 に示す。図 17 に NIR 推定値と実測値の関係を示す。

表 15 乾土における C/N 比の重回帰分析(二次微分)

図 17 C/N 比の NIR 推定値と実測値の散布図(乾土, 二次微分)

### (1 3) 推定精度による NIR 推定可否判断

NIR を用いた測定が可能か否かを判断するために、土壌成分の NIR 推定値と実測値について t 検定を行った。その結果を表 16 に示す。

表 16 推定精度一覧表

Mg, Si, P, Na, K, TC, TN, pH, EC, 含水率, C/N 比は 1%レベルで有意であり、これらの成分はある程度の精度で NIR による測定が可能であると判断した。B, Al, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo は化学分析による成分測定値の大多数がゼロもしくはそれに近い値であったので、NIR による測定は困難と判断した。

## 5 むすび

本研究によって土壌成分の簡易測定の可能性があることを確認できた。NIR による測定が可能になれば、化学分析で約 10 時間要した測定が NIR では 2 分にまで短縮できた。さらに今後の研究によっては乾燥処理が不要となる可能性も秘めている。

今回作成した検量線はサンプルの成分レンジが狭く、採取地域が南大東島と北大東島に限定されている。したがって、作成試料の種類、サンプル数、成分値レンジの広いサンプルなどの充実を図らなければならないと考えられる。また ICP 測定の元素については NIR 測定で高い精度が見られなかったことから、抽出法についても再検討が必要である。ICP の感度は高いが、土壌成分は微量であり、これを超純水で 5 倍に浸出した B, Al, Mn などの元素は、成分値に占める誤差の割合は大きくなると考えられる。微量元素を正確に測定するには、土壌と超純水の混合割合、ろ



表13 乾十におけるFCの重回帰分析（二次微

$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	R	SEC	SEP
2252				0.183	4.986	2.560
1868	1916			0.320	4.828	2.485
1868	1918	2030		0.378	4.743	2.412
1868	1918	1960	2034	0.466	4.555	2.780

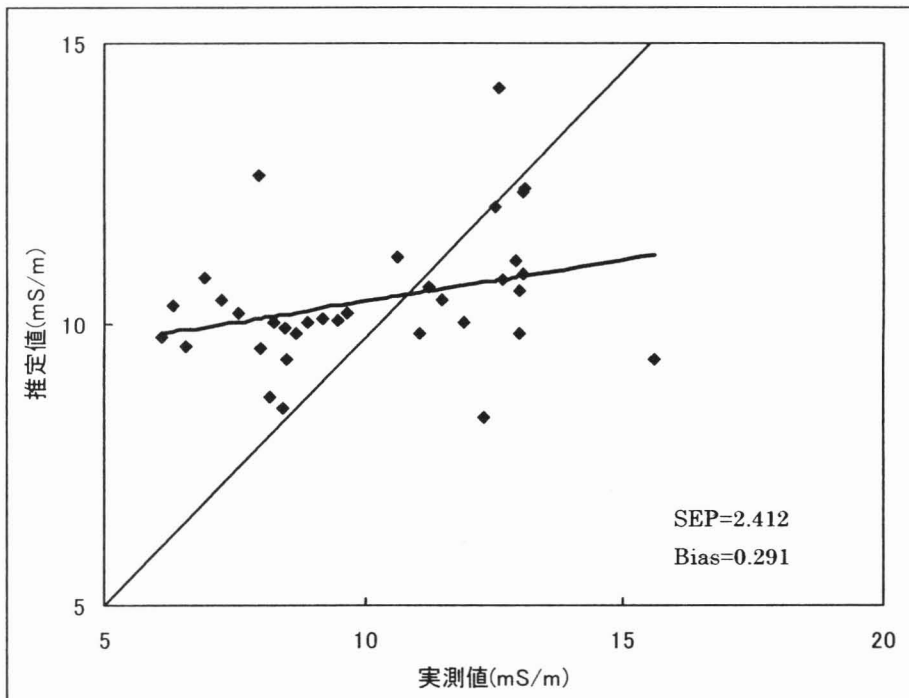


図15 FCのNIR推定値と実測値の散布図(乾十、二次微

表14 風乾十における含水率の重回帰分析(二次微)

$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	$\lambda 5$	R	SEC	SEP
1940					0.759	1.337	0.485
1928	2234				0.966	0.530	0.450
1930	2242	2252			0.975	0.466	0.376
1932	2162	2242	2252		0.978	0.435	0.304
1420	1902	2160	2242	2252	0.979	0.428	0.309

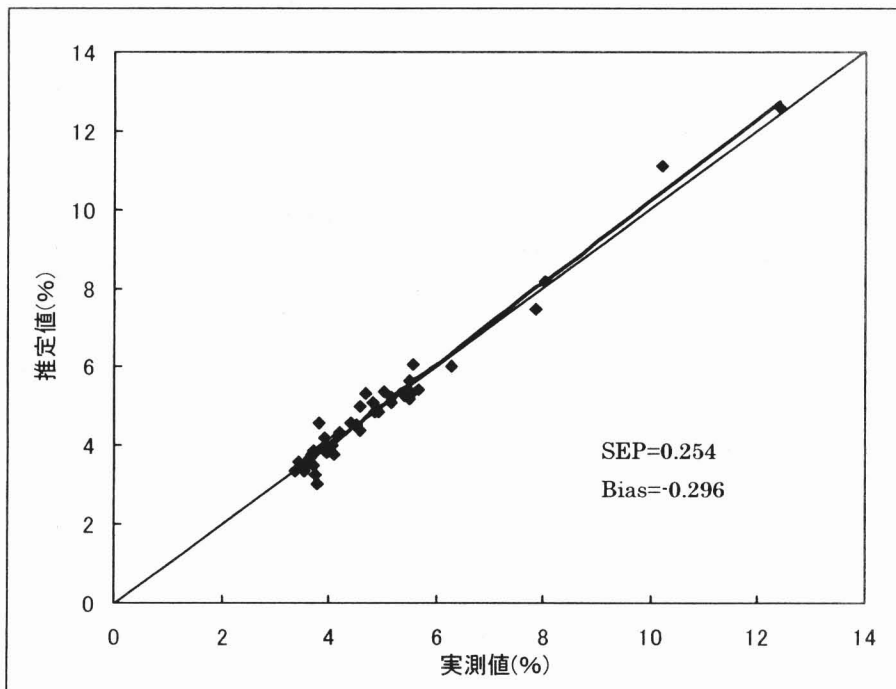


図16 含水率のNIR推定値と実測値の散布図(風乾十、二次微分)

表15 乾十におけるC/N比の重回帰分析(二次微分)

$\lambda 1$	$\lambda 2$	$\lambda 3$	$\lambda 4$	R	SEC	SEP
1884				0.617	1.121	0.744
1990	2398			0.723	0.990	0.635
1892	1990	2398		0.779	0.903	0.628
1668	1892	1990	2398	0.790	0.889	0.681

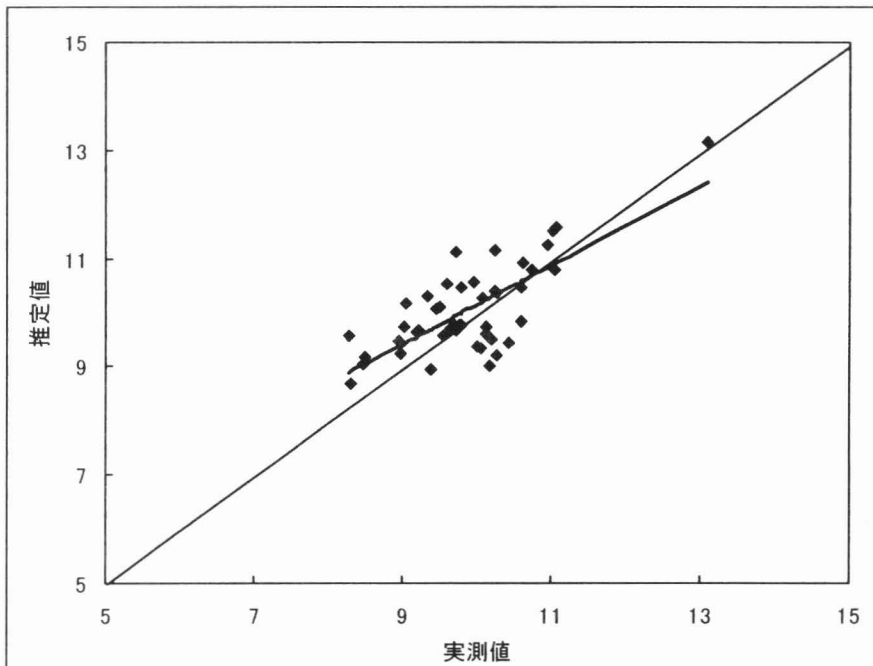


図17 C/N比のNIR推定値と実測値の散布図(乾十、二次微分)

過方法，浸出法を再検討する必要がある。

この NIR による土壌分析をサトウキビ生産管理システムの中にどのように組み込むかも検討しなければならない。サンプルカップの入れ替えなどがあるため，現段階ではオンライン計測は難しいことから，収穫期の 1 月～3 月を外した工場停止期の測定が考えられる。NIR で得た土壌成分と甘蔗糖度の関係を明らかにし，他の情報と総合して合理的な施肥管理を実施すれば，品質・収量の向上を図ることが可能であると考えられる。

表16推定精度一覽表

1%レベル	Mg, Si, P, Na, K, TC, TN, pH, EC, 含水率, C/N比
測定不可	B, Al, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo,