

小型センサアレイを用いた
オンサイト土壌環境計測技術開発
(On Site Monitoring Technology
for Soil Environments Using Small Sensor Arrays)

2021 年 1 月

博士 (工学)

村田 光明

Hiroaki Murata

豊橋技術科学大学

小型センサアレイを用いた オンサイト土壤環境計測技術開発

論文要旨

現在、高品質、高効率を目指したスマート農業が盛んに研究されている。特に精密農業が、植物の生産効率を高める農法として利用されている。精密農業は、圃場の環境を測定し調整する必要がある。圃場環境の中でも土壤環境は、植物の養分や水分吸収に重要な環境である。これまでの土壤環境の測定は、測定斑を防ぐため位置精度が数 cm ある代表値を測定している。そのため、高効率だが生育障害になりやすい接触施肥法への応用や、直接見ることのできない土壤中の根に生じる障害検出などに課題がある。さらに位置精度の高い土壤環境測定は、オンサイトで測定できないため土壤を採取する必要がある。土壤を採取することで、環境が変化してしまう課題、連続的に同位置を測定できない課題がある。本研究では、水田および畑土壤の代表的な指標である酸化還元電位 (ORP) や電気伝導度 (EC) を測定できるミリメートルスケールのセンサアレイを提案、製作する。製作したセンサアレイは、オンサイトで位置精度がミリメートルスケールの土壤環境分布を連続測定できる装置である。

水田土壤のORPは、水稻の生育障害判定や水田中の成分形態判断などに利用されている。位置精度がミリメートルスケールのORPセンサの継続測定は、微生物の活動と帯電している土壤粒子によって形成された非可逆的な環境であることから困難であると言われている。本研究では、ミリメートルスケールのORP分布を継続測定するため、0.7 mm のPt 作用電極25個、銀-塩化銀参照電極、データロガーとプログラムリレーの組み合わせにより、電荷移動が少なく、非可逆的な水田土壤で継続測定できるORPセンサアレイを提案した。製作したORPセンサアレイは、ORP標準溶液および水田土壤で市販の水田用ORPセンサと同様の動作ができることを確認できた。応用例として、ミリメートルスケールの現象である水稻根、還元剤近傍の酸化還元過程を測定した。結果、還元剤近傍の微生物の活動による特異なORP低下および、水稻根近傍の水稻根からの酸素放出に伴う特異なORP上昇を確認できた。したがって本ORPセンサアレイは、根近傍などの酸化還元状態把握に非常に有用であると確認できた。畑土壤で土壤のECは、肥料濃度の指標として施肥の基準に用いられる。本研究では、位置精度がミリメートルスケールのEC分布を継続測定するため、5 mm のEC測定用チップを加工し、プログラムリレーを用いてアレイ化したECセンサアレイを提案した。オンサイトで正確なEC測定を行うため、一般的な土壤の物理モデルから校正式を導いた。製作したECセンサアレイは、土壤において動作確認および校正をできた。応用例として、ミリメートルスケールの現象である土壤中の肥料溶解に伴う肥料拡散の測定を行った。結果、製作したEC

センサアレイは、肥料の溶解および拡散に伴うEC分布の時間変化を採取土壌ECと比較することで確認できた。さらに、ミリメートルスケールのEC分布時間変化から土壌肥料拡散係数の算出を行った。ECセンサアレイによって測定したEC分布の時間変化と、フィックの法則から算出したEC分布の変化を比較することで、拡散係数の異なる2土壌において異なる拡散係数を算出できた。したがって本ECセンサアレイは、肥料近傍などのミリメートルスケールの肥料移動を測定するために有用であると確認できた。

以上の結果より今後の研究では、小型センサアレイを用いてミリメートルスケールの土壌環境分布を測定することで、生育障害を発生させることなく、より高効率な接触施肥法などを利用した農法に応用することが期待できる。

Abstracts

Smart agriculture at high quality and high efficiency is being actively researched. In particular, precision agriculture is used as a farming method to improve production efficiency. Precision agriculture needs to measure and adjust the field environment. The soil environment in the field is important for nutrient and water absorption of plants. Current soil environment measurements measure representative values with a position accuracy of several centimeters to prevent measurement spots. Therefore, there is a problem in applying it to a contact fertilization method that easily causes growth disorders. Soil environment measurement methods with high position accuracy cannot be measured on site. The soil environment measurement method with high position accuracy has problems that cannot be measured on site and that the same position cannot be continuously measured because the soil is collected. In this research, we propose and fabricate a millimeter scale sensor array that can measure oxidation-reduction potential (ORP) and electrical conductivity (EC), which are typical indexes of paddy field and field soil environment. The sensor array is a device that can continuously measure the soil environment distribution with a position accuracy of millimeter scale on site.

The ORP of paddy soil is used for determining physiological disorders of paddy rice. Continuous measurement of millimeter scale ORP with sensors is difficult due to the influence of soil particles in paddy soil. In this study, we proposed the ORP sensor array for continuous measurement of millimeter scale ORP distribution on site in paddy soil. The ORP sensor array consists of 25 Pt working electrodes (0.7 mm), Ag-AgCl reference electrode, data logger and program relays. The ORP sensor array were employed reversible cell. Ion balance near the electrodes is changed by the soil particles and continuous measurements. Therefore, reversible cell creation timing is controlled by the program relay for ion balance. The ORP sensor array can continuously measure millimeter scale ORP for minimizing charge transfer. The operation of the ORP sensor array was confirmed in the standard solution and paddy soil. As an application, ORP sensor array measured the redox process near paddy roots and reducing agents, which is a millimeter scale phenomenon. As a result, a peculiar decrease in ORP near the reducing agent and a peculiar increase in ORP near the paddy root were confirmed. Therefore, this ORP sensor array is very useful for grasping the redox state in the vicinity of roots. The EC of field soil is used as an index of fertilizer concentration. The fertilizer movement in the around root is diffusion when water is not supplied and fertilizer is low solubility. The diffusion is estimated from the continuous fertilizer

distribution of millimeter scale. In this study, we proposed the EC sensor array for continuous measurement of millimeter scale EC distribution on site in field soil. The EC sensor array is constructed by processing and arranging multiple 5 mm EC sensor chips. Soil EC measurements were employed 10 kHz sine wave input to the two Pt electrodes. The EC sensor output is also affected by the EC outside. The calibration formula of EC sensor array for measurement on site in the soil was derived from a general soil physical model. The operation and calibration of the EC sensor array was confirmed in the field soil. As an application, EC sensor array measured fertilizer diffusion associated with fertilizer dissolution in soil, which is a millimeter scale phenomenon. As a result, EC distribution changes due to dissolution and diffusion of fertilizer were confirmed by comparison with the collected soil EC. In addition, the soil fertilizer diffusion coefficient was calculated from the EC distribution change on the millimeter scale. The method of calculating the fertilizer diffusion coefficient is a comparison between the model calculated from Fick's first law and the measured EC distribution change. The EC sensor array was able to calculate different diffusion coefficients for the two types of soils. Therefore, this EC sensor array is very useful for measuring fertilizer movement on a millimeter scale, such as near fertilizer dissolution.

In the future research, measurement of millimeter scale soil environment distribution using a small sensor array can be applied to a farming method using a highly efficient contact fertilization method without physiological disorder.

目次

第 1 章 序論	1
1.1 農業と土壌環境の関係.....	1
1.2 精密農業.....	2
1.3 土壌環境計測に求められる要素.....	3
1.3.1 土壌の構成.....	4
1.3.2 土壌環境の測定方法.....	4
1.3.3 精密農業に求められる測定方法.....	6
1.4 土壌環境の測定対象.....	6
1.5 土壌環境を表す指標の測定対象.....	8
1.5.1 ORP の概要.....	8
1.5.1.1 水田土壌と ORP の関係.....	10
1.5.1.2 ORP の測定方法.....	13
1.5.1.3 土壌用 ORP センサ.....	14
1.5.2 EC の概要.....	18
1.5.2.1 畑土壌と EC の関係.....	22
1.5.2.2 土壌溶液 EC の測定方法.....	23
1.5.2.3 土壌挿入用小型 EC センサ.....	25
1.6 土壌環境の分布測定.....	27
1.6.1 土壌環境の分布測定の課題.....	27
1.6.2 根圏領域のリアルタイム測定の課題.....	29
1.6.3 分布測定による高施肥効率栽培法の提案.....	30
1.7 本研究の目的.....	31
参考文献.....	33

第 2 章 水田土壌用 ORP センサアレイ	37
2.1 緒言	37
2.2 土壌用 ORP センサ小型化およびアレイ化	37
2.2.1 土壌用 ORP センサ小型化およびアレイ化の課題	38
2.2.2 土壌用 ORP センサアレイの設計	40
2.2.3 土壌用 ORP センサの特性評価	45
2.2.3.1 水溶液測定による動作確認	46
2.2.3.2 ORP 測定対象の詳細	48
2.2.3.3 水田土壌測定による動作確認	51
2.3 水田土壌における酸化還元状態の分布測定	53
2.3.1 水稻根近傍の水田土壌酸化過程測定	53
2.3.2 有機物近傍の水田土壌還元過程測定	56
2.4 結言	58
参考文献	59
第 3 章 畑土壌用 EC センサアレイ	60
3.1 緒言	60
3.2 土壌用 EC センサのアレイ化	60
3.2.1 土壌用 EC センサのアレイ化概要	61
3.2.2 土壌用 EC センサのアレイ化の課題	62
3.2.3 土壌用 EC センサアレイの設計	62
3.2.4 土壌用 EC センサアレイの特性評価	67
3.2.4.1 EC センサアレイの水溶液中における動作確認	69
3.2.4.2 モデル土壌における土壌用 EC センサアレイの動作確認	70
3.2.4.3 土壌用 EC センサアレイの温度補正	71
3.3 土壌用 EC センサアレイによるモデル土壌の継続測定	73
3.4 5 種のモデル土壌連続測定	76

3.5 土壌における肥料の拡散現象測定	78
3.5.1 土壌溶液中肥料の濃度差によって生じる拡散の測定.....	78
3.5.2 固形肥料の土壌への溶解現象ならびに肥料溶解に起因する肥料拡散の測定.....	81
3.6 結言	83
参考文献	84
第 4 章 土壌用 EC センサアレイの応用	86
4.1 緒言	86
4.2 土壌中の EC _w 分布継続測定による土壌肥料拡散係数の算出	87
4.2.1 EC センサアレイの校正.....	88
4.2.2 EC センサアレイによる EC _w 分布時間変化の測定.....	89
4.2.3 仮定した拡散係数による EC _w 分布時間変化の計算.....	92
4.2.4 測定結果と計算結果の比較による拡散係数算出.....	94
4.3 結言	96
参考文献	97
第 5 章 総括	98
謝辞	101

1.1 農業と土壌環境の関係

一般的に農業は、植物を人為的に生長させて得られる収穫物を利用して、食料や生活関連物質を生産する産業である。植物の生長に欠かせない要素として、大気、水、土壌がある。土壌は、地殻表面の数 cm からせいぜい数 m の厚さで、全地球平均で地球表面に 18 cm の薄皮として存在しており、食糧生産の要であるとともに、大気、水との調整役を果たしている。近代になり土壌に関する研究は、経験的な要素のみならず、農学、理学、工学、環境科学の観点から科学的なアプローチがなされている^{[1]・[3]}。

土壌の養水分環境と気象条件が反映された生態系や、耕地生態系の違いによる作物の生育良否から、リービッチは、「土壌中から水と無機質成分を吸収して生育する」無機栄養説および、「植物の生育は最も少ない養分に支配される」とする最少養分律を提案した。農業による生産活動の生産量や品質は、無機栄養説や最少養分律の考え方により、肥料などを用いて作物の生育にとって不足する成分の供給を土壌に対して行い、土壌の化学性を調整することで飛躍的に改良した。さらに土壌は、例えば物理的な構造を団粒構造に調整することで、降雨時に多量にある水分を排出する、あるいは乾燥時に水分を保持しようとするなど、養水分に対する緩衝作用が発揮され植物の生長に適した物理性を備えることができる。農業において土壌環境すなわち土壌の物理性や化学性を整えることは、農業による生産活動の結果が大きく変動することから、極めて重要なことである^[1]。

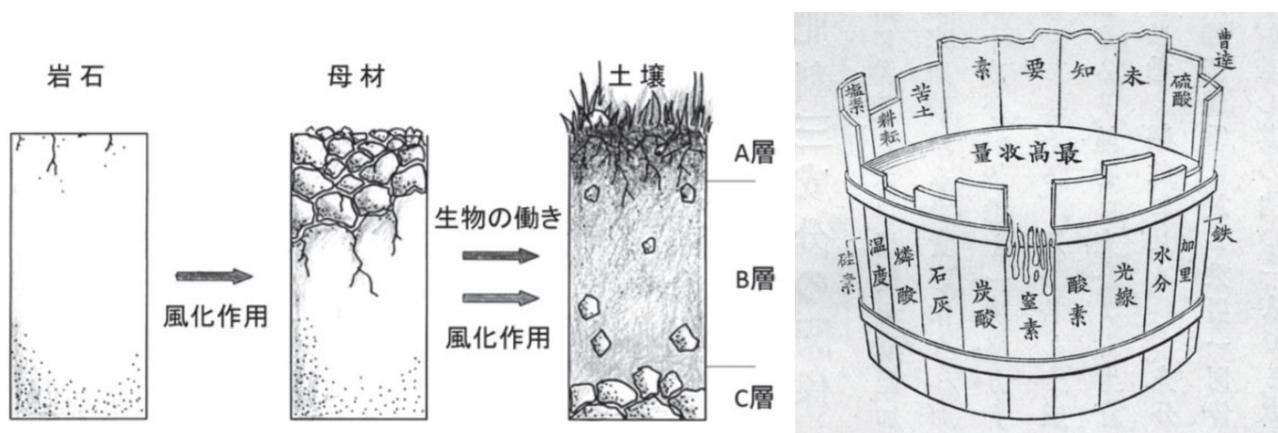


図 1.1 土壌生成 (左) とドベネックの要素樽 (右) ^{[4][5]}

1.2 精密農業

精密農業は、「農地，農作物の状態を良く観察し，きめ細かく制御し，その結果に基づき計画を立てる一連の農業管理手法」であり，農作物の収量及び品質の向上を目指す農業システムである^{[6][7]}。精密農業を実現するためには，圃場の環境ひいては土壌の環境を把握することが欠かせない要素である。例えば，水稲の初期成育では，水田土壌中の物質変化に影響がある酸化還元電位を調整し，土壌によっては生じやすい生育抑制障害が起きないようにする^[8]。さらに高品質かつ通年栽培が求められる施設園芸においては，畑土壌における土壌中の肥料濃度や水分量をリアルタイムで把握する。把握した環境に合わせて，施肥や灌水を調整することで，より省コストかつ環境影響の低い農業が可能になる。これまで述べてきた精密農業に欠かせない技術が，環境を測定するためのセンサおよびセンシング技術である^{[7][9][10]}。



図 1.2 精密農業を行っている施設園芸の例^[7]

1.3 土壤環境計測に求められる要素

1.1 節で述べたように土壤の環境は、農業や植物の生長において極めて重要な要素である^{[11][10]}。重要な要素である土壤の環境の様々な要素が生産活動における指標としてモニタリングされ利用されている。測定対象として土壤の性質を考慮した場合、土壤は複数の物質から成り立っている。例えば、酸化ケイ素などの単一物質ではなく、土壤は2価鉄や3価鉄など同一の原子でも異なる形態が共存している可能性がある。土壤の状態は気相、液相、固相の三相に分かれているなど、土壤は様々な点で複雑な性質をもつ不均一な測定対象である^[9]。複雑な測定対象であるため、より詳細に土壤の環境を計測するためには、測定対象を明らかにする必要がある。明らかにすべき土壤環境の測定対象を以下に述べる。測定対象の物質や物理性は、土壤に様々な成分、様々な存在形態や物理性をもって含まれていることから、硝酸態窒素や電気伝導度など具体的に決定する必要がある。さらに土壤環境を測定する方法は、土壤が気相、液相、固相の三相に分かれていることから、測定対象が存在する相によって変化させる必要が生じる。また、測定対象に対する正しい測定値を得るためには、計測期間や計測範囲、計測対象の分解能も、気象条件や植生などの外部からの影響によって土壤の環境が変化するため、考慮する必要がある^{[11][12]}。

1.3.1 から 1.3.3 節では、土壤の構成、主要な土壤環境の測定方法、精密農業に求められる測定方法について述べる。

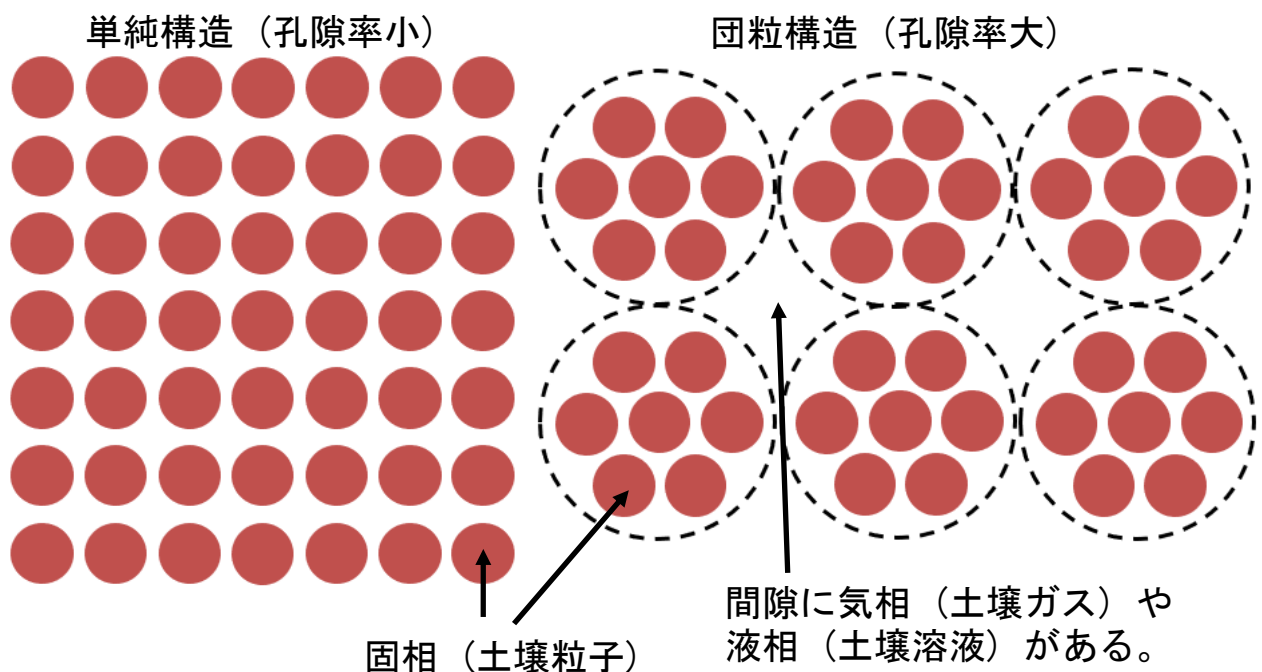


図 1.3 団粒構造イメージ

1.3.1 土壌の構成

土壌は1.3節で述べたように複雑な構成をしている。複雑な土壌の構成を理解することは、より正しく土壌環境を測定するために必要である。最も重要な土壌の物理的な構成は、気相、液相、固相によって構成されていることである。すなわち、「土壌ガス」「土壌溶液」「土壌粒子」である^{[11][9]}。上記3つの構成要素で最も重要と考えられている要素は、「土壌溶液」である。「土壌溶液」が最も重要とされている理由は、植物が土壌中の液相成分から様々なイオンを吸収、植物体の形成および呼吸や光合成などの活動を行っているからである^{[11][9][13]}。土壌に存在する「土壌溶液」内の環境および存在比率は、「土壌ガス」や「土壌粒子」の種類や存在比率などによって大きく変化する。上記のことから、「土壌溶液」の環境を測定するためには、「土壌ガス」や「土壌粒子」に合わせて測定方法を検討する必要がある^[10]。

1.3.2 土壌環境の測定方法

土壌ごとに異なる構成である土壌環境（土壌溶液）を測定する方法は、主に2つある。

1つ目の土壌環境の測定方法は、土壌や土壌粒子あるいは土壌溶液などを採取して、室内などに持ち帰って分析するやり方である。例えば、注射器や浸透圧差により直接土壌溶液を採取する方法、土壌を採取、土壌の粉碎や薬品による調整を行うことで作成した土壌粒子を含む液体を測定する方法である^[10]。採取した土壌などを測定する方法は、温度や水分量、液相、固相などを分析方法に応じて調整、選択することができるため、養分含量などを同じ条件で精密に計測することが可能である。しかし、採取を行う方法はいくつか欠点があり以下に欠点を述べる。専用の計測装置がいるなど、土壌がある栽培現場における分析が難しいこと。非破壊的に計測できないため、土壌環境を物理的、化学的に変化させてしまうこと。連続的な計測をすることが難しく環境変化の原因を把握しにくいこと。測定範囲や位置を正確にするためには、専用の測定環境を構築する必要があること。同様に、小スケール化が困難であること。測定位置の正確化が難しいことから土壌環境の斑を測定することが困難などである^{[14][15]}。

2つ目の土壌環境の計測方法は、栽培現場（オンサイト）における土壌挿入型センサを用いたリアルタイム計測である。主に施設園芸などで利用されており、土壌環境の調整に役立てられている^{[6][7]}。土壌環境に影響を与えにくく連続測定が容易であること。測定位置や範囲が明確である長所がある。しかし、1.2節で述べたように、土壌は様々な要素の集合体である複雑な測定対象であり、温度、含水率（土壌中の水分存在比率）、各種成分、土壌粒子径など様々な要因によって測定した値に影響を受けることが多い。複雑な測定対象である土壌の測定対象は、測定対象以外の影響を取り除くため、一定の測定範囲に対する平均値や代表値が用いられている^{[16][17]}。平均値や代表値を測定することにより、土壌中の一定以下のスケール（センチメートルスケール）に対する成分の移動や吸収、放出を測定することが困難である短所がある^[18]。

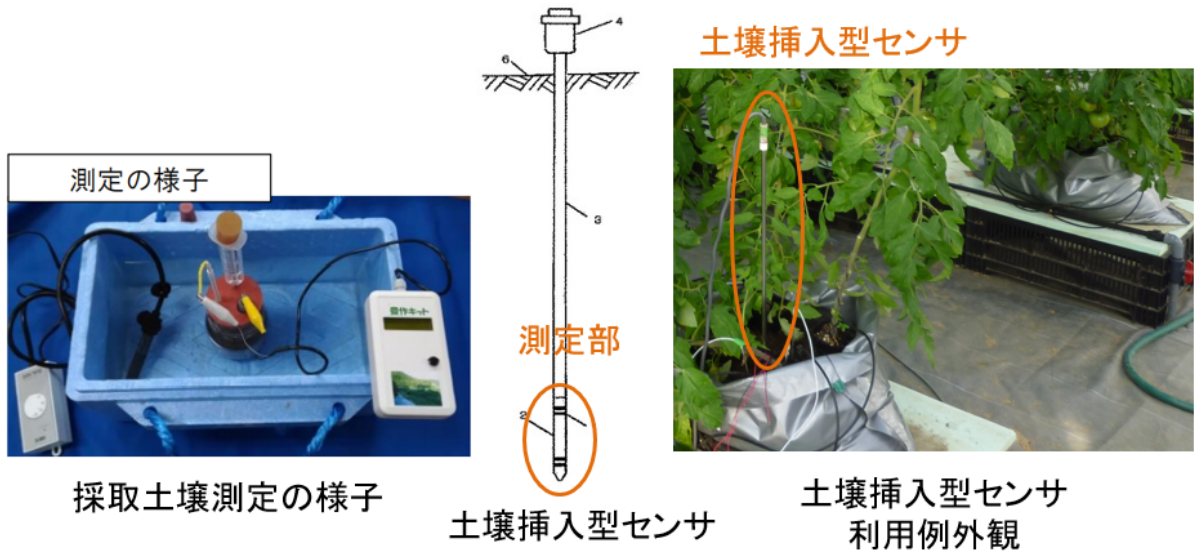


図 1.4 土壌環境の測定方法例[19][20]

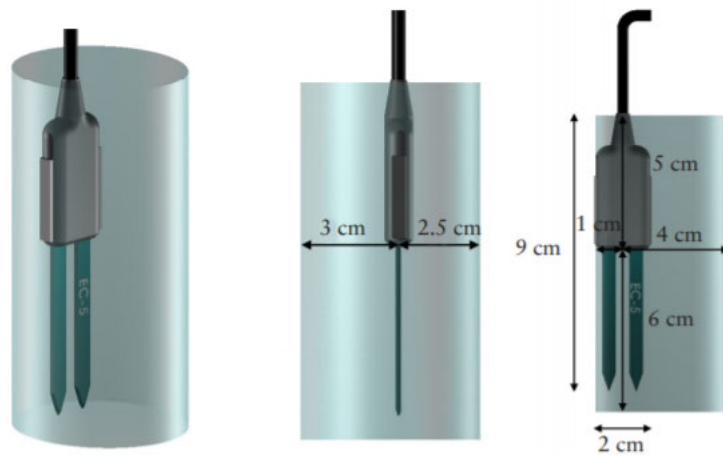


図 1.5 土壌挿入型センサ測定範囲イメージ[21]

1.3.3 精密農業に求められる測定方法

精密農業においては、オンサイトで土壤環境をリアルタイム測定することが求められている^{[7][22]}。オンサイトかつリアルタイム測定をするセンサが、備えなければならない特徴はいくつかある。まず、センサが大型であると圃場への設置あるいは持込み、持ち運びができないという欠点があるため、小型（手持ち可能）であるということが求められる特徴の一つである。次に、測定対象である土壤環境の代表点や平均値を正確に測定するため、土壤の不均一性を考慮して複数回の測定を行う必要がある。土壤環境の現状や変化を把握するためには、短時間で継続的な測定が不可欠であり、計測が短時間で可能なことおよび継続的に計測できることが求められる特徴の一つである^{[16][18]}。また、より多くの農業従事者が利用するセンサは、低価格性や利用の簡便性なども考慮されている^[7]。最後に、様々な要因からの耐久性である。オンサイトは、水や塵、雷、施肥装置の振動など、センサへの悪影響がある。これらの妨害要因の影響を限りなく少なくする必要がある。

1.4 土壤環境の測定対象

1.4 節では、実際に測定されている土壤溶液の環境を表す指標を簡単に例示する。

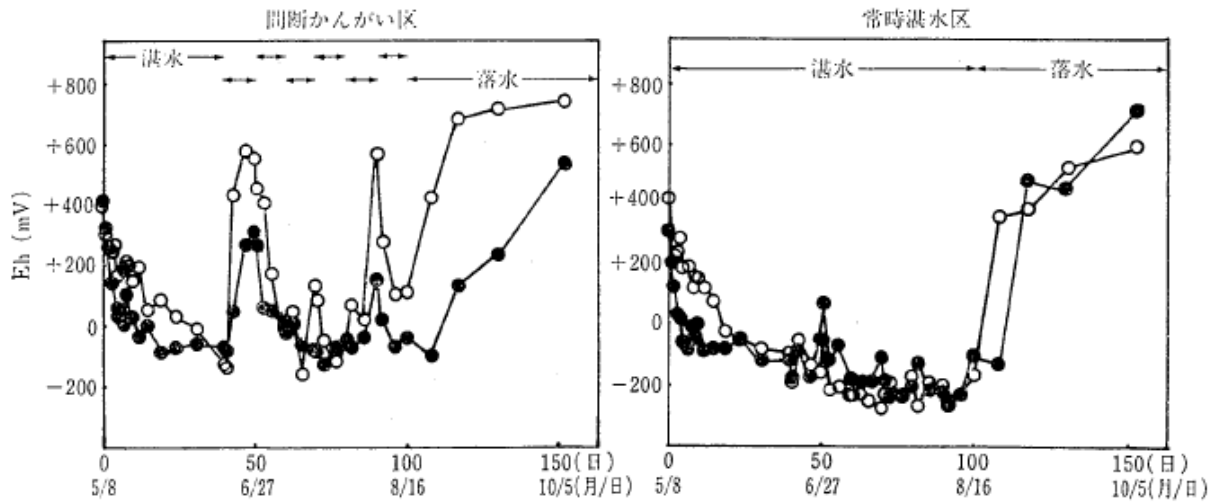
土壤の環境として様々な情報が測定されてきた。例えば、土壤の **Oxidation-Reduction Potential (ORP)** が、主に水田土壤において土壤環境の評価指標として、モニタリングされ利用されてきた。水田土壤の酸化還元状態は湛水ー落水によって大きく変化する^[1]。土壤の酸化還元状態が大きく変化するにより、酸化還元反応系における電子授受の際に発生する電極電位である土壤の **ORP** は、大きく変化する。酸化還元反応によって、土壤に存在する多くの物質の酸化還元状態、存在形態が変化することで、土壤の **ORP** も変化するところから、土壤の **ORP** は、水田土壤における土壤中の物質の存在形態を示す重要な評価指標である。水田土壤における土壤中の物質の存在形態は、植物の生育に影響を及ぼすため、水稻の生育障害判定などにも土壤の **ORP** が評価指標として利用されている^{[8][23]}。

土壤の環境として植物の生長に有用な成分の計測も行われている。土壤溶液中のイオン濃度は過給態窒素である硝酸態窒素量と高い相関があり、主に畑土壤において土壤肥料濃度の指標として利用されている。特に、土壤の電気伝導度 **Electrical Conductivity (EC)** が、土壤溶液中のイオン濃度から得られる値であるため、土壤の養分環境を示す評価指標として用いられている。土壤 **EC** が土壤環境の評価指標であるため、土壤 **EC** の値を参考に土壤中の肥料の量を調整する施肥方法が確立している^{[2][7][9][23]}。

1.5.1 および 1.5.2 節では、例示した土壤環境を表す指標が、実際にどのような原理やセンサで測定されているかを説明する。

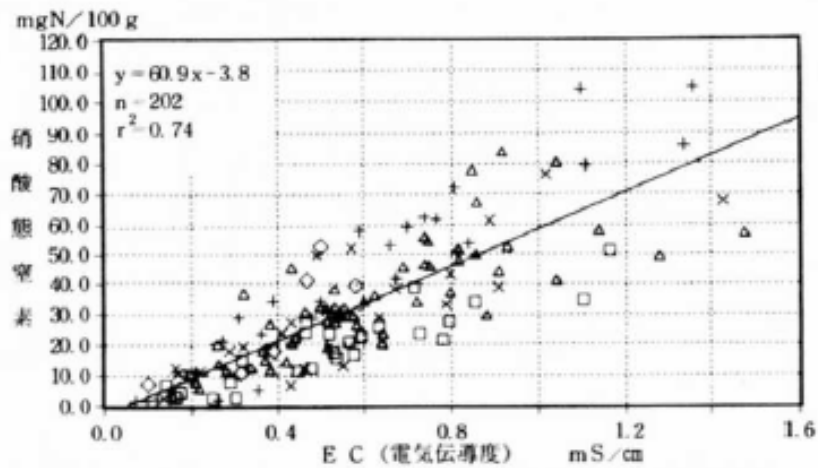


図 1.6 水田土壌および畑土壌例^[24]



第2図 Ehの変化(間断かんがい試験)
○, 土壌表層; ●, 作土内部.

図 1.7 土壌の湛水-落水と酸化還元電位の関係^[25](E_hは ORP を示す)



(□: 遠野, +, △: 西根, ◇: 一戸, ×: 住田)

図 1.8 土壌 EC と硝酸態窒素の関係^[14]

1.5 土壌環境を表す指標の測定対象

土壌の環境を表す指標を測定する方法は、指標の詳細、測定の方法、測定対象の状況によって様々な方法がある。1.4節で例示した指標に関して、現在の一般的に用いられている方法を含んだ概説を以下の節で述べる。

1.5.1 ORP の概要^{[26]・[28]}

ORP は、Oxidation (酸化) と Reduction (還元) の反応が示す、酸化還元反応系における電子授受の際に発生する電極電位のことである。酸化還元反応は、荷電粒子 (電子とイオン) が関与する電気化学現象である。還元反応は、拡散・対流・泳動などにより電極表面に輸送されてきたイオンが電極から電子を獲得する反応のことをさす。酸化反応は、還元反応とは逆の反応であり、イオンが電子を喪失する反応のことをさす。酸化還元反応を反応式として表記すると (1.1) 式となる。ただし、(1.1) 式は、反応物質がただ 1 つのみ存在するときのみ成立する。反応物質が複数存在する時はそれぞれの反応式の和となる。



ここで、Ox は酸化体、z は電荷数、n は電子数、Red は還元体である。

酸化還元反応は電極と水溶液界面で生じる。電極と水溶液界面など 2 相の異なる媒体が接する界面では、電位差 (内部電位) : E が生じる。酸化、還元反応が平衡状態となるときの電位を平衡電極電位 : E と呼ぶ。平衡電極電位 : E は、ネルンストの式で表わされ、(1.2) 式となる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \quad [\text{V}] \quad (1.2)$$

ここで、 E^0 [V] は酸化還元電位 (または標準電位)、 a_{Ox} および a_{Red} を酸化体および還元体の活量、 $R (= 8.3 \text{ [J/mol} \cdot \text{K]})$ は気体定数、 T [K] は温度、 $F (= 9.6 \times 10^4 \text{ [C/mol]})$ はファラデー定数である。(1.2) 式より、 $a_{\text{Ox}} < a_{\text{Red}}$ のとき $E < E^0$ 、 $a_{\text{Ox}} > a_{\text{Red}}$ のとき $E > E^0$ である。つまり、 E^0 以上のエネルギーを与えると酸化反応が進行し、 E^0 以下のエネルギーを与えると還元反応が進行する (図 1.8)。 E^0 は (1.3) 式で表わされる。

$$E^0 = - \frac{(\mu_{\text{Red}}^0 - \mu_{\text{Ox}}^0 - n\mu_e^M)}{nF} \quad [\text{V}] \quad (1.3)$$

ここで、 μ_i^0 はイオン*i*の標準状態（25 °C，1 atm）における化学ポテンシャルである。この E^0 は反応物質で決まる固有の値であり，測定対象に存在する物質を特定するための指標となる。以上の概要や次節で述べる水田土壌における ORP 変化の要因から，ORP（平衡電極電位： E ）は，水田土壌中の酸化還元に由来する化学反応の目安となっている^[29]。

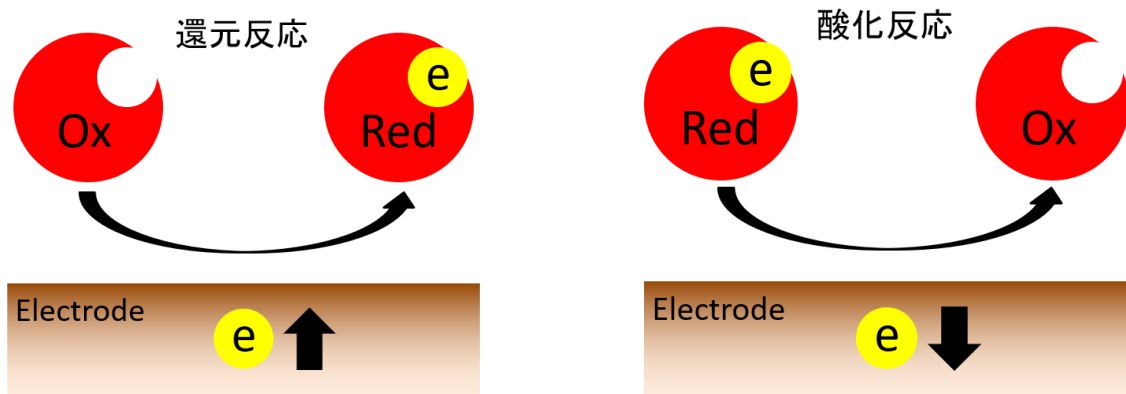


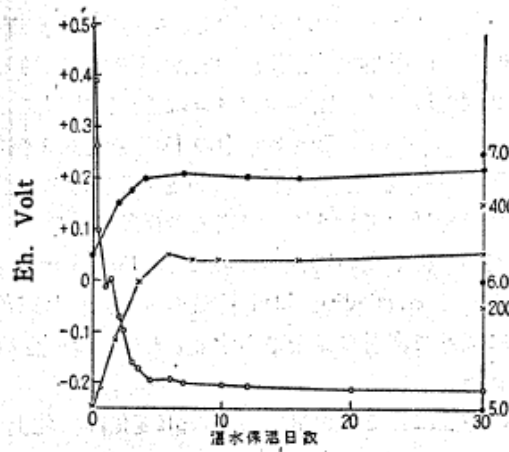
図 1.9 レドックス反応イメージ

1.5.1.1 水田土壌と ORP の関係

土壌の ORP は、「土壌ガス」と「土壌溶液」の割合が大きく変化する水田土壌において、土壌溶液内の物質の存在形態をモニタリングするため利用されてきた^[29]。水田土壌の酸化還元状態は湛水－落水によって大きく変化する^{[11][25]}。水田土壌の ORP 変化は、主に水田土壌中の鉄系の酸化還元状態の変化によってもたらされる。落水状態では、土壌が空気（酸素）に触れていることで、土壌溶液中の鉄イオンが酸化鉄イオンとして存在する。対して湛水状態では、土壌への酸素供給が断たれることによって、好気性あるいは嫌気性の微生物によって土壌の還元が進む。還元が進んだ土壌では、土壌粒子および土壌溶液両方の還元鉄イオンの増加が確認されている。水田土壌の ORP 変化は主に鉄系由来であるが、同時に存在する物質やイオンも鉄系の酸化還元に合わせて酸化還元反応が行われている^{[30][31]}。湛水によって土壌が還元した際に、ヒ素は $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{As}$ という還元物質に変化して水稻への可給性は高まる^[23]。また、落水して土壌が酸化した際に、 $\text{CdS} \rightarrow \text{CdCl}_2$ となり還元物質に変化して水稻への可給性は高まる。さらに逆反応も起こるため、水稻への吸収が減少する変化も起こる。すなわち、水田土壌の ORP が変化すると植物の吸収する養分形態が変化するため、ORP の変化と植物の生長には関連がある事が知られている。特に水田土壌の ORP が水稻の生育障害判定指標として用いられている^[19]。

土壌の酸化還元状態すなわち ORP は、土壌に存在する多くの物質の酸化還元状態、存在形態に影響を及ぼしており水田土壌では重要な指標である。しかし、土壌の微細構造や酸化還元状態および、物質の酸化還元反応によって変化している存在形態と、植物根近傍の養分形態と可給性および吸収率の関係や、植物の重金属可給性などに関する研究は、ほとんど行われていない^{[10][23]}。研究が行われていない理由は、植物根や液相、固相分布などによって、植物根近傍などミリメートルスケールで変化する ORP を測定する手法が確立されていないためである^{[10][32]}。ミリメートルスケールの ORP 変化をオンサイトで測定できるようになることで、水稻根の状態や根近傍にある吸収できる肥料の量および変化を把握でき、より高施肥効率な農業を実現できる。

水稻根近傍などのミリメートルスケールで変化すると考えられている ORP 分布を測定できる計測手法を確立するためには、ミリメートル以下のサイズである水田土壌用 ORP センサが複数配置されたセンサシステムの開発が必要となる^[33]。



第3図 豊川土壌のFe^{II}生成とEh, pHの変化
 ・ pH
 × pH 3.0 緩衝液溶出Fe^{II}量 (mg/100g)

図 1.10 土壌 ORP (Eh) と pH および還元鉄イオンの関係^[30]

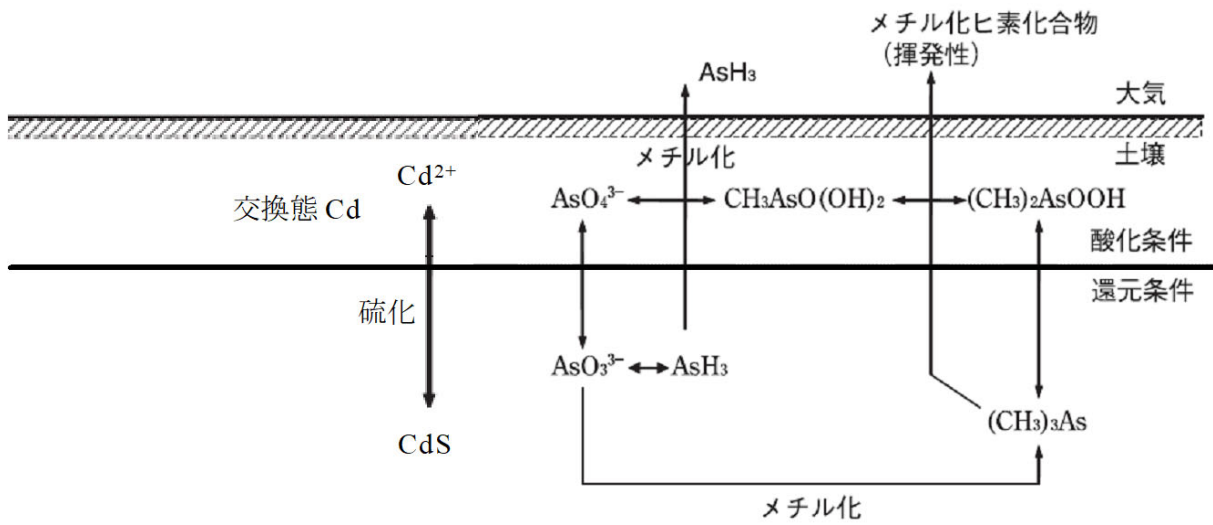


図 1.11 土壌中におけるヒ素とカドミウムの形態変化^[23]

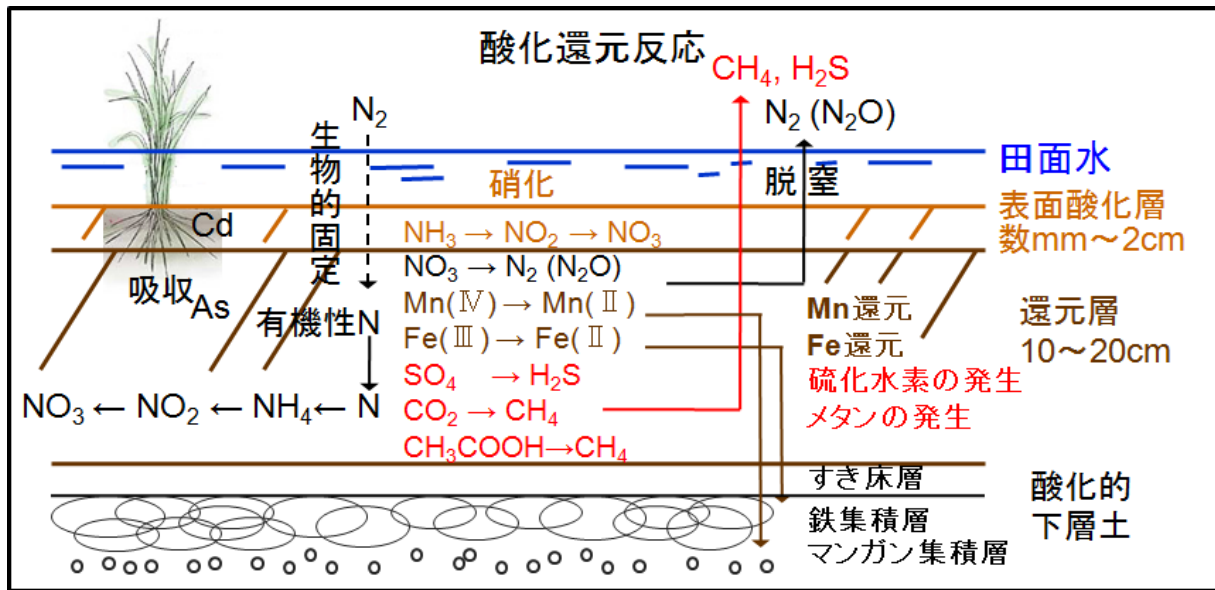


図 1.12 水田土壌の断面形態と酸化還元に伴う物質の変化^[34]

1.5.1.2 ORP の測定方法

酸化還元反応を検出するためには、最低 2 本の電極を必要とする。2 本の電極を用いた測定手法を 2 電極法またはポテンシオメトリー（電位測定）と呼ぶ。2 電極法を用いるセンサには、pH センサ、イオン電極などが有名である。

2 電極法の測定系を図 1.13 (a) に示す。2 電極法では、測定対象の電極（作用電極）と基準となる電極（参照電極）の間に電圧を印加すると、作用電極と参照電極の間に電流が流れる。作用電極と参照電極の間に電流が流れる電流が大きい場合、参照電極を分極させる可能性がある。参照電極が分極してしまうと、参照電極の電位が変動してしまう欠点がある。2 電極法は、溶液の平衡状態での電位を測定するため、電極電位は溶存するすべてのイオンの平衡電極電位の和で表わされる。したがって、2 電極法は、イオン種ごとの酸化還元電位を求めることができない特徴がある。

2 電極法以外の測定方法には、参照電極に電流が流れ込まない構成とした 3 電極法がある。3 電極法はボルタンメトリー（電流を電位の関数として測定）とも呼ばれる。3 電極法では電気分解を行いながら測定する。3 電極法の測定系を図 1.13 (b) に示す。3 電極法では、作用電極と対極の間に電流を流す。作用電極の電位は、参照電極を基準として測定する。参照電極の入力インピーダンスを無限大とすることで、参照電極には電流が流れ込まない特徴がある^{[26]・[28]・[35]}。

土壌の ORP 測定は、2 章で述べるバルク溶液に見られない特徴があるため、2 電極法が用いられている^{[36]・[37]}。

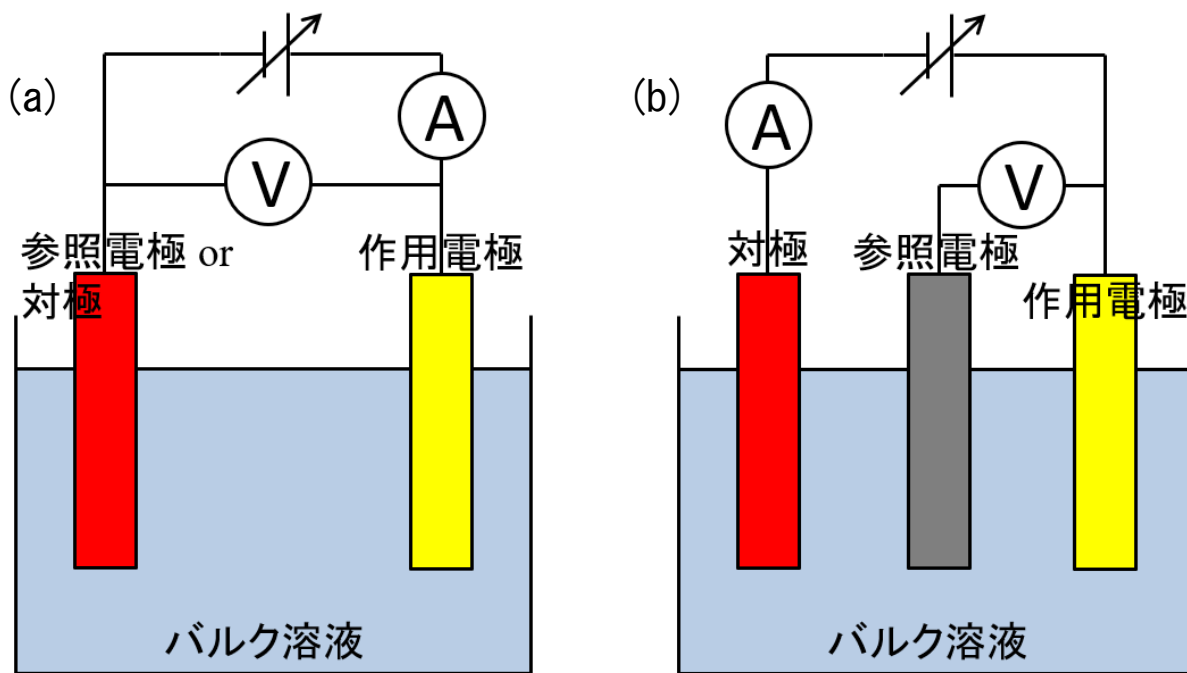


図 1.13 2 電極法（ポテンシオメトリー）と 3 電極法（ボルタンメトリー）イメージ

1.5.1.3 土壌用 ORP センサ

一般的に土壌の ORP を測定する方法として、電極電位を測定するために可逆電位を形成する電池式 (2 電極法) の方法が利用されている^{[36][37]}。2 電極法は、参照電極と作用電極との間の電位差を測定する方法である。2 電極法で測定される電極電位は、ネルンストの式に従うため、測定された電極電位から酸化種と還元種の濃度比を求めることができ、測定溶液 (土壌溶液) の状態が還元状態あるいは酸化状態なのかを把握することができる。以下に、電池式の ORP センサに求められている各要素について説明する。

参照電極

参照電極には次の条件が求められる。①電位の再現性が良い、②温度係数が小さい、③少量の電流が生じても分極を起こさない、④測定溶液と反応しないことである^{[36][37]}。一般的に電極電位は、標準水素電極を基準にして示されており、基準が明確になるため水素電極が第一候補に挙がる。しかし、水素電極は、その構造から持ち運びし長期運用することが難しい。銀-塩化銀電極 (Ag / AgCl) や飽和カロメル電極 (SCE) が、持ち運びや長期運用など実用性の観点から用いられることが多い。一般的な土壌の ORP 測定に用いられている参照電極は、取扱いが容易な図 1.14 のような構造をもつ Ag/AgCl 電極である。

以下に、銀-塩化銀電極 (Ag / AgCl) について述べる^[26]。図 1.14 に Ag / AgCl 電極を示す。Ag / AgCl は銀表面を塩化銀が覆っており、塩化カリウムを充填した構造である。Ag / AgCl の反応は以下 (1.4) 式のようになる。



この反応の平衡電極電位は (1.5) 式となる。

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (1.5)$$

したがって、Cl⁻が平衡電極電位を決定する。内部に充填された KCl 水溶液により、(1.4) 式の反応は可逆性を示し、電極電位は安定する。電極電位は、内部水溶液の濃度により変化する。これらを、表 1.1 にまとめた。

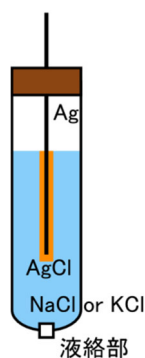


図 1.14 Ag / AgCl 参照電極

表 1.1 内部溶液の違いによる静止電位の変化^[27]

Reference Electrode		Potential (vs, SHE, 25°C)
Ag / AgCl	0.1 M KCl	0.289 V
Ag / AgCl	1 M KCl	0.236 V
Ag / AgCl	Satu M KCl	0.197 V
Ag / AgCl	3 M KCl	0.209 V
Ag / AgCl	Satu M KCl	0.197 V

作用電極

作用電極を決定する基準は、①電位窓 (potential window) が広い、②化学的に安定で電極表面が容易に酸化されないことである。電位窓とは、溶液や支持電解質が電極で電子授受反応を起こさない電位範囲のことであり、この電位範囲内で電気化学計測が可能である。例えば、水溶液中の電極に対して電位窓を超えた範囲の電位が印加されると水の電気分解による電子授受反応が起こる。実際の溶液計測においては、測定対象の酸化還元電位に対応した広い電位窓をもつ様々な電極が選ばれている。電極材料として、白金、金、パラジウム、ロジウム、水銀、カーボン等が知られている。代表的な溶液中の様々な電極の電位窓や特徴について例を、表 1.2 に示す^{[27][28]}。代表的な金属電極の特徴を述べる。水銀 (Hg) は負側に広いため重金属分析に向いている。カーボン (C) は両側に広いという特徴がある。白金 (Pt) は正側に広くバイオセンサ用途に良く用いられている。取扱いが容易でかつ水田土壌においても不反応電極である十分な電位窓をもつ Pt 電極が、作用電極として一般的に土壌 ORP 測定に用いられている。

水田土壌における 2 電極法

水田土壌の ORP は、酸化還元反応系を含む溶液に不活性な金属電極を入れることで生じる電位差から決定する。しかしながら、金属電極と溶液の間に発生する電位差は金属電極のみでは半電池の構造であり測定が不可能である。ORP を検出するためには、最低 2 本の電極を必要とする。2 本の電極を利用することで、1つの可逆電池が構成され、測定対象溶液の酸化還元平衡状態に応じて一定の電位差を ORP として検出する (図 1.14)。2 電極法を用いるセンサには、pH センサやイオン電極などが有名である。一般的に用いられている水田土壌の ORP 測定には、作用電極を水田土壌内 (土壌層) 挿入、参照電極を湛水液 (田面水) に入水する 2 電極法が用いられている (図 1.16)。

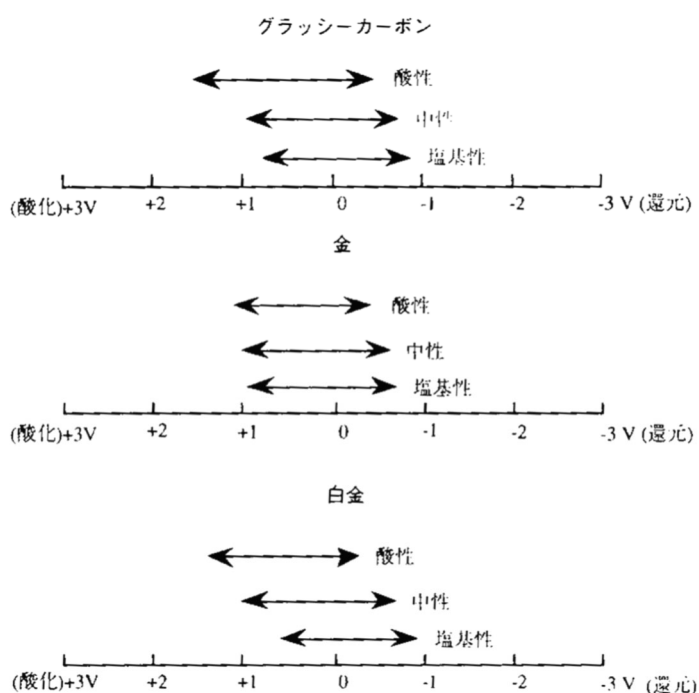
水田土壌で ORP センサを利用する際に生じる特異な現象をいくつか述べる。すでに還元状態である水田土壌内にセンサ (作用電極) を挿入した際に電極間に生じる電位は、+ 電位 (酸化状態) から徐々に - 電位 (還元状態) に遷移し、数時間から数日かけて最終的に - 電位

で平衡状態となる。この水田土壌内における指数関数的な ORP 変化は、一般的なバルク溶液で行われている電気化学測定では見られない特異な現象である。この特異な現象の影響を減少させるため、土壌用 ORP センサは、挿入期間やサイズ (2 cm 程度) に制約を受ける課題がある [37]。

表 1.2 代表的な作用電極 [27][28]

分類	具体例	特徴
貴金属電極	Pt, Au, Ag, Pd, Rh, Ir, W	酸素過電圧が一般に高く、酸化反応用の電極に適する。取り扱いやすい。
炭素電極	グラッシーカーボン, パイロリティック グラファイト, カーボンペースト, HOPG, 炭素繊維	酸化および還元方向の電位窓が広くて使いやすい。化学薬品に安定。
水銀電極	滴下水銀電極, 吊り下げ水銀電極	水素過電圧が非常に大きく、還元反応用の電極に適している。新しい電極表面の生成が容易。酸化反応を調べるのに適さない。
透明電極	Nesa, Nesatoron	光透過性の電極で、分光電気化学測定用に適する。
その他の電極	酸化物電極, 半導体電極, 修飾電極, 特殊形態電極	機能性電極とよばれている。

表 1.3 水系における作用電極として使用できる電位窓 [27][28]



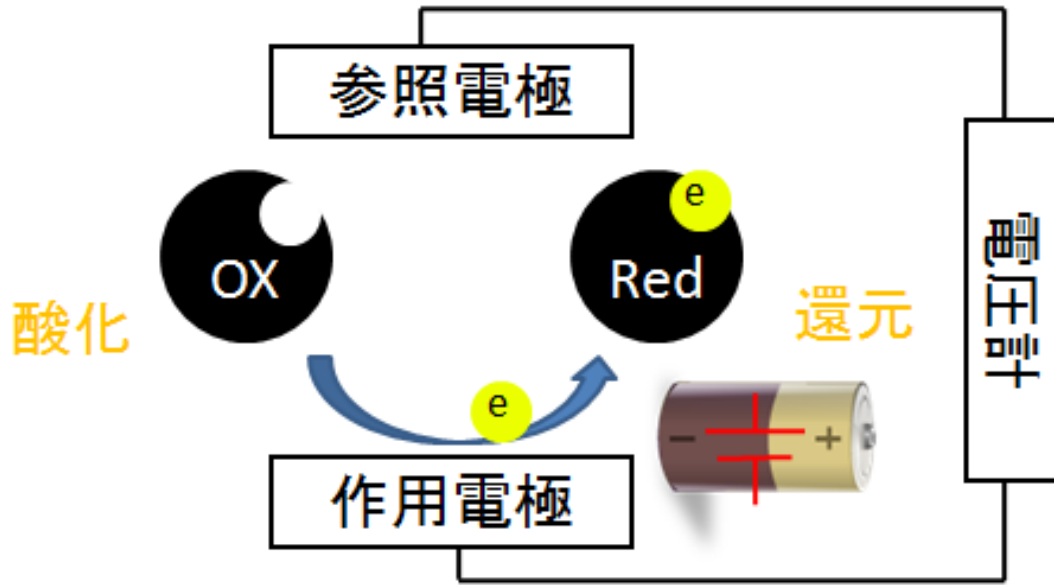


図 1.15 電池式 ORP 測定方法イメージ

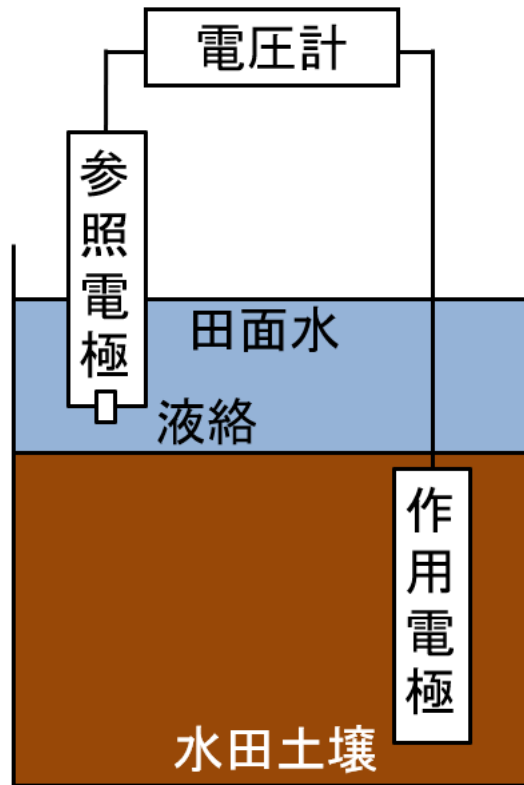


図 1.16 一般的な水田土壌 ORP 測定方法

1.5.2 EC の概要

余分なイオンを含まない理想的な水を理論純水という。理論純水では、水の分子自体がごく微量だけ H^+ と OH^- にイオン化しているのみであり、電気伝導度 (EC) は $25^\circ C$ で $5.479 \mu S/m$ となっている^[38]。理論純水に様々な物質が入り電離することでイオン化し溶液の EC は上昇していくこととなる。また、イオン濃度が既知である溶液を、電気を通しにくい物体 (固形物) に混ぜ合わせた場合、固形物の量が多いほど一定空間内の EC は下がることとなる。広く用いられている測定方法は、金属電極を溶液に浸し電圧をかけ電流を流すことで EC を測るものである。

均一な物質を電流が流れるとき、電気抵抗 $R [Ω]$ は、物質の長さ $l [m]$ に比例し、電流の方向に垂直な断面積 $S [m^2]$ に逆比例する。式に表すと式 (1.6) となる。

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{\sigma S} \quad (1.6)$$

ここで、 ρ を抵抗率 [$Ω \cdot m$]、 σ を導電率 [S/m] という。電解質の溶液中の電気伝導は、イオンの移動によるものであり、このイオンの移動をイオン伝導 (ionic conduction) という^[39]。溶液の EC は、イオン伝導を指す。実際のセンサの校正は、既知の EC をもつ標準溶液で R を測定、 l/S を決定する。 l/S は、伝導度層の形状によってのみ決まる量であり、セル定数 (cell constant) と呼ばれる^[39]。

界面での分極がない電極を不分極性電極といい、 $Ag/AgCl$ 電極が代表的なものとなる。不分極性電極は、電極とイオンとの間の授受が可逆反応に従って滞りなく行われるもので、式 (1.7) のようなものを指す^[26]。



不分極性電極に対し、分極を行う電極を分極性電極といい、Pt やタングステン (W)、Au などがあげられる。 $Ag-Cl$ のような電位決定のイオンが存在しない系では、静止電位を理論的に決定することはできないが、現実の金属の大部分は何らかの反応をすることで、ある静止電位をとることになる。この静止電極電位を表 1.4 に示す。

表 1.4 生理食塩中の金属電極の静止電極電位 (室温)^[40]

金属の種類	静止電極電位 vs.SCE (飽和カロメル電極)
金 (Au)	十数 100 mV (安定せず)
白金 (Pt)	+400 ~ +450 mV
銀 (Ag)	+10 ~ -20 mV
タングステン (W)	-150 ~ -190 mV
モリブデン (Mo)	-90 ~ -110 mV
銅 (Cu)	-140 ~ -160 mV
ステンレス鋼 (SUS27)	+200 ~ -160 mV
はんだ (solder)	-520 ~ -550 mV
軟鉄 Fe)	-500 ~ -550 mV
銀・塩化銀 (Ag-AgCl)	+70 mV

界面での分極は電気二重層 (electric double layer) とよばれており、等価回路は図 1.16 のようにあらわされる。

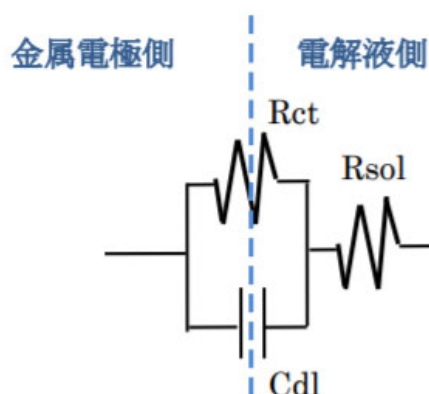


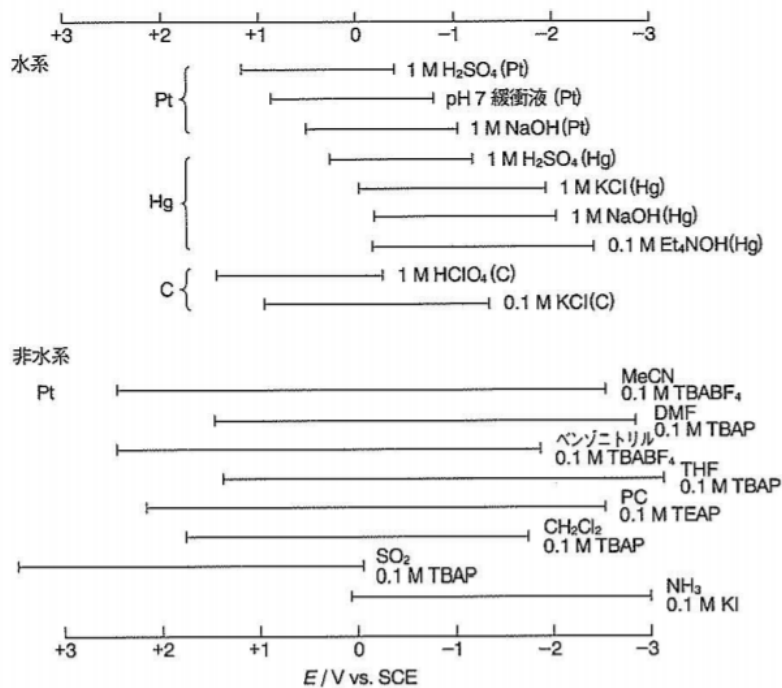
図 1.17 電極界面と等価回路の関係^[41]

ここで、 R_{ct} は電気二重層領域での電荷移動抵抗、 C_{dl} は電気二重層容量、 R_{sol} は溶液抵抗である。電気二重層は電解質の種類や濃度によって変化する場合があります、これをパーカー効果 (Parker's effect) という^[39]。この電気二重層の厚さは 25 °C の水溶液で表 1.5 となる。

表 1.5 電気二重層の厚さ^[42]

電解質濃度 [mol/l]	厚さ [mm]
10^{-5}	10^{-4}
10^{-3}	10^{-5}
10^{-1}	10^{-6}

ここで注意しなければならないのが R_{ct} である。不分極性の $Ag-Cl$ とは違い、分極性の Pt などは電位窓と呼ばれるものがあり、電位窓の電位より高い電圧をかけると酸化還元などの電極反応が発生することになる。各電極材料での電位窓の値を図 1.18 に示す。この電位より高いところでは、分極がなくなり R_{ct} が支配的となるが、この電位より低い電圧では分極のため R_{ct} は非常に高く C_{dl} が支配的となる。界面インピーダンスの周波数特性を図 1.19 に示す。Pt を参考に見た場合、1 Hz と 1 kHz では 3 桁のインピーダンス変化があり、まさに C_{dl} が支配的であることが読み取れる。さらに、 $Ag/AgCl$ が 10 kHz などの高周波側で Pt などに比べてインピーダンスが高いことがわかる。これは、 $AgCl$ が Pt などにくらべ電極としての抵抗が高いためであり、EC の高い溶液などの測定には不向きであるということがわかる。



A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications," John Wiley & Sons, Inc. (1980), Fig. E. 2 より .

図 1.18 水系および非水系における電位層^[26]

Ag / AgCl は高い EC の溶液の測定では不向きな点, Pt の界面インピーダンスが 1 kHz より低いところでは界面インピーダンスが上昇する点などから, 市販の EC センサは Pt や C を用いて 1 kHz 程度の交流信号で計測されることが多い。

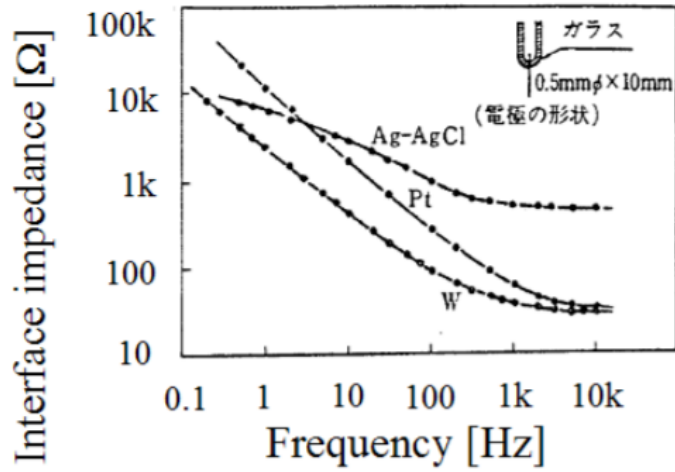


図 1.19 各種電極のインピーダンス周波数特性^[40]

1.5.2.1 畑土壌と EC の関係

土壌の EC は、「土壌溶液」中の肥料濃度や塩類濃度を測定するために主に畑土壌で利用されてきた。土壌溶液中のイオン濃度は、過給態窒素である硝酸態窒素量と高い相関があり、土壌肥料濃度の指標として利用されている。さらに、多くの塩類を含む土壌において、地表面の水分蒸発によって、灌漑により下層へ移動した塩類が、土壌溶液の毛細管現象によって上昇する。土壌溶液および塩類の上昇によって、地表付近における塩類の高濃度化（塩類集積）が生じることで土壌溶液 EC が上昇している^[43]。塩類集積（過剰）によって、浸透圧を駆動力として塩類を含む水分を吸収する作物根は、水分の吸収が困難になるため、灌水するなど浸透圧を下げる工夫がなされる。塩類集積による生育障害の回避や、高品質の農作物を生産するため、土壌肥料（塩類）を高濃度で維持することが行われている。土壌の EC を評価指標として利用することで、土壌肥料を高濃度で維持する農法の代表例として、施設園芸におけるトマト栽培が挙げられる^[7]。

トマトは一年中全国で需要がある人気作物であり、周年栽培が主にビニールハウスなどの施設で行われている。周年栽培が行われている施設内では、図 1.2 のようにいくつかの区画に分けられて栽培されている。施設園芸に限らず、植物への肥料供給は、時期で分けると大きく 2 つ存在する。基肥と追肥である。基肥は、土壌や培地、栽培溶液にあらかじめ肥料を配置および溶解させておく方法。追肥は、植物の吸収などによって減少した肥料を補うために肥料を追加する方法である^{[7][44]}。例えば、トマト栽培の場合は、品種や環境にもよるが土壌溶液の EC がおおよそ 100 mS/m になるように、基肥と追肥を調整する。土壌溶液 EC を調整するため、EC センサを用いて区画ごとにモニタリングがなされている。特に土壌においては、土壌挿入型の EC センサで継続的に測定されている。しかし、区画の EC 測定は、採取した土壌溶液の測定や 5 cm 以上の領域を代表点、平均点として測定する方法が中心である。土壌溶液の代表点や平均点を測定しているため、ほとんどの時間で支配的であるマスフローではない肥料の濃度差による拡散現象による移動を、確認することができない。つまり、実際に植物根近傍でどのような肥料の移動が生じているか分からないということである^{[7][45]}。肥料の濃度差による拡散現象による肥料の移動を測定するためには、ミリメートルスケールで変化している EC 分布を測定できる、1 cm 以下のサイズの土壌挿入型 EC センサが複数配置されたセンサシステムの開発が必要となる^{[45][46]}。肥料の濃度差による拡散現象による移動を測定することができれば、さらに肥料効率の高い栽培を実現できることが期待される^{[45][47]}。

1.5.2.2 土壌溶液 EC の測定方法

土壌の EC 計測技術多くあり、2 端子法とホイートストーンブリッジなどを組み合わせたものや、4 端子法などが用いられている。商品化されている主な EC センサには、土壌および土壌溶液を採取して測定するセンサ、直接土壌に挿入して測定するセンサなどがある [45][48]。

土壌および土壌溶液を採取して測定するセンサは、図 1.20 のようなものがある。使用方法は、土壌中の溶液を土壌溶液採取器 (図 1.20 左) を用いて採取、ポータブル EC センサ (図 1.20 右) の計測部に滴下して計測を行う。ポータブル EC センサは小型で持ち運びができるため、現場で複数の測定地点の代表点を 1 つのセンサで測定できる長所がある。一方、土壌の採取によって物理性や化学性を破壊する必要があるため、根近傍の採取を行うと植物の養水分吸収に影響を与える可能性があること。同一測定点を連続して測定できないため土壌の斑と土壌環境の時間変化を分離できない課題がある [45]。

直接土壌にセンサを挿入して EC を測定するセンサは、図 1.21 のような様々なセンサがある。土壌環境を測定したい位置に対して、図 1.21 に示したセンサを挿入し計測を行っている。非破壊的に計測を行うことができるため、土壌の物理性や化学性を維持でき、植物の養水分吸収に影響を与える可能性が低いこと。得られた土壌環境の位置情報が正確なことや土壌環境の時間変化を計測できることが長所として挙げられる。土壌の電気伝導度は、土壌の含水率や温度などに影響を受けるため、土壌の EC と同時に土壌の含水率や温度を測定できるようになっている。また、より土壌環境の斑割合を低下することで土壌 EC 測定の精度を上昇させるため、図 1.5 のようにセンサ (測定電極) 近傍の一定領域を測定している [49]。土壌環境の斑割合を低下させるため、センチメートルスケールの一定領域を測定できる交流 4 電極法が、電極間電流の測定法として利用されている。一定の領域を測定する特徴から、ミリメートルスケールで生じる肥料の拡散など土壌溶液内で生じている肥料の移動を測定することが困難である課題がある [11][48]。

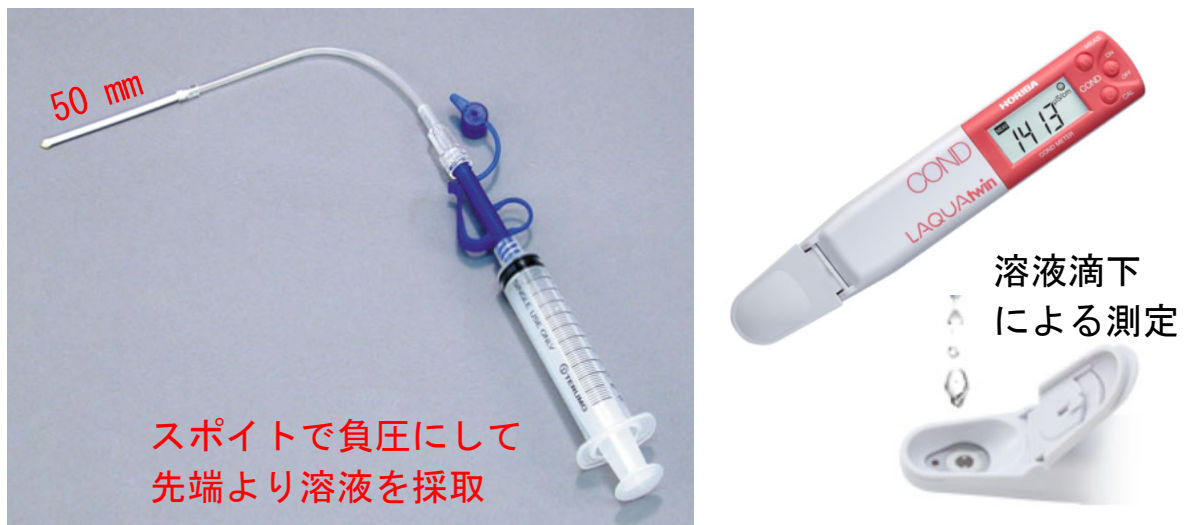


図 1.20 市販の土壌溶液採取および EC 測定装置 [50]

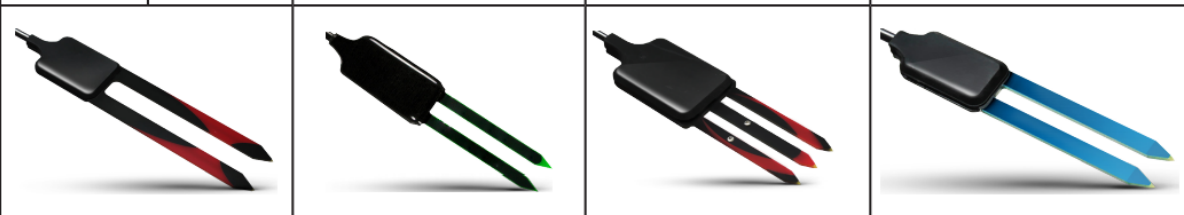

Sensor	10HS	MAS-1	5TE/5TM	EC-5
Max Volume	1320 mL	450 mL	715 mL	240 mL
				
Sensor	GS1	GS3		
Max Volume	1430 mL	160 mL		
				

図 1.21 市販の土壌挿入型 EC センサおよび最大測定容積^[21]

1.5.2.3 土壌挿入用小型 EC センサ

近年、我々の研究グループでは、Si CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) 技術を用いて土壌挿入用センサを小型化することで、測定対象領域の明確化や複数センサを搭載した土壌挿入用小型 EC センサを開発した^[51]。開発したセンサは、電極交流波形の電位を印加した 2 個の電極間に流れる電流ないしは電圧を測定し、2 電極間にある物質の EC を求めることができる、交流 2 電極による土壌 EC 測定法を採用しているセンサである (図 1.22)。

開発したセンサにおける EC の測定は、2 極間に印加する電圧と電流より、EC の割り出しを行っている。計測は、図 1.23 の回路を構成して測定している。電気伝導度 σ は式 (1.8) 及び (1.9) で求められる。

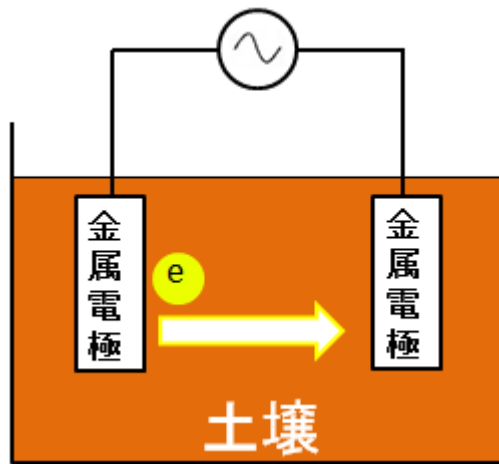


図 1.22 交流 2 電極による土壌 EC 測定イメージ

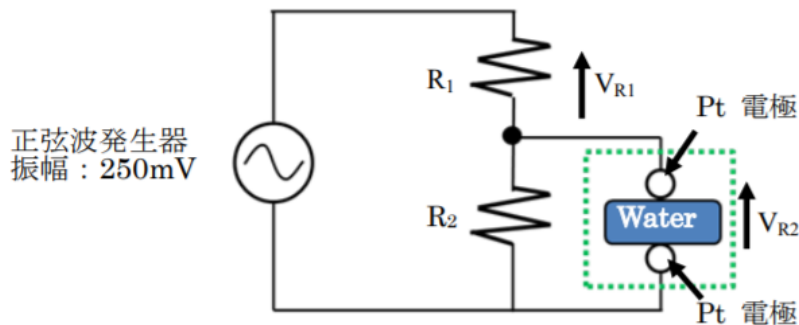


図 1.23 土壌挿入用小型 EC センサの測定回路^[51]

$$EC = \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{D}{S} \times a \quad (1.8)$$

$$R = \frac{V_{R2}}{\left(\frac{V_{R1}}{R_1} - \frac{V_{R2}}{R_2}\right)} \quad (1.9)$$

ここで、 R は EC 電極間の抵抗値、 S は電極の表面積、 D は電極間スペース、 a は対向電極と並行電極との補正值、 R_1 と R_2 には特定の抵抗を利用している。ここで、EC 電極間抵抗 R は電極間の寄生成分の合成抵抗であり、その簡単な等価回路は式 (1.10) および図 1.24 で表される。 R_i 、 C_i は Pt 電極と水との間の界面成分、 R_w 、 C_w は電極間にある水の寄生成分、 R_s 、 C_s は基板側の寄生成分である。土壌の EC に関連する純粋な水の抵抗成分は R_w であり、他の寄生成分の影響を少なくして R_w を読み取っている。

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_s} + j\omega C_s + \frac{1}{\frac{2}{\frac{1}{R_i + j\omega C_i} + \frac{1}{R_w + j\omega C_w}}} \quad (1.10)$$

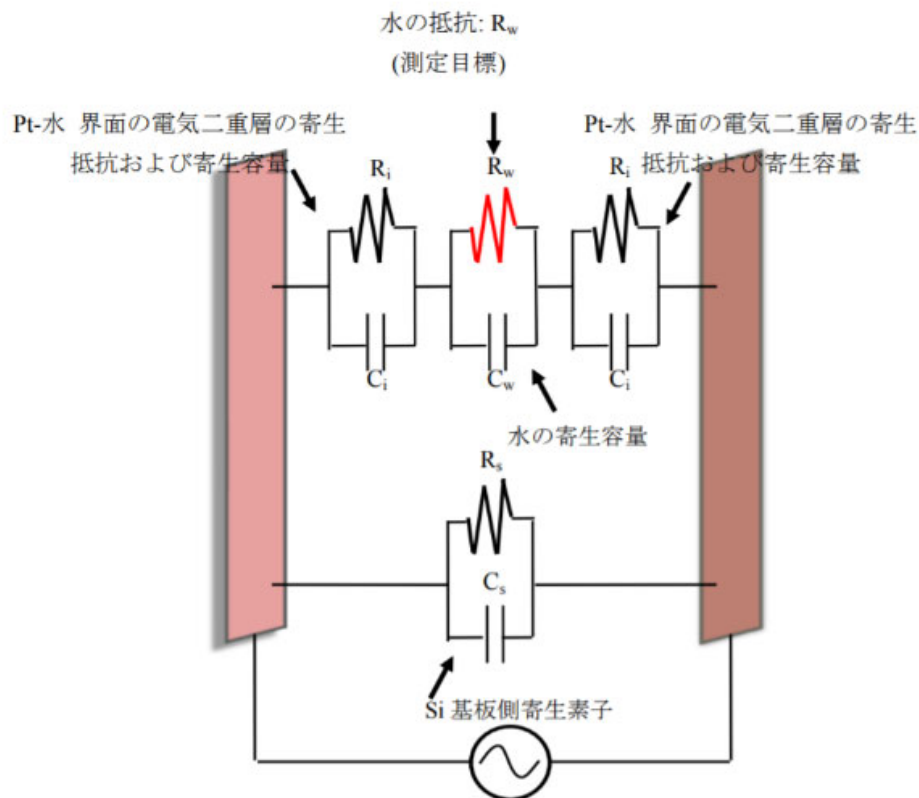


図 1.24 Pt 電極間の寄生成分^[51]

上記の原理によって、2 電極間にある物質の EC を求めることができる。開発したセンサの 2 電極間サイズは、5 mm 以下であり、5 mm 以下の土壌領域を測定することができる長所がある。しかし、単体のセンサでは、代表点を測定しているだけであり、肥料の拡散など土壌溶液内で生じている肥料の時間変化を測定できているが、移動現象を確認できない課題がある^{[11][48]}。

1.6 土壌環境の分布測定

1.3 節で述べたように土壌は、複雑な構成をしており不均一である。土壌の不均一性は、深さ方向や平面方向においても生じている。不均一な土壌においてより効率良く農業を行うためには、平面方向の土壌環境の分布を継続的に把握する必要がある^{[7][9][52]}。

図 1.25 に示すような土壌環境を示す指標の分布は、主に 2 種類の方法で計測されてきた。1 つ目の土壌環境の平面分布測定方法は、地球の軌道面に存在する衛星や航空機などの上空に存在できる装置や設備を利用して、上空から赤外線などの電磁波反射測定を介して分布を測定する方法である。上空から分布を測定する方法は、広大な領域を測定することに適しており圃場全体の傾向を測定することに適している。上空から測定する方法の課題は、地表面（土壌表面）からの信号を取得することに適しており、植物や建築物の存在や状態に大きく影響を受けてしまうことである^[7]。2 つ目の土壌環境の平面分布測定方法は、土壌に複数のセンサを設置し分布を測定する方法である。土壌に複数のセンサを設置する方法の利点として、施設園芸などで利用されるガラス室などの建築物内部で測定できることやセンチメートルスケールで土壌環境をリアルタイムに測定できることが挙げられる。土壌に複数のセンサを設置する方法は、より収量、品質、収穫時期の安定化が求められる精密農業などで用いられ、欠かせない技術になっている^{[2][11][12]}。

土壌環境を示す指標の平面分布を測定することで得られる測定結果の長所は、五感、特に視覚で得ることのできない土壌のムラ（不均一性）をモニタリングし、土壌のムラに合わせて土壌環境を調整できることにある。例えば、施設を用いた精密農業では、生産環境をできるだけ一定に保つために様々な管理を行っている。しかし、加熱器や冷却器の配置、施肥地点の集中、土壌粒子などの土壌構成要素の不均一性、植物の個体差などから、土壌環境が不均一になる^{[11][46][52]}。不均一な土壌環境内から複数地点の計測データが得られることで、土壌環境の変化がオンサイトかつリアルタイムに把握できるため、肥料の移動などによる土壌環境の変化を推定できるようになる。施肥や給水などの計画、実行は、測定および推定した土壌環境の変化を基に、肥料や水分が不足した特定の土壌に対して行われている^{[2][11][12]}。

1.6.1 土壌環境の分布測定の課題

土壌環境の分布を測定する方法は、1.6 節で述べたように 2 種類ある。より精密な土壌環境の調整が必要になる施設園芸などの精密農業では、土壌にセンサを直接挿入する方法が一般的に利用されている。しかし、土壌に現状主に用いられているセンサを直接挿入する方法は、1.5 節で述べたように土壌中の一定以下のスケール（センチメートル以下のスケール）に対する成分の移動や吸収、放出を測定することが困難である欠点がある^{[11][48]}。センチメートルスケールでしか土壌環境を計測できないことから、土壌中に存在する養分などの各種成分の濃度差に依存する拡散による移動や、植物根からの物質の吸収や放出が測定できない課題がある^[53]。

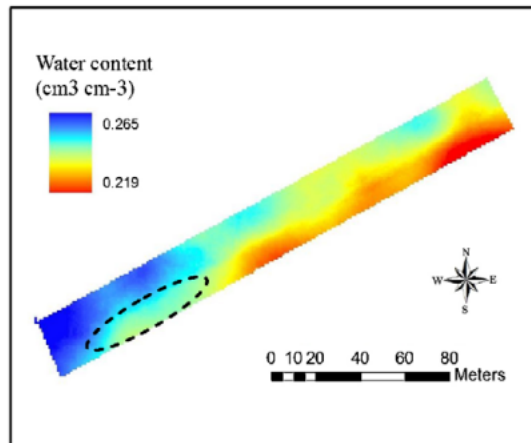
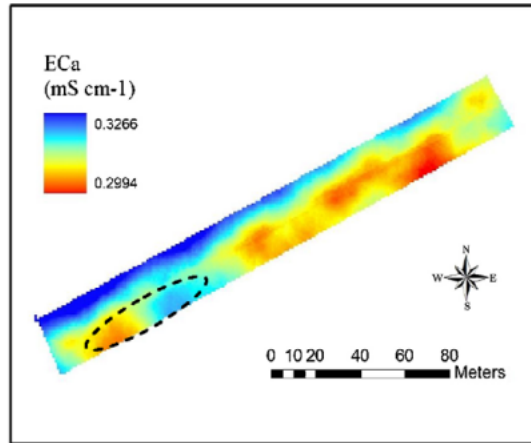


图 1.25 土壤环境分布测定例^[11]

1.6.2 根圏領域のリアルタイム測定 of 課題

より精密な農業を行うための最大の課題は、植物根近傍の環境変化の測定である^{[13][45][53]}。しかし、センサのサイズや測定方法を理由として、測定箇所を明確にした上で同一点を継続して非破壊的な測定ができず、肥料や根分泌物の移動などを測定することができなかつた。植物根近傍の環境変化を計測するために様々な方法が用いられてきた。主な植物根近傍の環境変化を計測する方法は2つある。1つ目の根圏環境計測方法は、図 1.26 のように専用の根箱などのケースを利用することで根圏を制御観察できるように工夫した方法である。専用の小さい(薄い)透明なケースで植物を栽培中に測定対象に放射物質による標識を付け視覚的に観測する方法。あるいは、測定対象の同位体や近似の化学反応が生じる放射性物質を実験に用いて、X線などの照射により光学的に観測する方法である^[45]。これらの方法は、土壌環境を非破壊的に連続的に測定することができるが、形状や材質が特殊なケースを利用する以上、実際の栽培現場で利用することが困難である。また、栽培現場で用いられるようなポットに近似したケースを約 1 cm 以下の格子で区画整理した土壌または土壌溶液を採取する方法は、土壌を非破壊的に扱えないため連続測定が困難という問題を抱えている^{[45][53]}。

2つ目の根圏環境計測方法は、小型のセンサを根近傍に複数設置する方法である^[11]。しかし、現状市販されている土壌挿入用のセンサは 5 cm 程度のサイズが主流であり、1 cm 以下で生じる拡散などの土壌環境変化を測定することが困難である^{[11][13][53]}。これらの計測方法における問題を解決するために、ミリメートルスケールの挿入型センサを用いて非破壊的に同一点を連続計測する必要がある。

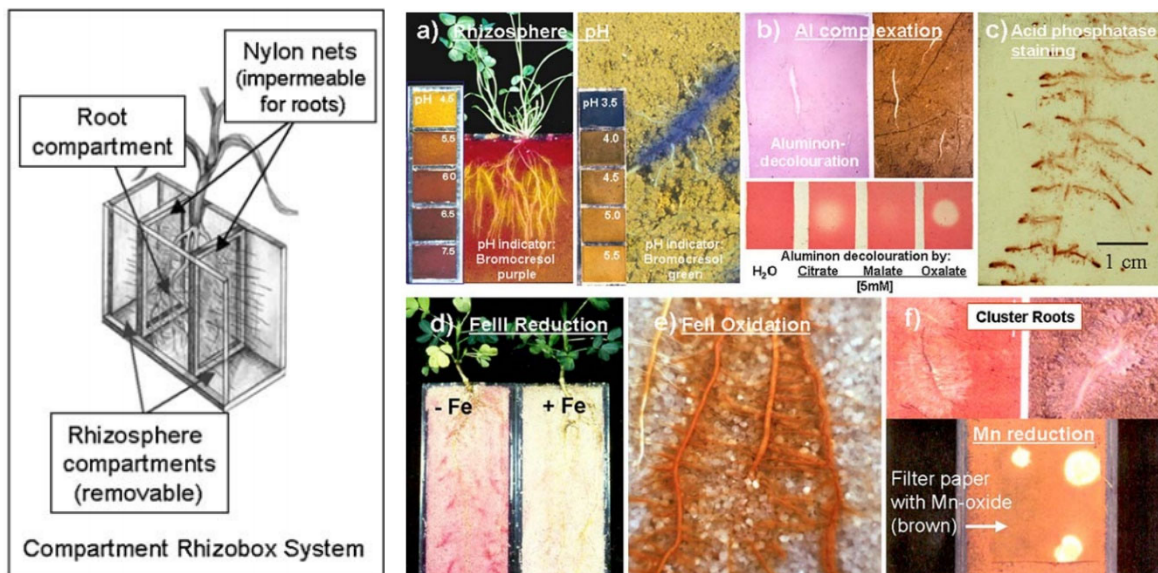


図 1.26 根箱による根圏環境測定例^[54]

1.6.3 分布測定による高施肥効率栽培法の提案

植物は、施肥した肥料や有機物由来の養分を全量利用できない。施用した養分の一部が、溶脱や脱窒、揮散などにより土壌から損失、土壌中にあっても作物に吸収されにくい形態に変化するためである。施肥量は、作物の養分要求量から土壌や灌漑水由来の天然養分供給量を差し引いた不足分を肥料成分の利用率で除して求める。肥料成分の利用率は、気象条件や土壌条件、施肥方法によって大きく異なる。施肥方法として決めなければならない施肥位置や肥料形態が、水稻などの窒素（肥料）利用率に大きく影響を与えている。例えば、速効性の硫化アンモニウムを表面施肥した場合利用率は0.09である。側条施肥では0.33、被覆肥料を用いた接触施肥法では0.83などである^[1]。肥料の利用効率を高めるためには、植物根近傍に施肥する方法が一般的である。しかし、植物根近傍に適切な量の施肥をおこなった場合でも、水分供給量が少なくなると植物根近傍の肥料が高濃度になることで生育障害が発生する。水分供給量が多くなると肥料の利用効率低下ならびに養分、酸素不足による生育障害が発生する。この植物根近傍の土壌環境である肥料濃度を検討するためには、施肥領域であるセンチメートルスケールより小さい、ミリメートルスケールの位置精度における肥料濃度分布の時間変化が必要である^[56]。ミリメートルスケールの位置精度における肥料濃度分布の時間変化が分かることは、肥料が土壌に溶解している様子や、溶解した肥料が拡散現象によって移動する様子が分かることである。ミリメートルスケールの肥料の溶解や移動が分かることで、植物栽培に適した肥料濃度を維持できるため、高施肥効率の植物栽培が安定して行えるようになる。高施肥効率の植物栽培を安定して行うことができるようになれば、肥料の地下水流出による環境負荷も低減することができる^{[57][58]}。

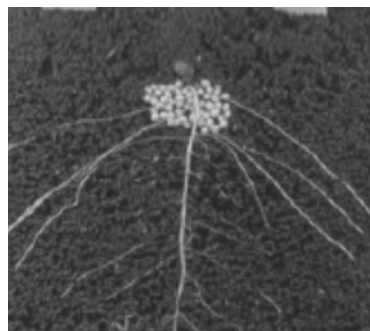


図 1.27 接触施肥法の根圏写真^[57]

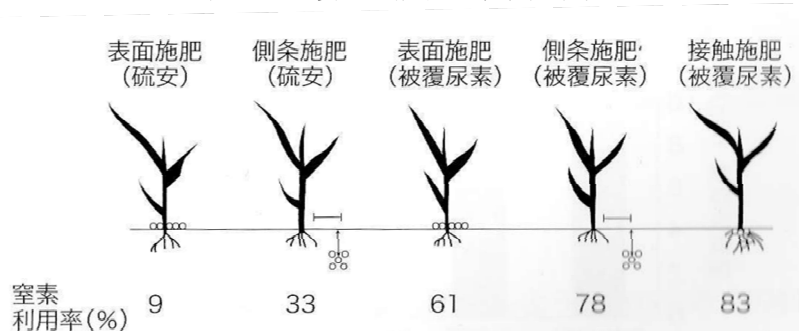


図 1.28 施肥位置が水稻の窒素利用率に及ぼす影響^[1]

1.7 本研究の目的

1.6.3 節で述べたように施肥効率の高い農法は、土壌環境の変化に大きく影響を受ける。土壌環境は、給水や施肥などの明確に分かる外的要因によって変化するだけでなく、土壌内自由水の移動や肥料の溶解、養分の拡散、微生物や植物根の作用など、内的要因によっても変化する。内的要因による土壌環境の変化は多くの場合センチメートル以下のスケールで生じている^{[55][57]}。しかし、特殊な装置や試薬などを用いなければ、根近傍や1 cm以下の土壌環境変化を直接継続的に測定できない^{[11][54]}。すなわち、実際の栽培現場でオンサイト測定することが困難である。

センチメートル以下のオンサイト測定が困難な現状を打破するためには、土壌にミリメートルスケールのセンサを直接挿入して非破壊的に土壌環境の分布を継続的に測定できるセンサアレイが必要である^{[2][11][12]}。本研究では、ミリメートルスケールの土壌挿入型センサアレイを実現する方法として、ミリメートルスケールの小さなチップの中に複数のセンサを搭載する、あるいはミリメートルスケールのチップを並べ継続的にデータを取得できるようにすることが提案できる。植物根からの放出物質による土壌環境変化や、肥料拡散による土壌環境変化をモニタリングに必要な、ミリメートルスケールの土壌環境を継続的に測定できることで実現できれば、植物根近傍の土壌環境把握および予測をより正確に行うことができるようになる^[53]。本研究の提案が実現することによって、最終的にオンサイトでミリメートルスケールの植物根近傍などの土壌環境変化を把握できれば、直接施肥法など施肥方法の変化によって精密農業を効率化することができるようになり、作物の収量、品質、収穫時期を安定させた上さらに環境影響を減少させる農業が可能になる^{[2][7]}。

精密農業の効率化を目指した本研究の目的は、土壌における非破壊オンサイト計測が可能かつ、1 cm以下の土壌指標分布が測定可能なセンサシステムを開発、栽培に用いられるような土壌に応用し、ミリメートルスケールの土壌環境を継続的に測定することによって、開発したセンサシステムが精密農業の効率化に対して有用であることを明らかにすることである。測定対象として、現象は確認されているがオンサイトで継続測定できなかった以下3つの対象を選択した。3つのオンサイト測定対象は、①直径1 mm程度の水稻根から放出される酸素によって変化する^[58]、ミリメートルスケールの水田土壌におけるORP分布時間変化。②1 cm以下のスケールである肥料の溶解によって生じる濃度差から起こる、肥料の拡散現象で時間変化するミリメートルスケールの畑土壌EC分布。③土壌によって異なる肥料の拡散現象を起因とする、ミリメートルスケールの土壌EC分布時間変化のオンサイトにおける違いである。特に③については、オンサイトにおいて測定対象の土壌EC分布時間変化を測定することにより、これまでオンサイトで把握することができなかった土壌肥料拡散係数を応用例として算出する。

上記3つの対象を測定するため本研究では、Siチップ上に複数ORPセンサを配置し、複数の小型センサに合わせた計測システムを設計、開発し計測を行う。また、同様のチップに配置したECセンサ複数から構成されたセンサシステムを設計、開発し、土壌中の固形肥料の溶解および溶解に伴う肥料拡散を計測、応用例としてリアルタイムかつオンサイトにお

る土壌肥料拡散係数の算出を行う。計測，応用した結果から，ミリメータスケールの土壌環境をオンサイトで測定できるセンサおよびセンサシステムの有用性を明らかにする。

本論文は5章の構成で有り，第1章では，土壌環境の測定に関する現状や土壌計測センサの現状を述べた後，精密農業の効率化に必要なこと，研究目的を記している。

第2章では，水田土壌用 ORP センサアレイを開発するための課題や検討内容ならびに設計および特性評価について述べる。水田土壌用 ORP センサアレイの特性評価を行った後，水稲根近傍を含む水田土壌の根圏 ORP 分布の変化を測定することで水稲の生育状況確認を行い，開発した土壌用 ORP センサアレイの有用性検討について述べる。

第3章では，畑土壌用 EC センサアレイを開発するための課題や検討内容ならびに設計および特性評価について述べる。畑土壌用 EC センサアレイの特性評価を行った後，固形肥料の溶解や肥料拡散による土壌溶液 EC 分布変化を測定する。土壌用 EC センサアレイは，土壌溶液 EC 分布の変化を測定できることから，肥料の濃度差に伴う肥料の拡散現象をリアルタイム把握するために有用であることを述べる。

第4章では，肥料の濃度差に伴う肥料の拡散現象をリアルタイム把握できる土壌用 EC センサアレイの長所を生かした応用について述べる。肥料拡散の指標として用いられる土壌肥料の拡散係数を，土壌溶液 EC 分布の変化から求めることで，小型センサアレイの有用性について述べる。

最後となる第5章では，本論文の総括を行い今後の展望などについて述べる。

参考文献

- [1]三枝正彦, 木村真人編, “土壌サイエンス入門”, 2005.
- [2]D.L. Corwin, R.E. Plant. “Applications of apparent soil electrical conductivity in precision agriculture”, *Comput. Electron. Agric.*, Vol. 46, pp. 1-10, 2005.
- [3]有田正光, 江草伸之, 小尻利治, 中井正則, 中村由行, 平田健正, 吉羽洋周, “地圏の環境”, pp. 1-17, 東京電機大学, 東京, 2001.
- [4]浅野眞希, “土壌層位は何を語るか? 土壌学からジオパークへのアプローチ”, *四紀研究*, Vol. 56, p.138, 2017.
- [5]船津常吉, “通俗実験肥料講義”, p. 18, 成美堂, 東京, 1912.
- [6]澁澤栄, “精密農業の研究構造と展望”, *農業情報研究*, Vol. 12, pp. 259-273, 2003.
- [7]農林水産技術会議事務局, “農林水産研究イノベーション戦略”, 農林水産省, 2019.
- [8]辻藤吾, “水稻の初期生育抑制障害発生に伴う水田土壌中の硫黄含量の変化とその実態”, *日本土壌肥科学雑誌*, Vol. 71, pp. 472-479, 2000.
- [9]D.L. Corwin, R.E. Plant. “Apparent soil electrical conductivity measurements in agriculture”, *Comput. Electron. Agric.*, Vol. 46, pp. 11-43, 2005.
- [10]Jacob H. Dane, G. Clarke Topp. “Methods of Soil Analysis Part 4 Physical Methods”, Soil Science Society of America, 2002.
- [11]Q. Zeng, Y. Sun, P. Schulze Lammers, D. Ma, J. Lin, H. Hueging, “Improvement of a dual-sensor horizontal penetrometer by incorporating an EC sensor”, *Comput. Electron. Agric.*, Vol. 64, pp. 334-337, 2008.
- [12]V.I. Adamchuk, J.W. Hummel, M.T. Morgan, S.K. Upadhyaya. “On-the-go soil sensors for precision agriculture”, *Comput. Electron. Agric.*, Vol. 44, pp. 71-91, 2004.
- [13]栗原 淳, 横溝 光生, 三井 進午. “根周辺における各種イオン分布について”, *日本土壌肥科学雑誌*, Vol. 35, pp. 364, 1964.
- [14]鈴木良則, 宮下慶一郎, 玉田ゆみ子. “pH と EC による土壌診断法”, *東北農業研究*, Vol. 44, pp. 147-148, 1991.
- [15]中野明正, 上原洋一, 山内章. “施設土壌における塩類集積の現状と低硫酸根緩効性肥料による化学ストレスの改善”, *日本土壌肥科学雑誌*, Vol. 72, pp. 237-244, 2001.
- [16]亀山幸司, 宮本輝仁, 岩田幸良. “土壌水分計を用いた圃場内の水分分布測定に基づく代表地点の選出”, *農業農村工学会論文集*, Vol. 87, pp. II_113-II_121, 2019.
- [17]宮本英揮, 上村将彰, 平嶋雄太. “デジタル TDT センサーを用いた土壌の水分・電気伝導度の同時計測”, *地下水学会誌*, Vol. 59, pp. 11-19, 2017.
- [18]小松満, 二川雅登, 藤原優, 田久勉. “小型半導体チップ型センサを用いた土中水分量のトモグラフィ計測に関する室内実験”, Vol. 15, pp. 199-211, 2020.
- [19]白鳥豊, 土田沙由理, 古川勇一郎, 阿部大介, 三木孝昭, “硫化水素検知装置及び水田における硫化水素の発生状況確認方法”, 新潟県, 自然農法国際研究開発センター, 特願 2015 - 218346, 2015.

- [20] 榎原正典, “灌水制御器と連動する土壌用 EC センサを用いた施肥管理制御器”, 特願 2010 - 166871, 2010.
- [21] Decagon Devices, Inc. “Measurement Volume of Decagon Volumetric Water Content Sensors by Doug Cobos”, Application No14955, 2015.
- [22] 羽柴輝良, 金浜耕基. “新農学実験マニュアル”, ソフトサイエンス社, 2002.
- [23] 荒尾知人, 加藤英孝, 牧野知之, 赤羽幾子, 鈴木克拓, 天知誠吾, 山口紀子, 高橋嘉夫, 石川寛, 川崎晃, 松本真悟, 前島勇治, 村上政治, 門倉雅史, 堀田博. “水田土壌及び水稲における化学形態別ヒ素の動態に関する最近の研究動向 (総説)”, 農環研報, Vol. 26, pp. 91-103, 2009.
- [24] 農林水産省, “スマート農業の展開について”, 2020.
- [25] 長谷部亮, 関矢信一郎, 飯村康二. “水管理条件が酸化層・還元層の分化発達に及ぼす影響”, 日本土壌肥料学雑誌, Vol. 57, pp. 5544-550, 1986.
- [26] 大塚利行, 加納健司, 桑畑進. “ベーシック電気化学”, 化学同人, 2000.
- [27] 電気化学会編. “電気化学測定マニュアル 基礎編”, 丸善株式会社, 2002.
- [28] 藤嶋昭, 立間 徹 訳. “電気化学測定法の基礎”, 丸善株式会社, 2003.
- [29] K. Minamikawa, N. Sakai. “The practical use of water management based on soil redox potential for decreasing methane emission from a paddy field in Japan”, Agriculture Ecosystems and Environment. Vol. 116, pp. 181-188, 2006.
- [30] 高井康雄, 加村崇雄, 足立勇. “水田土壌における鉄化合物の行動について (第 2 報)”, 日本土壌肥料学雑誌, Vol. 29, pp. 216-220, 1958.
- [31] 木村真人, 和田秀徳, 高井康雄, “水稲根周辺における水酸化鉄, 二酸化マンガ, 硫化鉄沈殿の生成”, 日本土壌肥料学雑誌, Vol. 55, pp.332-337, 1984.
- [32] 西垣晋, 渋谷政夫, 花岡郁子. “第 16 章 植生に関連した土壌の E_h とその測定法”, 続作物試験法, 農業技術協会, pp. 497-640, 1960.
- [33] W. Stepniewski, S. R. Pezeshki, R. D. Delaune, W. H. Patrick Jr. “Root studies under variable redox potential in soil or soil suspensions using laboratory rhizotrons”, Plant Ecology, Vol. 94, pp. 47-55, 1991.
- [34] 若月利之, 久馬一剛編. “最新土壌学”, p. 157, 朝倉書店, 東京, 1997.
- [35] Tomoyuki Yamazaki, Takaaki Ikeda, Yoshiko Kano, Hidekuni Takao, Makoto Ishida, Kazuaki Sawada. “Design and Fabrication of Complementary Metal-Oxide-Semiconductor Sensor Chip for Electrochemical Measurement”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 49 04DL11, pp. 1-4, 2010.
- [36] 山根一郎, 佐藤和夫. “たん水土壌の E_h 測定法に関する二三の問題”, 日本土壌肥料学雑誌, Vol. 39, pp. 535-542, 1968.
- [37] 村上大亮, 粕渕辰昭. “水田土壌の E_h 測定に用いる白金電極の反応”, 日本土壌肥料学雑誌, Vol. 106, pp. 3-10, 2007.
- [38] 日本化学会, “化学便覧 基礎編 改訂 5 版”, p. II-555, 東京, 2004.
- [39] 外島忍, 佐々木英夫, 電気学会通信教育会, “電気化学”, p. 2, 電気学会, 東京, 1976.

- [40]星宮望, 石井直宏, 塚田稔, 井出英人, “生体情報工学”, pp. 15-18, 森北出版, 東京, 1994.
- [41]板垣昌幸, “電気化学インピーダンス法”, p. 4, 丸善出版, 東京, 2008.
- [42]北原文雄, 渡辺昌, “界面電気現象”, p. 21,33, 共立出版, 東京, 1989.
- [43]中野明正, 上原洋一, 山内章. “施設土壌における塩類集積の現状と低硫酸根緩効性肥料による化学ストレスの改善”, 日本土壌肥料学雑誌, Vol. 72, pp. 237-244, 2001.
- [44]M. Gutierrez, S. Alegret, R. Cáceres, J. Casadesu's. O. Marfa', M. del Valle, “Application of a potentiometric electronic tongue to fertigation strategy in greenhouse cultivation”, Computers and Electronics in Agriculture, Vol. 57, pp12 - 22, 2007.
- [45]Junta Yanai, Shigeru Araki, Kazutake Kyuma. “Use of a looped hollow fiber sampler as a device for nondestructive soil solution sampling from the heterogeneous root zone”, Soil Sci. Plant Nutr., Vol. 39, pp. 737-747, 1993.
- [46]S.J. Officer, A. Kravchenko, G.A. Bollero, K.A. Sudduth, N.R. Kitchen, W.J. Wiebold, H.L. Palm, D.G. Bullock. “Relationships between soil bulk electrical conductivity and the principal component analysis of topography and soil fertility values”, Plant and Soil, Vol. 258, pp. 269–280, 2004.
- [47]Jeffrey L. Smith, Jonathan J. Halvorson, Harvey Bolton Jr. “Soil properties and microbial activity across a 500 m elevation gradient in a semi-arid environment”, Soil Biology & Biochemistry, Vol. 34, pp. 1749-1757, 2002.
- [48]井上光弘, 塩沢昌. “4 極法による土壌カラム内の電気伝導度測定とその応用”, 土額の物理性, Vol. 70, pp. 23-28, 1994.
- [49]K. L. Bristow, G. J. Kluitenberg, C. J. Goding, T. S. Fitzgerald, “A small multi-needle probe for measuring soil thermal properties, water content and electrical conductivity”, Computers and Electronics in Agriculture, Vol. 31, pp. 265–280, 2001.
- [50]<https://www.daiki.co.jp/Jcontents9.html> (2020年11月5日参照)
- [51]M. Futagawa, T. Iwasaki, T. Noda, H. Takao, M. Ishida, K. Sawada. “Miniaturization of Electrical Conductivity Sensors for a Multimodal Smart Microchip”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 48, pp. 04C184-1-4, 2009.
- [52]Jeffrey L. Smith, Jonathan J. Halvorson, Harvey Bolton Jr. “Soil properties and microbial activity across a 500 m elevation gradient in a semi-arid environment”, Soil Biology & Biochemistry, Vol. 34, pp. 1749-1757, 2002
- [53]Walter J. Fitz, Walter W. Wenzel, Gottfried Wieshammer, Blaž Istenic. “Microtome sectioning causes artifacts in rhizobox experiments”, Plant and Soil, Vol. 256, pp. 455-462, 2003.
- [54]Günter Neumann, Timothy S. George, Claude Plassard. “Strategies and methods for studying the rhizosphere-the plant science toolbox”, Plant Soil, Vol. 321, pp.431-456, 2009.
- [55]長谷川和久, “粒状複合肥料中窒素、リン酸、加里の土壌中での拡散移動 (1) 複合肥料に関する研究 (第1報)”, 石川県農業短期大学研究報告, Vol. 1, pp. 9 - 16, 1972.

- [56]福島県農業総合センター, “種芸部肥効調節型肥料の接触施肥と大豆の生育”, 東北農業研究成果情報, 2003.
- [57]松岡かおり, “土壌易分解性有機物の無機化過程に及ぼす有機物の物理的隔離および化学的吸着の寄与”, 日本生態学会誌, Vol. 61, pp. 21-29, 2011.
- [58]梁取昭三. “水稻根の二価鉄酸化鉄の測定法”, 日本作物学会記事, Vol. 50, pp. 509-513, 1981.

水田土壌用 ORP センサアレイ

2.1 緒言

土壌は様々な要素によって構成されており、土壌の環境を測定するにあたり測定対象を明確にすることは極めて重要である。測定対象が決まることにより、測定方法を決定することができるようになる。本研究における目標となる測定対象は、既存のセンサや装置では測定し把握することが困難であった、根圏領域のミリメートルスケールの環境変化をオンサイトで測定することや、土壌中の肥料拡散に伴う環境変化を把握し、評価することである。本研究における測定対象を計測する手法として必要なことは、非破壊性、継続性、測定位置の明確化、小型化（ミリメートルスケール化）、既存のセンサと同等の測定精度、測定対象を分布として測定することである。これらの条件を達成する測定方法として、土壌に挿入して測定対象を計測できるセンサを、“アレイ状”に配置して分布を測定する方法が考えられる。ただし、市販されているセンサを複数配置する方法では、測定位置の明確化の点などから本研究における測定対象を計測することが極めて困難である^{[1][2]}。一方、我々のグループでは、シリコン（Si）集積回路（LSI）と複数種類のセンサチップを融合した小型センサアレイの研究を進め、測定対象の測定を行うための要求に応えようと考えている^[3]。

本章では、研究目的達成に必要な、Si 集積回路技術を用いた小型酸化還元電位センサアレイ（ORP センサアレイ）の開発に当たっての課題や設計、特性評価について述べる。水田土壌用 ORP センサアレイの特性評価を行った後、水稻根近傍を含む水田土壌の根圏 ORP 分布の変化を測定することで水稻の生育状況確認などを行い、開発した土壌用 ORP センサアレイのミリメートルスケール土壌環境分布オンサイト測定に対する有用性について述べる。

2.2 土壌用 ORP センサ小型化およびアレイ化

2.2 節では、土壌用 ORP センサの小型化およびアレイ化の課題について詳細に述べる。課題の詳細から、開発するセンサアレイに必要な条件を明確にする。明確にした課題を解決した土壌用 ORP センサアレイを製作し、製作したセンサの特性を評価する。

2.2.1 土壌用 ORP センサの小型化およびアレイ化の課題

水田土壌における ORP 測定は、バルク溶液とは異なる特徴をもつため、土壌用 ORP センサの小型化およびアレイ化の課題を示す前に必要な前提知識として、水田土壌の特徴や水田土壌における ORP 測定の特異な現象について述べる。

水田土壌は、十分に湛水を行うことで、液相と固相の 2 相が中心の土壌になる。一般に 2 相の異なる相の界面には正か負の電位が生じている。界面に生じている電位に対して異なる符号のイオンは電極へ引き寄せられ、同じ符号のイオンは電極から引き離される。このような現象は電荷分離と言われている。電荷分離によって形成された電極界面の微細構造は、電気二重層と呼ばれている^[4]。水田土壌の ORP 測定にとって電気二重層は重要な概念である。例えば、電極と溶液の界面に生じている電気二重層は、土壌の ORP 測定を行っている電極周囲に生じている。土壌には土壌粒子が多く含まれており、含まれている土壌粒子の表面と土壌溶液間に電位が生じているためである。すなわち液相と固相が中心の水田土壌内は、多くの電気二重層が存在している状態であり ORP の測定に影響を与えている^[5]。

一般的に土壌の ORP 測定方法は、2 本の電極を利用して 1 つの可逆電池を構成し、測定対象溶液の酸化還元平衡状態に応じて一定の電位差を ORP として検出する電池式が採用されている (図 2.1)^[6]。湛水された水田土壌は、1 章で述べたように、土壌微生物の活動によって土壌中の酸素が使用されることなどにより、還元的な物質が支配的 (還元状態) となる^[7]。しかし、すでに還元状態である水田土壌内 (土壌層) へセンサ (作用電極) を挿入した際に電極間で生じる電位は、+電位 (酸化状態) から徐々に-電位 (還元状態) へ遷移し、数時間から数日かけて最終的に-電位で平衡状態となる。この水田土壌内における指数関数的な ORP 変化は、一般的なバルク溶液で行われている電気化学測定では見られない特異な現象である^[1]。水田土壌で見られる特異な現象の原因は、おもに 2 つあると考えられている^[5]。1 つ目の原因は、作用電極表面の微細な酸化および電極に付着した有機物などによる酸化被膜などの、電極表面に存在する阻害物質による影響である。2 つ目の原因は、水田土壌の土壌粒子には、表面積の大きい帯電した粘土粒子が多く存在するため、土壌粒子に拡散電気二重層が形成され、土壌溶液内に存在するイオンの移動が制限されるためである (図 2.2)。一般的に用いられている電池式の ORP センサは、原理的、理想的には電荷の移動がない条件下での電位差測定であるが、実際には原理上ある程度の電荷の移動が避けられない^[5]。上記したイオンの移動制限は、電極表面に対するイオンの供給に制限を与える。電極表面および測定系全体は、イオンの供給に制限によって必要な電荷密度を得ることができないということである。測定時に電荷の移動が避けられないため、測定系全体の電荷密度不足は、正常な電極間電位計測を不可能とする^{[1][5]}。同様に、常に十分な電荷密度を得るため、電極のサイズが一定以上である方が良いとも言われている。上記 2 つの原因は、小型電極による電極間電位測定値の確からしさに問題を与えるため、アレイ化によって得られる土壌 ORP 分布の不均一さが、電極表面の酸化被膜の影響を受けているのか、センサで測定する際に生じる電荷不足による影響を受けているか、土壌環境の変化による影響を受けているか

判別できなくする。すなわち、解決すべき課題は、作用電極表面の酸化被膜などの除去および、測定に必要な荷電密度の確保（計測ごとに移動する電極表面電荷量の減少）である。

土壌の ORP は、2 本の電極を利用して 1 つの可逆電池を構成、電位差を測定している。水田土壌内の作用電極は、一般的に長さ 1 cm、直径 1 mm 程度の円筒形状をしており、測定対象である電荷移動の範囲が電極の表面すべてとなる^[6]。したがって、ミリメートルスケールの ORP 分布を測定することが困難である。分布計測に向けたアレイ化の課題は、電荷が移動する範囲である電極の形状を分布計測に適した形状、サイズ、配置にすることである。



図 2.1 一般的な土壌用 ORP センサ例

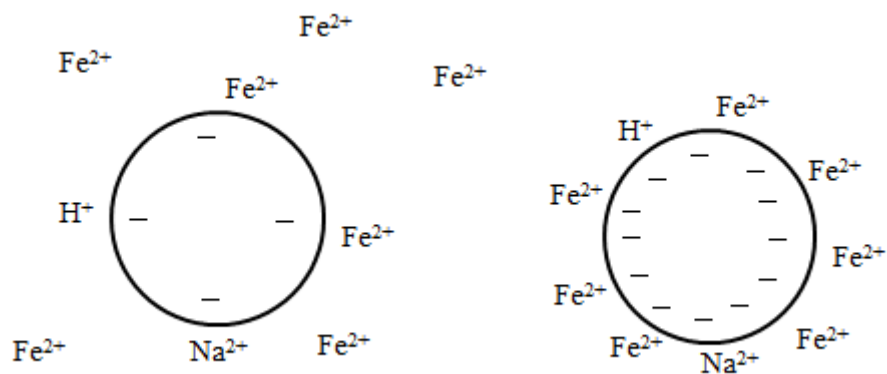


図 2.2 帯電した土壌粒子イメージ^[5]

2.2.2 土壌用 ORP センサアレイの設計

この節では、水稻根近傍の土壌環境である酸化還元状態をミリメートルスケール分布として把握できる、水田土壌用小型 ORP センサアレイの設計について具体的に述べる。

水田土壌用小型 ORP センサアレイを開発するにあたり、主な課題は 2.2 節で述べた 3 つである。課題は、①作用電極表面の酸化被膜などの測定を阻害する物質の除去、②測定に必要な電荷密度の確保、③電荷が移動する範囲である電極の形状を分布計測に適した形状にすることである。

ORP センサを設計するために決定しなければならないことは、水田土壌用小型 ORP センサアレイの課題を解決できる、測定方法および作用電極や参照電極などの各種電極、測定システム全体の構成である。測定方法は、水田土壌が拡散電気二重層などの影響によって非可逆系であることから、電極に対して電圧印加を与えず土壌に影響を与えない 2 電極法かつ電池式の方法を採用する^{[5][6]}。設計する電池式の 2 電極法に必要な各種要素を説明する。

参照電極

参照電極は、1 章で述べたように以下の条件が求められる。①電位の再現性が良い、②温度係数が小さい、③少量の電流が生じても分極を起こさない、④測定溶液と反応しないことである^{[4][7]}。さらに、開発するセンサシステムにおいて参照電極は、水稻の栽培期間である数か月程度湛水液内にあることを想定している。湛水液内は、土壌粒子や塵、埃などの浮遊物や微生物を含む生物が存在している。湛水液内の異物の影響を受けないような構造かつ水田土壌での長期測定に実績のある参照電極である必要がある。設計するセンサアレイでは、土壌粒子が滞留する田面水内でも安定した液絡が可能な、水田土壌で一般的に用いられている、液落部の形状がセラミック形である塩化カリウムを充填した Ag/AgCl 電極 (4400-0.65C, 藤原製作所(株)) を採用した。

Ag/AgCl 参照電極を用いて得られた電極間電位は水素電極を基準として表す酸化還元電位 (E_h , ORP) として、式 (2.1) で補正を行った。

$$ORP(mV) = E + 206 (mV) - 0.7(T - 25 (^\circ C)) \quad (2.1)$$

E は測定した 2 電極間の電位差、 T は土壌温度 ($^\circ C$) である。式 (2.1) は、表 1.1 を参考に電極仕様 (取扱説明書) から採用した。また、式 (2.1) に示すように ORP センサアレイで測定を目指している水田土壌 ORP は、温度による影響を受けるため、ORP の測定と同時に温度を測定することで補正を行った。

作用電極

作用電極の材料は、1章で述べたように以下の条件が求められる。①電位窓 (potential window) が広い、②化学的に安定で電極表面が容易に酸化されないことである。さらに、電極の形状は、分布測定に適した形状、サイズ、配置である必要がある。分布測定に必要な電極の形は、土壌との接触方向が一方向である片面形状であること。分布測定に必要な電極のサイズは、土壌の微細構造に影響を受ける酸化層や還元層などと同程度のサイズ (砂粒子 2 mm 以下) であること。分布測定に必要な電極の配置は、縦横の 2 次元的に電極を配置できること。複数の電極間のサイズが、植物根に直接接触している土壌溶液サイズ以下 (1 mm から数百 μm 以下) であることである^{[3][8]-[10]}。本研究で開発する ORP センサアレイでは、以上の条件を満たすことができ、将来の信号回路や他のセンサとの一体化が可能な Si CMOS 技術を用いて、Si 基板上に Pt 電極を設計した。設計した Pt 電極サイズは、土壌分類学上の砂粒子と同程度のサイズで約 0.7 mm。電極の配置は図 2.3 に示すように、平面的に縦横 5×5 合計 25 個配置した (以下、ORP センサチップ)。各電極間の距離は 5 μm である。市販の作用電極との外観比較を図 2.4 で示す。

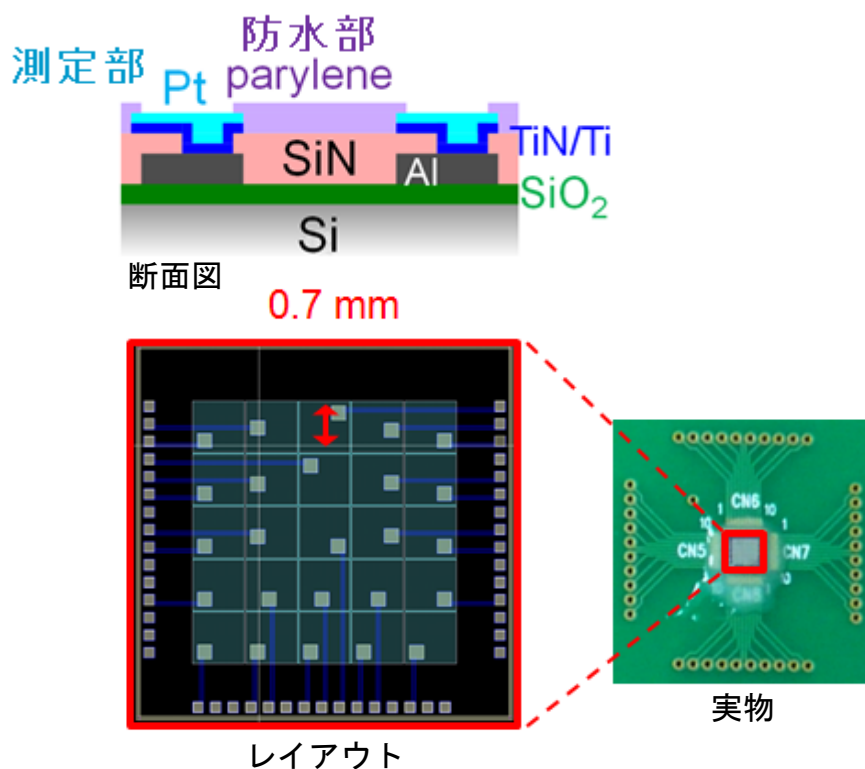


図 2.3 Pt 電極のレイアウトおよび断面図

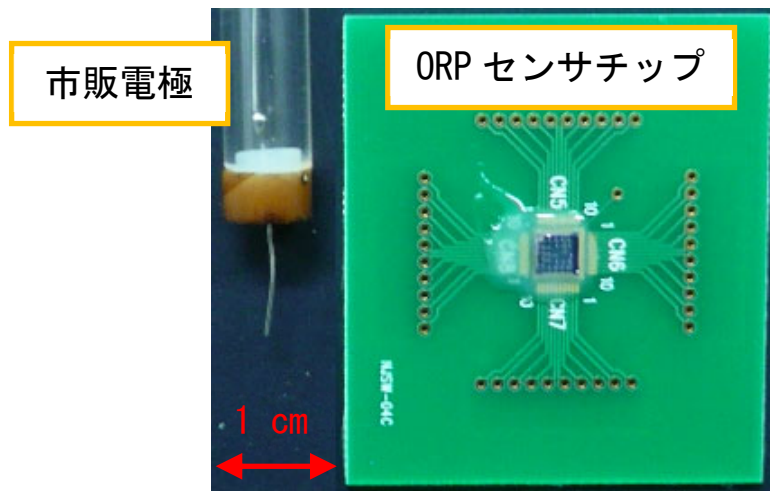


図 2.4 市販の作用電極と ORP センサチップの比較

作用電極に関する開発上の課題である，作用電極表面の酸化被膜などの測定を阻害する物質は，センサ製作後に空気と作用電極が触れるなどして生じる^[5]。その阻害物質の除去は，一般的に行われている作用電極表面の酸洗浄によって行う^{[5][9][11]}。センサアレイ設計上の解決策は，作用電極を酸洗浄に耐えられるようにすることである。採用した Pt 電極は，一般的に行われている酸洗浄に耐性があることが知られており，測定の直前に酸洗浄を行うことで阻害物質の影響をできる限り除去した。

測定システムの構成

電池式の 2 電極法では、作用電極と参照電極間の電位差を測定する必要がある。電位差の測定は電位差計で行う。電位差計は 2 種類利用した。一般的に用いられている水田土壌測定用 ORP メータである手動動作電位差計 (PRN-41,藤原製作所(株)) および、データロガー (NR-1000,KEYENCE(株)) である。2 種類の電位差計を利用した理由は、長時間継続して計測を続ける場合、必要なデータが数時間に 1 度など、測定毎の時間間隔が長くデータ数が少ない場合より電荷移動がより少なく済む、手動で測定する手動動作電位差計を採用した。対して、10 分に 1 度など測定毎の時間間隔が短く手動での測定が不可能な際には、データロガーを採用した。長期間データロガーを用いて電池を形成し、10 分に 1 度の測定を行った場合は、電荷移動が多くなる恐れがある。電池を形成している時間を減らし電荷移動を減少させるため、データロガーと作用電極の間には、プログラムリレー (FL1F, IDEC(株)) を採用した。また、25 個の電極を同時に電池として形成させた場合は、測定に伴い電荷移動が大きくなり土壌に影響を与える恐れがある。土壌への影響を極力減少させるため 25 個の電極は、プログラムリレーを利用し 1 電極ごとに電池を形成し電位差を測定している。各電極の測定では、データの混信やクロストークを避けるため、測定時間の設定を行った。測定 (電池形成) 1 秒、インターバル 1 秒設けている。25 電極 × (測定+インターバル) であるため、すべての電極測定には、50 秒必要である。測定システムの概略図を図 2.5 に示した。

なお測定環境は、土壌粒子や塵、水滴などが存在している環境である。各電極やプログラムリレー、電位差計をつなぐ導線に対して、アラルダイトで防水および防塵加工を行う。

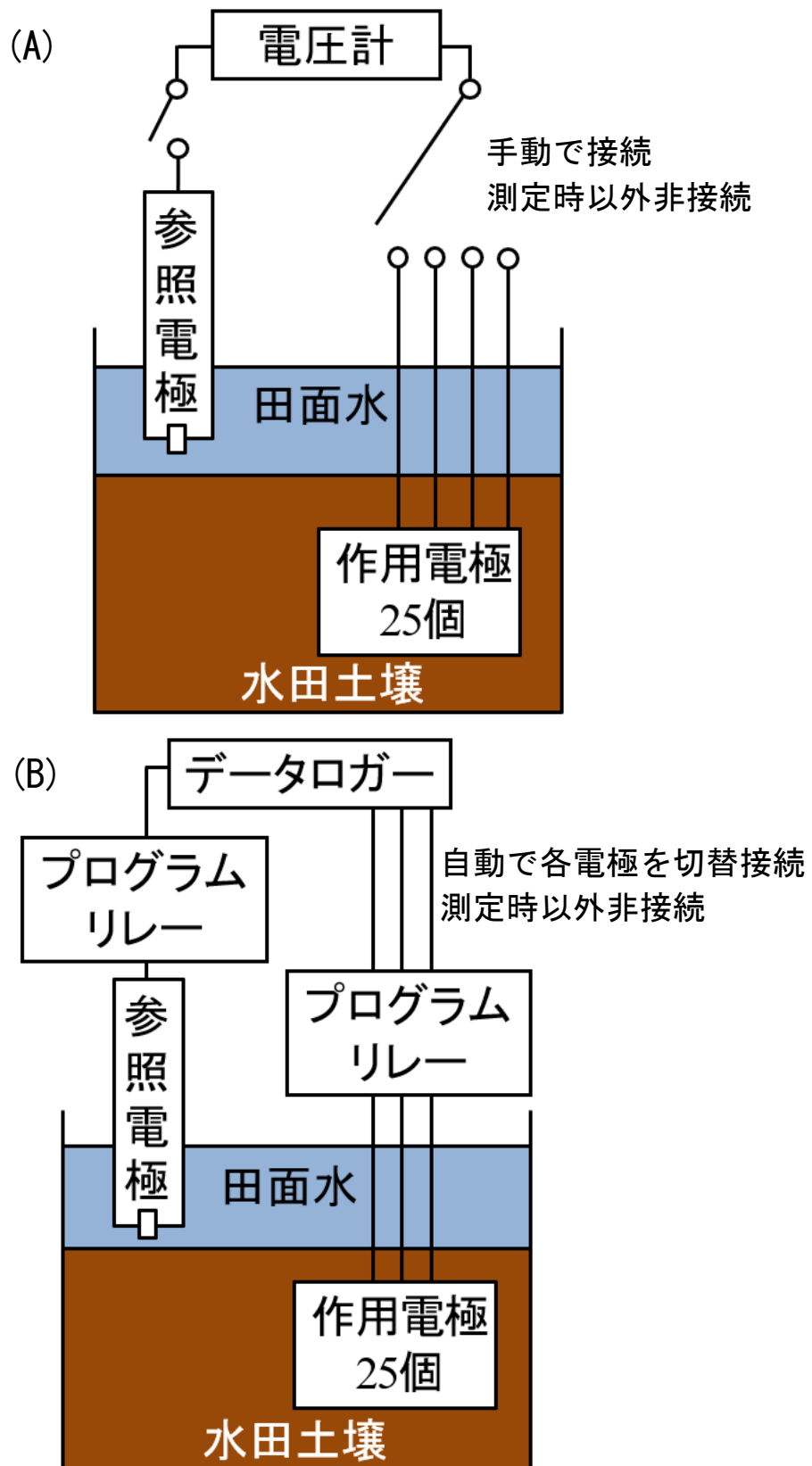


図 2.5 水田土壌用 ORP センサアレイ概略

(A), ORP メータを利用したシステム

(B), プログラムリレーを利用したシステム

2.2.3 土壌用 ORP センサアレイの特性評価

2.2.2 節で示した設計に沿って製作した ORP センサアレイが、オンサイトにおいて水田土壌のミリメータスケール ORP 分布測定が可能であるか検証する必要がある。ORP センサアレイの特性評価の概要について以下に述べる。

特性評価にあたり ORP センサアレイは、一般的な水田土壌用 ORP センサ (PRN-41, 藤原製作所(株)) と測定した ORP を比較している。特性評価の手順として、ORP 測定が可能であることを確認するため、まず ORP センサアレイで ORP 標準溶液を測定する。次に、測定対象である水田土壌の酸化還元状態は大きく変化するため、水田土壌の酸化還元状態が常に -200 mV 以下になっていることを確認する^[5]。最後に、酸化還元状態の安定した水田土壌を ORP センサアレイで測定する。ORP 標準溶液や水田土壌へ作用電極を挿入する前段階において、電極表面の酸化被膜を取り除くため、測定直前まで酸洗浄を行っている^{[5][9][11]}。2.2.3 節の測定結果から、開発した ORP センサの特性を評価した。さらに、各 ORP センサの差を明らかにすることで ORP センサアレイの特性を評価した。なお、長期計測の際、いくつかの電極が防水膜の剥離などによって計測データが取得できない故障を起こしたケースがあった。測定期間内に故障しなかった電極の結果を最終的な計測結果として採用して議論する。

2.2.3.1 水溶液測定による動作確認

動作確認の方法

製作した ORP センサアレイは、動作確認を行うため ORP 標準溶液を測定した。ORP 標準溶液測定による動作確認の内容は、測定値の精度、継続的な測定の能力、センサアレイによる測定可否である。測定対象の溶液は、0.04955 mol/L のフタル酸水素カリウム溶液 500 ml およびキンヒドロソ 0.3 g を混合した ORP 標準溶液（電位差 245 – 275 mV）である。測定は、10 日間継続的に行った。なお、標準溶液の有効期間が 2 日間であるため、2 日以内に一度標準溶液の交換を行った。

動作確認の結果

製作した ORP センサアレイおよび一般的な水田土壌用 ORP センサで、ORP 標準溶液を測定し得られた測定値を図 2.6, 2.7 に示す。ORP センサアレイにより測定した ORP は、一般的な水田土壌用 ORP センサの測定 ORP と比較して時間経過による値の変化も含めて同様の値を示した（図 2.6）。また、図 2.7 に 25 電極すべての測定値を示す。各電極で測定した ORP は、全 25 個の各電極間の ORP 差が最大で 9 mV であった。さらに、得られた ORP は、標準溶液の電位差を式 (2.1) で補正した 451-481 mV 以内であり、すべての電極が正常な測定値を示していた。以上の結果から、ORP センサアレイの測定値の精度、継続的な測定の能力、センサアレイによる測定が確認された。ORP センサアレイが、各種性能の確認によって設計通りの動作ができることを示すことができた。

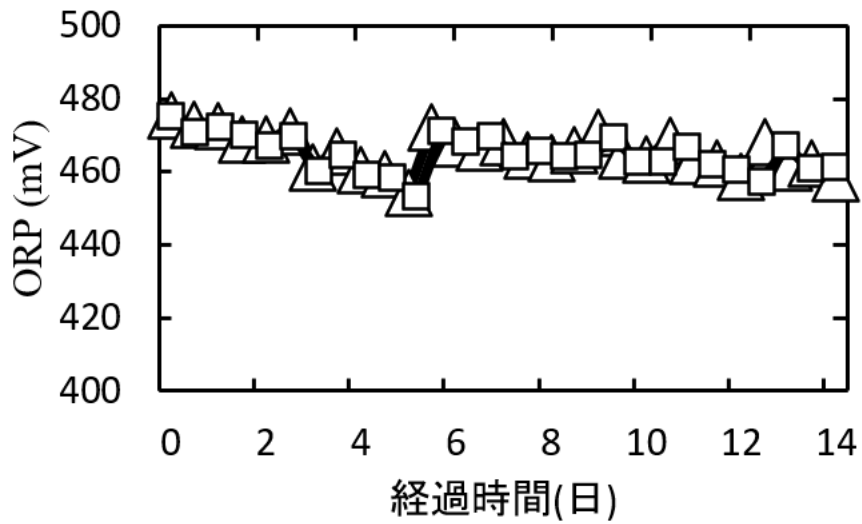


図 2.6 ORP センサアレイと一般的な ORP センサの ORP 標準溶液測定値比較
 □ : 一般的な ORP センサ, △ : ORP センサアレイ

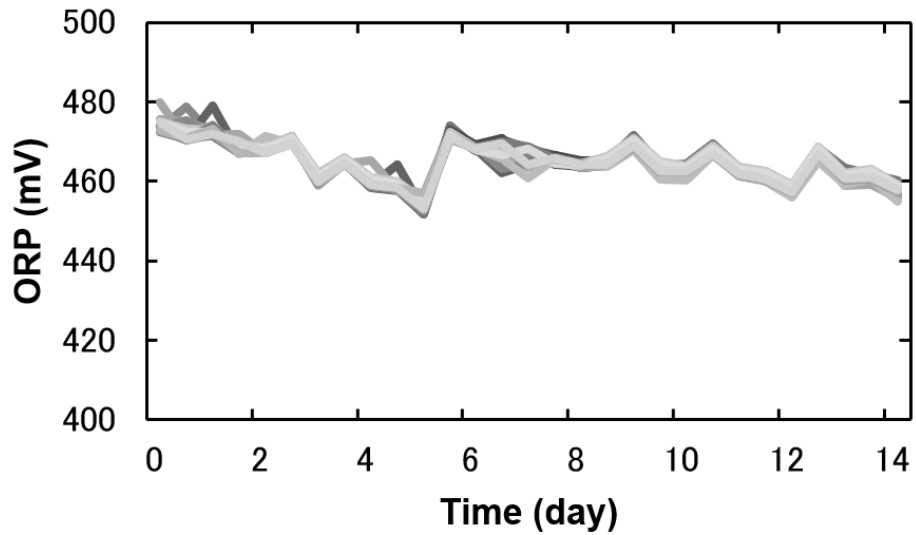


図 2.7 ORP センサアレイ 25 電極による ORP 標準溶液測定結果

2.2.3.2 ORP を測定する対象についての詳細

水田土壌および水稻の詳細

この節では、本研究の ORP 測定対象であり供試される水田土壌や水稻などについて述べる。

供試される水田土壌は、愛知県豊橋市天伯町で採取した一般的な赤色の畑土壌を、湛水して水田土壌にした土壌である。測定対象である水田土壌は、1/2000a ワグネルポット内に形成した。土壌を充填したワグネルポットは、水稻の栽培などを目的として、日光を遮らず天候の影響がある豊橋技術科学大学敷地内の屋外に設置した。ワグネルポットに対して 10 kg の土壌を充填した。

水稻は、水田土壌を充填した 1/2000a ワグネルポット内で栽培した。イネ（水稻）(*Oryza sativa L.*) の品種は、コシヒカリである。イネは、3 本を 1 株としてポット中央に移植、栽培した。施肥などの基本的な栽培方法は、愛知県の基準に準じている。基肥は、化成肥料 6 kgN / 10a を側条施用した。また、追肥として硫化アンモニウムを 2 kgN / 10a ずつ表面施用した^[12]。水田土壌の酸化還元状態を安定させるため、栽培期間中の水管理は、常時湛水で行っている。各種センサで測定を行った水田土壌は、安定した還元状態を得ている湛水後 60 日以上経過した後の水田土壌である^[8]。

水田土壌の特性確認

ORP センサアレイの水田土壌における動作確認を行う前に、一般的な水田土壌用 ORP センサを利用した ORP 測定により、供試した水田土壌の特性を主に 2 つ確認した。1 つ目の確認事項は、土壌の深さおよび位置による ORP に対する影響の確認である。水田土壌の ORP 測定は、ワグネルポットの側縁から深さ 5 cm 距離 2, 6, 10 cm にセンサを挿入し ORP を測定した (図 2.8)。また、ワグネルポットの側縁から距離 6 cm 深さ 3, 5, 7 cm にセンサを挿入し ORP を測定した (図 2.9)。測定を行った全てのセンサによる測定値が、 -250 mV 前後で収束した(図 2.10)。そのため、十分な時間常時湛水された水田土壌において、水田土壌は還元状態で安定し、センチメートルスケールの位置精度では ORP の差が生じないことを確認できた^[8]。

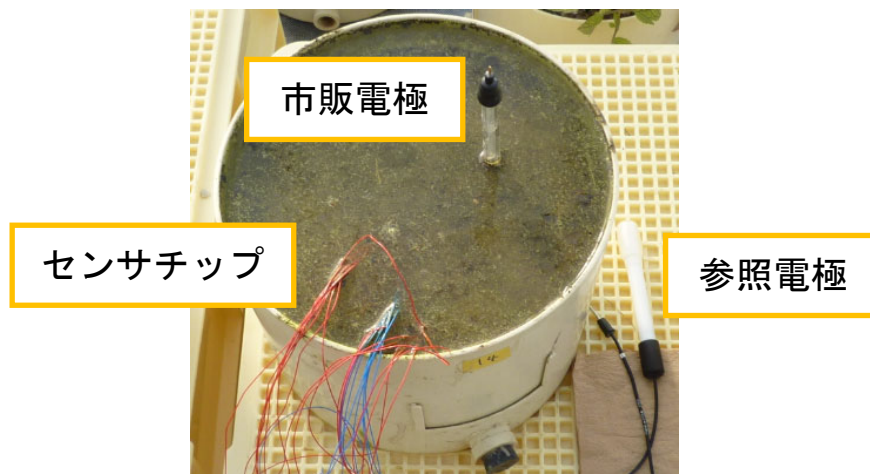


図 2.8 水田土壌 ORP 測定に伴う作用電極挿入の様子

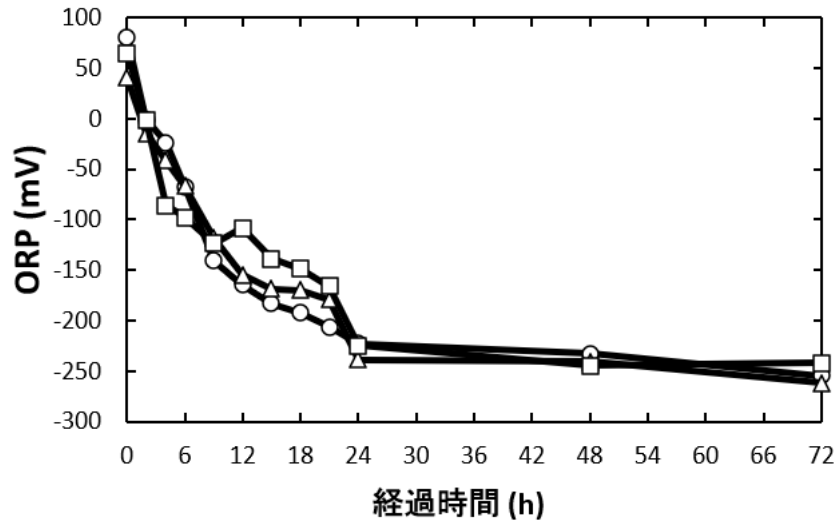


図 2.9 ポット縁からの距離が異なる水田土壌の ORP

△ : 2 cm, □ : 6 cm, ○ : 10 cm

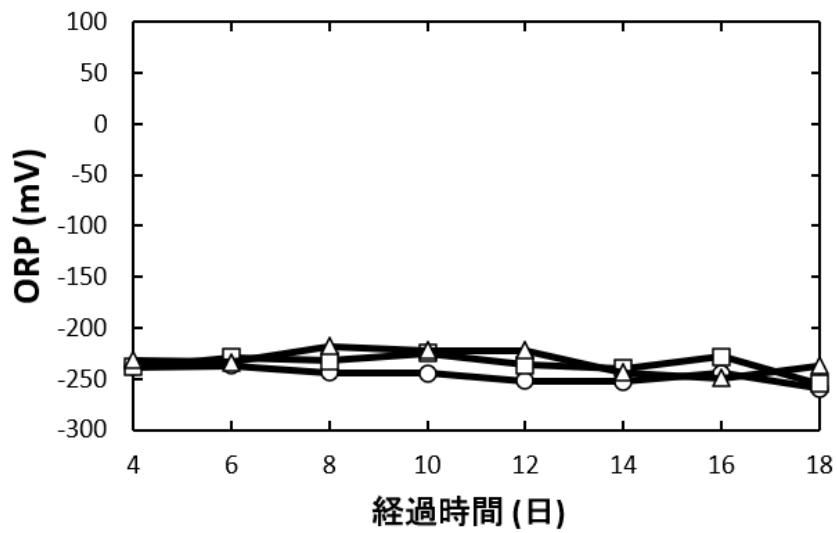


図 2.10 水田土壌の異なる深さの ORP

(4 日までの測定は測定条件が異なっていたため非表示とした)

△ : 7 cm, □ : 5 cm, ○ : 3 cm

2 つ目の確認事項は、還元剤である有機物が水田土壌の ORP に与える影響の確認である。水稻の無い水田土壌に、小麦粉を 0, 100 kg / 10 a 投入し、土壌 ORP を測定した。測定の結果 (図 2.11) , 小麦粉を加えていない水田土壌 ORP が -240 mV 前後で安定した。小麦粉を加えた水田土壌の ORP は、何も加えていない土壌とは異なり、-300mV まで減少した後で -240mV 前後に安定した。測定で得られた過渡的な ORP の低下は、土壌に加えた有機物を微生物が分解、微生物の活性化によって生じたと考えられる^{[13]-[15]}。過渡的な ORP 低下後の ORP 収束は、有機物の分解を終えることで、微生物の活性が元に戻った現象を示唆していると考えられる^{[13]-[15]}。そのため、有機物を水田土壌に加えると土壌の還元が進行する特性があることを確認できた。

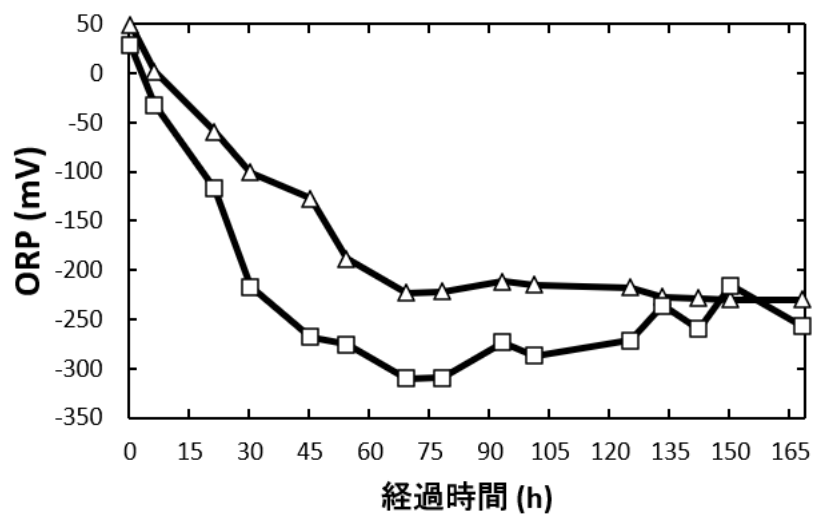


図 2.11 有機物が水田土壌の ORP に与える影響

△ : 有機物無し, □ : 有機物有り

2.2.3.3 水田土壌測定による動作確認

動作確認の方法

ORP センサアレイの水田土壌での動作確認を行うため、2.2.3.2 節で説明した水田土壌の ORP を測定した。動作確認の内容は、測定値の精度、長期的な測定の能力である。測定した ORP の比較対象として、一般的な水田土壌用 ORP センサでも測定を行った。

動作確認の結果

ORP センサアレイで水田土壌を測定した結果を図 2.12 に示す。図 2.12 (a)は、3 個の ORP センサアレイで測定した ORP の取得イメージである。図 2.12 (b)は、製作した ORP センサアレイおよび比較対象用センサの平均 ORP である。測定した ORP の特徴を検討し以下に述べる。1 個の ORP センサアレイ内 25 電極で測定された ORP は、一般的な水田土壌用 ORP センサと同様に、測定 ORP の差 (35 mV 程度) があり^{[3][5][8]}、ORP センサアレイで測定した平均 ORP と比較対象センサで測定した ORP には、 $r^2 = 0.940$ と高い正の相関係数があった。これらの特徴から、水田土壌を測定対象とした ORP センサアレイは、一般的な水田土壌用 ORP センサと同様の測定精度があると結論づけた。また、ORP センサアレイで測定した平均 ORP と比較対象センサで測定した ORP 双方で、ORP が平衡に達するまで約 1 日間かかった。さらに、電位が平衡に達した測定開始後 1 日以降、水田土壌における酸化還元電位の日周変化を把握することができた。以上の測定結果の特徴から、水田土壌を測定対象とした ORP センサアレイは、継続的に ORP を測定することが可能であることが確認できた。以上の結果から ORP センサアレイは、測定精度および継続測定の確認によって、水田土壌における ORP 分布測定の動作確認をすることができた。

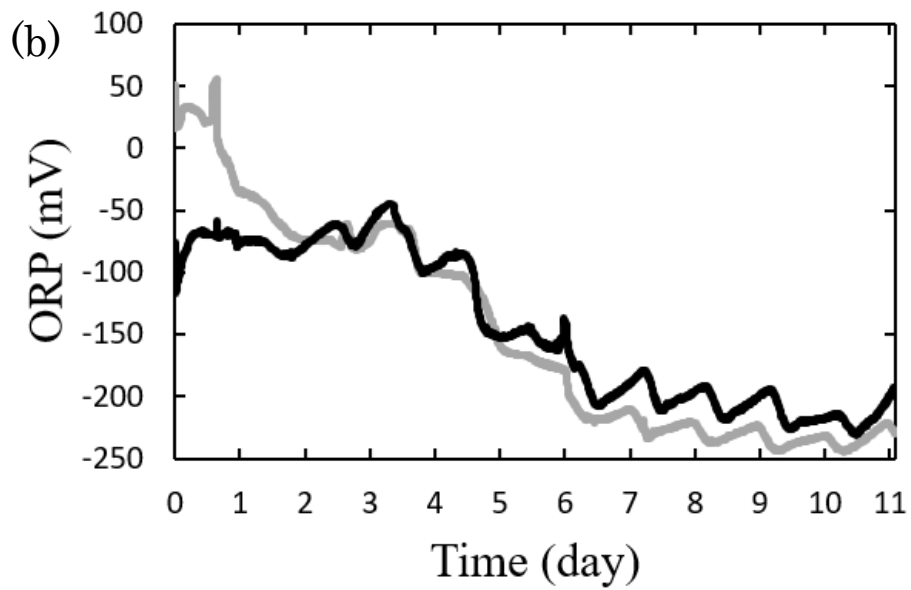
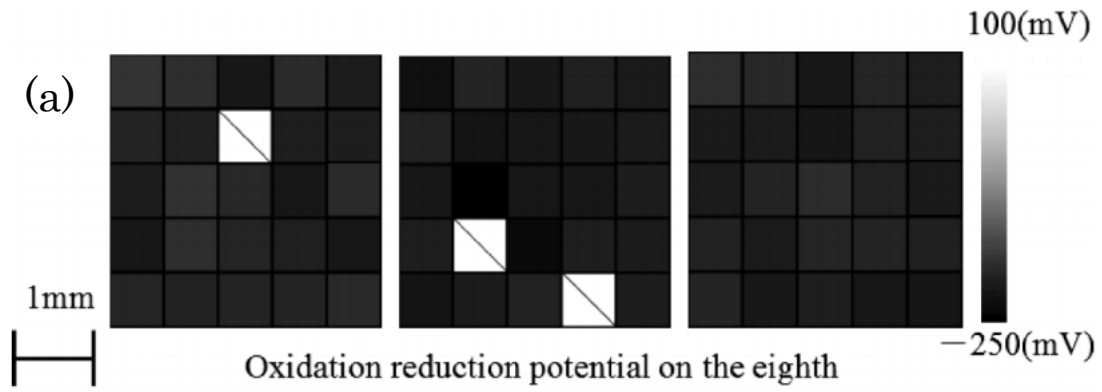


図 2.12 ORP センサアレイによる水田土壌 ORP 測定

(a) : 8 日目の取得イメージ, (b) : ORP センサアレイと市販センサの比較

2.3 水田土壌における酸化還元状態の分布測定

水田土壌用 ORP センサアレイの測定対象は、時間経過に伴う 5 mm 以内の水田土壌 ORP の 2 次元分布変化である。1 章で述べたように、ミリメートルスケールの水田土壌における酸化還元状態を測定できることによって、電極表面の酸化被膜や電荷密度不足の影響による ORP の変化と、実際の土壌 ORP (酸化還元状態) 変化を分離できる。特に、ミリメートルスケールの酸化還元状態分布および植物根による土壌の酸化還元を測定できることは、重金属や肥料の可給性や土壌微細構造の影響、水稻の生育状況の確認に関する新たな知見をもたらす²⁾。そこで、水田土壌中の ORP が変化していると推測される 5 mm 以内の領域を、開発した水田土壌用 ORP センサアレイを用いて測定する。測定した結果から、ミリメートルスケールのオンサイト測定ができることを示すことが可能であれば、開発した水田土壌用 ORP センサアレイは、水田土壌の微細な構造変化、水稻根の土壌への影響を明らかにでき、接触施肥法などに対する応用が可能である精密農業の発展に対して有用性の高いセンサであることを検証明らかにできる。

2.3.1 水稻根近傍の水田土壌酸化過程測定

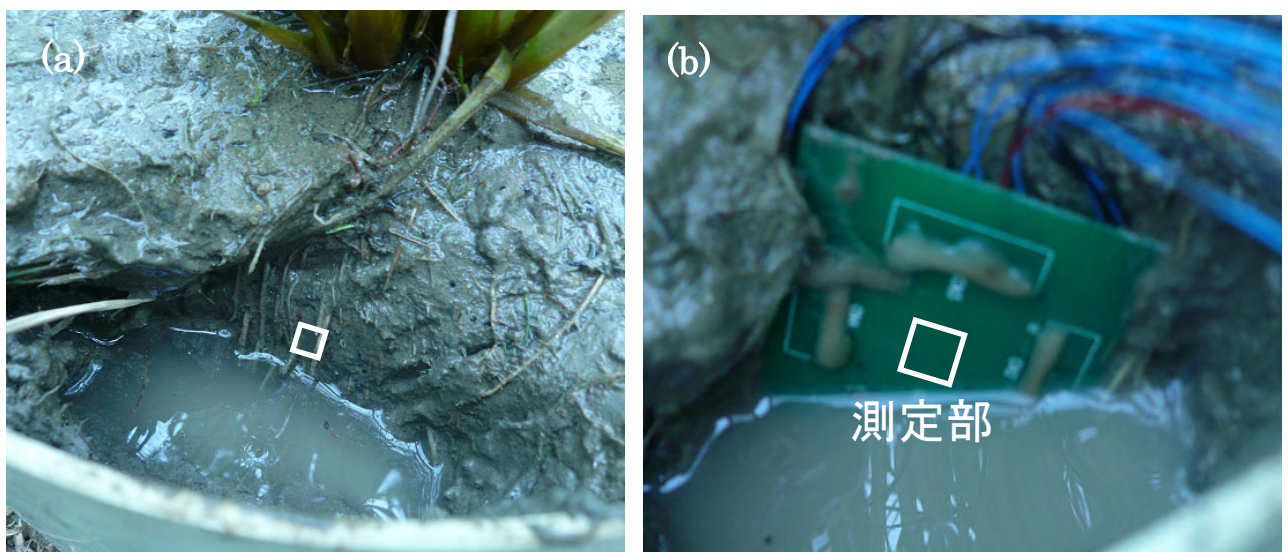
水稻根近傍の測定方法

水田土壌内は目視で確認することができないため、水稻根近傍が測定対象であることを明確にする必要がある。測定対象を明確にするため、ORP センサアレイを土壌に挿入する前に、測定対象および測定対象周辺環境に対して測定の準備が必要である。測定準備の対象は、水稻が栽培されている、ワグネルポット内に配置した湛水後 78 日以上経過した水田土壌である。測定準備を以下に述べる。まず、水稻根および土壌断面を移植ベラによって露出させ、ORP センサアレイが接触している対象を明確化して設置できるようにした (図 2.13)。次に、露出した測定対象である水稻根が、接触するかどうかの位置に ORP センサアレイを挿入し、支柱を設けることで ORP センサアレイを固定した。最後に、ORP センサアレイを除き、露出前と同様の水田土壌が再現できるよう、露出時に取り除いていたもともと存在していた水田土壌を、ORP センサアレイの裏面に対して移植した。測定準備終了後の ORP センサアレイが、露出させた水稻根を中心とした 5 mm 以下である領域領域の ORP 分布を 5 分間隔で継続測定した。測定の結果から、ORP センサアレイが、水稻根の影響によるミリメートルスケールの水田土壌 ORP 変化が計測可能であることを明らかにする。

水稲根近傍の測定結果および考察

水稲根近傍における水田土壌酸化過程の測定した結果を図 2.14 に示す。測定開始から 2 日後、多くのセンサで測定した ORP がマイナス電位（還元状態）で平衡に達した。一般的にマイナス電位であることから、水田土壌の ORP が、測定できていると考えた。また、センサアレイ上部領域の ORP はプラス電位となり、その場所が酸化環境であるという結果を得た。センサアレイ上部領域の酸化環境から ORP センサアレイが、水稲根近傍の酸化された土壌溶液を中心とした土壌のミリメートルスケールの構造を測定できたと考えられる。さらに、5 日後に得られた酸化環境の領域は、2 日後に計測された酸化環境の領域と比較して、広範囲になっている結果を示した。5 日目の酸化領域の広がりや、水稲根が伸長したことで酸化された土壌溶液が増加したことで生じたと考えられる^{[7][9]}。8 日後、水稲根が近傍に存在しないと予測される電極の ORP は、ORP がマイナス電位で平衡に達したまま測定を継続できた。継続してマイナスの ORP を測定できたことから、ORP センサアレイがミリメートルスケール土壌の酸化状態と還元状態を分離して継続的に測定できるところが分かった。

以上の ORP センサアレイによる測定結果から、水稲周辺 5 mm 領域の土壌構造内で生じている、水稲根から放出される酸素の影響を受けて、土壌溶液が酸化に変化した現象を、ミリメートルスケールの ORP 分布から測定することができたと考えられる。したがって、ORP センサアレイが、5 mm 以下の土壌構造内の水田土壌酸化過程の分布を継続的に測定できると示すことができた。



(根周辺へ設置後、支柱で固定し湛水した。)

図 2.13 水田土壌における水稲根近傍の測定準備の様子

(a) : 土壌断面の露出, (b) : ORP センサアレイの設置

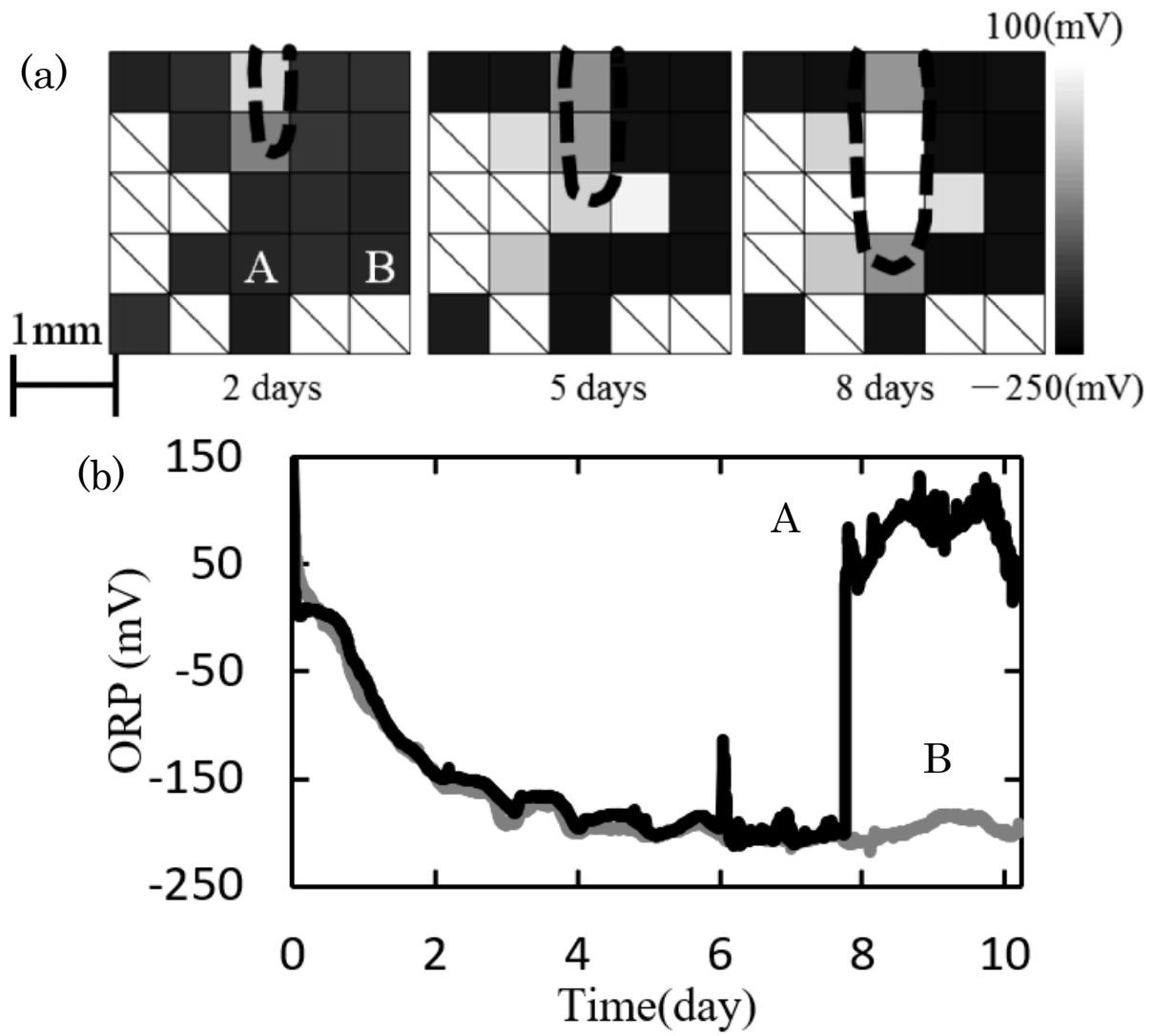


図 2.14 水田土壌における水稻根近傍の測定結果

(a) : 取得イメージ, (b) : 電極AとBの比較

2.3.2 有機物近傍の水田土壌還元過程測定

有機物近傍の測定方法

水田土壌内は目視で確認することができないため、有機物近傍が測定対象であることを明確にする必要がある。測定対象を明確にするため、ORP センサアレイに対して有機物を設置、有機物と ORP センサアレイを同時かつ同地点に埋設した (図 2.15) [13]-[15]。測定対象の酸化状態である水田土壌は、ワグネルポット内に配置した湛水直後の水田土壌である。実験に用いた有機物には米粒を用いた。また、ORP センサアレイに対する米粒の設置には、アラルダイトを用いた。ORP センサアレイおよび米粒埋設後の ORP センサアレイが、米粒を中心とした 5 mm 以下である領域領域の ORP 分布を 4 時間から 12 時間間隔で測定した。ORP センサアレイによって測定した ORP を比較検証するため、一般的な ORP センサが同じ水田土壌の ORP を測定した。

有機物近傍の測定結果および考察

有機物近傍における水田土壌還元過程の測定した結果を図 2.16 に示す。ORP センサアレイで測定した測定開始 12 時間後から 108 時間後までの ORP は、一般的な ORP センサで測定した ORP より常に小さかった。また、ORP センサアレイによる測定した ORP は、米粒に最も近い土壌微細構造を含む測定点列 (5 ピクセル) の値が、米粒から最も遠い土壌微細構造を含む測定点列 (5 ピクセル) の ORP と比べて、常に 35mV 以上低く、より還元的である傾向が測定された。同様に、米粒に近い 5 ピクセルと遠い 5 ピクセルの有意差を求めるため、5 ピクセル×5 ピクセルの合計 25 の t 検定を行った結果、全パターンにおいて $P < 0.01$ であった。t 検定の結果から、米粒近傍の土壌微細構造が遠方の土壌微細構造に対して有意差を生じていたと考えられる。本実験において ORP センサアレイによって測定された ORP の偏りは、土壌微生物が米粒を分解することで米粒周囲における電子の授受が活発に行われ土壌溶液に還元的な物質が増加したことを示していると考えられる [13]-[15]。

さらに 120 時間後以降、ORP センサアレイによる測定した ORP の平均値と一般的な ORP センサによる測定値の差が 35 mV 以内になった。この測定した ORP の差から米粒近傍の土壌微細構造の ORP が、一般的な ORP 誤差範囲以内の値となったと言える。ORP 差の減少した理由は、時間経過とともに米粒の分解が進み、米粒周囲で生じる電子の授受が減少して安定したためと考えられる。この減少した結果は水田土壌内における微生物の活性が落ちた様子を観察できたためであると考えられる。

以上の ORP センサアレイによる測定結果から、米粒近傍 5 mm 領域の土壌構造内で生じている、微生物の活性化による影響を受けて、土壌溶液が還元的に変化した現象を、ミリメートルスケールの ORP 分布から測定することができたと考えられる。したがって、ORP センサアレイが、5 mm 以下の土壌微細構造内の水田土壌還元過程の分布を継続的に測定できると示すことができた。

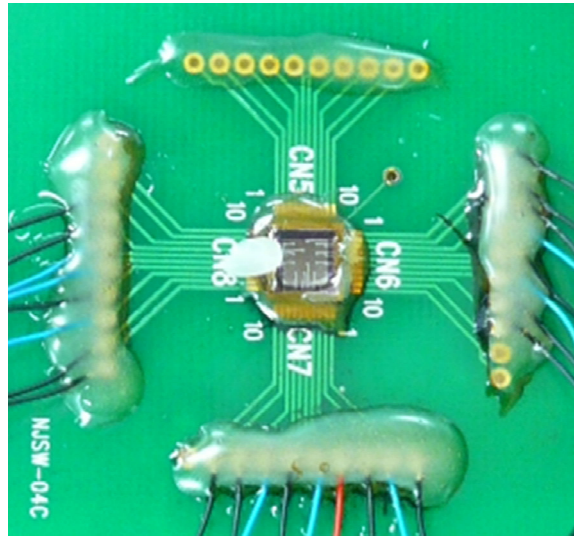


図 2.15 ORP センサアレイと同時動位置に埋設した米粒の関係

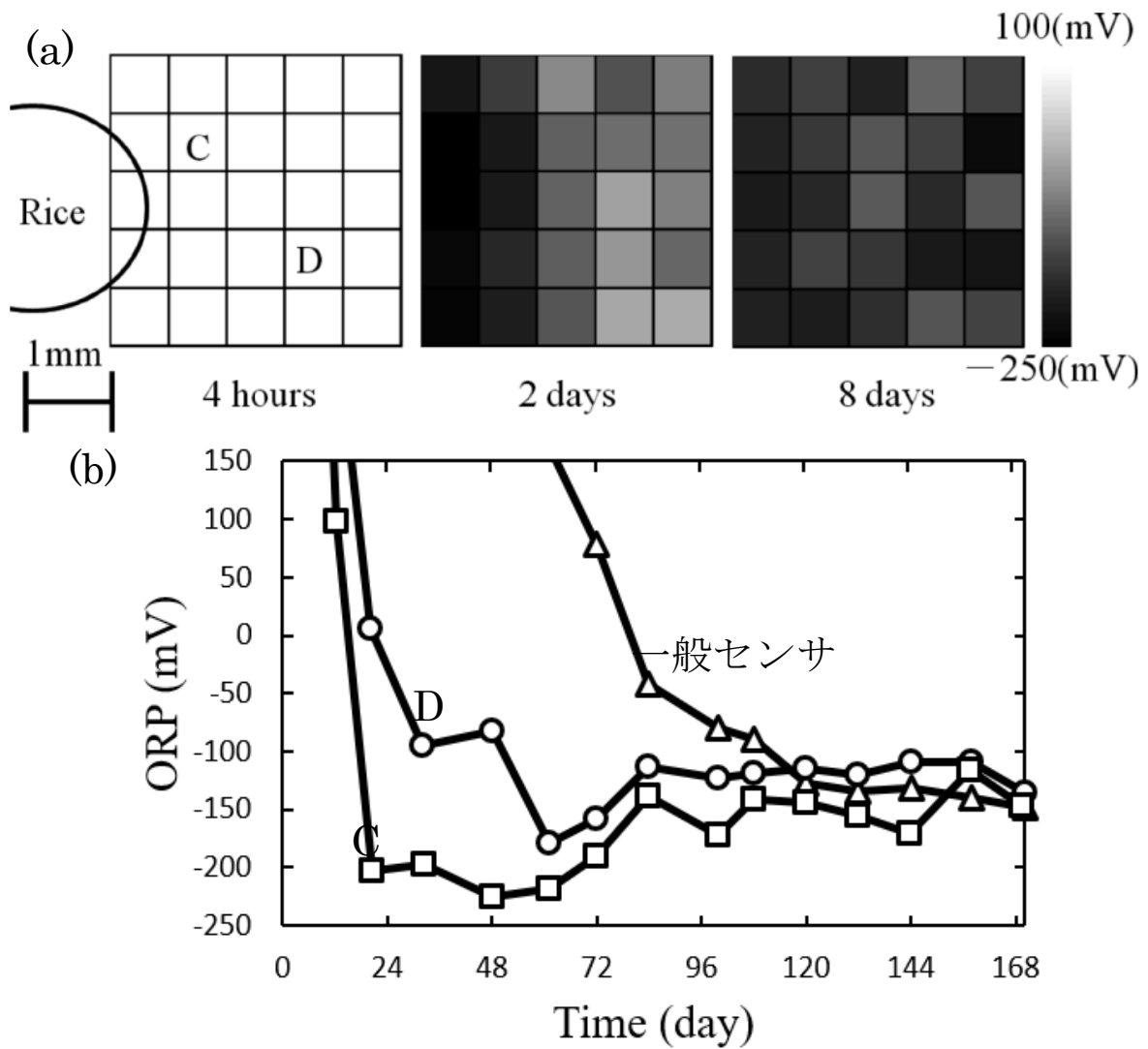


図 2.16 水田土壌における有機物近傍の測定結果

(a) : 取得イメージ, (b) : 電極 C と D の比較

2.4 結言

水田土壌の ORP 分布をオンサイトかつミリメートルスケールで測定することを目的として、水田土壌用 ORP センサアレイを、Si 集積回路制作技術を利用して設計、開発した。開発した水田土壌用 ORP センサアレイは、5 mm の Si チップ内に 5×5 個の Pt 作用電極が配置された電池式の土壌用 ORP センサとして製作した。

製作した ORP センサアレイが、ORP 標準溶液を用いて測定を行うことで正常に ORP センサとして動作することを確認した。また、作用電極の形状や作用電極に対する酸洗浄、非測定時における物理的な非電池化の工夫によって、複数配置された面形状のミリメートルスケール作用電極が、ORP 分布を計測するために利用できることを確認できた。さらに、ミリメートルスケールで変化する水稻根、有機物由来の酸化還元による ORP 分布の時間変化を測定できた。そのため、製作した ORP センサアレイは、土壌のミリメートルスケールで変化する構造内部の酸化還元過程を 2 次元的に 5 mm 以下の距離分解能で測定することが可能であり、土壌のミリメートルスケールの構造を反映した酸化還元状態の変化を、オンサイトで継続的、定量的に評価できる可能性のあるシステムであることを示せたと考えられる。

したがって本研究で開発したセンサアレイは、水田土壌中の水稻根近傍や還元障害が生じる水田土壌などのオンサイト計測に非常に有用であり、精密農業の発展に寄与できると考えられる。

参考文献

- [1]山根一郎, 佐藤和夫. “たん水土壤の E_h 測定法に関する二三の問題”, 日本土壤肥料学雑誌, Vol.39, pp. 535-542, 1968.
- [2]荒尾知人, 加藤英孝, 牧野知之, 赤羽幾子, 鈴木克拓, 天知誠吾, 山口紀子, 高橋嘉夫, 石川覚, 川崎晃, 松本真悟, 前島勇治, 村上政治, 門倉雅史, 堀田博. “水田土壤及び水稻における化学形態別ヒ素の動態に関する最近の研究動向 (総説)”, 農環研報, Vol. 26, pp. 91-103, 2009.
- [3]Tomoyuki Yamazaki, Takaaki Ikeda, Yoshiko Kano, Hidekuni Takao, Makoto Ishida, Kazuaki Sawada. “Design and Fabrication of Complementary Metal – Oxide – Semiconductor Sensor Chip for Electrochemical Measurement”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 49 04DL11, pp. 1-4, 2010.
- [4]大塚利行, 加納健司, 桑畑進, “ベーシック電気化学”, p. 104,185, 化学同人, 東京, 2001.
- [5]村上大亮, 粕渕辰昭. “水田土壤の E_h 測定に用いる白金電極の反応”, 日本土壤肥料学雑誌, Vol. 106, pp. 3-10, 2007.
- [6]長谷部亮, 飯村康二. “水田土壤 E_h 測定法の比較”, Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition, Vol. 53, pp. 545-546, 1982.
- [7]高井康雄, 加村崇雄, 足立勇. “水田土壤における鉄化合物の行動について (第 2 報)”, 日本土壤肥料学雑誌, Vol. 29, pp. 216-220, 1958.
- [8]長谷部亮, 関矢信一郎, 飯村康二. “水管理条件が酸化層・還元層の分化発達に及ぼす影響”, 日本土壤肥料学雑誌, Vol. 57, pp. 544-550, 1986.
- [9]木村真人, 和田秀徳, 高井康雄, “水稻根周辺における水酸化鉄, 二酸化マンガン, 硫化鉄沈殿の生成”, 日本土壤肥料学雑誌, Vol. 55, pp.332-337, 1984.
- [10]W. Stepniewski, S. R. Pezeshki, R. D. Delaune, W. H. Patrick Jr. “Root studies under variable redox potential in soil or soil suspensions using laboratory rhizotrons”, Plant Ecology, Vol. 94, pp. 47-55, 1991.
- [11]L. M. Fischer, M. Tenje, A. R. Heiskanena, N. Masuda, J. Castillo, A. Bentien, J. Émneus, M. H. Jakobsen, A. Boisen, “Gold cleaning methods for electrochemical detection applications”, Microelectron. Eng., Vol. 86, 1282 2009.
- [12]愛知県農林部農業水産振興課. “農作物の施肥基準”, 愛知県, 2008.
- [13]Kewei Yu, Stephen P. Faulkner, William H. Patrick Jr. “Redox potential characterization and soil greenhouse gas concentration across a hydrological gradient in a Gulf coast forest”, Chemosphere, Vol. 62, pp. 905-914, 2006.
- [14]長井武雄. “稲わら施用による水稻の初期生育障害に関する研究 (第 1 報)”, 鳥取大学農学部研究報告, Vol.25, pp. 1-13, 1974.
- [15]辻藤吾, “水稻の初期生育抑制障害発生に伴う水田土壤中の硫黄含量の変化とその実態”, 日本土壤肥料学雑誌, Vol. 71, pp. 472-479, 2000.

畑土壌用 EC センサアレイ

3.1 緒言

土壌は様々な要素によって構成されており、土壌の環境を測定するにあたり測定対象を明確にすることは極めて重要である。本研究における目標となる測定対象は、既存のセンサや装置では測定し把握することが困難であった、肥料近傍のミリメートルスケールの環境変化をオンサイトで測定することや、土壌中の肥料拡散に伴う環境変化を把握し、評価することである。それらを計測するための条件として、非破壊性、継続性、測定位置の精度の上昇、小型化（ミリメートルスケール化）、既存のセンサと同等の測定精度、測定対象を分布として測定することが必要である^{[1][2]}。今述べた複数の条件を満たす方法は、土壌に挿入して測定対象を計測できるセンサを、“アレイ状”に配置して分布を測定する方法が考えられる。ただし、市販されているセンサを複数配置する方法では、位置精度が十分ではなく、本研究における測定対象を計測することが極めて困難である。我々のグループでは、Si 集積回路 (LSI) と複数のセンサチップを一体化した小型センサアレイの研究を進め、測定対象の測定を行うための要求に応えようと考えている^[3]。

本章では、研究目的達成に必要な、Si 集積回路技術を用いた小型電気伝導度センサアレイ（以下 EC センサアレイ）の開発に当たっての課題や設計、特性評価について述べる。畑土壌用 EC センサアレイの特性評価を行った後、土壌肥料濃度の差から肥料が拡散することで変化する EC 分布を土壌挿入型センサによってオンサイト測定することで、拡散現象による肥料の移動把握を行う。開発した土壌用 EC センサアレイのミリメートルスケール土壌環境分布オンサイト測定に対する有用性について述べる。

3.2 土壌用 EC センサのアレイ化

3.2 節では、土壌用 EC センサアレイ化の課題について詳細に述べる。課題の詳細から、開発するセンサアレイに必要な条件を明確にする。明確にした課題を解決した土壌用 EC センサアレイを製作し、製作したセンサの特性を評価する。

3.2.1 土壌用 EC センサのアレイ化概要

バルク溶液測定とは異なり畑土壌における EC 測定は、土壌の様々な要素や不均一性によって影響を受ける^[4]。3.2.1 節では、土壌の不均一性を測定するために開発する土壌用 EC センサアレイに必要な前提知識として、畑土壌における挿入型 EC センサによる EC 測定の特徴について述べる。

土壌環境において重要な EC は、1.5.2.1 節で述べたように土壌溶液の EC である。しかし、土壌に直接 EC センサを挿入して測定できる EC (以下、見かけの EC) は、土壌溶液 EC と異なる値である。土壌溶液 EC と見かけの EC が違う理由は、主に土壌粒子のサイズや成分、土壌含水率、土壌温度に影響を受けるためである。見かけの EC を測定する挿入型の EC センサは、土壌中に存在する土壌粒子や含水率、肥料濃度などの不均一性によって、挿入場所を数センチメートル変化させただけで測定値が大きく変化する。これまで、土壌の様々な要素の不均一性と土壌溶液 EC の不均一性を分離するための測定方法が、挿入型の EC センサにおいて研究されてきた^[5]。例えば、位置精度の広い測定対象の EC を測定し、広い位置精度によって不均一性を平均化する方法がある。広い領域の EC を測定するため、土壌溶液 EC を測定する方法として元々主流であった交流 2 電極法から、現在一般的な交流 4 電極法に変化していった^{[1][5][6]}。また、土壌の様々な要素を測定し、見かけの EC を土壌溶液 EC に補正する方法もある。この方法に用いる含水率センサなども交流 4 電極法と同様に測定対象の位置精度が広い。不均一性を平均化しない小型かつ交流 2 電極法の挿入型 EC センサは、位置精度が狭いため、土壌の不均一な部分を測定できる特徴がある。

本研究では、土壌の不均一な部分を測定できる、小型かつ交流 2 電極法を採用した EC センサの特徴を利用し、小型 EC センサを配列して、EC の分布を測定することで、畑土壌の不均一性を測定できる土壌用 EC センサアレイを開発する。本研究における測定対象である畑土壌におけるミリメートルスケールの不均一性の原因は、土壌中の肥料溶解や拡散を起因とする土壌溶液 EC の変化である。

3.2.2 土壤用 EC センサのアレイ化の課題

土壤用 EC センサアレイの課題は、主に 3 つある。1 つ目の課題は、設計上のセンサ形状が同一であるが、製造過程で生じる電極寸法のばらつきによるセンサの測定値（セル定数）が異なることである^{[4][5]}。2 つ目の課題は、一定範囲を測定する挿入型 EC センサは、同時測定を行うとセンサ間の測定値に相互影響（クロストーク）が生じることである^{[7][8]}。1 つ目と 2 つ目の課題は、土壤用 EC センサアレイ設計時に工夫を行うことで解決を図っており、3.2.3 節で詳細を述べる。3 つ目の課題は、挿入型 EC センサによる土壤溶液 EC の直接測定である。製作した土壤用 EC センサアレイの測定方法を工夫することにより^{[4][5]}、解決を図っており、3.2.3 節で解決方法の詳細を述べる。

3.2.3 土壤用 EC センサアレイの設計

この節では、土壤中に存在する肥料の溶解や拡散に伴う土壤溶液 EC 分布変化を測定できる土壤用 EC センサアレイの設計について具体的に述べる。

土壤用 EC センサアレイを開発するにあたり、主な課題は 3.2.2 節で述べた 3 つである。課題は、①製造過程でセンサ寸法に差異が生じるため各センサの測定値が異なること、②同時測定を行うとセンサ間の測定値に相互影響クロストークが生じること、③挿入型 EC センサによる土壤溶液 EC の直接測定である。上記 3 課題のうち①と②の課題は、土壤用 EC センサアレイの設計によって解決する。③の課題は、測定方法を工夫することにより測定値を校正することで解決する。3.2.1 節で述べたように測定方法は、センサを土壤に挿入して、電極間の土壤溶液 EC を測定できることから、交流 2 電極法を採用する。土壤用 EC センサアレイを設計するために決定しなければならないことは、EC センサの形状、EC センサアレイ全体の構成である。設計する土壤用 EC センサアレイに必要な各種要素を以下に説明する。

土壤挿入型 EC センサ

土壤用 EC センサアレイ測定に用いたセンサは、1.5.2.3 節で説明したセンサを改良したセンサである。採用した EC センサ用電極は、人工培土で土壤の環境状態を把握できる Si 集積回路 (LSI) 技術を用いた小型チップセンサ^{[3][9]}に利用されている電極（チップ）である。このセンサを採用した根拠は、①5×5 mm のシリコンチップ上に 2 個の Pt 電極が配置されていること。②集積回路作製技術を利用して作製されており、電極ごとの形状誤差が小さくセル定数が非常に小さいと予想されること。③面形状の Si チップ上に 2 電極が配置され、交流 2 電極法による EC 測定を行うことで位置精度が正確なことである。

Si チップ上に配置されている Pt 電極は、縦 4.0 mm × 横 0.8 mm の長方形であり 2 個配置されている。この Pt 電極が配置された Si チップは、Pt 電極以外の部分を窒化シリコンで覆うことで防水、防塵性を確保しており、土壤へ挿入することが可能となっている。ま

た、EC センサ電極は、プリント基板に Si チップを実装することで、信号の印加や出力を容易にした。Si チップを装着したプリント基板は、長さ 5.6cm、幅 0.8cm、高さ 1.3 mm である。Si チップとプリント基板間の金属配線は、土壤溶液や土壤粒子から保護するため、アラルダイトで保護した。完成したプリント基板に装着された Si チップ (Pt 電極を含む、以下 EC センサチップ) を図 3.1 に示す。土壤溶液 EC の測定は、土壤に挿入した EC センサチップに交流電圧を印加することによって行う (交流 2 電極法)。そのため、本研究における土壤挿入型 EC センサは、EC センサチップと EC センサチップに各種信号の入出力を行う回路を加えた物である。

本研究における土壤挿入型 EC センサの動作手順について以下に述べる。まず、EC センサチップ上の Pt 電極に 10kHz の正弦波を印可する。次に、正弦波を印加したときに生じる Pt 電極間の土壤 EC (土壤溶液 EC) に依存した AC 電流を取得、信号処理回路によって直流電圧に変換する。最後に、変換した直流電圧を測定し、取得した電圧を基に土壤溶液 EC を算出する^{[4][5][10]}。算出方法の詳細はこの節に後述する。

EC センサアレイ全体の構成

EC センサアレイは、本研究における土壤挿入型 EC センサの EC センサチップを複数組み合わせ、アレイ化する。作製した EC センサアレイは、ミリメータスケールの EC 分布を測定できるようになっており、外観を図 3.2 (a) に示す。アレイ化に際してセンサチップ間の距離が、6 mm なるようにシリコンチップが装着されたプリント基盤を階段状に配置した。この配置によって生じる段差は、2 個の Pt 電極の配置が片側面形状であり、測定箇所が明確なことで無視できる。以下、アレイ化した EC センサチップを EC センサチップアレイとする。

EC センサアレイ全体のブロック図を図 3.2 (b) に示す。EC センサアレイは、EC センサチップアレイ、信号処理回路、プログラムリレー (FL1F, IDEC(株))、電源、データロガーで構成した。EC センサアレイにプログラムリレーを利用する理由は、EC センサチップ間の同時測定を避け、確実にクロストークを取り除くためである。構成した EC センサアレイの動作手順について述べる。まず、電源から DC 5 V、DC 12 V が、信号処理回路およびプログラムリレーに対して動作のために印加される。次に、信号処理回路から 10kHz の正弦波が EC センサチップアレイに印加する。プログラムリレーは、各 EC センサチップに対する正弦波印加のタイミングをコントロールしている。各 EC センサチップの測定時間が 8 秒、インターバルを 2 秒設けている。EC センサチップに正弦波を印加することで生じた AC 電流は、信号処理回路により DC 電圧に変換される。最後に、EC センサアレイは、信号処理回路により変換した DC 電圧をデータロガーで取得し、取得した DC 電圧から土壤溶液 EC を算出する。

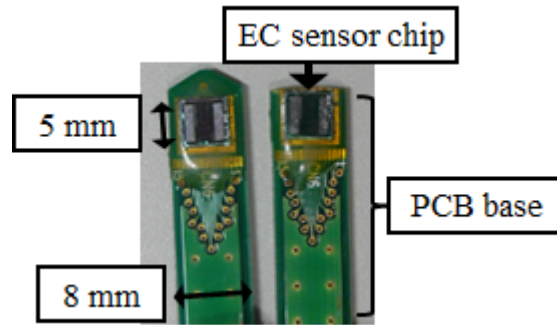


図 3.1 EC センサチップ外観

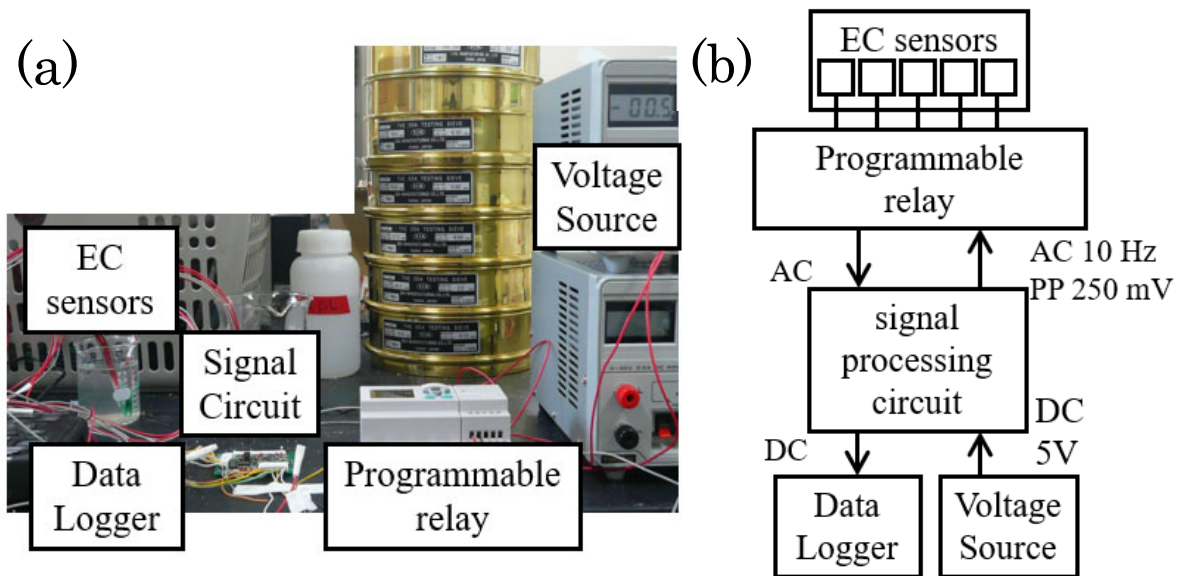


図 3.2 EC センサアレイ外観(a) およびブロック図(b)

EC センサアレイによる土壌溶液 EC の直接測定

一般的な圃場において土壌中の電気伝導を考えた時、土壌の「固相」「液相」「気相」それぞれにおける電気抵抗の違いから、多くの電流が「液相」特に土壌溶液中を流れると考えられている。しかし、「固相」である土壌粒子や「気相」である孔隙が電子やイオンの移動を阻害するため、土壌全体の電気抵抗が増加したかのような現象が生じる。そのため、一般的な EC センサを土壌に挿入して測定する EC は、見かけの EC (土壌 EC) と呼ばれている。土壌に挿入した EC センサの出力である土壌 EC から土壌溶液 EC を算出することは、測定対象である土壌の情報から可能になることが知られている^{[4][5]}。一般的な土壌の物理モデルから考えられる土壌 EC から土壌溶液 EC を算出するために必要な情報は、土壌溶液 EC 測定の測定の阻害要因である土壌温度、土壌中の粘土割合、土壌粒子の含有物質、土壌の含水率、センサ固有のセル定数、土壌の伝達係数である^[10]。

本研究で目指しているミリメートルスケールの土壌溶液 EC 分布オンサイト測定では、土壌に挿入したセンサによって直接土壌溶液 EC を測定する必要がある。そのため、測定阻害要

因をコントロールすることあるいは、土壤溶液 EC の算出方法を工夫することで直接土壤溶液 EC を測定する。本研究において、直接土壤溶液 EC を測定するために行ったことを以下に示す。土壤溶液 EC に関する一般的な物理モデルとして (3.1) 式が知られている^[10]。

$$EC_a = EC_w \cdot \theta \cdot T_c + EC_s \quad (3.1)$$

ここで、 EC_a は見かけの EC (土壤 EC) , EC_w は土壤溶液 EC, θ は体積含水率, T_c は伝達係数, EC_s は土壤粒子表面の電気伝導度である。このとき T_c は (3.2) 式で定義される^[10]。

$$T_c = a \cdot \theta \cdot b' \quad (3.2)$$

ここで、 a および b' は実験定数である。本研究において採用する EC センサは、EC センサチップ上の Pt 電極間に流れる AC 電流を DC に変換した電圧と入力電圧の比から電極間にある物質の電気抵抗 (EC) を算出している。この測定原理から、Pt 電極間に流れる AC 電流を DC に変換した電圧と入力電圧の比は、Pt 電極間の電流が流れた土壤の EC_a と考えられる。したがって、EC センサチップを利用した場合の EC_a は (3.3) 式のように定義できる。

$$EC_a = T \cdot f(V_{out}/V_{source}) \quad (3.3)$$

ここで、 V_{out}/V_{source} は、 V_{out} と V_{source} から正規化された EC センサアレイ出力信号、 V_{out} と V_{source} は Pt 電極間に流れる AC 電流を DC に変換した電圧および、信号処理回路から供給される入力電圧である。(3.3) 式の関数 f は 2 次関数としている。2 次関数としている理由は、AC - DC コンバータの動作が一次関数で変化しないためである。上記 (3.1) 式から (3.3) 式により、土壤溶液 EC は (3.4) 式になる。また、 T は温度によって決定される係数である^{[11][12]}。

$$EC_w = \frac{EC_a - EC_s}{\theta \cdot T_c} = \frac{T \cdot f(V_{out}/V_{source}) - EC_s}{a\theta^2 \cdot b'\theta} \quad (3.4)$$

このとき、EC センサアレイ出力信号から土壤溶液 EC を直接計測するため、測定対象の土壤情報が下記になるように本研究で測定を行う土壤の条件を調整する^{[4][5][13]}。土壤条件の詳細な調整方法は、3.2.4 節で述べる。

$$EC_s = 0 \text{ or } Const.$$

$$a, b' = Const.$$

$$\theta = Const.$$

土壤の情報が上記 3 条件を満たす場合、(3.4) 式は (3.5) 式に変換できる。

$$EC_w = C_1 \cdot T \cdot f(V_{out}/V_{source}) - C_2 \quad (3.5)$$

$$C_1 = f(a\theta^2 \cdot b'\theta) \quad (3.6)$$

$$C_2 = f(a\theta^2 \cdot b'\theta \cdot EC_s) \quad (3.7)$$

$$EC_w = C \cdot T \cdot f(V_{out}/V_{source}) \quad (3.8)$$

ここで、 C_1 および C_2 は、各定数の合計である。EC センサチップを利用することで求められた (3.5) 式から土壌溶液 EC は、EC センサアレイ出力信号の関数であることが示された。各定数の合計である C_1 および C_2 は、伝達係数、土壌粒子表面の電気伝導度、含水率の関数である。含水率を一定かつ粘土粒子が少ない土壌条件場合、土壌粒子表面の電気伝導度を近似的に無視できるため、(3.8) 式が得られる。また、伝達係数と土壌粒子表面の電気伝導度の関数は事前に校正曲線を求めることで、近似的に実験定数 C として求めることができる知見が得られている^{[4][5][10]}。本研究において測定対象の土壌と EC センサアレイ出力信号を校正することで (3.8) 式から、土壌挿入した EC センサアレイによって直接土壌溶液 EC を測定する。

また、土壌の電気伝導度は、温度によって変化することが知られているため温度によって決定される係数 T も 3.2.4.3 節で述べる事前の校正および、測定した土壌温度から補正を行う^{[11][12]}。

3.2.4 土壌用 EC センサアレイの特性評価

3.2.3 節の設計に沿って製作した EC センサアレイは、バルク溶液で動作確認を行う。バルク溶液における動作確認後 EC センサアレイは、測定対象の土壌に対してセンサ出力と土壌溶液 EC の校正をする必要がある。EC センサアレイの特性評価の概要について以下に述べる。

まず EC センサアレイは、一般的な土壌用 EC センサ (B-173 and ES-51, HORIBA) と測定した EC を比較した。水溶液の EC に対する EC センサアレイ出力特性、各 EC センサチップの出力特性の違い、土壌溶液 EC に対する EC センサアレイ出力特性、各センサ間のクロストーク有無、アレイセンサの温度特性を評価した。

それぞれの評価は、まず、動作確認として EC センサアレイの出力が EC に応答して変化することを、EC を調整した硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 水溶液を用いて測定することで確認する。硫酸アンモニウム水溶液を EC センサアレイとして複数測定しているため、各センサの出力差やクロストークなどに起因する異常値を確認する。次に、EC センサアレイが土壌溶液 EC を直接測定可能であることを確認するため、EC を調整した硫酸アンモニウム水溶液と土壌粒子が混合された、土壌溶液 EC が事前に分かっている土壌 (モデル土壌) を測定した^[5]。また、EC センサの測定値 (測定対象の電気伝導度) は、温度によって変化することが知られている^{[11][12]}。時間と共に土壌温度を変化させた一定の土壌溶液 EC であるモデル土壌を、EC センサアレイによって測定することにより、土壌溶液 EC と温度変化の校正を行った。以上の手順で得られた結果を用いて、畑土壌における EC センサアレイの動作確認および測定値の特徴を明らかにする。

モデル土壌の作成手順 (図 3.3) を以下に述べる。まず、測定中の土壌中における想定外の化学変化を防ぐため、無塩砂 (IWASAKI (株)) を純水で洗浄後に乾燥する。次に、3.2.3 節で述べた、EC センサアレイで直接土壌溶液 EC を測定する条件を満たすため、土壌粒子が 0.02 から 2 mm の土壌粒子 (砂質土壌) のみになるように篩う。土壌粒子のサイズを調整することで、土壌粒子表面の電気伝導度が無視できるほど小さくなり、土壌の伝達係数を一定にできる^[5]。また、篩った後の土壌粒子を純水で洗浄後乾燥を行う。最後に、土壌の含水率をできるだけ均等 (定数) にする必要があるため、土壌溶液 EC が事前に分かっている溶液を均一になるように混合した^{[4][5]}。

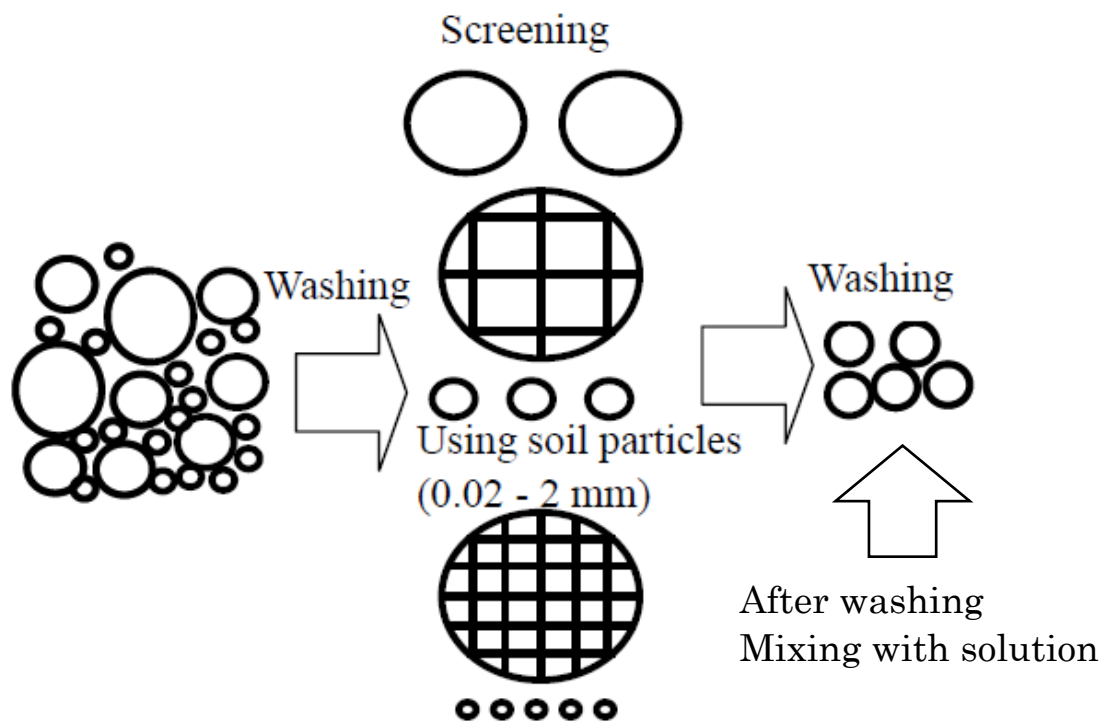


图 3.3 土壤（土壤粒子）洗净方法

3.2.4.1 EC センサアレイの水溶液中における動作確認

動作確認の方法

製作した EC センサアレイは、動作確認を行うため硫化アンモニウム水溶液を測定した。硫化アンモニウム水溶液測定による動作確認の内容は、硫化アンモニウム水溶液の EC と EC センサアレイ出力の関係、クロストーク有無である。測定対象の硫化アンモニウム水溶液は、11 種類の濃度である。11 種類の EC は、10, 20, 30, 50, 100, 200, 300, 450, 600, 800, 1000 mS/m である。測定対象の水溶液温度は 25 °C に設定した。

動作確認の結果

EC センサアレイで硫化アンモニウム水溶液を測定して得られた、水溶液の EC と EC センサアレイ出力の関係を図 3.4 に示す。水溶液の EC と EC センサアレイ出力の関係は、 R^2 が 0.9982 と非常に大きい。EC センサアレイ出力から水溶液の EC を求めるための関係式（校正曲線）が得られた。得られた関係式を (3.9) 式に示す。

$$EC = 3629.5 \cdot (V_{out}/V_{source})^2 - 8146.1 \cdot V_{out}/V_{source} + 4532.1 \quad R^2 = 0.9982 \quad (3.9)$$

また、水溶液中で測定が可能であったことから、EC センサアレイの防水性を確認できた。各 EC センサチップの出力信号差は 0.5 % 以下であった。EC センサチップ間のクロストークは、各 EC センサチップ出力信号の差が小さいことから非発生であることを確認できた。以上の結果から、EC センサアレイによる EC 測定、プログラムリレーを利用したアレイの測定、クロストークの非発生に関する性能が確認された。EC センサアレイが、各種性能の確認によって設計通りの動作ができることを示すことができた。

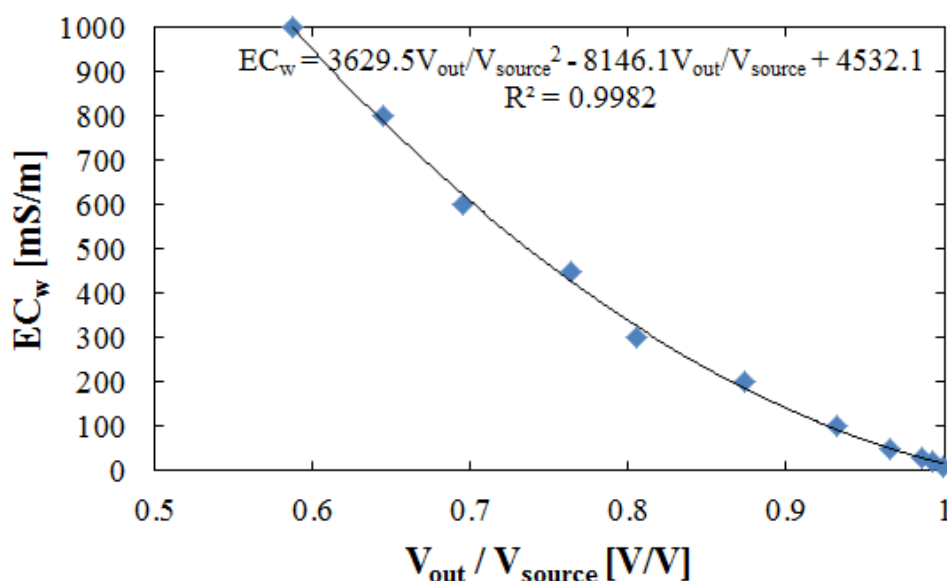


図 3.4 硫化アンモニウム水溶液 EC と EC センサアレイ出力の関係

3.2.4.2 モデル土壌における土壌用 EC センサアレイの動作確認

動作確認の方法

土壌における EC センサアレイの動作確認を行うため、製作した EC センサアレイが硫化アンモニウム水溶液と土壌粒子が混合された、土壌溶液 EC の分かっているモデル土壌を測定した。モデル土壌測定による動作確認の内容は、土壌溶液 EC と EC センサアレイ出力の関係を明らかにして校正を行うことである。測定対象のモデル土壌に混合した硫化アンモニウム水溶液（土壌溶液）は、9 種類である。その EC は、20, 50, 100, 200, 300, 450, 600, 800, 1000 mS/m である。(3.8) 式を用いて校正を行うため、測定対象の含水率は 0.22 で統一した。測定環境の温度は 25 °C に設定した。

動作確認の結果

EC センサアレイでモデル土壌を測定して得られた、土壌溶液 EC と EC センサアレイ出力の関係を図 3.5 に示す。土壌溶液 EC と EC センサアレイ出力の関係は、 R^2 が 0.9847 と非常に大きい。EC センサアレイ出力から土壌溶液 EC を求めるための関係式（校正曲線）が得られた。得られた関係式を (3.10) 式に示す。

$$EC = 770.42 \cdot (V_{out}/V_{source})^2 - 2046.0 \cdot V_{out}/V_{source} + 1304.7 \quad R^2 = 0.9847 \quad (3.10)$$

また、測定ができたことから、防塵性を確認できた。以上の結果から、EC センサアレイが土壌溶液 EC を直接測定するために利用できることを示すことができた。

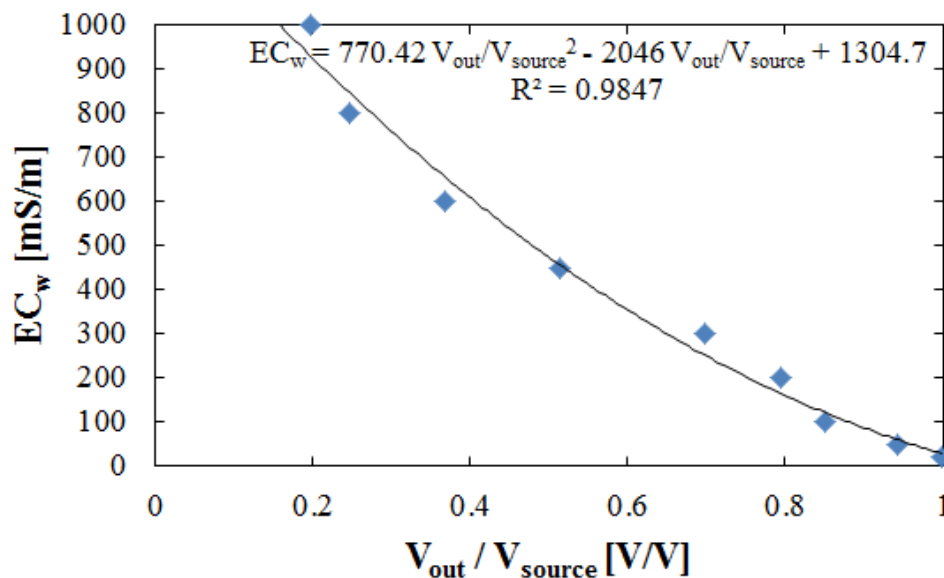


図 3.5 モデル土壌 EC_w と EC センサアレイ出力の関係

3.2.4.3 土壌用 EC センサアレイの温度補正

動作確認の方法

3.2.3 節で述べた測定モデルにより、土壌に挿入したオンサイトの状態で直接土壌溶液 EC を測定するため、製作した EC センサアレイは、土壌温度によって変化するセンサ出力（土壌溶液 EC）の温度補正を必要としている。本研究において補正対象になるモデル土壌に設定する環境は、一般的な圃場で生じる温度、EC であり、土壌溶液 EC と温度変化の関係が比例関係であると見なすことができる環境の範囲を設定した^{[11][12]}。設定した環境の範囲では、1°C 変化するごとに 2 %程度土壌溶液 EC が変化すると言われている^{[11][12]}。土壌溶液 EC と温度変化の関係を測定するため、温度が 25°C の時 100 mS/m である土壌溶液 EC をもつモデル土壌を、温度変化させながら様々な温度で測定を行った。測定によって得られた土壌溶液 EC と温度変化の関係について校正を行うことで、測定温度の土壌溶液 EC を 25 °C の土壌溶液 EC に補正を行う校正式を算出する。

測定対象の温度変化範囲は、15 から 33 °C とした。測定対象であるモデル土壌の温度変化は、温度を調整できるヒーターで約 40 °C まで増加させた後、10 °C 程度の室内に配置することで徐々に変化させた。また、測定対象であるモデル土壌の含水率は、一定にする必要があるため今までと同様 0.22 に設定した。

動作確認の結果

温度変化させたモデル土壌を EC センサアレイによって測定した。測定によって得られた土壌溶液 EC と温度変化の関係を図 3.6 に示す。設定した環境において比例関係とされる土壌溶液 EC と温度変化の関係は、最小二乗法によるフィッティングの結果 R^2 が 0.9965 と非常に大きくなった。土壌溶液 EC と温度変化の関係から、測定時温度の土壌溶液 EC を 25 °C の土壌溶液 EC に補正するための関係式（校正直線）が得られた。得られた関係式を (3.11) 式に示す。

$$EC_{w25} = \frac{EC_w}{0.028342 \cdot T + 0.3081} \quad R^2 = 0.9965 \quad (3.11)$$

ここで、 EC_{w25} は 25°C の土壌溶液 EC である。モデル土壌の温度と EC センサアレイによって測定された土壌溶液 EC の関係は、最小二乗法によるフィッティングの結果高い決定係数が得られたため、以前から知られているように比例関係として扱った^{[11][12]}。EC センサアレイの測定によって得られる土壌溶液 EC を既存のセンサで得られる土壌溶液 EC と同様に扱うため、EC センサアレイの出力に対して、(3.8) 式の T に (3.11) 式を代入することにより、EC センサアレイの出力が 25°C の土壌溶液 EC になるように補正した^[6]。本論文では、次節以降 EC_{w25} は EC_w と表記する。

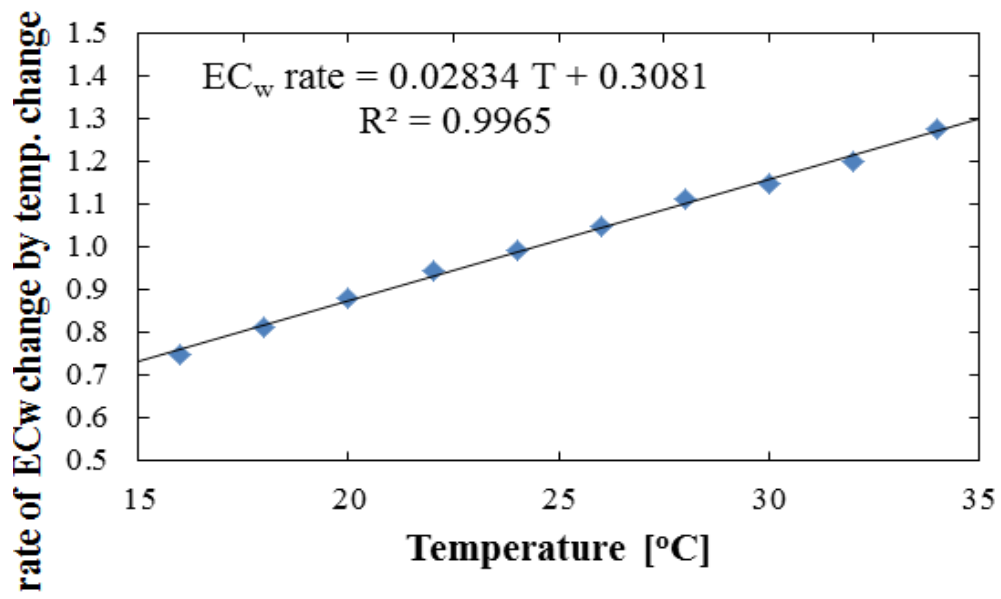


図 3.6 モデル土壌温度と EC センサアレイ出力 EC_w 比の関係

3.3 土壌用 EC センサアレイによるモデル土壌の継続測定

モデル土壌の継続測定方法

土壌は、水分の蒸発や毛細管現象による移動、振動に伴う土壌粒子の移動など、時間経過によって環境が変化する。オンサイトで測定を行うためには、時間変化に伴う土壌の環境変化が起こる土壌中で肥料の拡散に伴う環境変化を測定する必要があるため、時間変化に伴う土壌の環境変化を確認する必要がある。時間変化に伴う土壌の環境変化を確認するため EC センサアレイは、モデル土壌の EC_w を 14 日間測定した^{[4][14]}。測定対象のモデル土壌 EC_w は、100, 200, 300 mS/m である。 EC_w および気温、土壌温度の測定は、10 分に 1 度おこなった。測定期間中の気温は 23.5 から 25.6 °C、土壌温度は 23.8 から 25.4 °C の範囲内であった。また、各々のモデル土壌は 1 日 1 回、約 10g 採取し、採取した土壌から土壌溶液を約 1 ml 抽出、抽出した土壌溶液から EC_w を測定した。同様に採取した土壌を乾燥させ、を (3.12) 式から含水率も算出した^{[4][12]}。

$$\theta = \frac{W_w}{W_s} \times \frac{W_s}{V} = \frac{V_w}{V} \quad (3.12)$$

ここで、 W_w は土壌溶液の重量、 W_s は採取土壌の重量、 V_w は土壌溶液（水溶液）の体積、 V は採取土壌の体積である。

EC センサチップアレイ

3 章で利用したセンサを土壌に挿入してオンサイトで直接土壌溶液 EC 分布を測定する EC センサチップアレイを図 3.7 に示す。EC センサチップアレイは、1.5.2.3 節で説明した 5 × 5 mm の EC センサチップ^{[3][9]}を 5 から 6 個組み合わせたものである。3 章において利用した EC センサチップアレイは、EC センサチップを 5 つ組み合わせたものである。この EC センサチップを土壌に挿入するため、長さ 5.6 cm、幅 0.8 cm、高さ 1.3 mm のプリント基板（以下、PCB）上に EC センサチップを装着し、電極部以外を窒化珪素、アラルダイト接着剤で保護、防水した。作製した PCB 上の EC センサチップを階段状に配置した。それぞれの EC センサチップ間隔を均一にするため、チップ中心から隣のチップ中心までを 6.0 mm にした。それぞれの EC センサチップを端から順に EC センサチップ A から E と呼称する。同様に、センサチップが 6 個になった場合は、EC センサチップ A から F と呼称する。

モデル土壌の継続測定の結果

図 3.8 および表 3.1 に測定結果を示す。測定開始後 10 分の EC_w は、EC センサチップ A から E まで、土壌溶液が 100 mS/m の土壌で 99.4, 99.4, 96.3, 98.0, 104.4 mS/m であった。200 mS/m の土壌溶液で 200.3, 203.3, 197.7, 195.7, 198.0 mS/m であった。300 mS/m の土壌溶液で 294.2, 300.2, 294.0, 300.9, 297.0 mS/m であった。測定開始 14 日後の EC_w は、3 種類の EC_w の土壌において、それぞれの最小値が 90.0, 187.5, 277.4 mS/m であった。測定

した EC_w は、時間経過に伴って徐々に低下していった。時間経過に伴う EC_w の低下原因は、測定対象土壌の含水率低下を主因としているとローズモデルより予想される^[10]。測定開始時における 3 種類の測定対象土壌の含水率は、0.215 から 0.225 であった。測定開始時における含水率の変動は、土壌をできる限り均一になるように混合しているが、土壌粒子のサイズの違いなどによる土壌の不均一さ由来であると考えられる^{[4][6]}。14 日後の採取土壌の平均含水率は 0.209 であった。ローズモデルでは、 EC_w (EC_a) は含水率の 2 乗で変化すると考えられている^[10]。したがって 14 日後の EC_w は、含水率を基準にした場合初期の EC_w と比較すると 0.9025 ($20.9^2/22^2$) となる。測定で得られた EC_w はこの予測される数値変化内に収まっている。以上の結果から、時間経過による EC_w の低下は、含水率低下が原因であることを確認できた。EC センサアレイと正確な土壌溶液が分かるモデル土壌を用いて確認した、含水率低下による土壌環境の時間経過に伴う変化を踏まえて、硫化アンモニウム水溶液を含水率 0.22 になるように混合したモデル土壌は、測定開始直後の正確な EC_w に対して 14 日間で +5 から -10 % の範囲で測定されること示している。

3.2.1 節で述べたように、土壌中の同一点をオンサイト継続測定できる特徴がある EC センサアレイは、ミリメートルスケールの位置精度で EC 分布を測定できる。採取した土壌による EC 測定は、同一点測定において土壌を小なりとも破壊する必要があることなどから、測定誤差が 20% 程度あるといわれている^[15]。モデル土壌の継続測定により、EC センサアレイによって測定できる EC_w の測定誤差は、土壌を採取する方法より小さくなることがわかった。さらに、EC センサチップは、1 年 7 ヶ月の長期測定により正しく防水性や防塵性が働いていることが確認されている^[16]。モデル土壌の継続測定の結果から、直接土壌に挿入した EC センサアレイは、14 日間継続的に土壌の EC_w を測定するために利用できることが確認できた。

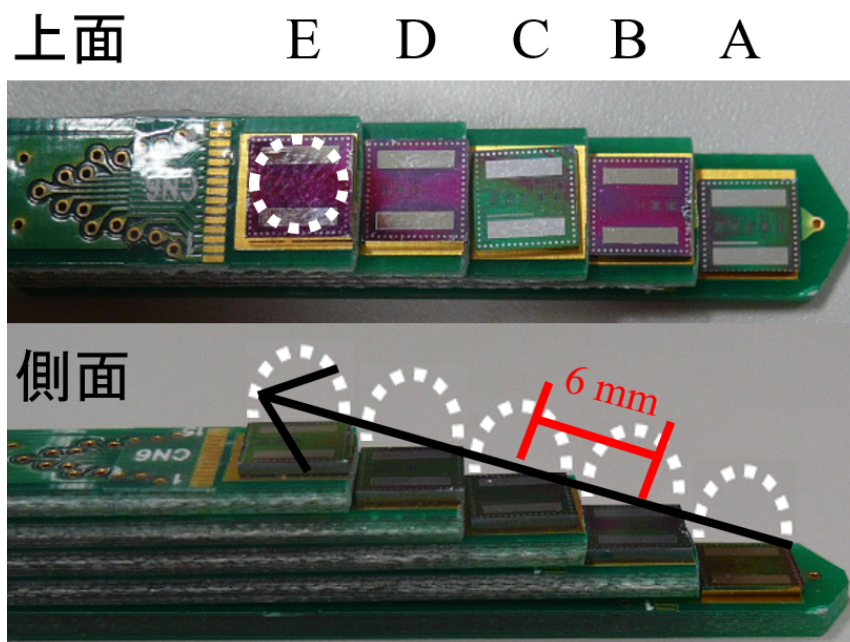


図 3.7 EC センサチップアレイ

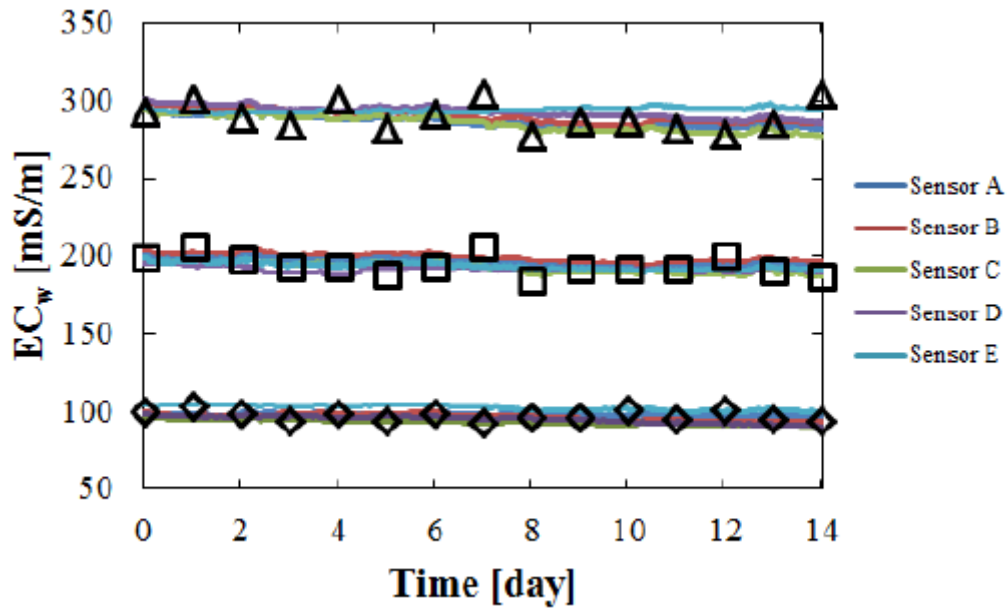


図 3.8 EC センサアレイによるモデル土壌長期測定結果

表 3.1 EC センサアレイによるモデル土壌長期測定結果詳細

	Sensor A	Sensor B	Sensor C	Sensor D	Sensor E
100mS/m of model soil					
Initial EC _w [mS/m]	99.4	99.4	96.3	98.0	104.4
Min. EC _w [mS/m]	95.9	92.6	90.0	90.4	99.3
200mS/m of model soil					
Initial EC _w [mS/m]	200.3	203.3	197.7	195.7	198.0
Min. EC _w [mS/m]	190.7	193.7	186.9	187.7	189.6
300mS/m of model soil					
Initial EC _w [mS/m]	294.2	300.2	294.0	300.9	296.0
Min. EC _w [mS/m]	280.4	283.4	277.4	285.7	291.7

3.4 5種のモデル土壌連続測定

5種のモデル土壌連続測定方法

開発した EC センサアレイがミリメートルスケールの EC_w 分布がオンサイトで測定できることを確認するため、5種類のモデル土壌（5種類の EC_w ）を EC センサアレイによって連続的に測定した。5種類のモデル土壌は、1つの容器内に5つの層になるように配置され、各層におけるモデル土壌の EC_w を各 EC センサチップで測定する。

まず、EC センサアレイが容器に対して設置、EC センサアレイ設置後に各モデル土壌を一層ごとに配置する。配置した土壌の EC_w は、50, 100, 150, 200, 250 mS/m である。EC センサアレイとモデル土壌を配置する際、フィルムを用いて5種類のモデル土壌が、混合および直接接触しないよう分離している。5種類の EC_w をもつモデル土壌は、各 EC センサチップ前方層になるように配置しており、配置したモデル土壌の組み合わせ3パターンを以下に示す。

Pattern I A 50, B 100, C 150, D 200, E 250 mS/m

Pattern II A 150, B 200, C 250, D 50, E 100 mS/m

Pattern III A 250, B 150, C 200, D 100, E 50 mS/m

EC センサアレイおよび全モデル土壌設置後、フィルムを除去して測定を行った（図 3.9）。

5種のモデル土壌連続測定結果

測定開始 10 分後の結果を表 3.2 に示す。測定中の気温は、24.5 から 25.7 °C、土壌温度は 24.8 から 25.5 °C であった。3パターンあるモデル土壌の組み合わせにおける EC_w 測定結果は、Pattern I が A 52.4, B 101.9, C 145.9, D 193.2, E 241.6 mS/m、Pattern II が A 155.3, B 200.9, C 258.3, D 51.4 and E 94.7 mS/m、Pattern III が A 239.1, B 160.2, C 205.8, D 96.2 E 49.0 mS/m であった。3つのパターンを測定した EC_w は、3.3 節で測定された測定範囲以内（+5 から -10%）であった。この結果から EC センサアレイは、6 mm ごとに存在する5種類の異なる EC_w をもつ土壌を同時に直接測定することができたと考えられる。したがって、EC センサアレイは、土壌中に挿入しオンサイトでミリメートルスケールの EC_w 分布を測定することができると確認された。

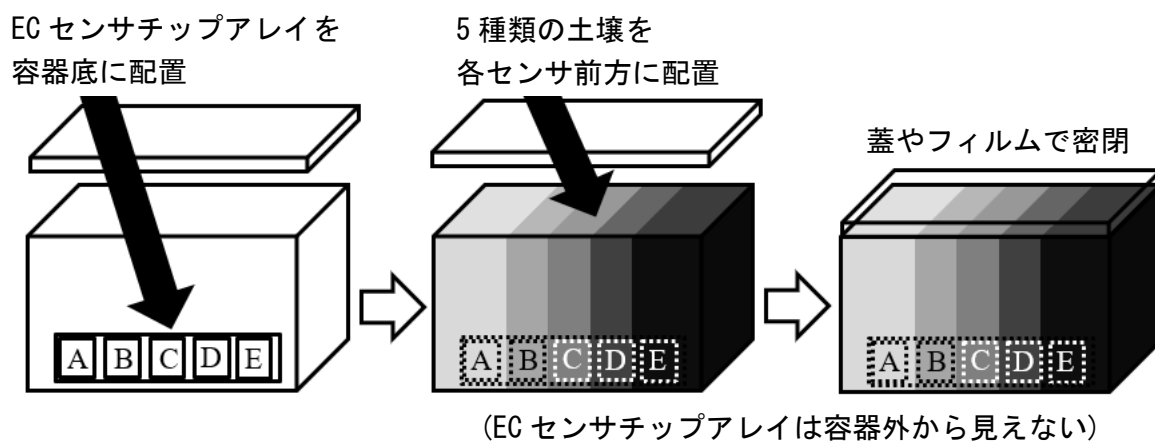


図 3.9 5 層の土壌測定イメージ

表 3.2 EC センサアレイによる 5 種のモデル土壌同時測定結果

	Sensor A	Sensor B	Sensor C	Sensor D	Sensor E
pattern I					
Model soil ECw [mS/m]	50	100	150	200	250
Initial ECw [mS/m]	52.4	101.9	145.9	193.2	241.6
pattern II					
Model soil ECw [mS/m]	150	200	250	50	100
Initial ECw [mS/m]	155.3	200.9	258.3	51.4	94.7
pattern III					
Model soil ECw [mS/m]	250	150	200	100	50
Initial ECw [mS/m]	239.1	160.2	205.8	96.2	49.0

3.5 土壌における肥料の拡散現象測定

3.1 節から 3.4 節までにおいて、開発した EC センサアレイの性能を確認するため、EC センサアレイの動作確認、土壌挿入した EC センサアレイによる土壌溶液 EC 直接測定の確認、温度校正式の算出、モデル土壌継続測定による測定精度の確認、モデル土壌におけるミリメータスケール土壌溶液 EC 分布測定の検証を行った。これらの結果より、モデル土壌中の EC センサアレイが、ミリメータスケール EC_w 分布のオンサイト測定できることを確認できた。3.5 節では、土壌中における肥料の拡散現象や実際に栽培現場で利用されている固形肥料の溶解を測定することで、EC センサアレイならびにオンサイト測定が可能なミリメータスケールセンサアレイが、精密農業の発展に必要な根近傍や肥料近傍の土壌環境測定に有用であることを示す。

3.5.1 土壌溶液中肥料の濃度差によって生じる拡散の測定

土壌溶液中肥料の濃度差によって生じる拡散の測定方法

EC センサアレイの特徴によって測定できる土壌中の現象として、これまで、直接センサを土壌に挿入してオンサイトで連続的に測定することが不可能であった、土壌溶液中肥料の濃度差に起因するミリメータスケールの肥料の移動（肥料拡散）を測定する。EC センサアレイが、2 種類の EC_w をもつ土壌を 8 日間継続的に測定した。測定対象のモデル土壌 EC_w は 100, 300 mS/m である。2 種類の土壌は、3.4 節と同様に、EC センサアレイ設置後 2 つの層となるように容器へ配置した。EC センサアレイの設置場所は、EC センサチップ C, D 間に 2 種類の土壌の境界面が存在する場所である（図 3.10）。EC センサアレイとモデル土壌を配置する際、フィルムを用いて 2 種類のモデル土壌が、混合および直接接触しないよう分離している。温度ならびに EC_w の測定は 10 分に 1 度行った。なお、測定期間中の温度変化は、気温が 24.4 から 26.0 °C、土壌の温度は 24.1 から 25.6 °C であった。また、各 EC センサチップ上部の土壌を、3.4 節と同様に計測開始 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 日後に採取、土壌溶液を抽出し EC を測定した^{[4][12]}。

土壌溶液中肥料の濃度差によって生じる拡散の測定結果

測定によって得られた EC_w を図 3.11 に示す。測定開始後 10 分の EC_w は、EC センサチップ A から E まで、104.0, 102.4, 104.7, 296.2, 302.0 mS/m であった。測定した EC_w 分布から、3.4 節で得られた測定精度範囲内であり、EC センサチップ A から C 前面の土壌および EC センサチップ D, E 前面の土壌が、近似の土壌であると考えられる。測定開始後 4 日後の EC_w が、EC センサチップ A から E まで、106.5, 124.3, 165.9, 230.5, 275.5 mS/m であった。開始 10 分後の EC_w から測定精度範囲である +5 から -10% 以上 EC_w が変化しており、それぞれの EC センサチップ前面の土壌に含まれる肥料濃度が増加したと考えられる。この肥料濃度の変化は、肥料拡散によって生じたことを示していると考えられる。さらに、EC_w の時間

変化は、EC センサチップ A より EC センサチップ C の方が大きかった。肥料拡散は、土壌中の肥料濃度の差に起因しているため^[17]、肥料の拡散量が違うことを測定できたと考えられる。測定開始後 8 日後の EC_w は、EC センサチップ A から E まで、115.0, 139.2, 175.5, 218.7, 256.6 mS/m であった。4 日後から 8 日後までの時間経過は、測定 10 分後から 4 日後までとほぼ同じである。しかし、EC センサチップ A は EC_w 増加量が増え、EC センサチップ C は EC_w 増加量が減じた。この約 4 日間の時間経過による EC_w 増加量の変化は、時間経過に伴う肥料拡散によって EC_w と同様に土壌中の肥料分布および肥料濃度勾配が変化したため生じたと考えられる。また、採取土壌においても増加および減少の傾向がみられている。上記した EC_w 分布の変化から、モデル土壌に設置した EC センサアレイが、ミリメートルスケールの EC_w 分布および時間変化を測定することで、土壌中の肥料拡散を非破壊的オンサイト測定できることを示すことができた。

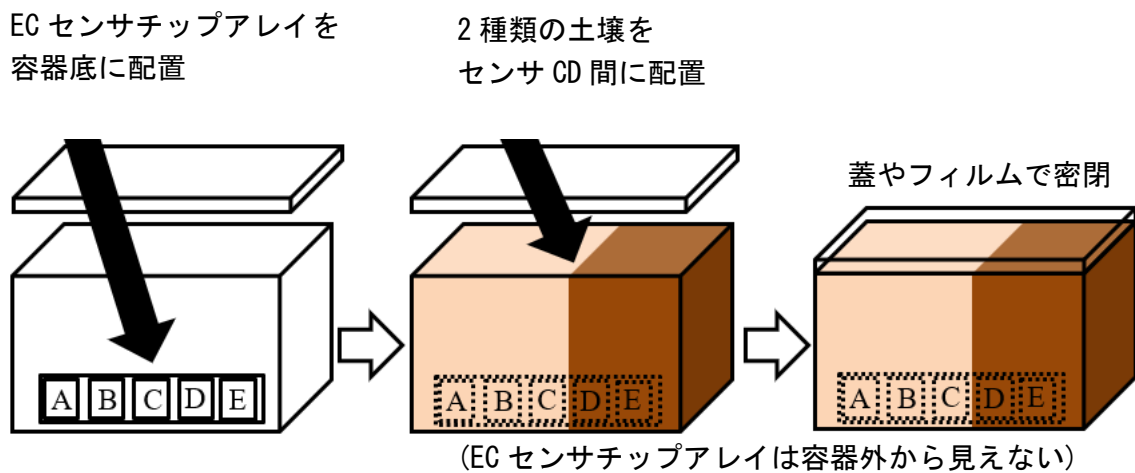


図 3.10 土壌肥料拡散による EC 分布の測定イメージ

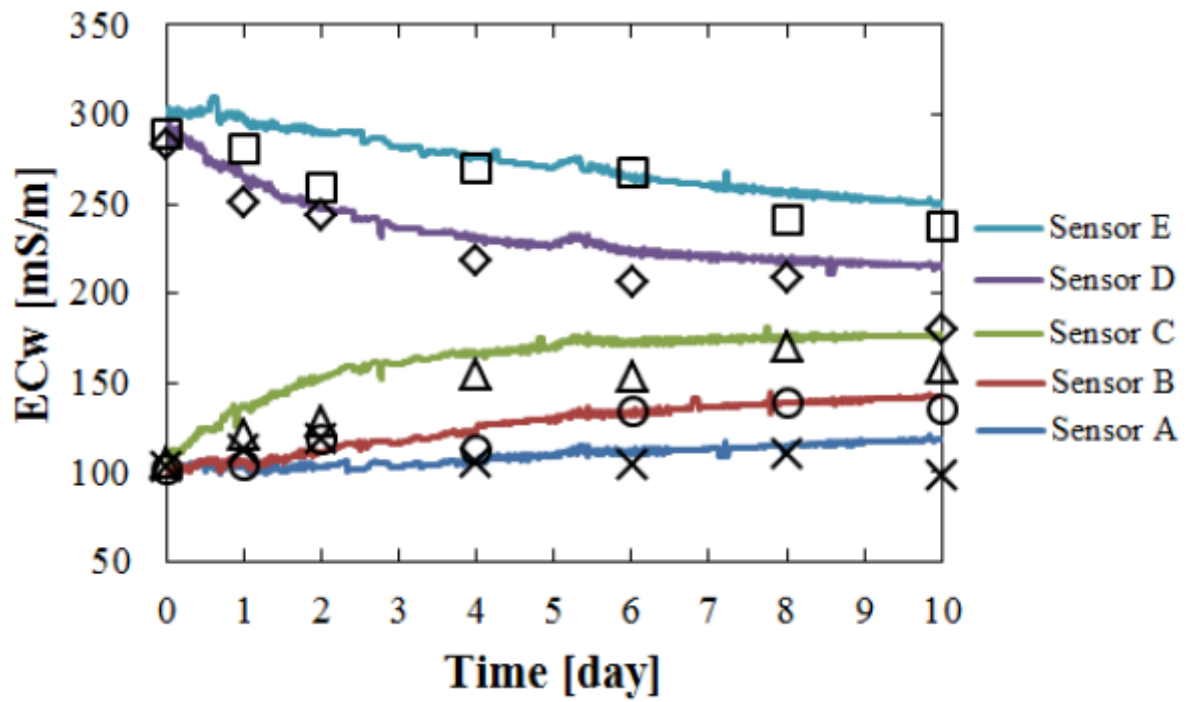


図 3.11 2種の EC_w が異なる土壌の肥料拡散による EC_w 分布変化
 \triangle \square \diamond \circ \times : それぞれのセンサ上部の採取土壌 EC_w

3.5.2 固形肥料の土壌への溶解現象ならびに肥料溶解に起因する肥料拡散の測定

固形肥料の土壌への溶解現象ならびに肥料溶解に起因する肥料拡散の測定方法

3.5.1 節では、EC センサアレイの特徴を生かした、ミリメートルスケールの現象である肥料拡散を測定できた。さらに、ミリメートルスケールにおける肥料の濃度および分布に影響を与える、土壌中における固形肥料の溶解や、固形肥料近傍の肥料分布の時間変化を測定する。

EC センサアレイが、速効性肥料である固形肥料（硫化アンモニウム）の少量施肥されたモデル土壌の固形肥料近傍を、6 日間継続的に測定した（図 3.12）。測定対象である固形肥料が溶解する前のモデル土壌 EC_w は、100 mS/m である。施肥した固形肥料は硫化アンモニウム 0.07g であり、施肥した固形肥料が全量溶けたとき、土壌全体で均一化した EC_w は 300 mS/m となる。固形肥料および EC センサアレイ、モデル土壌を容器に設置する際、測定直前までフィルムで固形肥料を包むことによって、固形肥料が溶解しないようにモデル土壌に対して接触しないようにした。固形肥料は、EC センサチップ A の近傍に設置した。温度ならびに EC_w の測定は 10 分に 1 度行った。なお、測定期間中の温度変化は、気温が 23.6 から 25.6 °C、土壌の温度は 24.2 から 25.5 °C であった。また、EC センサアレイによって測定した EC_w を比較検討するため、採取した土壌の EC 測定を行った。モデル土壌を計測開始 0, 1, 2, 3, 5 日後に採取、採取した土壌の土壌溶液が抽出され、抽出した土壌溶液の EC 測定を行った。採取した土壌は、固形肥料からセンサ B, D と同等の距離の土壌および、肥料から離れており肥料拡散の影響を受けないところの土壌である。モデル土壌の採取のため容器の前面には開閉が可能な穴を開けている。

固形肥料の土壌への溶解現象ならびに肥料溶解に起因する肥料拡散の測定結果

測定によって得られた EC_w を図 3.13 に示す。測定開始後 10 分の EC_w は、EC センサチップ A から E まで、106.1, 100.1, 102.0, 102.1, 99.1 mS/m であった。測定開始 1 日後は、361.2, 297.5, 180.0, 119.8, 96.4 mS/m、5 日後は、230.4, 184.9, 164.5, 141.1, 116.2 mS/m であった。それぞれの EC センサチップにおいて、 EC_w の増加や EC_w の増加後の減少を確認できた。また、肥料に近いほど EC_w の増加が大きい傾向があった。ここまで述べた EC_w の増加や EC_w の増加後の減少など EC_w 分布の変化は、肥料の溶解および拡散を土壌に挿入した EC センサアレイでオンサイト測定できることを示唆している。また、センサ B, D と等距離の採取した土壌の EC_w は、1 日後 267.5, 114.8 mS/m、5 日後 185.6, 128.9 mS/m であった。採取土壌の EC_w 変化も EC センサアレイと同様に増加後の減少が生じている。固形肥料から離れたところの土壌では、 EC_w の変化はあまり見られなかった。EC センサアレイで測定した EC_w 分布と採取した土壌の EC_w 変化が同様の傾向を示すことから、EC センサアレイが、 EC_w 分布の時間変化を測定することで、土壌中の固形肥料の溶解および肥料拡散を非破壊的にオンサイト測定できることを示すことができた。

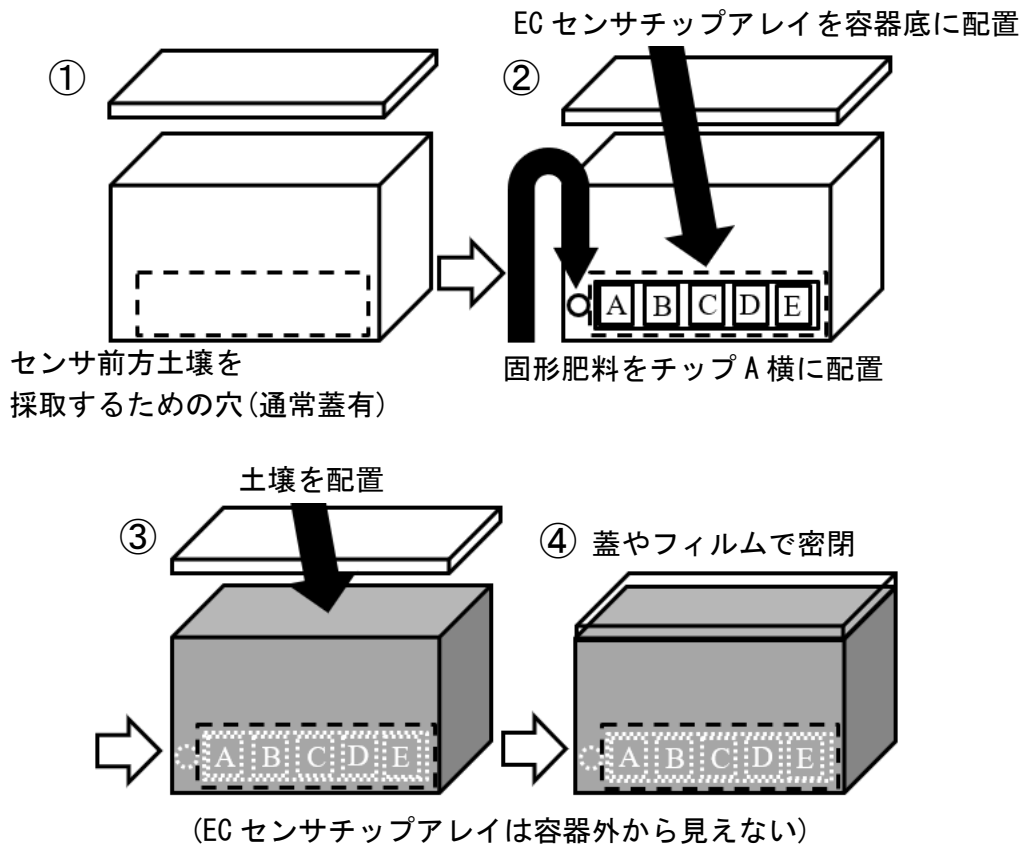


図 3.12 硫化アンモニウム溶解による EC 分布変化の測定イメージ

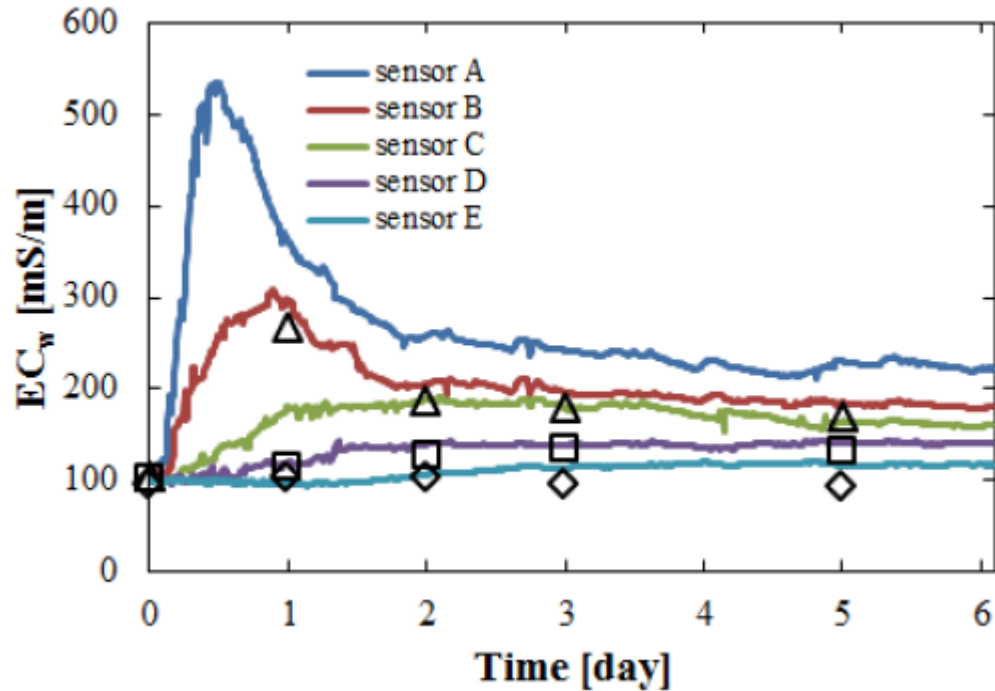


図 3.13 固形肥料溶解に伴う肥料拡散による EC_w 分布変化

△□：センサ B, D と同距離の採取土壌 EC_w

◇：肥料から離れた地点の EC_w

3.6 結言

本研究では、畑土壌のミリメータスケール土壌環境分布測定用である、畑土壌用 EC センサアレイを、Si 集積回路制作技術を利用して設計、開発した。開発した畑土壌用 EC センサアレイは、2 電極法による土壌挿入型 EC センサとして利用可能な、5 mm の Si チップである EC センサチップを複数個組み合わせ、オンサイト測定が可能なセンサアレイとして製作した。

製作した EC センサアレイが、硫化アンモニウム水溶液およびモデル土壌を用いて正常に土壌挿入型 EC センサとして動作することを確認できた。また、Si 集積回路製作技術を利用した電極の形状、EC センサチップの複数配列、プログラムリレーを用いた複数センサの測定タイミング調整、土壌の物理モデルとセンサ出力の関係から事前校正を利用してセンサ出力より直接土壌溶液 EC を算出する工夫によって、EC センサアレイがミリメータスケールの土壌溶液 EC 分布を測定するために利用できることを確認できた。さらに、固形肥料の溶解や肥料の濃度差から起こる拡散現象を原因とする肥料移動による EC 分布の時間変化を測定できた。そのため、製作した EC センサアレイは、オンサイトで非破壊的に土壌溶液のミリメータスケールで変化する EC 分布を測定することが可能であり、肥料の溶解を反映した、肥料拡散による肥料濃度の変化を定量的に評価できる可能性のあるセンサであることを示せたと考えられる。したがって、本研究で開発した EC センサアレイは、畑土壌中で生じるミリメータスケールの現象を把握することが可能である。したがって、固形肥料が影響を与えている土壌範囲の確認や拡散現象による影響範囲の変化などをオンサイトで継続的に測定することで、精密農業の施肥効率向上に対して非常に有用であると考えられる。

参考文献

- [1]D.L. Corwin, R.E. Plant. “Apparent soil electrical conductivity measurements in agriculture”, *Comput. Electron. Agric.*, Vol. 46, pp. 11-43, 2005.
- [2]J. Yanai, D. J. Linehan, D. Robinson, I. M. Young, C. A. Hackett, K. Kyuma, T. Kosaki. “Effects of inorganic nitrogen application on the dynamics of the soil solution composition in the root zone of maize”, *Plant and Soil*, Vol. 180, pp. 1-9, 1996
- [3]M. Futagawa, T. Iwasaki, T. Noda, H. Takao, M. Ishida, K. Sawada. “Miniaturization of Electrical Conductivity Sensors for a Multimodal Smart Microchip”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 48 04C184-1-4, 2009.
- [4]Tadaomi Saito, Haruyuki Fujimaki, Mitsuhiro Inoue. “Calibration and Simultaneous Monitoring of Soil Water Content and Salinity with Capacitance and Four-electrode Probes”, *American Journal of Environmental Sciences*, Vol. 4, pp. 683-692, 2008.
- [5]井上光弘, 塩沢昌. “4 極法による土壌カラム内の電気伝導度測定とその応用”, *土壌の物理性*, Vol. 70, pp. 23-28, 1994.
- [6]三石正一, 溝口勝, “静電容量型 ECH2O 土壌水分センサーのキャリブレーション”, *土壌の物理性*, Vol. 126, pp.63-70, 2014.
- [7]Vol. 70, pp. 23-28, 1994. Jacob H. Dane, G. Clarke Topp. “Methods of Soil Analysis Part 4 Physical Methods”, *Soil Science Society of America*, pp. 417-419, 2002.
- [8]羽柴輝良, 金浜耕基. “新農学実験マニュアル”, ソフトサイエンス社, 2002.
- [9]M. Futagawa, T. Iwasaki, K. Sawada, M. Ishida. “Miniaturization of Electrical Conductivity Sensors for Multimodal Smart Microchip”, *Extended Abstract of the 2008*.
- [10]Rhoades J. D., Reaats P. A., Prather R. J. “Effects of liquid-phase electrical conductivity. Water content. and surface conductivity on bulk soil electrical conductivity”, *Soil Sci. Am. J.* Vol. 40, pp. 651-655. 1976.
- [11]Ruijun Ma, Alex McBratney, Brett Whelan, Budiman Minasny, Michael Short, “Comparing temperature correction models for soil electrical conductivity measurement”, *Precision Agric.* Vol. 12, pp. 55-66, 2011.
- [12]André Chanzy, Jean-Claude Gaudu and Olivier Marloie. “Correcting the Temperature Influence on Soil Capacitance Sensors Using Diurnal Temperature and Water Content Cycles Sensors”. Vol. 12, pp. 9773-9790, 2012.
- [13]Shmulik P. Friedman, “Soil properties influencing apparent electrical conductivity : a review”, *Computers and Electronics in Agriculture*, Vol. 46, pp. 45-70, 2005.
- [14]Jeffrey L. Smith, Jonathan J. Halvorson, Harvey Bolton Jr. “Soil properties and microbial activity across a 500 m elevation gradient in a semi-arid environment”, *Soil Biology & Biochemistry*, Vol. 34, pp. 1749-1757, 2002.

- [15]S.J. Officer, A. Kravchenko, G.A. Bollero, K.A. Sudduth, N.R. Kitchen, W.J. Wiebold, H.L. Palm, D.G. Bullock. "Relationships between soil bulk electrical conductivity and the principal component analysis of topography and soil fertility values Plant and Soil", Vol. 258, pp. 269-280, 2004.
- [16]Masato Futagawa, Mitsuru Komatsu, Hikofumi Suzuki, et al. Fabrication of a Slope Failure Prediction Sensor using Miniaturized EC Sensor. IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines. 2013, Vol.133, No.9, p.278.
- [17]W.J. Chang, R. Donahue. "Cation exchange due to the diffusion of ammonium from livestock effluent through glacial clay soils", Applied Geochemistry, pp. 22, pp. 53-68, 2007.

土壌用 EC センサアレイを利用した 土壌肥料拡散係数の算出

4.1 緒言

土壌溶液の EC は、1.5.2.1 節で述べたように主に土壌溶液に含まれる電離したイオン，すなわち，硝酸態窒素量などの肥料の指標として用いられている。しかし，現在市販されている数センチメートルスケールの棒状電極などを用いた既存の土壌挿入型 EC センサでは，電極周辺部のセンチメートルスケールの EC 測定は可能であるが，ミリメートルスケールの EC を測定することが困難である^{[1][2]}。そのため，施肥に対応して生じる土壌の肥料濃度分布ならびに肥料の移動などによる分布変化を把握するためには，土壌溶液の EC 分布をオンサイトで継続して測定することができるミリメートルスケールの EC センサアレイが必要である。本研究では，これまでに開発されてきた人工培土で土壌の環境状態を把握できる，Si 集積回路 (LSI) 技術を用いた小型チップセンサをもとに^[3]，測定対象に合わせたサイズや機能をもつ EC センサアレイの研究を進めた。3 章では，ミリメートルスケールの土壌溶液 EC 分布変化を把握できる土壌環境測定用 EC センサアレイについて述べた。本研究で開発した EC センサアレイを応用することで，施肥や植物による肥料の吸収によって生じるミリメートルスケールの肥料分布や移動という土壌環境把握が可能になる。

土壌肥料拡散係数が，ミリメートルスケールの肥料移動を示す指標として利用されている。土壌肥料拡散係数が分かれば，土壌肥料の移動を予測することができるようになる。しかし，土壌肥料拡散係数を算出する方法は，内径 3.0 cm ，長さ 12.0 cm の解体可能なカラム内に土壌を充填させ，肥料が拡散した 10 日後の肥料濃度分布を測定する方法などが一般的である^[4]。実験装置であるカラムは，1 cm ごとに解体，溶質の測定が行われている。現在の土壌が充填された装置を解体，土壌を採取，測定する算出方法では，非破壊的に連続して溶質の測定ができないため，短時間での算出およびオンサイトでの算出が困難である。

本章では，開発した EC センサアレイを用いて，ミリメートルスケールの土壌溶液 EC 分布変化を非破壊的に測定し，測定した EC から拡散係数を求めることで，オンサイトで非破壊的に既存の方法より短時間で土壌肥料拡散係数を算出する方法を開発する。土壌肥料の拡散係数を算出することで，より詳細に土壌環境を予測できることにより，より高効率な肥料効率を求める，接触施肥法のような精密農業に役立てられると考えられる。

4.2 土壌中の EC_w 分布継続測定による土壌肥料拡散係数の算出

土壌中における肥料拡散の大きさの指標として土壌肥料拡散係数がある。土壌肥料拡散係数は、土壌粒子や溶質濃度、含水率などにより異なる値を示す。現在、土壌肥料拡散係数は、直接測定することはできないため、採取した土壌に対して専用の装置などを利用し、2週間肥料を拡散させ、拡散後に測定した土壌肥料濃度の分布から算出している^{[4][5]}。

本研究では、EC センサアレイを用いて測定できる土壌溶液 EC (EC_w) 分布の時間経過による変化と、仮定した土壌肥料拡散係数から計算された EC_w および計算された EC_w 分布の時間変化をフィッティングすることで、土壌肥料拡散係数を決定する。

土壌肥料拡散係数を決定する測定対象の土壌は、2種類の土壌であり、事前に2土壌に対してEC センサアレイのキャリブレーションを行った^{[6][7]}。また、EC センサチップアレイは、測定値の対称性を確認するためEC センサチップを6個組み合わせた。以下4章において、各EC センサチップをEC センサチップAからFとした。測定対象の試供土壌は、粘土分を取り除いた砂質土壌と粘土を含む砂質土壌の2種類の土壌である。以下4.2節では、試供土壌、EC センサアレイの各土壌におけるキャリブレーション、EC センサアレイによる EC_w 分布の測定、仮定した拡散係数による EC_w 分布の計算、測定結果と計算結果の比較検討による土壌肥料拡散係数の決定について述べる。

4.2.1 EC センサアレイの校正

試供土壌

土壌肥料拡散係数の決定に試供した土壌の作成手順は、3.2.4 節で述べたモデル土壌作成方法に準じている。純水で洗浄した無塩砂を粒子径が 2 から 0.02 mm のサイズになるように篩う。その後、純水で土壌粒子を洗浄し、塩化ナトリウム (NaCl) 溶液を含水率 0.22 で均一になるように混合させ試供土壌① (以下、砂質性土壌) とした。試供土壌②は篩い終わった後、粒子径が 2 から 0.02 mm の土壌粒子と 0.02mm 以下の土壌粒子を重量比 85:15 で混合した。その後、塩化ナトリウム (NaCl) 溶液を含水率 0.22 で均一になるように混合させ試供土壌② (以下、砂粘土性土壌) とした。

EC センサアレイの各試供土壌に対するキャリブレーション

EC センサアレイを用いた土壌に対する直接挿入による EC_w 測定の原理は、3.2.3 節で示している。2 種類の土壌を利用しているため、キャリブレーションの違いは、 EC_s が 0 または定数となり、最終的に導かれる式 (3.5) および (3.8) の定数項 C が変化することになる。定数項 C が変化する実験定数であるため、砂質性土壌と砂粘土性土壌を EC センサアレイで測定し、2 種類の土壌の EC_w と EC センサアレイ出力の関係を検討した。測定対象の EC_w は 10 種類であり、その EC_w は、20, 60, 100, 140, 180, 220, 260, 300, 340, 380 mS/m である。測定時の土壌温度は 25 °C に設定した。

測定の結果、測定対象試供土壌の EC_w と EC センサアレイ出力の平均値の関係を、図 4.1, 4.2 に示す⁷⁾。また、得られた関係式 (校正曲線) を式 (4.1), (4.2) に示す。

砂質性土壌

$$EC = 1268.8 \cdot (V_{out}/V_{source})^2 - 2771.3 \cdot (V_{out}/V_{source}) + 1533.4 \quad R^2 = 0.9932 \quad (4.1)$$

砂粘土性土壌

$$EC = 206.53 \cdot (V_{out}/V_{source})^2 - 810.53 \cdot (V_{out}/V_{source}) + 631.96 \quad R^2 = 0.9896 \quad (4.2)$$

測定対象試供土壌の EC_w と EC センサアレイ出力の関係は、上式から非常に相関が高かった。そのため、EC センサアレイが測定対象の 2 種類の試供土壌で EC_w を直接土壌に挿入して測定することができると考えられる。

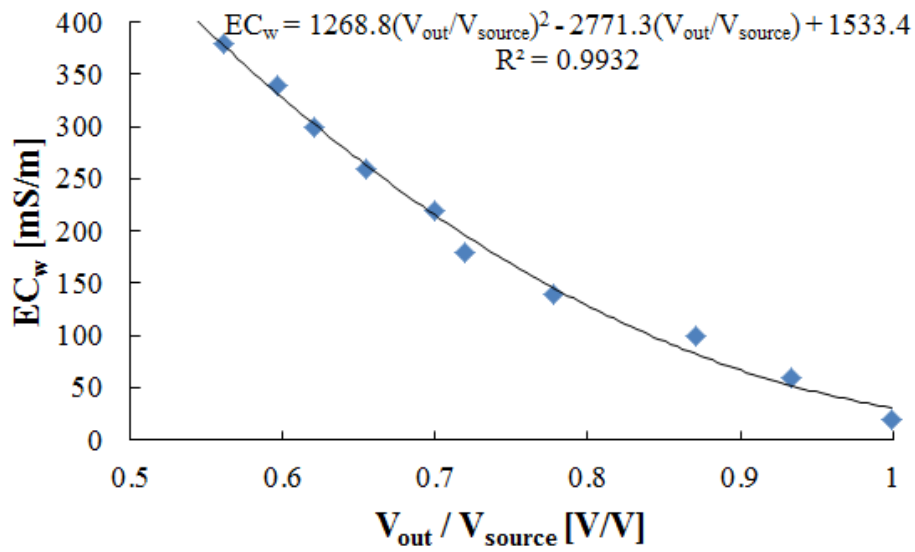


図 4.1 砂質性土壌 EC_w と EC センサアレイ出力の関係

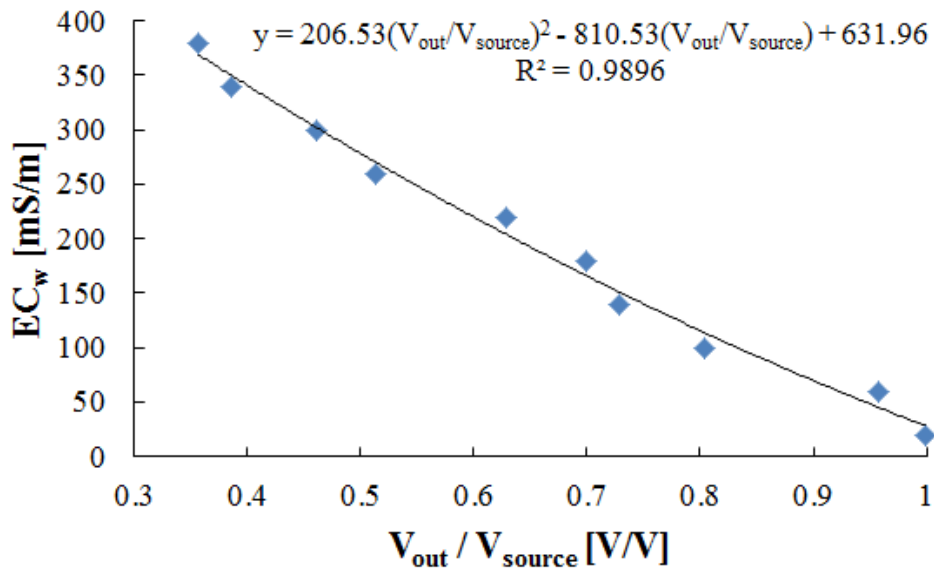


図 4.2 砂粘土性土壌 EC_w と EC センサアレイ出力の関係

4.2.2 EC センサアレイによる EC_w 分布時間変化の測定

オンサイトで土壌肥料の拡散係数を算出するため、ミリメートルスケール土壌溶液 EC 分布を EC センサアレイで継続測定する。6 個の EC センサチップによって構成された EC センサアレイが、容器内に配置された後で測定対象の試供土壌が挿入される。測定対象の 2 種類の試供土壌は、2 種類の塩化ナトリウム水溶液と混合し作成した。混合した溶液の EC_w は 100, 300 mS/m である。2 種類の EC_w をもつ土壌は 3.5.1 節と同様に 2 つの層になるように容器へ配置した。土壌は EC センサチップ C, D 間に 2 種類の土壌の境界面が存在するように配置した (図 4.3)。EC センサアレイおよび 2 種類の土壌配置の際、土壌が混合しないよう、測定直前までフィルムでお互いの土壌が直接接触しないように分離させている。温度ならびに EC_w の測定は 10 分に 1 度、4 日間行った。なお、測定期間中の温度変化は、気温が 24.9 から 26.5 °C、土壌の温度は 24.8 から 25.8 °C であった。

測定の結果を図 4.4, 4.5 に示す。測定開始後 10 分の EC_w は、EC センサチップ A から F まで、砂質性土壌で 94.7, 95.9, 103.4, 287.5, 297.5, 305.6 mS/m, 砂粘土性土壌で 96.0, 94.8, 99.6, 286.2, 301.8, 293.4 mS/m であった。測定開始後 4 日後の EC_w は、EC センサチップ A から F まで、砂質性土壌で 105.8, 125.6, 165.5, 211.3, 252.0, 274.7 mS/m, 砂粘土性土壌で 95.0, 108.1, 155.1, 228.1, 272.6, 289.9 mS/m であった。3.5.1 節と同様に、 EC_w 境界面近傍より時間経過による EC_w 変化が大きいため肥料の拡散による移動が測定できたと考えられる。

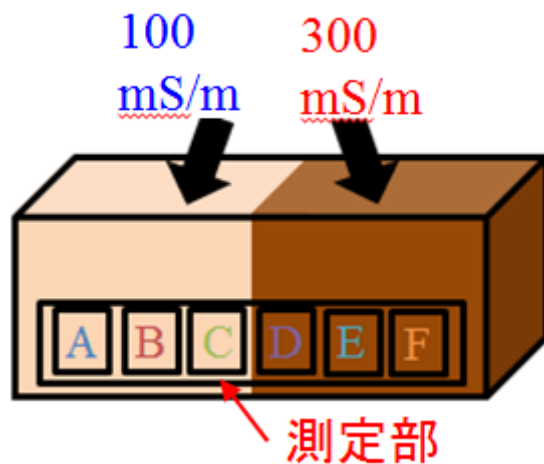


図 4.3 2 種の土壌への EC センサアレイ設置方法

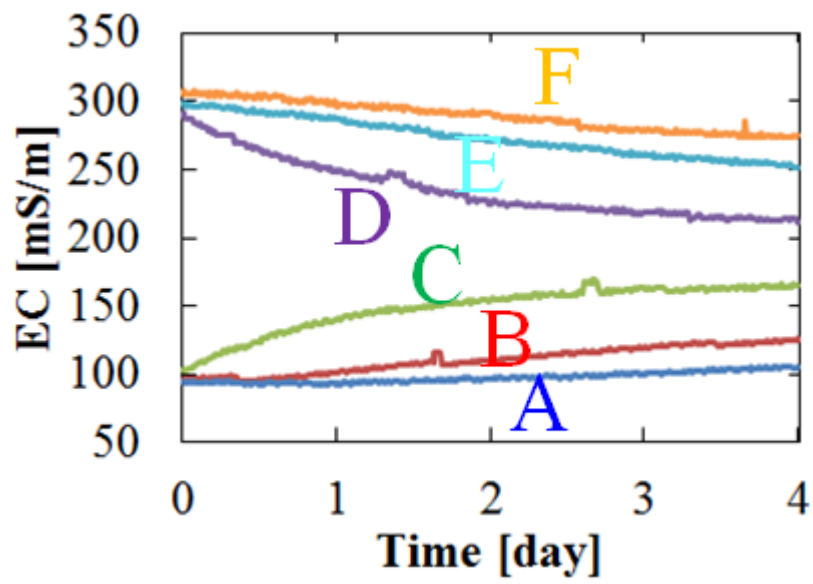


図 4.4 砂質性土壌の肥料拡散測定結果

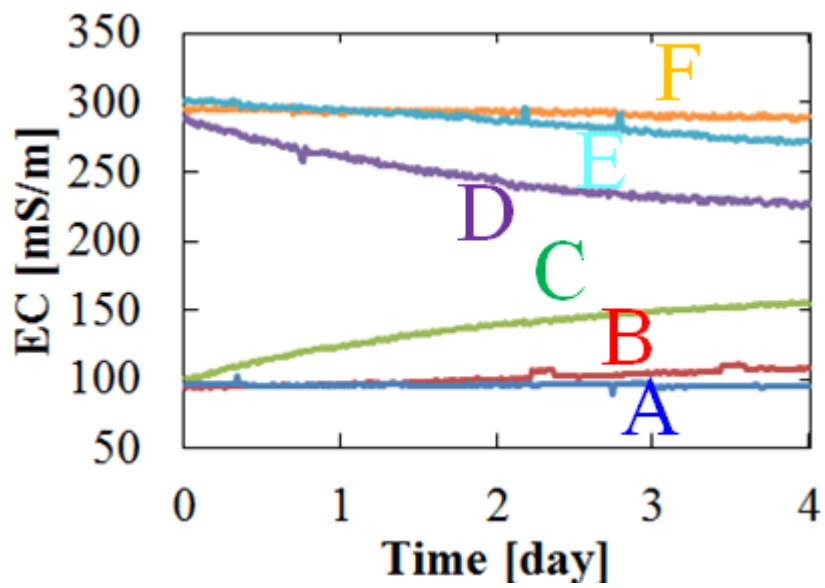


図 4.5 砂粘土性土壌の肥料拡散測定結果

4.2.3 仮定した拡散係数による EC_w 分布時間変化の計算

拡散係数を算出するため、EC センサアレイで測定した EC_w の分布および時間経過による変化と、仮定した拡散係数から計算した EC_w 分布および時間経過による変化で比較を行う。仮定した拡散係数から計算する EC_w は、以下に示すフィックの第 1 法則を基に計算した^{[4][5]}。フィックの第 1 法則は、EC センサチップの測定している領域を類似に定義できるため採用した。

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (4.3)$$

ここで、 J は肥料の流束、 D は拡散係数、 dc は濃度差、 dx は距離差である。本研究において、 J は各センサチップの測定領域間の肥料の移動量の係数、すなわち EC 流束として算出した。 D は任意に定める。最終的に計算結果と測定結果ができるだけ近似になるように決定する。 dc は濃度差であり、隣り合うセンサチップの EC 差。 dx はセンサ間の距離であり 6 mm である。ここで、肥料濃度を EC と単純に変換できる理由は、水溶液の塩化ナトリウム濃度と EC がほぼリニアな関係であるためである^{[4][7]}。計算対象となる領域および分布は、図 4.6 のように 1 次元に 10 個小領域を配置した模擬測定領域である。小領域は、測定値と比較するために各 EC センサチップ間の長さ 6 mm である。EC センサチップ A から F の測定領域は 10 個の測定領域の中心部 6 個にした。また、 EC_w の初期値として、中心 6 個の領域にはセンサ A から F の測定 EC_w を代入した。これは、計算した EC_w と測定した EC_w をより近似的にフィッティングするためである。また、それ以外の領域は、初期値を 100, 300 mS/m、境界値を 100, 300 mS/m 固定とした。小領域を 10 個にした理由は、最外部の領域の 4 日間後の計算結果である EC_w が 1% 以下の変化に留まるためである。

計算結果を図 4.7 に示す。任意に定めた拡散係数によって模擬測定領域の時間変化に伴う EC_w 分布が変わることがわかる。また、 EC_w 差の増加、減少による EC_w 時間変化の増加、減少も生じており、肥料拡散を近似できると考えられる。

模擬測定領域 (6 領域)

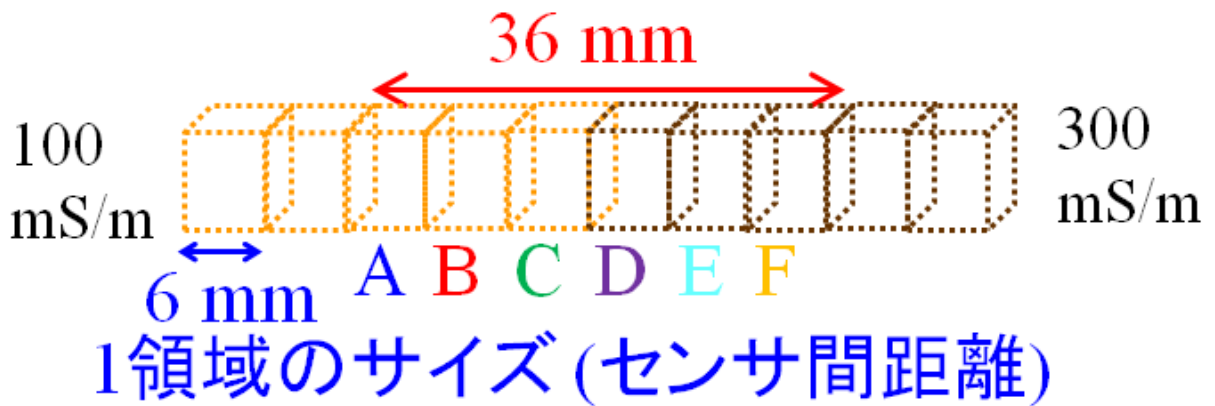


図 4.6 フィックの法則を用いた肥料拡散計算領域

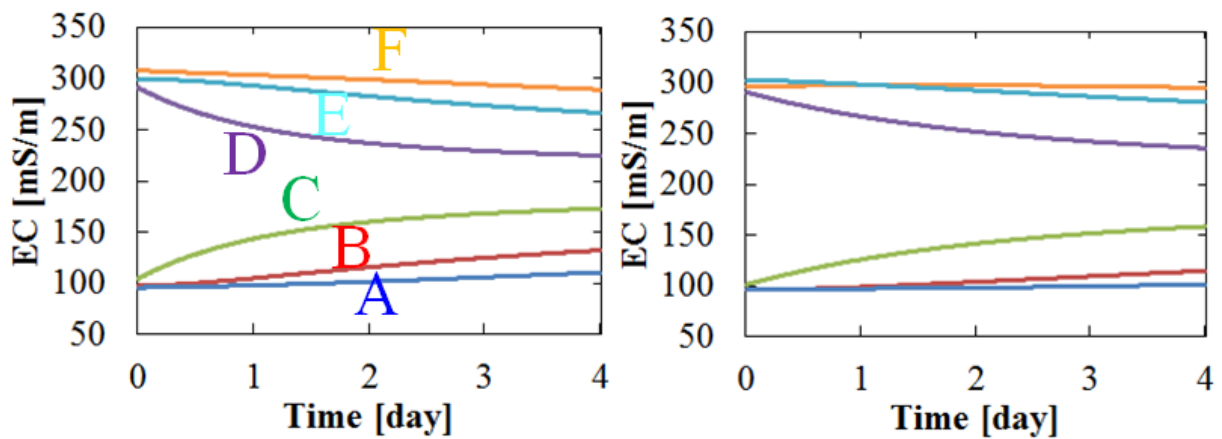


図 4.7 フィックの法則を用いた肥料拡散による EC_w 分布計算結果
 左図, $D = 3.51 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 右図, $D = 1.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$,

4.2.4 測定結果と計算結果の比較による拡散係数算出

拡散係数の算出は、ECセンサアレイで測定した EC_w の分布および時間経過による変化と、仮定した拡散係数から計算した EC_w 分布および時間経過の合わせ込みによって行った。これまで知られている、土壌肥料の拡散係数は主に $5.00 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 程度（有効数字3桁程度）である⁴⁾。そのため、拡散係数の仮定を前述の値近辺 $0.01 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 単位で行った。測定値に対して、最も相関係数が高い仮定した拡散係数を、最終的に比較検討した土壌肥料固有の拡散係数とした。また、より短時間に得られたデータで拡散係数が得られることを検討するため、測定開始0.5, 1, 2, 3, 4日後までの全領域のデータおよび境界面最近傍領域2データを用いて比較を行った。全領域のデータを用いた場合は、6つの相関係数の平均値、土壌の境界近傍2データを用いた場合は2つの相関係数の平均値が最大になった際に土壌肥料固有の拡散係数としている。合わせ込みを行った結果を図4.8に示す。まず、全データで合わせ込みを行った結果、2種類の土壌において1日後までのデータから決定した拡散係数はそれ以後のデータと異なる数字を示した。相関係数の大きかった拡散係数は、砂質性土壌で1日目まで0.01, 2.79であり、以降は3.29から $3.46 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 。砂粘土性土壌で1日目まで3.89, 0.33であり、以降は1.68から $1.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であった。測定時間による相関係数の大きかった拡散係数が違う理由は、土壌の境界から離れたセンサのデータ変化量が約5%程度および5%以下であり、土壌を溶液と混合したときに生じるムラによる EC_w 差や変化と肥料の拡散移動による EC_w 変化を区別することが難しいからと考えられる。さらに、2種類の EC_w の土壌の境界からの拡散現象による肥料伝達が遠方のセンサまで到達していないためと考えられる⁴⁾。この拡散現象による肥料伝達が遅いという予想が正しかった場合、ECセンサアレイにおいて、土壌の境界近傍2個のECセンサチップでは、より早く安定した拡散係数が得られると考えられる。境界面近傍2データから算出した拡散係数は、砂質性土壌0.5日後が5.49とそれ以降3.02から $3.33 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 。砂粘土性土壌で0.5日後が2.81とそれ以降1.72から $1.92 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であった。このように、全データを利用した場合は、2日目以降に誤差1割程度だった拡散係数が、境界面近傍のデータを利用した場合1日目以降誤差1割程度になった。また、これまでの知見による、砂質土壌および砂粘土性土壌（粘土含有率0.02および含水率0.03程度異なる）の拡散係数は、4.19および $1.89 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であり、今回の計算結果との比較による拡散係数算出で近い値が得られた。

砂質土壌においてECセンサチップEのECが、測定精度範囲である5%以上大きくなったのは、測定0.8日後である。算出した拡散係数 $3.46 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ から算出した測定0.8日後の平均拡散距離が約6.9 mmである。また、砂粘土性土壌においてECセンサチップEのECが、測定精度範囲である5%以上大きくなったのは、測定1.5日後である。算出した拡散係数 $1.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ から算出した測定1.5日後の平均拡散距離が約6.8 mmである。この結果から肥料の拡散による移動や分布変化を予測できることが示唆された。さらに、同含水量であれば、砂質土壌の拡散係数は砂粘土性土壌より大きいという条件を満たした。そのため、これまでの方法より短時間で、ECセンサアレイによる土壌肥料拡散係数算出が可能であり、精密農業の改善に必要である肥料の移動予測ができることを示すことができた。

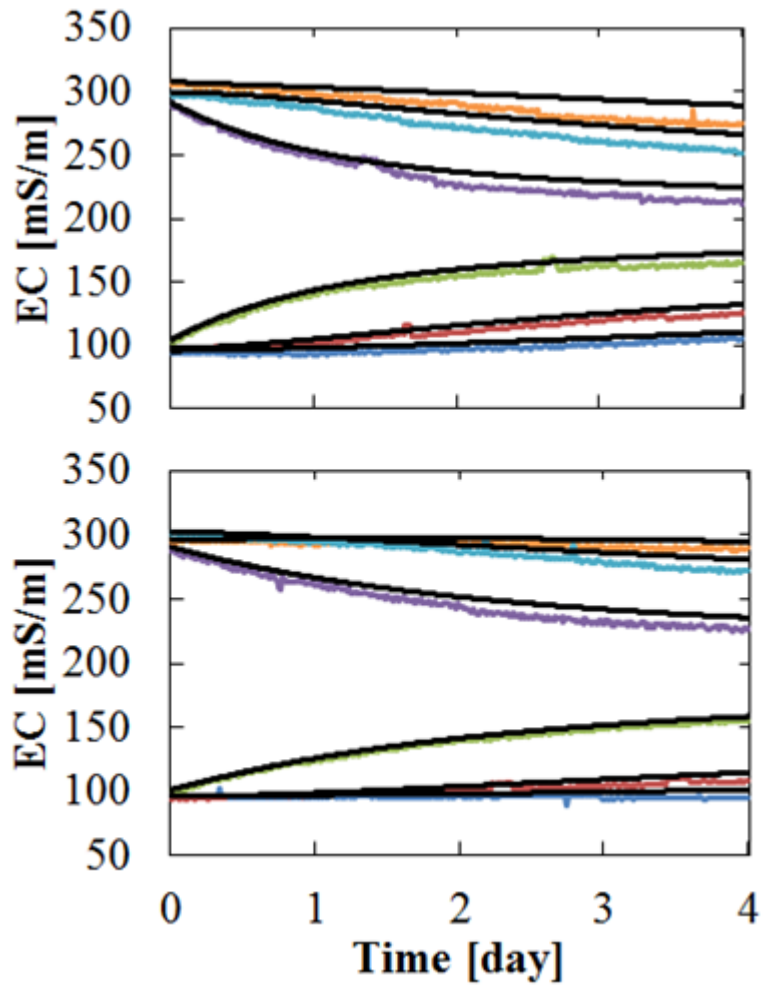


図 4.8 EC センサアレイ測定 EC_w 分布結果とフィックの法則による EC_w 分布計算結果フィッティング
 上図, 砂質性土壌と $D = 3.51 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 下図, 砂粘土性土壌と $D = 1.77 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,

4.3 結言

近年発展している Si 集積回路製作技術で作られた小型センサや土壌挿入用 EC センサを、主にセンチメートルスケール以下で生じる肥料拡散に対して応用し、新しい土壌肥料拡散係数の決定方法を開発した。

決定方法の概要は、3章で述べた土壌肥料の拡散現象に伴う EC_w 分布時間変化を測定することができる EC センサアレイによる測定と、仮定した土壌肥料拡散係数から計算した EC_w 分布を比較することによる決定方法である。

本章では、土壌肥料拡散係数の異なる 2 種類土壌を対象として、土壌肥料拡散係数を決定した。 EC_w 分布の測定は、1 次元的に 6 個の EC センサチップで行っており、各 EC センサチップを EC センサチップ A から F とした。測定対象土壌の EC_w は、EC センサチップ C と D の間で大きく変化させている。 EC_w の測定は、4 日間行っており様々な時間で計算結果と比較している。仮定した土壌肥料拡散係数からの計算は、フィックの第一法則から行っている。フィックの第一法則にある拡散係数を仮定し変化させることで、異なる計算結果が得られる。異なる計算結果と測定結果を比較、相関係数が最大になるように合わせ込みを行った。相関係数が最大になった拡散係数を土壌肥料拡散係数として決定した。

2 種類の土壌中における EC_w 分布継続測定からの拡散係数決定を行った結果、異なる拡散係数の決定を 1 日程度で行うことができた。したがって、EC センサアレイは、非破壊的に土壌肥料の拡散の程度を決定するために非常に有効であり、接触施肥法などのより肥料効率の良い農法へ応用できる有用なセンサシステムである。

参考文献

- [1]D.L. Corwin, R.E. Plant. “Apparent soil electrical conductivity measurements in agriculture”, *Comput. Electron. Agric.*, Vol. 46, pp. 11-43, 2005.
- [2]J. Yanai, D. J. Linehan, D. Robinson, I. M. Young, C. A. Hackett, K. Kyuma, T. Kosaki. “Effects of inorganic nitrogen application on the dynamics of the soil solution composition in the root zone of maize”, *Plant and Soil*, Vol. 180, pp. 1-9, 1996
- [3]M. Futagawa, T. Iwasaki, T. Noda, H. Takao, M. Ishida, K. Sawada. “Miniaturization of Electrical Conductivity Sensors for a Multimodal Smart Microchip”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 48 04C184-1-4, 2009.
- [4]三枝俊哉, 加藤英孝, 天野洋司. “根釧地方の火山性土における塩化物イオンの拡散に及ぼす吸着と体積含水率の影響”, *日本土壌肥料学会雑誌*, Vol. 67, pp. 7-16, 1996
- [5]W.J. Chang, R. Donahue. “Cation exchange due to the diffusion of ammonium from livestock effluent through glacial clay soils”, *Applied Geochemistry*, pp. 22, pp. 53-68, 2007.
- [6]Tadaomi Saito, Haruyuki Fujimaki, Mitsuhiro Inoue. “Calibration and Simultaneous Monitoring of Soil Water Content and Salinity with Capacitance and Four-electrode Probes”, *American Journal of Environmental Sciences*, Vol. 4, pp. 683-692, 2008.
- [7]井上光弘, 塩沢昌. “4 極法による土壌カラム内の電気伝導度測定とその応用”, *土壌の物理性*, Vol. 70, pp. 23-28, 1994.

5. 総括

センサは、様々な測定対象の固体、液体、気体などの状態に応じた測定方法で物理的性質、化学的性質を検知できる素子や装置のことを指す。つまり、人間による感知の可否にかかわらず、客観的に増減や比較ができる物差しとして、非常に有用なものといえるだろう。現在、農業や商業、工業、各種産業を支えるインフラを含め、全ての分野にセンサが利用されており、より高効率かつ高度な生産活動や消費行動を行うため、より高性能かつ多様なセンサがこれまで以上に求められている。特に人間には感知、評価できないものに対して、客観的な指標や評価を与えるため、センサの開発や応用が盛んに行われている。さらに、測定対象の代表値や平均値を測定するセンサから、より微小な領域の複数点を測定するイメージセンサの研究が進みつつある。現在におけるイメージセンサの研究と規模は異なるが、気候や天気の前測には、継続計測が可能なアメダスなどの各センサを備えた施設が複数必要である。単独でない複数の施設から得られたデータにより、データ分布の時間変化を算出、推定することができる。すなわち、イメージセンサとは複数のセンサを利用して分布と時間変化を同時に観測することで、様々な事象における物質、イオン、電磁波の発生や移動を突き詰めることができることが最大の特徴と考えられる。特に、可視光線を含む電磁波によって観測が難しい対象に対して、直接測定できる複数のセンサは有用であるといえる。

農業分野においては、感知できない測定対象物の代表値や平均値を、採取してから測定をするやり方が主流であった。近年、精密農業が研究されており、植物の成長に大きな影響を与える土壌の環境把握を行うため、センサの直接挿入によるオンサイトモニタリングが試みられている。しかし、これまで使用していたセンサでは分布や時間変化を測定することが困難であった。特に、土壌内部の正確な位置精度、非破壊的な測定、継続的な測定のすべてを満たすことは困難であった。そのため、より高効率な精密農業を行うため、オンサイトにおいて肥料などの土壌環境の分布や時間変化を算出、推定することができる、複数センサによる継続測定が求められている。本研究では、センサの位置精度が養分の拡散や植物根の養水分吸収領域スケールである、ミリメートルスケールサイズの酸化還元電位や電気伝導度センサが、複数含まれるセンサアレイを開発、製造し、オンサイト条件である土壌中で直接測定できるセンサアレイの実現を目指した。本研究で得られた結果や知見を以下に示す。

第1章では、農業の分野として抱える課題について説明し、課題解決の一助となる方法論として精密農業について記載した。特に精密農業に重要な栽培環境である土壌環境の把握について述べた。土壌環境の把握の代表的な方法として、ORPセンサやECセンサを用いた環境分析手法や原理、課題について概説した。さらに精密農業のさらなる発展、特に施肥効率の改善について必要な条件を提示した。本研究の目的である、精密農業のさらなる発展に必

要な、ミリメータスケールの土壤環境オンサイト測定ができるセンサアレイ開発および検証について記載をした。

第2章では、土壤用 ORP センサに関する概説を行った。概説を行ったあと、本研究で開発、製作した水稻根近傍のようなミリメータスケールの土壤微細構造によって変化する酸化還元電位分布を測定対象とした ORP センサアレイの課題を示した。ORP センサアレイの課題は、アレイ化および小型化の課題である。課題の主な原因は、土壤（土壤粒子）という測定対象の環境が、拡散電気二重層によって土壤溶液中にあるイオンの移動を制限していること。さらに、ミリメータスケールのセンサは必要な電荷を得られにくいということ。電極表面の酸化被膜による測定値の変化などである。これらの原因を解決してミリメータスケールの測定対象を測定可能な ORP センサアレイの設計を示した。0.7 mm の Pt 作用電極 25 個（5 × 5 個）、液落部がセラミック形の Ag-AgCl 参照電極、データロガーとプログラムリレーの組み合わせによる、必要最小限の電池形成などである。製作した土壤用 ORP センサアレイの動作確認を標準溶液および湛水された水田土壤で行った。また、作用電極の状態を安定、良化させるための処理方法について検討した。上記検討の結果、土壤用 ORP センサアレイは、オンサイトである水田土壤中でセンサアレイとして、既存のセンサと同等の信号を複数ほぼ同時に取得できる動作ができていることを確認できた。さらに、水田土壤への応用として、還元剤（米粒）による土壤還元過程の測定、水稻根の酸素放出による土壤酸化過程の測定を行った。測定の結果、土壤の酸化還元状態が水稻根によって酸化する過程および米粒によって還元する過程を測定することができた。そのため、製作した土壤用 ORP センサアレイは、ミリメータスケールの酸化還元過程を、2次元の分布として測定することが可能であることを確認できた。したがって本研究で開発した ORP センサアレイは、ミリメータスケール水田土壤環境分布を、継続的な非破壊的オンサイト測定することに適しており、精密農業の改善に必要な水稻根近傍などの土壤環境変化計測に有用であると考えられる。

第3章では、土壤用 EC センサに関する概説を行ったあと、本研究で開発、製作したミリメータスケールの固形肥料の溶解および拡散に伴う土壤溶液 EC 分布の変化を測定対象とした EC センサアレイの課題を示した。主な課題は、測定対象である土壤の位置精度を土壤の不均一性を確認できるミリメータスケールにすること。オンサイトにおいて継続測定ができること。一定の測定精度で直接土壤溶液 EC を測定できることである。これらの課題を解決して測定対象を測定できる EC センサアレイの設計を示した。設計内容は、複数の大きさが 5 mm である Si チップ上の Pt 電極、複数の Pt 電極の動作時間や印加電圧などのコントロール方法である。また、製作した EC センサアレイは、土壤溶液 EC の直接測定やミリメータスケールの位置精度になる実験条件を設定して動作確認を行った。EC センサアレイの動作確認は硫化アンモニウム水溶液および土壤溶液 EC、土壤粒子径を調整したモデル土壤で行った。また、14 日間の継続測定による測定精度や温度補正の確認も行った。上記検討の結果、土壤用 EC センサアレイは、植物栽培に用いることができるモデル土壤で、ミリメータスケールの土壤溶液 EC 分布をオンサイトで測定できることを確認できた。さらに応用測定として、土壤中の固形肥料溶解に伴う肥料拡散によって時間変化する土壤 EC 分布の測定を行った。測定の結果、固形肥料の溶解に伴う EC 分布の時間変化を採取土壤の EC と比較するこ

とで確認できた。したがって本研究で開発した EC センサアレイは、ミリメータスケール畑土壌環境分布を、継続的な非破壊的オンサイト測定することに適しており、精密農業の改善に必要な肥料の溶解や拡散による移動などの土壌環境変化の計測に有用であると考えられる。

第 4 章では、EC センサアレイを精密農業改善のために応用する例として、土壌肥料拡散係数の算出方法についての概説を行ったあと、本研究で開発した EC センサアレイを用いることで可能になる、新たな土壌肥料拡散係数の算出方法である測定した環境分布と計算した環境分布の比較について説明した。2 つの異なる土壌肥料拡散係数をもつ土壌に対して、EC センサアレイによって EC 分布を継続して測定した。フィックの第一法則に、EC センサアレイの寸法、EC センサアレイで測定した初期値、仮定した土壌肥料拡散係数を代入し、EC センサアレイによって測定した EC 分布と比較する EC を計算した。上記、EC 分布の測定値と計算値を比較することで、これまで 10 日程度必要であった土壌肥料拡散係数の算出が、約 1 日程度で算出できる可能性を示唆できた。したがって本 EC センサアレイは、ミリメータスケールの土壌環境分布から土壌中の肥料の拡散による移動を把握、予測できることにより、接触施肥法などのより高効率な農法に応用できる有用なセンサアレイであると考えられる。

本研究では、ミリメータスケールの複数点を測定するセンサアレイに焦点を当てて研究を行ってきた。これまでの代表点や平均値の測定では想像することが困難である、水稻根近傍や固形肥料周囲の土壌環境変化を、ミリメータスケールの土壌酸化還元電位、土壌溶液電気伝導度の分布時間変化測定を通して把握、予測できる可能性を示せた。例えるなら、天気予報におけるアメダスのような複数センサによる分布時間変化測定が、気圧配置のような土壌環境分布の現状把握、気圧傾度に伴う空気の移動のような肥料やイオン移動予想（拡散係数）を可能にする。土壌は多くの種類や状態があり、より多くの実践による証明が必要なケースもあるが、栽培現場で利用されている土壌で動作や有用性を確認できたことは、農業分野で活躍している方へのアピールも含めて今後のさらなる応用に対する一步を踏み出せたと考えられる。また、今後は本研究で用いた総合指標として用いられる土壌の物理性や化学性だけでなく、重金属やリン酸イオンなどの限定的なセンサやセンサのマルチ化、無線化によって、測定対象の多角化やさらなる有用化を期待できる。本研究の残された課題としてこれらのことが達成できれば、より進んだ精密農業を実現でき、肥料効率の良い栽培を実現できると考えられる。ひいては、産業としての農業が発展する一助になると考えられる。

謝辞

様々な状況や制度が変更してしまい最終的にはコロナ禍という特殊な状況の中、本研究を遂行するにあたり、長きにわたって有益な御討論ならびに始終適切な御指導をいただきました豊橋技術科学大学電気・電子情報工学専攻教授・工学博士 澤田和明先生に深く深く感謝の意を表します。

20年近くになる高専時代からの長きにわたり、公私にわたって多大な助言や補助をしていただいた、大島商船高等専門学校・商船学科 千葉元先生に厚く御礼を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、必要不可欠な装置を快く使用させていただき、論文や研究に対する助言をいただきました石田誠先生、並びにセンサ製作や助言など実働部分を助けてくださった二川雅登先生に感謝の意を表します。

このコロナ禍の中、特別な環境になってしまった遠隔による審査を引き受けてくださった、豊橋技術科学大学電気・電子情報工学専攻教授 石川靖彦先生ありがとうございます。審査のみならず社会人入学者に対する遠隔の授業を引き受けてくださった同准教授 高橋一浩先生ありがとうございます。

本研究に必要な農学知識の無い私に対して、懇切丁寧に教えてくださった豊橋技術科学大学バイオリサーチセンター初代特任教授 三枝正彦先生 特任助教 熊崎忠先生に深く御礼申し上げます。

また、全てを書くことができないほど、豊橋技術科学大学や大島商船高等専門学校をはじめとした多くの組織や研究室にご迷惑をかけお世話になりました。豊田留美子さまをはじめとする、先生やスタッフ、学生の皆様ありがとうございました。今後の発展を願います。

最後になりましたが、すべての面において我を張る私を、温かく見守ってくださった両親には感謝してもしきれません。末長い健康とご多幸を祈念いたします。

2021年1月 村田 光明