

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7794443号
(P7794443)

(45)発行日 令和8年1月6日(2026. 1. 6)

(24)登録日 令和7年12月22日(2025. 12. 22)

(51)Int. Cl. F I
 A O 1 G 24/60 (2018. 01) A O 1 G 24/60
 A O 1 G 7/00 (2006. 01) A O 1 G 7/00 6 0 2 Z

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21)出願番号	特願2022-64563(P2022-64563)	(73)特許権者	598096991
(22)出願日	令和4年4月8日(2022. 4. 8)		学校法人東京農業大学
(65)公開番号	特開2023-154919(P2023-154919A)		東京都世田谷区桜丘1丁目1番1号
(43)公開日	令和5年10月20日(2023. 10. 20)	(74)代理人	100179578
審査請求日	令和7年3月4日(2025. 3. 4)		弁理士 野村 和弘
		(72)発明者	トウ ナロン
			東京都世田谷区桜丘1丁目1番1号 学校 法人東京農業大学内
		審査官	吉田 英一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換するシステムとその利用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換するシステムであって、
 制御部と、
 前記制御部と電氣的に接続された正電極と、
 前記制御部と電氣的に接続され、前記土壌に接触させる負電極と、
 を備え、
 前記制御部は、電流を流すことによって、前記負電極の電極電位を - 4 . 5 V 以上 - 3 . 0 V 以下に制御する、
 システム。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のシステムであって、さらに、
 前記制御部と電氣的に接続された参照電極を備え、
 前記制御部は、前記参照電極の電極電位に対する前記負電極の電極電位を制御する、
 システム。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載のシステムであって、
 前記制御部は、ポテンショスタットを備える、
 システム。

【請求項 4】

請求項 1 または請求項 2 に記載のシステムであって、
前記負電極は、カーボン繊維により形成されている、
システム。

【請求項 5】

請求項 1 または請求項 2 に記載のシステムであって、
前記制御部は、前記負電極の電極面積 1 m^2 あたり 600 mA 以上 1000 mA 以下の
電流を流す、
システム。

【請求項 6】

請求項 1 または請求項 2 に記載のシステムであって、
前記制御部は、前記負電極の電極電位を -3.5 V 以上 -3.1 V 以下に制御する、
システム。

10

【請求項 7】

土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換する方法であって、
前記土壌に負電極を接触させた状態において、前記負電極の電極電位を -4.5 V 以上
 -3.0 V 以下に制御する工程を含む、
方法。

【請求項 8】

土壌における不可給態リン酸から可給態リン酸を製造する製造方法であって、
前記土壌に負電極を接触させた状態において、前記負電極の電極電位を -4.5 V 以上
 -3.0 V 以下に制御する工程を含む、
製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換するシステムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、リンは、植物の生育に必須な成分の一つとして知られている。土壌に含まれるリンは、植物が直接的に利用することができない不可給態リン酸の形態が大部分を占める。その一方、植物が直接的に利用することができる可給態リン酸の形態は少ない。このため、農地土壌中において不足しやすい可給態リン酸は、肥料として補給されることが多い。しかしながら、日本では、肥料の原料となるリン鉱石が産出されず輸入に依存しているため、リン資源の再利用が望まれている。例えば、特許文献 1 には、リン酸イオンを含む有機性廃水に電流を流すことによって、リン酸マグネシウムアンモニウムの形態としてリンを回収する技術が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2012 - 011375 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献 1 に記載の技術では、回収したリンを肥料として用いる場合に、リンを再溶解させて肥料に適した形態にする必要があるため、リン資源を効率的に利用する観点において改善の余地があった。このため、リン資源を効率的に肥料として利用できる技術が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の形態として実現することが可能である。

50

【 0 0 0 6 】

(1) 本発明の一形態によれば、土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換するシステムが提供される。このシステムは、制御部と、前記制御部と電氣的に接続された正電極と、前記制御部と電氣的に接続され、前記土壌に接触させる負電極と、を備え、前記制御部は、電流を流すことによって、前記負電極の電極電位を - 4 . 5 V 以上 - 3 . 0 V 以下に制御する。この形態のシステムによれば、負電極の電極電位を - 4 . 5 V 以上 - 3 . 0 V 以下に制御することにより、負電極の周囲に存在する土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換することができる。

【 0 0 0 7 】

(2) 上記 (1) に記載のシステムであって、さらに、前記制御部と電氣的に接続された参照電極を備え、前記制御部は、前記参照電極の電極電位に対する前記負電極の電極電位を制御してもよい。この形態のシステムによれば、負電極の電極電位を調整できる。この結果、負電極の周囲に存在する土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に安定的に変換することができる。

10

【 0 0 0 8 】

(3) 上記 (1) または上記 (2) に記載のシステムであって、前記制御部は、ポテンシオスタットを備えていてもよい。この形態のシステムによれば、ポテンシオスタットを備えることにより、電極電位を容易に一定に保つことができるため、負電極における電極電位を一定に保つことができる。この結果、負電極の周囲に存在する土壌における不可給態リン酸を、可給態リン酸により安定的に変換することができる。

20

【 0 0 0 9 】

(4) 上記 (1) から上記 (3) までのいずれか一項に記載のシステムであって、前記負電極は、カーボン繊維により形成されていてもよい。この形態のシステムによれば、負電極の比表面積を容易に大きくできるため、負電極の周囲に存在する土壌における不可給態リン酸を効率的に可給態リン酸に変換することができる。

【 0 0 1 0 】

(5) 上記 (1) から上記 (4) までのいずれか一項に記載のシステムであって、前記制御部は、前記負電極の電極面積 1 m^2 あたり 600 mA 以上 1000 mA 以下の電流を流してもよい。この形態のシステムによれば、負電極の電極電位を - 4 . 5 V 以上 - 3 . 0 V 以下に維持できるので、負電極の周囲に存在する土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換することができる。

30

【 0 0 1 1 】

(6) 上記 (1) から上記 (5) までのいずれか一項に記載のシステムであって、前記制御部は、前記負電極の電極電位を - 3 . 5 V 以上 - 3 . 1 V 以下に制御してもよい。この形態のシステムによれば、負電極の周囲に存在する土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸により効率的に変換することができる。

【 0 0 1 2 】

(7) 本発明の他の形態によれば、土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換する方法が提供される。この方法は、前記土壌に負電極を接触させた状態において、前記負電極の電極電位を - 4 . 5 V 以上 - 3 . 0 V 以下に制御する工程を含む。この形態の方法によれば、負電極の電極電位を - 4 . 5 V 以上 - 3 . 0 V 以下に制御する工程を含むことにより、負電極の周囲に存在する土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換することができる。

40

【 0 0 1 3 】

(8) 本発明の他の形態によれば、土壌における不可給態リン酸から可給態リン酸を製造する製造方法が提供される。この製造方法は、前記土壌に負電極を接触させた状態において、前記負電極の電極電位を - 4 . 5 V 以上 - 3 . 0 V 以下に制御する工程を含む。この形態の製造方法によれば、負電極の電極電位を - 4 . 5 V 以上 - 3 . 0 V 以下に制御する工程を含むことにより、負電極の周囲に存在する土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換することができるので、可給態リン酸を製造できる。

50

【 0 0 1 4 】

なお、本発明は、種々の形態で実現することが可能であり、例えば、土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換する装置、可給態リン酸を含む土壌の製造方法等の形態で実現することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

【 図 1 】 システムの概略構成を模式的に示す説明図。

【 図 2 】 不可給態リン酸を可給態リン酸に変換する方法の手順を示す工程図。

【 図 3 】 実施例におけるシステムの概略構成を示す説明図。

【 図 4 】 電流密度と電極電位との関係を示す説明図。

【 図 5 】 土層の酸化還元状態の変化を示す説明図。

【 図 6 】 電流密度と間隙水中リン酸濃度との関係を示す説明図。

【 図 7 】 電極電位と間隙水中リン酸濃度との関係を示す説明図。

【 図 8 】 電流密度とアンモニウム濃度との関係を示す説明図。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

A . 実施形態

図 1 は、本発明の一実施形態としてのシステム 1 0 の概略構成を模式的に示す説明図である。本実施形態のシステム 1 0 は、後述する電子制御を行うことによって、土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換する。換言すると、本実施形態のシステム 1 0 は、後述する電子制御を行うことによって、土壌における不可給態リン酸から可給態リン酸を製造する。土壌としては、特に限定されないが、例えば、農地土壌等が好適な対象となり得る。

【 0 0 1 7 】

本明細書において、「可給態リン酸」とは、土壌中に存在するリン酸のうち、植物が吸収することができる形態のリン酸を意味する。可給態リン酸は、植物の生育に不可欠なものであり、可給態リン酸が不足すると核酸合成や蛋白質合成に影響を及ぼすため、生育が阻害されたり、開花成熟が遅延したりする。また、本明細書において、「不可給態リン酸」とは、土壌中に存在するリン酸のうち、植物が吸収することができない形態のリン酸を意味し、金属イオンと結合した形態のリン酸が相当する。

【 0 0 1 8 】

土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換するシステム 1 0 (以下、単に「システム 1 0」とも呼ぶ)は、正電極 2 0 と、負電極 3 0 と、参照電極 4 0 と、制御部 5 0 と、を備える。正電極 2 0 と、負電極 3 0 と、参照電極 4 0 とは、それぞれ制御部 5 0 と電氣的に接続されている。この接続には、例えば、チタン、銅、アルミニウム、またはこれらの合金等によって形成された導線を用いてもよい。

【 0 0 1 9 】

正電極 2 0 は、負電極 3 0 と対となる電極に相当する。負電極 3 0 は、正電極 2 0 と対となる電極に相当する。負電極 3 0 は、土壌に接触させて設置される。参照電極 4 0 は、電位の基準点を与える電極に相当する。本実施形態において、正電極 2 0 および参照電極 4 0 は、負電極 3 0 と同様、土壌に接触させて配置されているが、例えば水中等の他の任意の場所であって土壌と電子的につながっている場所に配置されていてもよい。

【 0 0 2 0 】

本実施形態において、正電極 2 0 と負電極 3 0 とは、いずれも、カーボン材料により形成されている。より具体的には、カーボン繊維によってブラシ状に形成されている。負電極 3 0 がカーボン繊維により形成されていることにより、負電極 3 0 の比表面積を増大させることができるため、負電極 3 0 の周囲に存在する土壌における不可給態リン酸を、効率的に可給態リン酸に変換することができる。カーボン繊維電極は、例えば、任意の面積を有するカーボンクロスを、5 0 0 程度の温度条件で 2 時間程度燃焼させることにより作成してもよい。なお、参照電極 4 0 として、例えば、市販の A g / A g C l 参照電極を

10

20

30

40

50

使用してもよい。

【0021】

本実施形態において、正電極20と負電極30とは、いずれも同じ材料により形成されているが、互いに異なる材料により形成されていてもよい。また、正電極20と負電極30とは、カーボン繊維に限らず、カーボクロス等の任意のカーボン材料によって形成されていてもよい。また、正電極20と負電極30とは、カーボン材料に限らず、金属等、導電性を有する任意の材料によって形成されていてもよい。正電極20と負電極30とは、耐久性や導電性に優れる観点から、カーボン繊維やカーボクロス等のカーボン材料によって形成されていることが好ましい。なお、カーボン材料は比較的安価であるため、電極作成に要するコストが増大することを抑制する観点からも望ましい。また、本実施形態において、正電極20と負電極30とは、いずれも、同じ電極面積を有するが、互いに異なる電極面積を有していてもよい。

10

【0022】

制御部50は、電流を流すことによって、負電極30の電極電位を制御する機能を有する。より具体的には、制御部50は、土壤に電子を流す、すなわち電流を流すことによって、負電極30の電極電位を -4.5V 以上 -3.0V 以下に制御する。このような電子制御を行うことによって、負電極30において還元反応を起こし、土壤内において負電極30の周囲に存在する、金属イオンと結合したリン酸（以下の説明では「リン酸錯体」とも呼ぶ）を解離させることができる結果、土壤内の不可給態リン酸を可給態リン酸に変換することができる。

20

【0023】

本実施形態の制御部50は、参照電極40の電極電位に対する負電極30の電極電位を制御する。このように制御することにより、負電極30の電極電位を一定に保つことができる。この結果、負電極30の周囲に存在する土壤における不可給態リン酸を可給態リン酸に安定的に変換することができる。すなわち、本実施形態のシステム10は、参照電極40を備えず正電極20の電極電位に対する負電極30の電極電位を制御するシステムと比較して、負電極30の電極電位を調整できる。

【0024】

本実施形態の制御部50は、ポテンショスタットを備える。ポテンショスタットを備えることにより、負電極30の電極電位を容易に一定に保つことができる。この結果、負電極30の周囲に存在する土壤における不可給態リン酸を、より安定的に可給態リン酸に変換することができる。なお、制御部50は、ポテンショスタットに限らず、負電極30の電極電位を制御可能な任意の装置を備えていてもよい。また、制御部50は、例えば太陽電池等の電池を含んで構成されていてもよい。

30

【0025】

上述のように、制御部50は、負電極30の電極電位を -4.5V 以上 -3.0V 以下に制御する。制御部50は、土壤内のリン酸錯体の解離を促進して不可給態リン酸を効率的に可給態リン酸に変換する観点から、負電極30の電極電位を、 -3.1V 以下に制御することが好ましい。また、制御部50は、土壤内のリン酸錯体の解離を妨げないようにして不可給態リン酸を効率的に可給態リン酸に変換する観点から、負電極30の電極電位を、 -4.0V 以上に制御することが好ましく、 -3.5V 以上に制御することがより好ましい。制御部50が、例えば、負電極30の電極電位を -3.5V 以上 -3.1V 以下に制御することにより、負電極30の周囲に存在する土壤における不可給態リン酸を、可給態リン酸により効率的に変換することができる。

40

【0026】

後述する実施例に示されるように、制御部50が流す電流の大きさと負電極30の電極電位との間には、相関が認められる。制御部50が流す電流の大きさは、負電極30の電極面積 1m^2 あたりに流れる電流の大きさで表すことができる。以下の説明では、これを電極密度(mA/m^2)とも呼ぶ。制御部50が流す電流が大きいくほど、すなわち電流密度が増大するほど、負電極30の電極電位をより低下させることができる。

50

【0027】

制御部50による電子制御における電流密度の大きさは、負電極30の電極電位を-4.5V以上-3.0V以下に制御できる大きさであれば、特に限定されない。電流密度の大きさは、土壌内のリン酸錯体の解離を促進して不可給態リン酸を効率的に可給態リン酸に変換する観点から、負電極30の電極面積1m²あたり300mA以上であることが好ましく、400mA以上であることがより好ましく、600mA以上であることがさらに好ましく、700mA以上であることが特に好ましい。電流密度を上記下限値以上とすることにより、リン酸錯体が解離できる電位に到達するまでの時間が過度に長くなることを抑制できる。また、電流密度の大きさは、土壌内のリン酸錯体の解離を妨げないようにして不可給態リン酸を効率的に可給態リン酸に変換する観点から、負電極30の電極面積1m²あたり、1200mA以下であることが好ましく、1000mA以下であることがより好ましく、900mA以下であることがさらに好ましく、800mAであることが特に好ましい。制御部50が、例えば、負電極30の電極面積1m²あたり、400mA以上1000mA以下、好ましくは600mA以上1000mA以下の電流を流すことにより、負電極30の周囲に存在する土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に効率的に変換することができる。

10

【0028】

後述する実施例に示されるように、制御部50が電子制御を行うことにより、負電極30の周囲に存在する土壌において、リン酸濃度とともにアンモニウム濃度も上昇する。制御部50は、土壌内の不可給態リン酸を可給態リン酸に変換しつつ、土壌内のアンモニウムの生成を促進する観点から、負電極30の電極電位を、-3.5V以上-3.0V以下に制御することが好ましく、-3.2V以上-3.0V以下に制御することがより好ましく、-3.1V以上-3.0V以下に制御することがさらに好ましい。負電極30の電極電位を、上記下限値以上に制御することによって、負電極30の周辺における脱窒の進行を抑制できるので、土壌内のアンモニウム生成量が低下することを抑制できる。

20

【0029】

後述する実施例に示されるように、制御部50が電子制御を行うことにより、負電極30の周囲に存在する土壌において、ORPが低下するとともにpHが上昇する。この理由としては、土壌内の還元反応によって、水素イオンが消費されたことが挙げられる。したがって、上記の電子制御によれば、土壌が過度に酸化状態となることを抑制でき、この結果として、土壌の酸性化を抑制できる。

30

【0030】

制御部50が電子制御を行う期間は、特に限定されないが、負電極30の電極電位を安定させる観点から、1日以上であることが好ましく、3日以上であることがより好ましく、1週間以上であることがさらに好ましい。制御部50が電子制御を行う期間内において、負電極30の電極電位は、-4.5V以上-3.0V以下の任意の値に固定されてもよく、-4.5V以上-3.0V以下の範囲内において変動してもよい。

【0031】

図2は、土壌における不可給態リン酸を可給態リン酸に変換する方法（以下、単に「可給態リン酸の変換方法」とも呼ぶ）の手順を示す工程図である。可給態リン酸の変換方法は、土壌における不可給態リン酸から可給態リン酸を製造する方法（以下、単に「可給態リン酸の製造方法」とも呼ぶ）と同様の手順によって実現される。すなわち、図2は、土壌における不可給態リン酸から可給態リン酸を製造する方法の手順を示す工程図であるともいえる。可給態リン酸の変換方法および可給態リン酸の製造方法は、上記システム10によって実現される。

40

【0032】

可給態リン酸の変換方法は、土壌に負電極30を接触させた状態において、負電極30の電極電位を-4.5V以上-3.0V以下に制御する工程（工程P110）を含む。同様に、可給態リン酸の製造方法は、土壌に負電極30を接触させた状態において、負電極30の電極電位を-4.5V以上-3.0V以下に制御する工程（工程P110）を含む

50

。工程 P 1 1 0 によって、負電極 3 0 の周囲に存在する土壤内におけるリン酸錯体の解離が進行する。この結果、土壤内の不可給態リン酸を可給態リン酸に変換することができる。すなわち、工程 P 1 1 0 によって、土壤内の不可給態リン酸から可給態リン酸を製造することができる。

【 0 0 3 3 】

以上説明した第 1 実施形態におけるシステム 1 0 によれば、土壤内の不可給態リンを可給態リンに変換することができる。換言すると、土壤内の不可給態リンから可給態リンを製造することができる。このため、土壤内に存在する不可給態リンをリン酸の供給源とすることができるので、土壤へのリン肥料の施用量を低減できる。また、土壤内に存在する不可給態リンを直接的に可給態リンに変換することができるので、土壤からリンを回収したり、回収したリンを肥料に適した形態にするために再溶解したりする工程を省略できる。したがって、土壤内のリン資源を効率的に利用することができる。

10

【 0 0 3 4 】

また、本実施形態のシステム 1 0 によれば、簡易な構造を有する装置を用いて土壤内の不可給態リンを可給態リンに変換することができるので、システム 1 0 の製造コストが上昇することを抑制できる。また、本実施形態のシステム 1 0 によれば、簡易な操作によって土壤内の不可給態リンを可給態リンに変換することができるので、可給態リンへの変換工程が複雑化することを抑制できる。また、本実施形態のシステム 1 0 によれば、負電極 3 0 の還元反応によって土壤内の不可給態リンを可給態リンに変換できるとともに、正電極 2 0 の酸化反応によって堆肥化や污水处理にも応用することができる。

20

【 0 0 3 5 】

C . 実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 3 6 】

(1) 実験方法

図 3 は、実施例におけるシステムの概略構成を示す説明図である。図 3 では、図示の便宜上、紙面左側に、負電極が配置された容器を拡大して示している。まず、直径 1 2 c m 、高さ 1 5 c m の容器に、農地から採取した土壤を投入し、高さ 3 c m の土層を形成した。土層上に還元反应用電極（以降の説明では「負電極」とも呼ぶ）を設置し、負電極の上に 2 c m の土層を形成した。電極として、1 0 c m × 1 0 c m のカーボンクロス（New s C o m p a n y 製、製品名：P L 2 0 0 E）を 5 0 0 ℃ で 2 時間燃焼することにより作成したカーボン繊維電極を用いた。制御回路の導線として、チタン線（ニラコ製、製品名：T I - 4 5 1 4 6 5）を用いた。

30

【 0 0 3 7 】

次に、土層と電極とが設置された容器を水道水で満たし、水道水で満たされたプラスチックコンテナ（幅 3 6 c m 、高さ 3 0 c m 、長さ 5 1 c m）内に、その容器を静置した。電子を土層に流し込む（以降の説明では「電子制御を行う」とも呼ぶ）ために、酸化反应用電極（以降の説明では「正電極」とも呼ぶ）を水面付近に設置した。なお、正電極の面積は、負電極の面積と同じとした。本実施例では、土壤からのリン溶出を明確にするために水道水を用いたが、水道水に代えて土壤を使用してもよい。

40

【 0 0 3 8 】

電子制御を行うために、ポテンショスタット（北斗電工製、製品名：H A - 1 5 1 B）を用いて電流を一定の値に固定し、電子を土層へ流し込んだ。ポテンショスタットは、図 3 に示すように、作用電極（W E : W o r k i n g E l e c t r o d e）の端子を負電極に接続し、対電極（C E : C o u n t e r E l e c t r o d e）の端子を正電極に接続し、参照電極（R E : R e f e r e n c e E l e c t r o d e）の端子を参照電極に接続した。互いに異なる電流密度（2 5 0、4 0 0、6 0 0、8 0 0、1 0 0 0 m A / m²）で土層内に電子を送り込み、負電極において還元反応を起こした。電流密度は、ポテンショスタットの固定電流を電極面積（0 . 0 1 m²）で割った値である。電流密度が 2 5

50

0 mA / m² の条件における実験期間は2週間とし、それ以外の電流密度条件における実験期間は1週間とした。実験期間中に、参照電極と負電極とを電圧計（三和電気計器製、製品名：PC710）に接続し、負電極の電位を経時的に測定した。

【0039】

実験期間経過後、負電極を土層から取り出し、手で土層を掻き混ぜた。その後、土層のpHと酸化還元電位（ORP）とを、pH/ORPメーター（堀場製作所製、製品名：D-73）を用いて測定した。次に、容器から土層を取り出し、遠心分離機（アズワン製、製品名：CN2060）を用いて土層の間隙水を抽出した。その後、間隙水中に含まれるリン酸とアンモニウム濃度とを測定した。リン酸濃度の測定には、パックテスト（共立理化学研究所製、製品名：DPM2-PO4-DおよびWAK-PO4(D)）を用いた。アンモニウム濃度の測定には、パックテスト（共立理化学研究所製、製品名：DPM2-NH4およびKR-NH4-4）を用いた。

10

【0040】

(2) 電子制御に伴う電極電位の変化

図4は、電子制御における電流密度と電極電位との関係を示す説明図である。図4において、横軸は電子制御における電流密度（mA / m²）を示し、縦軸は安定電極電位（V vs. Ag / AgCl）を示している。電子を土層内へ流し込むと、負電極において還元反応が生じるため電極電位が経時的に低下するが、最終的に電極電位は安定する。この安定した電極電位を「安定電極電位」とも呼ぶ。図4に示すように、電流密度と電極電位との関係には、高い相関（相関係数：-0.93）が認められた。電流密度を250 mA / m² から1000 mA / m² まで増大させることにより、電極電位を-2.0 Vから-4.5 Vまで低下させることができた。以上の結果から、より多く電子を土層内へと流し込むことによって、負電極における還元反応がより進行し、電極電位をより低下できることがわかった。また、還元反応が進行することで、負電極周辺の土層では還元化の影響を受けるため、土層の還元化が進行すること、すなわち還元物質が増大することが予想された。

20

【0041】

(3) 電子制御に伴う土層の酸化還元状態の変化

負電極で還元反応が進行することによって、土層の酸化還元状態が変化することが予想される。この予想に基づいて、各電流密度において電子制御を行った場合における、土層のpHと酸化還元電位（以下、ORPとも呼ぶ）の変化を調べた。

30

【0042】

図5は、土層の酸化還元状態の変化を示す説明図である。図4において、横軸はpHを示し、縦軸は土層の酸化還元電位（V vs. Ag / AgCl）を示している。電子制御を行わなかった土層（電流密度：I = 0 mA / m²）における酸化還元電位は、0.33 Vであり、酸化状態だった。これに対し、電子制御を行った土層（電流密度：I = 250 ~ 1000 mA / m²）におけるORPは、全ての電流密度において約-0.55 Vまで低下した。すなわち、土層のORPは、電流密度に依存せず、最終的に安定な電位で維持されることがわかった。また、電子制御を行わなかった土層（電流密度：I = 0 mA / m²）におけるpHが5.72であったのに対し、電子制御によって土層のpHが7.28以上に上昇した。このことから、電子制御によって土層の酸性化が緩和されたことがわかった。この理由としては、土層内で還元反応が生じ、水素イオンが消費されたことが考えられる。

40

【0043】

以上の結果から、上記の電子制御によれば、土層のORPを低下させるとともに、土層のpHを上昇できることが明らかとなった。ここで、土壌中の不可給態リン酸は、リン酸と金属イオンとが結合した錯体であり、錯体の安定度は、土層のpHとORPとに依存すると考えられる。また、土層の還元化は、リン酸の溶出を促進させることにつながる。また、リンの形態は、pHに依存すると考えられる。したがって、上記電子制御によって土層のpHおよびORPの値を変えることは、土壌中の不可給態リン酸を可給態リン酸に変

50

換するために有用であると考えられる。

【 0 0 4 4 】

(4) 電子制御に伴うリン酸の溶出

リン酸の錯体、すなわち不可給態リン酸の解離が起こることにより、間隙水中のリン酸濃度は増加すると予想される。この予想に基づいて、電流密度と間隙水中リン酸濃度との関係と、電極電位と間隙水中リン酸濃度との関係とを調べた。

【 0 0 4 5 】

図 6 は、電流密度と間隙水中リン酸濃度との関係を示す説明図である。図 6 において、横軸は電子制御における電流密度 (mA / m^2) を示し、縦軸は間隙水中のリン酸濃度 (mg / L) を示している。図 6 に示すように、電子制御を行わなかった土層 (電流密度 $0 \text{ mA} / \text{m}^2$) における間隙水中リン酸濃度と、 $250 \text{ mA} / \text{m}^2$ の電流密度で 2 週間電子制御を行った土層における間隙水中リン酸濃度とは、同程度であった。なお、 $250 \text{ mA} / \text{m}^2$ の電流密度で 2 週間電子制御を行った場合における電荷量は、 $84000 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{m}^2$ であった。これらと比較して、 $400 \text{ mA} / \text{m}^2$ の電流密度で 1 週間電子制御を行った土層における間隙水中リン酸濃度は、上昇した。なお、 $400 \text{ mA} / \text{m}^2$ の電流密度で 1 週間電子制御を行った場合における電荷量は、 $67200 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{m}^2$ であった。この結果から、リン酸の溶出、すなわちリン酸錯体の解離は、電極電位に依存することがわかった。このことは、リン酸錯体が解離できる電位に到達しない限り、土層に電子を流し込んでも錯体の解離が起こらないことを意味している。また、電流密度の条件が $400 \text{ mA} / \text{m}^2$ から $1000 \text{ mA} / \text{m}^2$ までのいずれにおいても、電子制御を行わなかった土層と比較して、間隙水中リン酸濃度が上昇した。

【 0 0 4 6 】

図 7 は、電極電位と間隙水中リン酸濃度との関係を示す説明図である。図 7 において、横軸は安定電極電位 ($\text{V} \text{ vs. } \text{Ag} / \text{AgCl}$) を示し、縦軸は間隙水中のリン酸濃度 (mg / L) を示している。図 7 に示すように、リン酸濃度は、電極電位の低下に伴って増加し、電極電位が -3.3 V の条件において最大となった。また、電極電位が -4.5 V の条件におけるリン酸濃度は、電極電位が -3.3 V の条件におけるリン酸濃度よりも低下した。この理由としては、電極電位が -4.5 V の条件では、リン酸錯体だけでなく他の金属錯体の解離が生じ、リン酸錯体の解離を妨げる可能性があると考えられる。

【 0 0 4 7 】

図 6 および図 7 に示す結果から、以下のことがわかった。すなわち、負電極の電極電位を -4.0 V 以上 -3.0 V 以下に制御することにより、土壌中のリン酸錯体を解離させて、不可給態リン酸を可給態リン酸に変換できることがわかった。また、負電極の電極電位を -3.5 V 以上 -3.0 V 以下に制御することにより、土壌中のリン酸錯体をより効率的に解離できることがわかった。

【 0 0 4 8 】

(5) 電子制御に伴うアンモニウムの溶出

土壌内における電子制御に伴う他の影響として、電流密度と間隙水中アンモニウム濃度との関係を調べた。

【 0 0 4 9 】

図 8 は、電流密度とアンモニウム濃度との関係を示す説明図である。図 8 において、横軸は電子制御における電流密度 (mA / m^2) を示し、縦軸は間隙水中のアンモニウム濃度 (mg / L) を示している。図 8 に示すように、リン酸の溶出に関する結果と同様に、電子制御を行わなかった土層 (電流密度 $0 \text{ mA} / \text{m}^2$) における間隙水中アンモニウム濃度と、 $250 \text{ mA} / \text{m}^2$ の電流密度で 2 週間電子制御を行った土層における間隙水中アンモニウム濃度とは、同程度であった。これらと比較して、 $400 \text{ mA} / \text{m}^2$ の電流密度で 1 週間電子制御を行った土層における間隙水中アンモニウム濃度は、上昇した。なお、 $400 \text{ mA} / \text{m}^2$ の電流密度における電極電位は、 -3.0 V であった。また、電流密度の条件が $400 \text{ mA} / \text{m}^2$ から $1000 \text{ mA} / \text{m}^2$ までのいずれにおいても、電子制御を行わなかった土層と比較して、間隙水中アンモニウム濃度が上昇した。以上の結果から、電

流密度を $400 \text{ mA/m}^2 \sim 1000 \text{ mA/m}^2$ に固定して土層に電子を流し込むことによって、負極の電極電位が $-3.0 \sim -4.5 \text{ V}$ に維持される結果、土壤中のアンモニウム濃度が上昇することがわかった。なお、図 8 に示すように、電流密度が 400 mA/m^2 を超える場合、すなわち電極電位が -3.0 V 未満の場合には、電流密度が 400 mA/m^2 の場合、すなわち電極電位が -3.0 V である場合と比較して、アンモニウム濃度の減少が認められた。この理由としては、電極電位が -3.0 V 未満の場合には、負電極の周辺において脱窒作用が進行するためと考えられる。したがって、本発明の電子制御を用いて、土壤中のリン酸濃度を上昇させつつ、アンモニウム濃度を上昇させる場合には、電極電位を -3.0 V 付近に維持することが望ましいことがわかった。

【0050】

上記実験結果によれば、本発明の電子制御を畑土壌に適用することによって、土壌内における肥料成分を増加できることがわかった。このため、特にリン資源を効率的に肥料として利用できるため、施肥量を低減できることが示唆された。また、本発明の電子制御を畑土壌に適用することによって、土壌の酸性化を緩和できるため、効率的な栽培が可能になることが示唆された。

【0051】

D. 他の実施形態

上記各実施形態におけるシステム 10 の構成は、あくまで一例であり、種々変更可能である。例えば、システム 10 は、参照電極 40 が省略された態様であってもよい。

【0052】

本発明は、上述の実施形態に限られるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲において種々の構成で実現することができる。例えば、発明の概要の欄に記載した各形態中の技術的特徴に対応する実施形態、実施例中の技術的特徴は、上述の課題の一部または全部を解決するために、あるいは、上述の効果の一部または全部を達成するために、適宜、差し替えや、組み合わせを行うことが可能である。また、その技術的特徴が本明細書中に必須なものとして説明されていなければ、適宜、削除することが可能である。

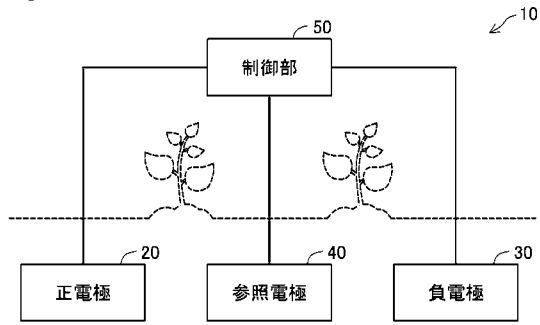
【符号の説明】

【0053】

10 ... システム、 20 ... 正電極、 30 ... 負電極、 40 ... 参照電極、 50 ... 制御部

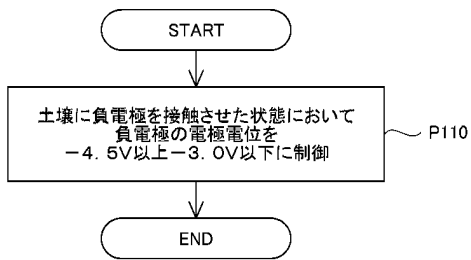
【 図 1 】

Fig.1



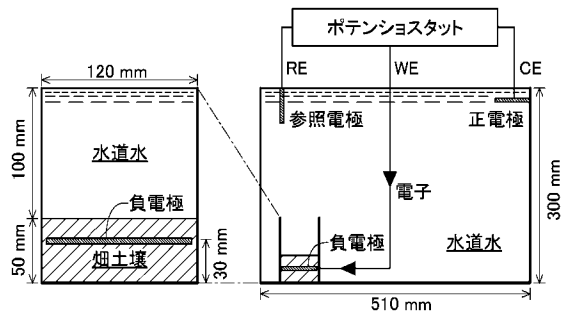
【 図 2 】

Fig.2



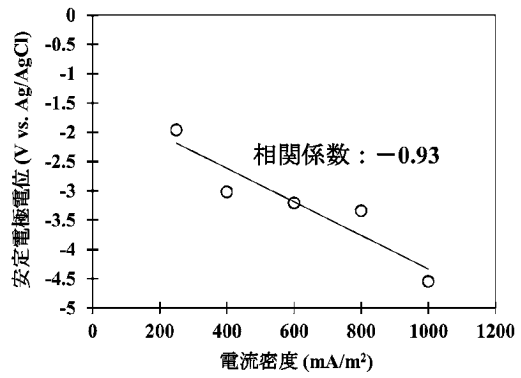
【 図 3 】

Fig.3



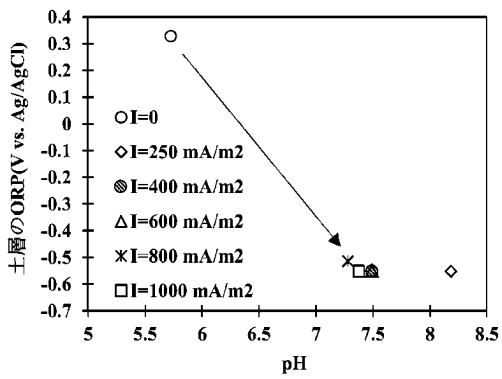
【 図 4 】

Fig. 4



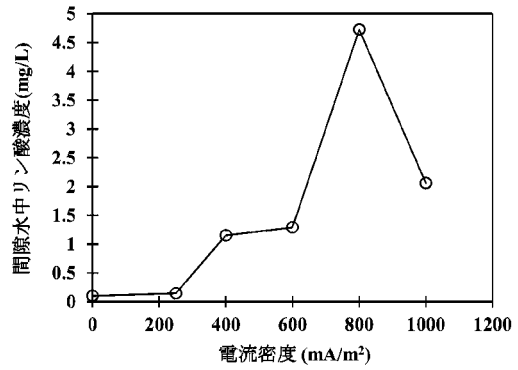
【 図 5 】

Fig. 5



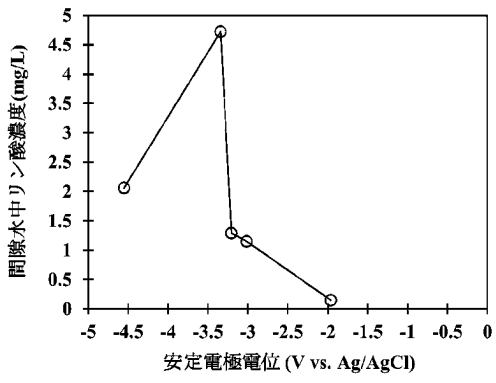
【 図 6 】

Fig. 6



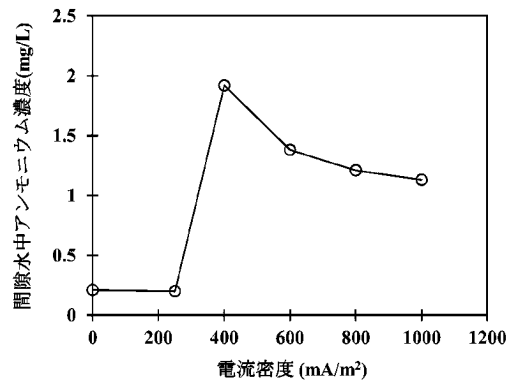
【 図 7 】

Fig. 7



【 図 8 】

Fig. 8



フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許第02831804 (US, A)
国際公開第2010/098461 (WO, A1)
特開2007-063216 (JP, A)
特開平10-088137 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 0 1 G	2 4 / 6 0		
A 0 1 N	1 / 0 0	-	6 5 / 4 8
A 0 1 P	1 / 0 0	-	2 3 / 0 0
C 0 5 B	1 / 0 0	-	2 1 / 0 0
C 0 5 C	1 / 0 0	-	1 3 / 0 0
C 0 5 D	1 / 0 0	-	1 1 / 0 0
C 0 5 F	1 / 0 0	-	1 7 / 9 9 3
C 0 5 G	1 / 0 0	-	5 / 4 0