

令和 4 年 6 月 26 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H02297

研究課題名(和文) 土壌における酸化還元反応の直接的制御は可能か？ その可能性と限界を探索

研究課題名(英文) Is direct control of redox reaction possible? -Exploration of possibilities and limitations-

研究代表者

大西 健夫 (Onishi, Takeo)

岐阜大学・応用生物科学部・教授

研究者番号：70391638

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：陸上の物質循環の起点は土壌にある。土壌中の物質循環に重要な役割を果たしているのが物質間で電子がやりとりされる酸化還元反応である。この反応は、農作物の肥料として重要な窒素の動態にも大きな影響を及ぼしている。もしこの酸化還元反応を制御することができれば、窒素肥料の節約等につなげることができる。そこで本研究では、電極挿入と電圧印加により酸化還元反応を制御できる可能性を探索した。得られた結果は、局所的制御は可能かもしれないが、その効果は持続的ではなく、かつ、空間スケールが数十cmから数mになると消失してしまうことがわかった。結果として、酸化還元反応の制御は極めて局所に制約されるといことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を実施することにより、土壌中の物質動態を制御するメカニズムは極めて複雑であるということが改めて確かめられた。酸化還元反応をどこまで制御できるかということを追及することを通じて、制御可能な空間的な範囲や、その持続性は極めて限定的であるということが明らかになったと同時に、酸化還元反応のメカニズムの一端を科学的に理解することができた。得られた成果は、土壌中で発生している現象をより詳細に理解していくことに貢献するものであり、今後、土壌に携わる様々産業分野での応用を支える基礎的知見を与えるものであると考えている。

研究成果の概要(英文)：Material circulations on the terrestrial area start from soils. Especially, redox reaction plays an important role in material circulation in soils. Nitrogen behavior in agricultural lands are also governed by redox reactions. If we can regulate this redox reaction, it will open up the possibility to save the amount of nitrogen fertilizer in agricultural lands. Thus, in this study, we explored a possibility to regulate redox potential by implementing electric circuit, and applying artificial voltage. We obtained the following results. Regulation of redox potential is limited to the very small area just near the anode. Also, its effects is not sustained for a long time. As a result, at this moment, regulation of redox potential is almost impossible.

研究分野：生物地球化学

キーワード：酸化還元反応 窒素動態 電圧印加 脱窒

## 1. 研究開始当初の背景

土壌中の物質動態は、陸域における物質循環において非常に重要な位置を占めている。すなわち、陸域においては地表面を覆う植生や多様な土地利用があり、その直下に土壌そして地質が存在する。物質循環においては、大気から地表面へもたらされた物質が、これらを介して河川へとつながるため、土壌は一連の陸域における物質循環の起点になっているわけである。そのため、土壌中の物質動態のメカニズムを理解し、適切な制御をすることができれば、物質循環全体に対しても大きな影響を及ぼすことになる。たとえば、土壌における炭素貯留量は、バイオマス貯留量の3倍、大気貯留量の2倍程度あると見積もられており、いかに炭素循環にとって土壌が重要であるかがわかる。

土壌中の物質動態を支配するメカニズムの中で、酸化還元反応はその中心的な役割を果たしており、特に窒素、リン、鉄、マンガン、硫黄、などの物質動態にとって重要である。たとえば、窒素循環においては、土壌中の硝酸還元反応により、硝酸態窒素が脱窒により大気に戻されるため、水田には窒素除去機能があることが認められている。他方、窒素肥料の削減という視点からは、脱窒反応を抑制することができれば土壌中に留まる窒素量を増加させ得るため、脱窒反応の制御が必要不可欠である。あるいは、温暖化ガスのひとつであるメタンの土壌中での生成などにも酸化還元反応が深くかかわっている。このような土壌中の酸化還元反応をある程度とはいえ制御することができれば、土壌中の物質動態を制御することを通じて、物質循環全体の制御にもつながりうる。しかし、酸化還元反応の多くには微生物による生物学的反応が関与しており、非常に複雑である。このような問題群を背景として、本研究課題「土壌における酸化還元反応の直接的制御は可能か？ その可能性と限界を探る」という研究課題を設定した。

## 2. 研究の目的

このような背景のもとに設定した研究課題に沿って、次のような研究目的を設定した。本研究課題では、特に $\text{NO}_3$ の脱窒作用に焦点を当てた。核となる研究アイディアは、「電圧印加」により、有機物、微生物、 $\text{NO}_3$ の間での「電子の授受」を能動的に制御することで脱窒作用を制御しようとする点にある。ただし、土壌中における酸化還元反応をより定量的に把握するためには、詳細な土壌環境の測定も重要である。その際、酸化還元反応の開始を決める酸素濃度は特に重要であると考え、多点での酸素濃度測定手法の開発も同時に試みた。その上で、酸化還元反応の制御可能性と限界の一端を明らかにすることを目的として、主たる目標を次のように定めた。すなわち、セル実験、圃場実験を通じて電圧印加の硝酸の脱窒過程への作用機序を明らかにし、可能な限りモデル化することである。

## 3. 研究の方法

### (1) 酸素濃度測定装置の開発

本研究では光化学式センサーを開発した。光化学式センサーは、蛍光物質の励起エネルギーを酸素が吸収する動的消光現象に着目し、酸素濃度 $Q$ (% $\text{O}_2$ )と蛍光物質の蛍光比強度 $I_0/I$ ( $I$ : 蛍光強度、 $I_0$ : 酸素非存在時の蛍光強度)との線形関係を利用するものである。実験的にこの線形関係を決める係数を求め、測定精度評価とともにセンサーの適用可能性を検討した。

### (2) セル実験

小規模で比較的均一な土壌状態を維持することができるセル実験により、二つの電極と外部回路を接続した電池の機構やさらにポテンショスタット(定電位制御装置)を組み込んだ電子回路を組み込み、人為的な酸化還元電位制御の可能性を検討した。電極電位の変化が土壌中の酸化還元電位と窒素動態にどのような影響を与えるかという具体的なメカニズムを明らかにすることを目的として実験を実施した。

### (3) 圃場実験

小規模なセル実験とあわせて、現場での適用可能性を検討するための圃場実験を実施した。この圃場実験では圃場に格子状に電極を配置し、電極配置をしなかった場合と比較したときの土壌中からの脱窒速度の相違を検討した。なお、本圃場実験においては、人為的な電圧制御を行うことはせず、電極配置をした場合の窒素動態へ及ぼす影響の評価を中心的に実施した。

## 4. 研究成果

### (1) 酸素濃度測定装置の開発

本研究では9つのセンサーを製作し、そのうち4センサーを酸素濃度の測定に用い、残り5センサーは定性的測定の検討に用いた。時間分解能を考慮して算出した測定の相対誤差は5~60%であり、酸素濃度が低くなるほど大きな値となった(図1)。特に、低濃度域においては誤差が大きい。そのため、低酸素濃度(0~30%)および高酸素濃度(30~90%)に対して個別に $K_{sv}$ を算出したところ、低酸素濃度域においても14.8%にまで改善した。最後に、土壌を充填したポットを用いて一定量の水の浸透とともに酸素濃度が変化する様子を計測した結果の1例を図2に

示す。製作したセンサーは現時点では市販センサーに比して精度は劣るものの、土壤中の水移動にともなう酸素濃度計測などには適用できるものと考えられる。また、センサー数が多いほど費用削減効果が見込まれる（例えば 100 センサーで 1/100 程度）と試算されるため多点計測に適しているものと考えられる。

### (2) セル実験

セル実験の実施条件は、対照区（条件 ）、電極区（条件 ）、電極印加区（条件 ）である。本実験より、電池機構のみを組み込んだ系では酸化還元電位制御・窒素動態制御の効果は確かめられなかったが、ポテンショスタットによる電極電位制御による土壤中の酸化還元電位制御と電極近傍での局所的な脱窒抑制の効果が確認できた。電圧印加によって硝酸イオンが維持される範囲は高電位電極から多くて 4 cm 未満であることが確認された。また、長時間経過後にはこの効果も消失することが確かめられた。高電位を与えたことにより、電極付近における Eh の上昇及び、硝酸イオン還元抑制が確認できた。この現象は、底部電極表面での水の酸化による酸素発生が原因と推測される。しかし、この仮説の検証には今回の測定項目に無い pH の情報が必要であり、再び同様の実験を行う必要がある。しかし、本科研の研究期間内ではこの仮説検証まではいたっていない。

### (3) 圃場実験

圃場スケールでの適用を前提として小規模な水田区画を用いた実験を実施した。圃場実験の結果からは、電極を格子状に配置することにより、一定程度の脱窒抑制効果を発揮させることができることが確かめられた。ただし、局所的に効果が明瞭にでない場所も発生することが確かめられた。

### (4) 総合考察

既往の研究成果と本研究で得られた研究成果とを総合し、これまでの知見をまとめると次のようになる。現象論的には、既往のポット試験、および本研究における圃場実験より、電極配置により脱窒抑制効果は確かに確認される。一方で、セル実験による電圧印加実験からは、電極配置のみでは脱窒抑制効果は見られず、印加によってもその効果は電極周辺の局所に留まるといった結果が得られた。以上からは、圃場実験とセル実験とは矛盾している。ポット試験や圃場実験では、ある程度の面的な広がりがあるとき電極配置が効果を発揮するが、小さなスケールでは効果が見られないため、ここには空間スケールの違いが何かしら影響しているものと推察される。また、印加による電圧制御の可能性はさらに電極周辺に限定されてしまうということが明らかになった。以上より、本研究で最初に定めた目標は十分には達成されなかったが、これまでブラックボックスであった土壤中での電極配置による物質動態の変化について、ある程度の知見が得られたと言える。現時点では、酸化還元電位を直接的に制御することは極めて難しいという結論になるが、局所的な制御の可能性には一定程度の知見が得られた。

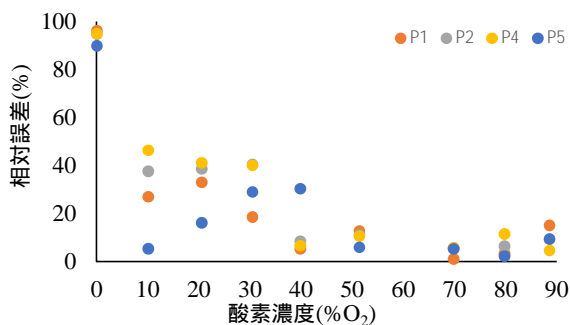


図1 センサーの性能評価結果

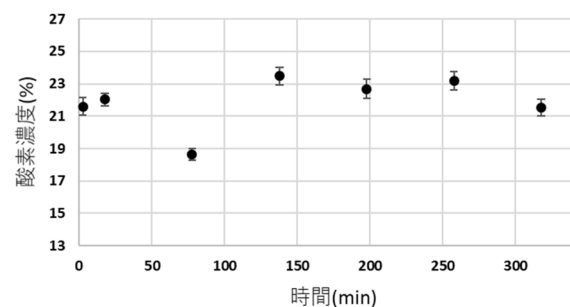


図2 ポットを用いた測定結果の例

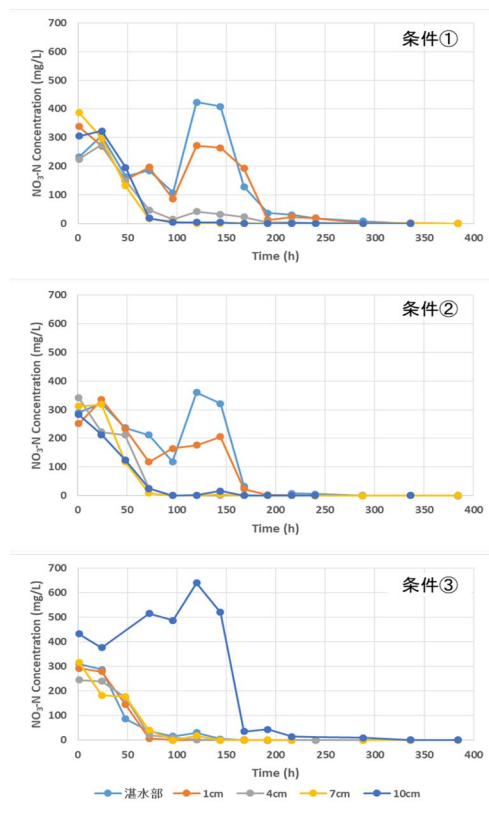


図3 硝酸態窒素濃度の経時変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamada Shigeru, Tanabe Kousei, Ieda Yusuke, Suzuki Tomoyasu, Sobue Hiroshi, Itoh Takashi, Nonomura Shuichi	4. 巻 59
2. 論文標題 Changes in wettability of carbon nanowalls by oxygen plasma treatment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SAAB05 ~ SAAB05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab43b5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ranatunga Tharangika, Hiramatsu Ken, Onishi Takeo	4. 巻 206
2. 論文標題 Controlling the process of denitrification in flooded rice soils by using microbial fuel cell applications	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Agricultural Water Management	6. 最初と最後の頁 11 ~ 19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.agwat.2018.04.041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Quang Le Xuan, Nakamura Kimihito, Hung Tran, Tinh Nguyen Van, Matsuda Soken, Kadota Kengo, Horino Haruhiko, Hai Pham Thanh, Komatsu Hirotaka, Hasegawa Kiyoshi, Fukuda Shinji, Hirata Junya, Oura Noriko, Kishimoto-Mo Ayaka W., Yonemura Seiichiro, Onishi Takeo	4. 巻 217
2. 論文標題 Effect of organizational paddy water management by a water user group on methane and nitrous oxide emissions and rice yield in the Red River Delta, Vietnam	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Agricultural Water Management	6. 最初と最後の頁 179 ~ 192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.agwat.2019.02.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 松田壮顕, 中村公人, 門田健吾, 堀野治彦, T. Hung, L.X. Quang, 小松宏隆, P.T. Hai, 大浦典子, 岸本あやか, 米村正一郎, 川島茂人	4. 巻 31
2. 論文標題 湛水深管理による酸化還元電位制御とメタン放出抑制効果の検討	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 応用水文	6. 最初と最後の頁 79 ~ 87
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大西健夫・箕浦聖也・平松研
2. 発表標題 多点光化学式酸素濃度センサーの製作と利用方法の検討
3. 学会等名 農業農村工学会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	伊藤 貴司  (Itoh Takashi)  (00223157)	岐阜大学・工学部・教授   (13701)	
研究分担者	中村 公人  (Nakamura Kimihito)  (30293921)	京都大学・農学研究科・教授   (14301)	
研究分担者	平松 研  (Hiramatsu Ken)  (90271014)	岐阜大学・応用生物科学部・教授   (13701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------