

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4001886号
(P4001886)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月24日(2007.8.24)

(51) Int.C1.

F 1

C05G	3/04	(2006.01)	C05G	3/04
A01G	7/00	(2006.01)	A01G	7/00
B01J	20/04	(2006.01)	B01J	20/04
C05D	3/00	(2006.01)	C05D	3/00
C09K	17/02	(2006.01)	C09K	17/02

Z A B H

請求項の数 5 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-348703 (P2004-348703)
 (22) 出願日 平成16年12月1日 (2004.12.1)
 (65) 公開番号 特開2005-306716 (P2005-306716A)
 (43) 公開日 平成17年11月4日 (2005.11.4)
 審査請求日 平成17年11月16日 (2005.11.16)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-407705 (P2003-407705)
 (32) 優先日 平成15年12月5日 (2003.12.5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-93434 (P2004-93434)
 (32) 優先日 平成16年3月26日 (2004.3.26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 000231431
 日本植生株式会社
 岡山県津山市高尾573番地の1
 (74) 代理人 100074273
 弁理士 藤本 英夫
 (72) 発明者 林 脍
 岡山県津山市高尾573番地の1 日本植生株式会社内
 (72) 発明者 横山 理英
 岡山県津山市高尾573番地の1 日本植生株式会社内

審査官 安藤 達也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 土壤改良肥料およびこれを用いた植物栽培方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

土壤改良肥料であって、カルシウムイオンを含む溶液を接触させることによりカルシウム導入処理がなされている原料植物を炭化処理して得られる炭化物に酸溶液を接触させ硝酸イオンおよび/または亜硝酸イオン吸着特性を持たせた陰イオン吸着素材を、硝酸性窒素および/または亜硝酸性窒素を含有する液体から硝酸性窒素および/または亜硝酸性窒素を除去するための浄化材として用いる事で予め硝酸性窒素および/または亜硝酸性窒素を吸着した炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴とする土壤改良肥料。

【請求項2】

酸溶液の濃度が0.01mol/L以上である請求項1に記載の土壤改良肥料。

【請求項3】

土壤改良肥料であって、CaCl₂、またはBaCl₂、である金属塩化物を導入処理した原料植物を炭化処理して硝酸イオンおよび/または亜硝酸イオン吸着特性を持たせた陰イオン吸着素材を、硝酸性窒素および/または亜硝酸性窒素を含有する液体から硝酸性窒素および/または亜硝酸性窒素を除去するための浄化材として用いる事で予め硝酸性窒素および/または亜硝酸性窒素を吸着した炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴とする土壤改良肥料。

【請求項4】

原料植物の炭化処理温度が400～1000である請求項1～3のいずれかに記載

の土壤改良肥料。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載の土壤改良肥料を用いて植物を栽培することを特徴とする植物栽培方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、土壤改良肥料およびこれを用いた植物栽培方法に関する。

【背景技術】

【0002】

木炭は従来より土壤改良材として用いられている。これは、木炭が多孔質の炭素材料でその内部表面積が非常に大きく、土壤に適用すると、その土壤の通気性・保水性・透水性・保肥力が向上し、また、土壤の保温、土壤微生物の増加、酸性土壤の矯正、ミネラル分の補給などの効果が得られるためである。

【特許文献 1】特開平 10 - 165824 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ところで、重金属、農薬、有機塩素化合物による水質や土壤の汚染は、環境を破壊するものとして問題になっている。これらの有害物質は木炭、活性炭やゼオライト等の吸着材で吸着除去することができるが、陰イオンの形態で存在する硝酸性窒素や亜硝酸性窒素は吸着材による処理が難しい。すなわち、例えば木炭は、活性炭とともに代表的な多孔質炭素材料であり、土壤改良材の他、調湿材、河川浄化材などとして広く用いられ、排ガス中の塩素系ガスや硫黄酸化物などの除去にも利用されている。しかし、これは、活性炭と同様に、多孔質炭素材料の内部の微細孔による吸着特性を利用しているに過ぎず、陰イオンの形態で存在する硝酸性窒素をほとんど吸着しない。

【0004】

【0005】

【0006】

【0007】

この発明は、上述の事柄に留意してなされたもので、その目的は、土壤改良効果に優れ植物の生育を促進することができる土壤改良肥料およびこれを用いた植物栽培方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

【0009】

本発明者らは、原料植物を炭化する前に、当該原料植物にカルシウムイオンを含む溶液（陽イオンとして主にカルシウムイオンが含まれるのが望ましい）、例えば水酸化カルシウム（ Ca(OH)_2 ）の飽和水溶液（石灰水）または懸濁液（石灰乳）を含浸させて、原料植物に Ca を導入処理しておき、その後、この Ca 導入材を炭化し、得られた Ca 導入炭を HCl、 H_2SO_4 等の酸で処理（酸溶液を接触処理）すると、より優れた陰イオン吸着特性が得られることを見出した。

【0010】

すなわち、前記原料をカルシウムイオンを含む溶液に浸漬させると、溶液が原料に染み込むことで Ca 導入チップを得ることができる。特に、カルシウムイオンを含む溶液としてアルカリ性の溶液を用いる場合、図 11 (A) に示すように、原料植物としての木質チップ 5 を石灰水 18 に浸漬して石灰水 18 に接触させると、石灰水 18 中の Ca が木質チップ 5 に導入され、同図 (C) に示すように、Ca 導入チップ 16 が得られる。これは、同図 (B) に示すように、アルカリによって木質チップ 5 中の有機物が溶け出し、Ca イオンが木質チップ 5 の成分と反応するからであると考えられる。なお、原料植物を前処理

10

20

30

40

50

としての接触処理に用いる石灰水（または石灰乳）の濃度としては、 Ca(OH)_2 0.1重量% ~ 50重量%が好ましく、0.2重量% ~ 10重量%がより好ましい。

【0011】

続いて、前記 Ca 導入チップ16を、図12(A)に示すように炭化すると、同図(C)に示すような Ca 導入炭化チップ(Ca 導入炭)21が得られるが、この炭化時に、 Ca 導入チップ16(同図(B)参照)中の有機物が熱によって分解するのと同時に、 Ca イオンが Ca 導入チップ16の微細孔壁表面に析出する[同図(C)参照]と考えられる。この場合、 Ca イオンが Ca 導入チップ16の微細孔壁表面に析出してくるので[同図(B)参照]、微細で高分散状態となることにより、多くの官能基を微細孔壁の隅々から引き出すものと考えられる。

10

【0012】

その後、図13(A)に示すように、 Ca 導入炭21を酸溶液である HCl 溶液12に浸漬すると、同図(B)および(C)に示すように、 Ca 導入炭21の表面の官能基に結合したカルシウムイオンおよび前記官能基に塩化物イオン(Cl^-)が結合して、同図(D)に示すように、前記官能基に塩化物イオンがカルシウムイオンを介してまたは直接結合している酸処理 Ca 導入炭21Sが得られると考えられる。そして、このようにして得られる酸処理 Ca 導入炭21Sは、第1発明の土壤改良肥料と比べて、多くの官能基を有するので、その陰イオン吸着特性がより優れたものとなる。なお、 Ca 導入炭21を酸溶液12に浸漬させて上記酸処理を行う場合、減圧下で行うのが好ましく、1330Pa ~ 13.3Paの圧力範囲で行うのが好ましい。

20

【0013】

以上のことから、第1発明の土壤改良肥料は、土壤改良肥料であって、カルシウムイオンを含む溶液を接触させることによりカルシウム導入処理がなされている原料植物を炭化処理して得られる炭化物に酸溶液を接触させ硝酸イオンおよび/または亜硝酸イオン吸着特性を持たせた陰イオン吸着素材を、硝酸性窒素および/または亜硝酸性窒素を含有する液体から硝酸性窒素および/または亜硝酸性窒素を除去するための浄化材として用いる事で予め硝酸性窒素および/または亜硝酸性窒素を吸着した炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴としている(請求項1)。なお、原料植物にカルシウムイオンを含む溶液(例えば石灰水等)を接触させる方法としては、前記溶液の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、原料植物を前記溶液に浸漬させることが最も効率的である。カルシウムを含む溶液としては、石灰水、石灰乳の他、酢酸カルシウム溶液や塩化カルシウム溶液等が挙げられ、カルシウムとして0.03 ~ 30重量%、より好ましくは0.1 ~ 7.0重量%含まれるものが好適である。

30

【0014】

また、炭化処理後の原料植物の接触処理に用いる酸溶液は、 HCl 、 H_2SO_4 といった、土壤改良肥料の製造時において排水処理に支障のない酸溶液を用いるのが好ましい。そして、この酸溶液の濃度は、0.01mol/L以上(請求項2)が好ましい。これは、酸溶液濃度が0.01mol/Lを下回ると、十分な吸着特性が得られないためである。なお、より詳しくは、前記酸溶液濃度は0.01mol/L ~ 20mol/Lであり、好ましくは0.1mol/L ~ 10mol/Lである。また、酸溶液としては、吸着対象陰イオンとイオン交換可能な陰イオンを含むものが望ましいが、炭化前に植物からなる材料を接触させる溶液中に、吸着対象陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを含む場合はこの限りではない。

40

【0015】

また、本発明者らは、鋭意研究の結果、植物からなる原料を炭化する前に、当該原料に予め CaCl_2 または BaCl_2 である金属塩化物を含む溶液、例えば CaCl_2 を含む溶液を接触させて原料内に CaCl_2 を導入しておき、その後、この CaCl_2 を導入した原料を炭化すれば、これにより得られる炭化材料が優れた陰イオンの吸着性能を有することを知見するに至った。

【0016】

50

したがって、第2発明の土壤改良肥料は、土壤改良肥料であって、 CaCl_2 または BaCl_2 である金属塩化物を導入処理した原料植物を炭化処理して硝酸イオンおよび／または亜硝酸イオン吸着特性を持たせた陰イオン吸着素材を、硝酸性窒素および／または亜硝酸性窒素を含有する液体から硝酸性窒素および／または亜硝酸性窒素を除去するための浄化材として用いる事で予め硝酸性窒素および／または亜硝酸性窒素を吸着した炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴としている（請求項3）。炭化物内に含有する金属塩化物の塩化物イオンが陰イオン交換能を発現するため、炭化物は土壤改良肥料として機能するのである。なお、原料植物への金属塩化物の導入処理は、金属塩化物を含む溶液を前記原料植物に接触させることによって行え、この接触方法としては、前記溶液の滴下、塗布、吹付け、噴霧等が可能であるが、前記原料植物を前記溶液に浸漬させることが最も効率的である。

【0017】

上記第2発明の土壤改良肥料において、原料植物を、金属塩化物として CaCl_2 を含む溶液に浸漬して、原料に Ca イオンと Cl イオンとを導入処理し、その後、この CaCl_2 導入材を炭化して得られる CaCl_2 導入炭には、優れた陰イオン吸着性能が認められる。

【0018】

すなわち、例えば、図17（A）に示すように、原料としての木質チップ5を CaCl_2 溶液100に浸漬して CaCl_2 溶液100に接触させると、 CaCl_2 溶液100中の Ca イオンと Cl イオンが木質チップ5に導入され、同図（C）に示すように、 CaCl_2 導入チップ101が得られる。これは、同図（B）に示すように、木質チップ5中の組織、特に通道組織に CaCl_2 溶液100が染み込むからである。なお、原料の前処理（接触処理）に用いる前記 CaCl_2 溶液100の濃度としては、 CaCl_2 0.1重量%～50重量%が好ましく、1重量%～20重量%がコスト的により好ましい。0.1重量%を下回ると高い陰イオン吸着能は発現されず、50重量%を越えても陰イオン吸着能は向上しない。

【0019】

続いて、前記 CaCl_2 導入チップ101を、図18（A）に示すように炭化すると、同図（C）に示すように炭素材料1が得られる。この炭化の過程では、 CaCl_2 導入チップ101中の有機物が熱で分解するのと同時に、 Cl イオンおよび Ca イオンが CaCl_2 導入チップ101の微細孔壁表面に析出する。このとき、同図（B）に示すように、 Cl イオンおよび Ca イオンは CaCl_2 導入チップ101の微細孔壁表面に微細で高分散状態に析出し、多くの官能基を微細孔壁の隅々から引き出す。その結果、同図（C）に示すように、 Cl イオンが、微細孔壁表面に引き出された多数の官能基に金属イオン（この場合 Ca イオン）を介してまたは直接結合された状態になると考えられる。

【0020】

なお、前記金属塩化物の含有量としては、前記炭化物内に結合される金属塩化物を灰分として2%～25%含有させてあることが好ましい。炭化物内に結合される金属塩化物とは、炭化物内に単に付着している金属塩化物を除く金属塩化物であり、炭化物内に結合しているため、水や酸で洗い流した後に溶解せずに残留する金属塩化物をいう。2%を下回ると陰イオン吸着能が劣り、25%を上回っても陰イオン吸着能は向上しない傾向がある。

【0021】

さらに、上記第2発明では、前記炭化物を水および／または酸に接触させてあることが好ましい。なお、水および／または酸を前記炭化物に接触させる方法としては、水および／または酸の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、前記炭化物を水および／または酸に浸漬させることが最も効率的である。

【0022】

ここで、前記炭化物に水および／または酸を接触させることができ好ましいことの理由は以下のように考えられる。すなわち、図17および図18に示したようにして得られた炭素

材料(CaCl₂炭)1を、図19(A)に示すように、例えば塩酸102や硫酸等の酸に浸漬(接触)させると、炭素材料1に付着していた余分な金属塩化物の結晶が除去される。しかも、酸として塩酸102を用いた場合は、前記炭素材料1の官能基と結合するC¹イオンが新たに増加し、同図(B)から同図(C)に示す状態に変わり、これらのことから、製造した陰イオン吸着能が高まって好ましい。なお、前記炭化物に塩酸102等の酸ではなく水を接触させた場合にも、炭素材料1に付着していた余分な金属塩化物の結晶が除去され、陰イオン吸着能を高めることができる。

【0023】

【0024】

なお、上記第1発明、第2発明の土壤改良肥料における原料植物としては、植物体であれば何でもよいが、天然繊維や木質材料の1種以上からなり、かつ炭化物が微細孔を有するものが好ましく、例えば、間伐材、伐採木、廃木材等全ての木質材料や麻等の天然繊維を挙げることができる。具体的には、吸水性の高い檜や杉等の針葉樹を例えば50mm以下(好適には10mm以下)のサイズにチップ化した木質チップを用いるのが好ましい。さらに、前記木質チップのほかに、竹、おが屑、粉殻、椰子、ビンロウジュ、ジュート、藁、ミカンやリンゴの皮、ミカンやリンゴの搾りかす等の農産廃棄物を用いてもよい。また、植物体の中で特に通道組織(道管、仮道管または師管)を有する部分が好ましい。

【0025】

そして、上記いずれの発明においても、原料植物の炭化処理温度は、400～1000であることが好ましい(請求項4)。これは、炭化処理温度が400を下回ると、微細孔が発達せず吸着材としての性能が劣り、前記温度が1000を超えると、炭素化が進みすぎることにより吸着特性が得られないからである。なお、炭化処理温度としてより好ましくは500～900であり、最も好ましいのは約650～750である。

【0026】

なお、第1発明のように、植物原料に予めCaを導入してある場合には、炭化処理過程で、温度および時間を適切に制御すれば炭化物の官能基をより多く生成させることができる。

【0027】

詳しくは、予めCaを導入した植物原料を炭化するに際して、650～750の炭化処理温度を例えば1時間持続させた後、自然冷却させる場合の方が、約600および約800の炭化処理温度を1時間持続させた後、自然冷却させる場合に比べて、より多くの官能基が形成できることを本発明者らは確認した。すなわち、Caを導入した場合、電子顕微鏡で観察すると、650～750の炭化処理温度で炭化させた炭化物では、Ca化合物の微粒子が炭化物の微細孔壁面に半ば析出して均一に分散している様子が観察された。一方、約600の炭化処理温度では、Ca化合物の微粒子の微細孔壁面への析出が十分行われていない様子が観察された。また、約800の炭化処理温度では、Ca化合物の微粒子の微細孔壁面への析出は見られるものの、欠落が多くなっている様子が観察された。このように、Caが炭化物の微細孔壁面から官能基をできるだけ多く引出すために必要な炭化処理温度として約650～750、特に約700を挙げることができる。

【0028】

このように、第1、2発明では、前記炭素材料を浄化材として陰イオンの形態で存在する硝酸性窒素や亜硝酸性窒素の除去に用いるので、予め硝酸性窒素や亜硝酸性窒素が炭素材料に吸着され、この発明に係る土壤改良肥料が得られ、浄化材として使用済みの炭素材料の有効利用を図ることができる。

【0029】

そして、第3発明の植物栽培方法は、請求項1～4のいずれかに記載の土壤改良肥料を用いて植物を栽培することを特徴としている(請求項5)。前記土壤改良肥料は、そのままの形状(チップ状)で使用することもできるが、粒体状または粉体状またはペレット状に加工することができる。

10

20

30

40

50

【0030】

【発明の効果】

【0031】

例えば、原料植物に C a を導入せずに、その原料植物を炭化処理して得られる炭化物に酸溶液を接觸させる参考例の場合は、土壤改良効果に優れ植物の生育を促進することができる土壤改良肥料が得られる。すなわち、この場合の土壤改良肥料は炭素材料よりなるか、または炭素材料を含み、この炭素材料が、土壤の通気性・保水性・透水性・保肥力を向上させる他、土壤の保温、土壤微生物の増加、酸性土壤の矯正、ミネラル分の補給など土壤改良材としての効果を発揮する。また、この土壤改良肥料は、他に施肥する肥料から溶脱する硝酸性窒素や亜硝酸性窒素を吸着して、それらによる汚染を軽減することができるとともに、吸着させた硝酸性窒素や亜硝酸性窒素は植物の窒素肥料となる。

10

【0032】

しかるに、請求項 1 に係る発明では、前記参考例に比べて、炭素材料の陰イオン吸着性能が向上し、それに伴って、吸着保持する硝酸性窒素や亜硝酸性窒素の量を増加させることができるので、植物の生育促進効果がより高まった土壤改良肥料が得られる。

【0033】

請求項 3 に係る発明でも、原料植物を炭化処理して得られる炭化物に陰イオン吸着特性を持たせ、硝酸性窒素および / または亜硝酸性窒素を吸着できる炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むので、環境にやさしいものとなっているとともに、安価に製造することができる土壤改良肥料が得られる。

20

【0034】

さらに、請求項 5 に係る植物栽培方法によれば、前記土壤改良肥料は優れた土壤改良効果および植物の生育促進効果を発揮するので、植物を良好に栽培することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

図 1 ~ 図 4 は、参考例を示す。まず、図 1 は、参考例の土壤改良肥料を構成する炭素材料 1 の一例を示すもので、長さが 10 mm 程度のチップ状に形成されている。そして、図 2 は、前記チップ状の炭素材料 1 を適宜径の粒体（ペレット）1 a に形成した例を示している。

【0036】

30

前記炭素材料 1 を製造する装置および方法について、図 3 および図 4 を参照しながら説明する。図 3 は、炭素材料 1 を製造する装置の一例を概略的に示すもので、この図において、5 は原料植物で、この実施例では木質チップである。この木質チップ 5 は、例えば、吸水性の高い檜や杉等の針葉樹を 50 mm 以下（好適には 10 mm 以下）の適宜のサイズにチップ化したものである。6 は木質チップ 5 を炭化処理する炭化処理炉で、その内部には適宜の熱源 7 によって加熱される炭化炉本体 8 が収容されている。この炭化炉本体 8 の導入部 8 a から供給された木質チップ 5 は、適宜の温度（後述する）、適宜の時間（後述する）加熱することにより炭化され、炭化チップ（炭化物）9 として排出部 8 b から排出される。

【0037】

40

そして、図 3 において、10 は前記炭化チップ 9 を酸処理する装置で、例えば、処理槽 11 内に適宜濃度の HCl が酸溶液 12 として収容されている。なお、13 は処理槽 11 内に設けられる攪拌用羽根 13 で、モータ（図示していない）によって回転駆動され、処理槽 11 内の酸溶液 12 の濃度を均一になるように攪拌するものである。

【0038】

また、図 3 において、14 は前記酸処理、中和処理、中和後水洗い処理（以下、酸処理等という）後の炭化チップ（酸処理炭化チップ）9 S を乾燥させる乾燥機で、この乾燥機 14 には炭化処理炉 6 から排出される排熱が供給されるようにしてある。

【0039】

上記装置を用いて、原料植物 5 から炭素材料 1 を得る手順の一例を、図 4 をも参照しな

50

がら説明すると、まず、檜や杉等の針葉樹を10mm以下の適宜のサイズにチップ化した木質チップ5を用意する(ステップS11)。

【0040】

前記木質チップ5は、炭化処理炉6の炭化炉本体8に供給され、400～1000の温度範囲で1時間程度加熱され炭化処理される(ステップS12)。これによって、炭化チップ9が得られる。

【0041】

前記炭化チップ9は、酸処理装置10に供給され、処理槽11内の0.01mol/L～20mol/Lに調整された酸溶液12に浸漬され、酸処理される(ステップS13)。この酸処理後の酸処理炭化チップ9Sは、一般的には乾燥機14において乾燥処理される(ステップS14)。この場合、酸処理炭化チップ9Sをそのまま乾燥機14に送るようにもよいが、適宜のアルカリ溶液に浸漬するなどして中和処理したり、さらには、中和処理後に水洗いしてもよい。なお、酸処理炭化チップ9Sを湿潤状態で使用するときは、乾燥処理をしないこともある。

【0042】

そして、前記乾燥処理後の酸処理炭化チップ9Sは、加工を施さずにそのままの形状で炭素材料1として使用することもできるが、この参考例では適宜の加工機を用いて適宜径の粒体(ペレット)やより細かな粉体に形成され、これを炭素材料1としてある(ステップS15)。

【0043】

上述の参考例では、原料植物(例えば、木質チップ)5を炭化処理し、この炭化処理によって得られる炭化物(例えば、炭化チップ)9を酸溶液12に浸漬処理して前記炭化物9に陰イオン吸着特性を持たせて炭素材料1を得るようにしていた。

図5および図6は、原料植物5としてカルシウム導入処理したもの用いて炭素材料1を得るようにしたこの発明の第1実施例を示す。

【0044】

まず、図5は、炭素材料1を製造する装置の他の例を概略的に示すもので、この図において、図3に示した符号と同一符号は同一物である。この実施例における装置が図3に示した参考例の装置と大きく異なる点を説明すると、15は木質チップ5にCaを導入処理し、Ca導入チップ16とするための装置で、例えば、処理槽17内にカルシウムイオンを含む溶液18を収容してなるものであり、この実施例では、前記カルシウムイオンを含む溶液18は適宜濃度の石灰水(または石灰乳)18である。なお、19は処理槽17内に設けられる攪拌用羽根で、モータ(図示していない)によって回転駆動され、処理槽17内のカルシウムイオンを含む溶液18を濃度が均一になるように攪拌するものである。

【0045】

また、図5において、20は前記Ca導入処理装置15において得られるCa導入チップ16を乾燥させる乾燥機で、この乾燥機20には炭化処理炉6から排出される排熱が供給されるようにしてある。

【0046】

上記装置を用いて、原料植物5から炭素材料1を得る手順の一例を、図6をも参照しながら説明すると、まず、檜や杉等の針葉樹を10mm以下の適宜のサイズにチップ化した木質チップ5を用意する(ステップS21)。

【0047】

前記木質チップ5をCa導入処理装置15の処理槽17内の5重量%に調整されたカルシウムイオンを含む溶液18内に例えば、3時間以上浸漬する。この場合、溶液18を木質チップ5へ充分染み込ませるために、或いはカルシウムイオンを木質チップ5の成分と充分反応させるために、木質チップ5の浸漬中に、攪拌羽根19を回転させることができ。これによって、Caイオンが木質チップ5の成分と充分反応することができ、木質チップ5にCaが導入されたCa導入チップ16が得られる(ステップS22)。なお、前記Ca導入処理は、石灰乳を用いた方が処理効率がよい。また、溶液18としては、石灰

10

20

30

40

50

水や石灰乳に代えて、塩化カルシウム溶液や酢酸カルシウム溶液を用いることもできる。

【0048】

前記Ca導入処理酸処理後のCa導入チップ16は、乾燥機20に送られて乾燥処理される(ステップS23)。

【0049】

前記乾燥処理後のCa導入チップ16は、炭化処理炉6の炭化炉本体8に供給され、700の処理温度で、1時間程度加熱して炭化処理される(ステップS24)。これによって、Ca導入炭化チップ(Ca導入炭)21が得られる。

【0050】

前記Ca導入チップ21は、酸処理装置10に供給され、処理槽11内の例えば5mol/Lに調整された酸溶液12に浸漬され、酸処理される(ステップS25)。この場合、攪拌羽根13を回転させるのが好ましく、これによって、Ca導入チップ21の微細孔表面のCaCO₃が酸によって溶解するのを促進させるとともに、塩化物イオンおよびカルシウムイオンをCa導入チップ21の微細孔表面の官能基と充分反応させることができ、所望のCa導入酸処理炭化チップ21Sが得られる。

【0051】

前記酸処理後のCa導入酸処理炭化チップ21Sは、一般的には乾燥機14において乾燥処理される(ステップS26)。この場合、Ca導入酸処理炭化チップ21Sをそのまま乾燥機14に送るようにしてよいが、適宜のアルカリ溶液に浸漬するなどして中和処理したり、さらには、中和処理後に水洗いしてもよいことはいうまでもない。

【0052】

そして、前記乾燥処理後のCa導入酸処理炭化チップ21Sは、加工を施さずにそのままの形状で炭素材料1として使用することもできるが、この実施例では適宜の加工機を用いて適宜径の粒体やより細かな粉体に形成され、これを炭素材料1としてある(ステップS27)。

【0053】

次に、前記炭素材料1の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素の吸着性能について説明する。硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験方法および試験結果について説明すると、以下の通りである。

【0054】

[硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能について]

[試験方法]

硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の硝酸溶液および亜硝酸溶液50mL(標準液)をそれぞれ5つ用意し、

- (1)木質チップ5を700で炭化させた比較例に用いる木炭9を200mg、
- (2)木質チップ5を700で炭化させた木炭を1mol/LのFeCl₃溶液に浸漬させた後、水洗いした比較例に用いる塩化鉄木炭200mg、
- (3)木質チップ5を700で炭化させた木炭を5mol/LのHCl溶液に浸漬させた後、水洗いした比較例に用いる酸処理木炭9Sを200mg、

(4)木質チップ5を5重量%の石灰水18に浸漬した後700で炭化させた木炭を5mol/LのHCl溶液に浸漬させたCa導入酸処理木炭21Sを200mg、

(5)比較例に用いる陰イオン交換樹脂200mgの5つのサンプルを、それぞれ対応する標準液に入れ、例えば200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、硝酸溶液および亜硝酸溶液中の硝酸性窒素の濃度および亜硝酸性窒素の濃度をそれぞれ測定し、吸着量を計算した。

【0055】

[結果]

図10は、上記各サンプルの硝酸性窒素および亜硝酸性窒素吸着能の比較を表す。

(1)の700炭化の木炭9は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をほとんど吸着しないのに対して、(2)の塩化鉄木炭は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ2.75

10

20

30

40

50

mg/g および 2.35 mg/g 吸着した。また、(3) の酸処理木炭 9S は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ 2.50 mg/g および 2.20 mg/g 吸着した。(5) の陰イオン交換樹脂は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ 10.80 mg/g および 10.00 mg/g 吸着した。一方、木質チップ 5 を石灰水 18 に浸漬した後炭化し、続いて、HCl 溶液に浸漬させてなる(4) の Ca 導入酸処理木炭 21S は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ 10.75 mg/g および 9.80 mg/g 吸着し、(5) の陰イオン交換樹脂と同等以上の吸着能力を示した。

【0056】

そして、前記 Ca 導入酸処理木炭 21S が例えれば硝酸イオンを吸着するメカニズムは、以下のように考えられる。図 14(A) に示すように、Ca 導入酸処理木炭 21S を硝酸溶液 26 に漬けると、Ca 導入酸処理木炭 21S の表面の官能基にカルシウムイオンを介してまたは直接結合した塩化物イオン(同図(B) 参照) と硝酸溶液 26 中の硝酸イオンが交換され(同図(C) 参照)、硝酸イオンが Ca 導入酸処理木炭 21S に吸着される(同図(D) 参照)。

【0057】

上述のように、この発明の炭素材料 1 は、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素等の陰イオンの吸着性能に優れ、この炭素材料 1 を、そのまま土壤改良肥料として用いてもよいが、例えれば、硝酸性窒素および / または亜硝酸性窒素を含む液体(以下、窒素含有液体という)に予め浸漬されれば、炭素材料 1 が硝酸性窒素および / または亜硝酸性窒素を吸着し、これにより肥料効果の高い土壤改良肥料が得られる。ここで、前記窒素含有液体を工業的に形成してもよいが、例えれば、上水、下水、魚類等の飼育に用いられる水槽水や、養殖場を形成する水(海水および淡水)、農牧地で生じた排水などの各種の水は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素を含むので前記窒素含有液体として用いることができる。換言すれば、上記各種の水が硝酸性窒素および亜硝酸性窒素を含むことが環境問題の点から懸念されており、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素を除去する浄化材として前記炭素材料 1 を用いれば、上記各種の水を浄化することができるとともに、炭素材料 1 に硝酸性窒素および亜硝酸性窒素を吸着させてなるこの実施例の土壤改良肥料が得られる。

【0058】

そして、上記のようにして得られる土壤改良肥料を用いて植物を栽培するには、例えれば、図 7(A) に示すように、土壤と土壤改良肥料とを混合してなり適宜の厚み(例えば $0.5 \sim 5.0 \text{ cm}$ 程度) をもつ混合層 31 を土壤 32 の表層部に形成してもよく、あるいは図 7(B) に示すように、前記混合層 31 を土壤 32 の下層(表層部よりも下側) に形成してもよい。

【0059】

また、図 8 に示すように、土壤改良肥料 33 を土壤 32 の表面(地表面) に撒布(散布) してもよく、図 9 に示すように、土壤改良肥料 33 を土壤 32 の下層(表層部よりも下側) に適宜の厚み(例えば $0.5 \sim 5.0 \text{ cm}$ 程度) をもたせた状態で埋設してもよい。

【0060】

ここで、図 7(A) および (B) に示した前記混合層 31 および図 8 および図 9 に示した土壤改良肥料 33 はいずれも、土壤 32 の表面から $0 \sim 20.0 \text{ cm}$ 程度の深さの位置に設けられる。また、混合層 31 における土壤と土壤改良肥料との混合比や、混合層 31 および土壤改良肥料 33 よりなる層の厚みは、栽培対象の種類や土壤の種類などに応じて適宜に設定される。

【0061】

上記植物の栽培方法によれば、原料植物に予め Ca を導入してある炭化物を用いてなり硝酸性窒素および亜硝酸性窒素を吸着した土壤改良肥料を土壤に配置するので、多孔質でその内部表面積が非常に大きい炭化物が有する土壤改良効果(土壤の通気性・保水性・透水性・保肥力を向上させる他、土壤の保温、土壤微生物の増加、酸性土壤の矯正、ミネラル分の補給など) が得られるだけでなく、植物に吸収されその肥料となる硝酸性窒素および亜硝酸性窒素によって植物の生育を促進することができる。なお、硝酸性窒素および亜

10

20

30

40

50

硝酸性窒素は、土壤改良肥料に事前に吸着させるほか、土壤改良肥料（炭素材料）を施用した後に吸着させ、吸着されたものを植物に供給することもできる。

【0062】

また、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素が植物に吸收された後は、再度土壤中の硝酸性窒素や亜硝酸性窒素を吸着するので、降雨時などに土壤に浸透した水により土壤中の硝酸性窒素や亜硝酸性窒素が溶脱し、河川・湖沼や地下水などに流れ込み環境を汚染することを防止するという効果が得られる。

【0063】

なお、前記土壤改良肥料は、土壤を耕転するときに定期的に施用するのが効果を持続させる上で好ましい。

10

【0064】

上述の第1実施例では、原料植物5としてカルシウム導入処理したものを用いて炭素材料1を得るようにしていたが、原料植物5として、CaCl₂またはBaCl₂である金属塩化物を導入処理したものを用いて炭素材料1を得るようにもよい。以下、これを第2実施例として、図15および図16を参照しながら説明する。

【0065】

まず、図15は、炭素材料1を製造する装置のさらに他の例を概略的に示すもので、この図において、図5に示した符号と同一符号は同一物である。そして、図15に示すように、前記木質チップ5は、適宜濃度の金属塩化物溶液（この実施の形態ではCaCl₂溶液）91を収容した処理槽92に送られ、この処理槽92内において木質チップ5に対する金属塩化物（この実施の形態ではCaCl₂）の導入処理が行われ、金属塩化物導入チップ93が形成される。なお、94は処理槽92内に設けられる攪拌用羽根で、モータ（図示していない）によって回転駆動され、処理槽92内の液等を攪拌する際に用いられる。なおここで、金属塩化物溶液に対して、Ca(OH)₂を僅かに加えておくことが、陰イオン吸着能を向上させる上で好ましい。

20

【0066】

上記のようにして得られた金属塩化物導入チップ93は、乾燥機20によって乾燥処理された後、炭化処理炉6に送られ、炭化処理される。なお、前記乾燥機20は、炭化処理炉6から排出される排熱を前記乾燥処理に利用するように構成されている。

【0067】

30

そして、金属塩化物導入チップ93は、導入部8aを経て前記炭化炉本体8内に供給され、適宜の温度（後述する）および適宜の時間（後述する）の加熱により炭化され、炭素材料1として排出部8bから炭化炉本体8外に排出される。

【0068】

その後、前記炭素材料1は、水またはHCl溶液（塩酸）96を収容した処理槽97に送られ、この処理槽97内において炭素材料1の水またはHCl溶液96に対する接触（浸漬）処理が行われる。なお、98は処理槽97内に設けられる攪拌用羽根で、モータ（図示していない）によって回転駆動され、処理槽97内の液等を攪拌する際に用いられる。酸への接触処理を行った後に水への接触処理を行うこともあり、またその逆の手順で行ってもよい。

40

【0069】

続いて、前記炭素材料1は、乾燥機14に送られ、乾燥処理された後、適宜径の粒体（ペレット）1aやより細かな粉体1bに形成される。なお、前記乾燥機14は、炭化処理炉6から排出される排熱を前記乾燥処理に利用するように構成されている。

【0070】

次に、図15に示した装置を用いて、原料植物5から炭素材料1を得る手順の一例を、図15および図16を参照しながら詳細に説明する。まず、檜や杉等の針葉樹を10mm以下の適宜のサイズにチップ化した木質チップ5を用意する（ステップT1）。

【0071】

続いて、前記木質チップ5を処理槽92内の1～20重量%に調整されたCaCl₂溶

50

液91内に例えれば、3時間以上浸漬する。この木質チップ5の浸漬中に、攪拌羽根94を回転させることができが好ましい。これによって、CaCl₂溶液91が木質チップ5に染み込むことができ、木質チップ5にCaイオンおよびClイオンが導入された金属塩化物導入チップ93が得られる(ステップT2)。

【0072】

そして、前記金属塩化物導入チップ93は、乾燥機20に送られて乾燥処理される(ステップT3)。

【0073】

その後、前記金属塩化物導入チップ93は、炭化処理炉6の炭化炉本体8に供給され、400～1000の温度範囲(この実施の形態では700)で1時間程度加熱され炭化処理される(ステップT4)。これによって、炭素材料1が得られる。

10

【0074】

前記炭素材料1は、処理槽97に供給され、処理槽97内の0.01mol/L～11mol/L(例えば5mol/L)に調整されたHCl溶液96に浸漬処理される(ステップT5)。この場合、攪拌羽根98を回転させるのが好ましく、これによって、炭素材料1内に残留する余分な金属塩化物(CaCl₂)の結晶を除去することができるとともに、塩化物イオンをさらに付加させることができ、所望の炭素材料1が得られる。

【0075】

そして、前記浸漬処理後の炭素材料1は、一般的には乾燥機14において乾燥処理される(ステップT6)。この場合、炭素材料1をそのまま乾燥機14に送るようにしてよいが、適宜のアルカリ溶液に浸漬するなどして中和処理したり、さらには、中和処理後に水洗いしてもよい。なお、炭素材料1を湿潤状態で使用するときは、乾燥処理をしないこともある。

20

【0076】

そして、前記乾燥処理後の炭素材料1は、チップ状のまま使用することもできるが、この実施例では適宜の加工機を用いて適宜径の粒体(ペレット)1aやより細かな粉体1bに形成してある(ステップT7)。

【0077】

なお、前記炭素材料1は、上記ステップT1からステップT7までが全て同一工場内で行われて製造されるものに限られない。例えば、他の工場等にて上記ステップT1～T7のうちのあるステップまで製造されている場合、途中のステップから始めて炭素材料1を製造すればよい。

30

【0078】

なお、上記第2実施例では、金属塩化物として、最も高性能な陰イオン吸着炭素材料が得られるCaCl₂を挙げているが、BaCl₂でもよい。

【0079】

また、上記第2実施例では、処理槽97内において炭素材料1のHCl溶液96に対する接触処理を行っているが、HCl溶液96に代えて水を用いてよい。この場合、塩化物イオンの付加は行われず、炭素材料1内に残留する余分な金属塩化物の結晶を除去するのみとなる。

40

【0080】

さらに、上記第2実施例では、金属塩化物導入チップ93を炭化処理炉6にて炭化処理して炭素材料1を得た後、処理槽97へと送っているが、処理槽97へと送らなくてもよい。この場合、前記炭素材料1を乾燥機14に送る必要がないので、炭素材料1の製造方法は、上記ステップT5、T6が省かれたものとなる。また、この場合、炭素材料1の製造方法としては、ステップT1～T4で終了してもよいし、その後ステップT7を行ってよい。

【0081】

次に、第2実施例の炭素材料1の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能を調べるために行った試験について説明する。硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験方法

50

および試験結果について説明すると、以下の通りである。

【0082】

まず、以下に示す計七つのサンプル(1)～(7)をそれぞれ200mgずつ2組用意した。すなわち、

- (1) 木質チップ5を700で1時間加熱し炭化させて得られた木炭
- (2) 木質チップ5を700で1時間加熱し炭化させ、その後、1mol/LのFeCl₃溶液に浸漬し水洗いして得られた塩化鉄木炭
- (3) 陰イオン交換樹脂
- (4) 木質チップ5を10重量%のBaCl₂溶液に浸漬した後700で1時間加熱し炭化させて得られたBaCl₂炭
- (5) 木質チップ5を10重量%のBaCl₂溶液に浸漬した後700で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理BaCl₂炭
- (6) 木質チップ5を10重量%のCaCl₂溶液に浸漬した後700で1時間加熱し炭化させて得られたCaCl₂炭
- (7) 木質チップ5を10重量%のCaCl₂溶液に浸漬した後700で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理CaCl₂炭

の計七つのサンプルを2組用意した。なお、(4)～(7)のサンプルは上記炭素材料1に相当するものであり、(1)～(3)のサンプルは炭素材料1と比較するためのものである。

【0083】

そして、一方の組の各サンプルを、硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の硝酸性窒素溶液50mL(第1標準液)に個別に投入し、また、他方の組の各サンプルを、亜硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の亜硝酸性窒素溶液50mL(第2標準液)に個別に投入した。その後、200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、第1標準液中の硝酸性窒素の濃度および第2標準液中の亜硝酸性窒素の濃度をそれぞれ測定し、各サンプルによる硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を計算した。

【0084】

図21は、上記試験によって得られた各サンプルの硝酸性窒素吸着能および亜硝酸性窒素吸着能の比較結果を表す。なお、この図では、各サンプルの硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着量を一対の棒グラフで示しており、左側の棒グラフが硝酸性窒素吸着量、右側の棒グラフが亜硝酸性窒素吸着量を示している。この図に示す結果から、本発明のサンプルはいずれも高い硝酸性窒素吸着能および亜硝酸性窒素吸着能を持つことがわかる。さらに、(4)のBaCl₂炭と(5)のHCl処理BaCl₂炭の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を比較し、また、(6)のCaCl₂炭と(7)のHCl処理CaCl₂炭の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を比較することにより、炭素材料1の硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着能をより高めるためには、炭素材料1をHCl溶液に浸漬する処理(HCl処理)を行ったほうがよいことがわかる。しかし、HCl処理を行わなくても十分に高い硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着能を持った炭素材料1が得られ、この場合には、HCl溶液の接触処理を行わない分だけ低いコストで炭素材料1を製造することができる。

【0085】

ここで、前記炭素材料1が例えば硝酸イオンを吸着するのは、図20(A)に示すように、炭素材料(CaCl₂炭)1を硝酸溶液99に浸漬すると、炭素材料1の表面の官能基にCaイオンを介してまたは直接結合されたClイオン(同図(B)参照)と硝酸溶液99中のNO₃⁻イオンが交換され(同図(C)参照)、NO₃⁻イオンが炭素材料1に吸着される(同図(D)参照)からであると考えられる。

【0086】

次に、上記ステップT2において木質チップ5を浸漬する金属塩化物溶液(CaCl₂溶液)91の濃度が、製造後の炭素材料1の陰イオン吸着能に与える影響を調べるために

10

20

30

40

50

行った試験について述べる。上記試験は、木質チップ5をCaCl₂溶液91に浸漬した後、700で1時間の加熱により炭化し、水洗いして得た炭素材料1を、硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の硝酸性窒素溶液50mL(標準液)に投入し、前記炭素材料1の硝酸性窒素の吸着能を調べたもので、前記CaCl₂溶液61として、濃度が1重量%、3重量%、5重量%、7重量%、10重量%、12重量%、14重量%、17重量%、20重量%のものが用いられた。また、比較のために、木質チップ5を10重量%のCaCl₂溶液91に浸漬した後、700で1時間の加熱により炭化し、HCl処理して得た炭素材料1の硝酸性窒素の吸着能についても調べた。上記試験の結果を図22に示す。

【0087】

10

図22に示す結果から明らかなように、炭素材料1の陰イオン吸着能はCaCl₂溶液の濃度に比例して高くなるわけではなく、コスト面等から考えれば、10重量%程度とすることが最も好ましいといえる。また、この図22に示す結果からも、炭素材料1の陰イオン吸着能をより高めるためには、炭素材料1をHCl処理したほうがよいことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】参考例の炭素材料の一例を示す図である。

【図2】前記炭素材料の加工例を示す図である。

【図3】前記炭素材料を製造する装置の一例を概略的に示す図である。

20

【図4】前記製造装置を用いて炭素材料を製造する工程の一例を示す図である。

【図5】この発明の第1実施例に係る炭素材料を製造する装置を概略的に示す図である。

【図6】第1実施例の前記製造装置を用いて炭素材料を製造する工程の一例を示す図である。

【図7】植物栽培方法の一例および他の例を示す図である。

【図8】植物栽培方法の別の例を示す図である。

【図9】植物栽培方法のさらに別の例を示す図である。

【図10】この発明の炭素材料の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着試験における各吸着量を示す図である。

【図11】石灰水浸漬工程を説明するための図である。

30

【図12】上記石灰水浸漬工程後の炭化工程を説明するための図である。

【図13】炭化工程後の酸溶液浸漬工程を示す図である。

【図14】硝酸イオン吸着のメカニズムを説明するための図である。

【図15】この発明の第2実施例に係る炭素材料を製造する装置の構成を概略的に示す説明図である。

【図16】第2実施例の前記製造装置を用いて前記炭素材料を製造する工程の一例を示す図である。

【図17】(A)～(C)は、図16におけるステップT2の工程の詳細を示す図である。

【図18】(A)～(C)は、図16におけるステップT4の工程の詳細を示す図である。

40

【図19】(A)～(C)は、図16におけるステップT5の工程の詳細を示す図である。

【図20】(A)～(D)は、第2実施例における硝酸イオン吸着の詳細を示す図である。

【図21】第2実施例の浄化材および比較材料の硝酸性窒素・亜硝酸性窒素の吸着量の比較結果を示すグラフである。

【図22】ステップT2におけるCaCl₂溶液の濃度を変えて作成された炭素材料およびHCl処理して得られた炭素材料の硝酸性窒素の各吸着量を示すグラフである。

【符号の説明】

50

【0089】

5 原料植物

12 酸溶液

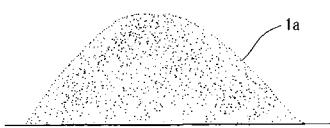
16 Ca導入チップ

21 Ca導入炭化チップ(Ca導入炭)

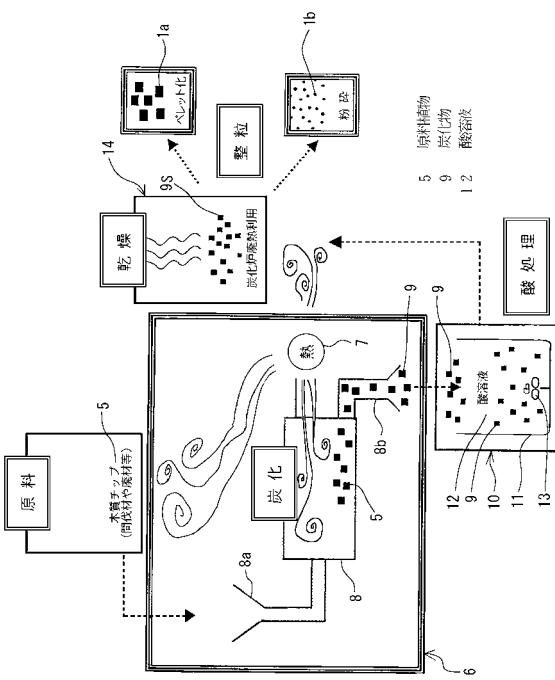
【図1】



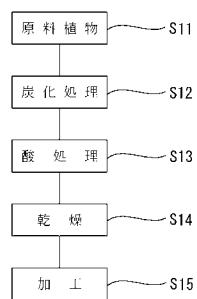
【図2】



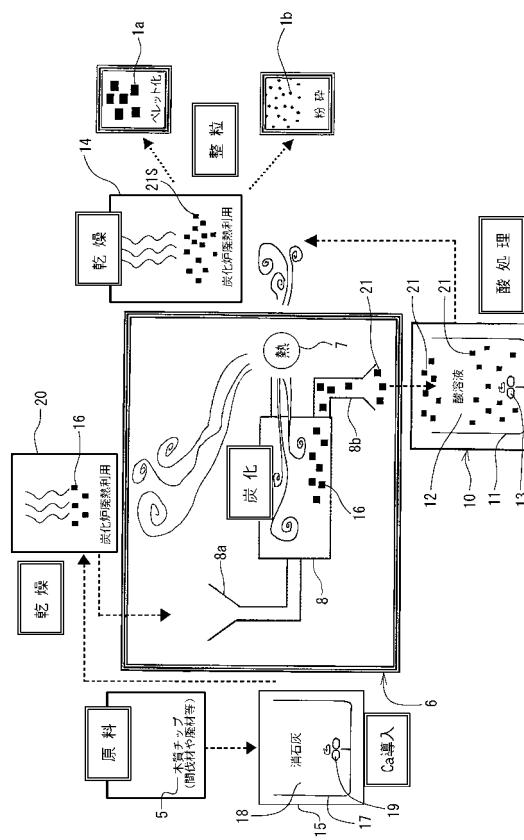
【図3】



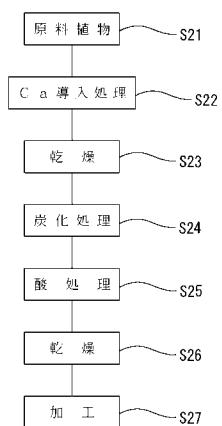
【図4】



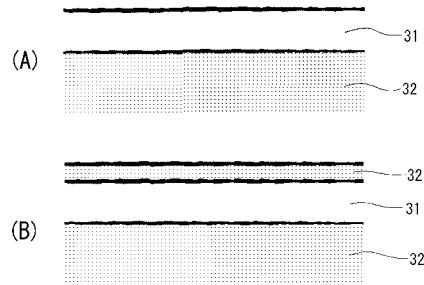
【図5】



【図6】



【図7】



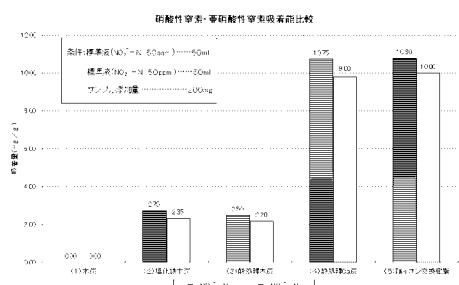
【図8】



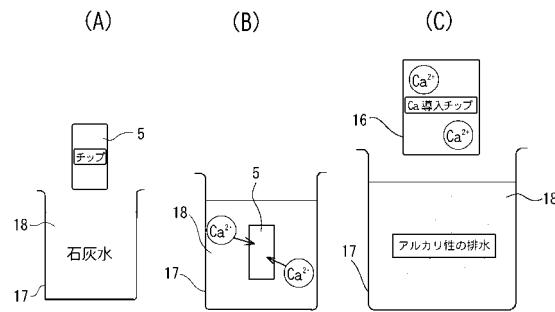
【図9】



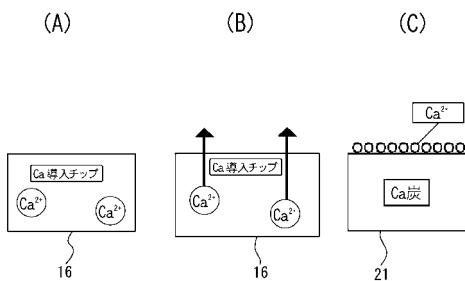
【図10】



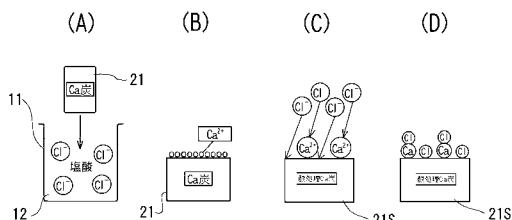
【図11】



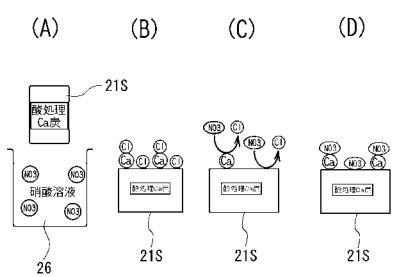
【図12】



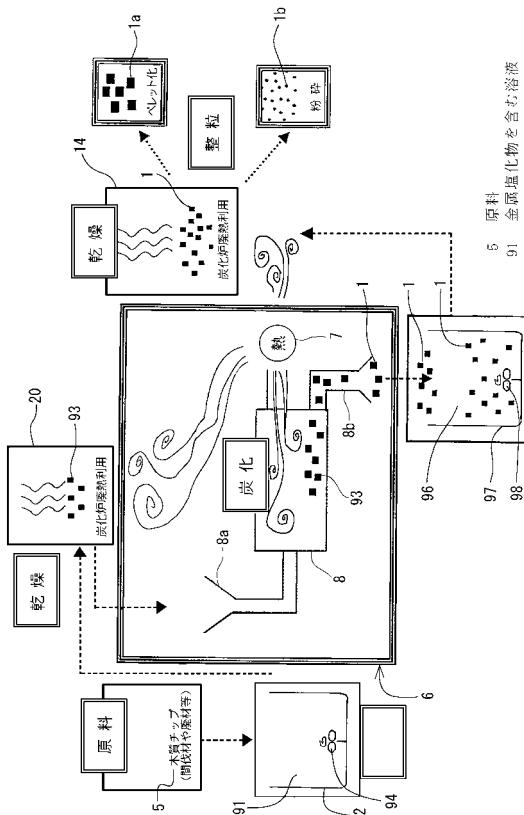
【図13】



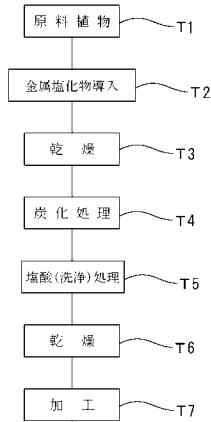
【図14】



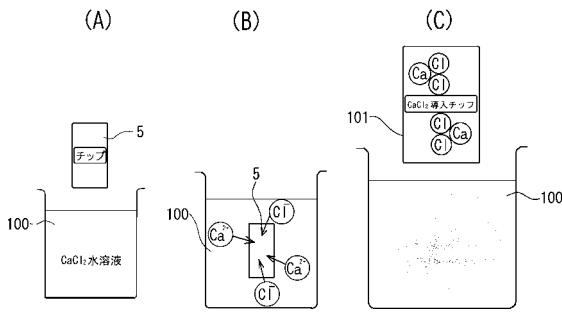
【図15】



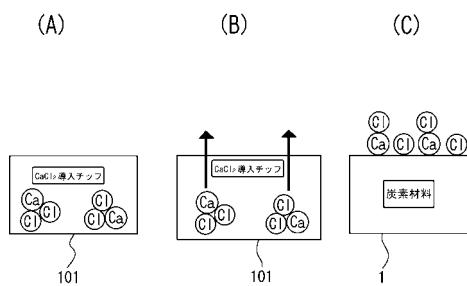
【図16】



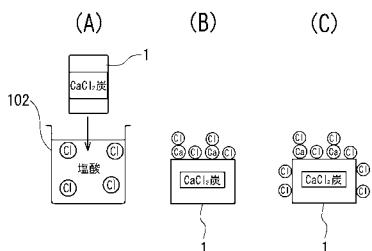
【図17】



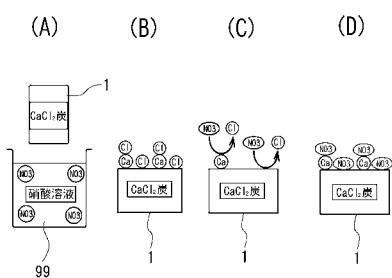
【図18】



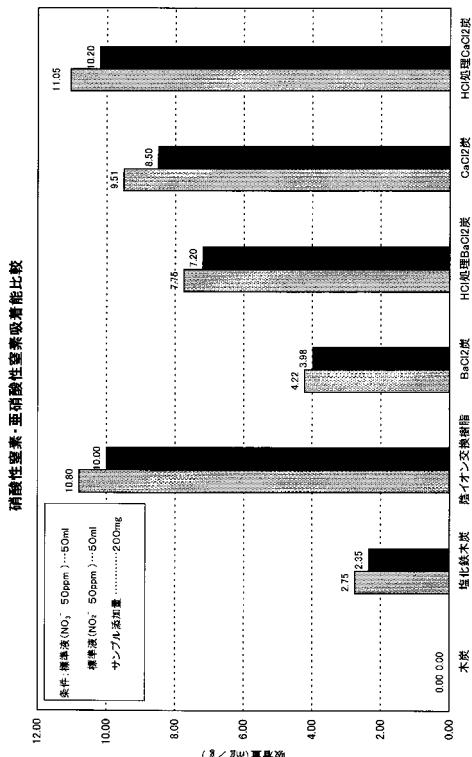
【図19】



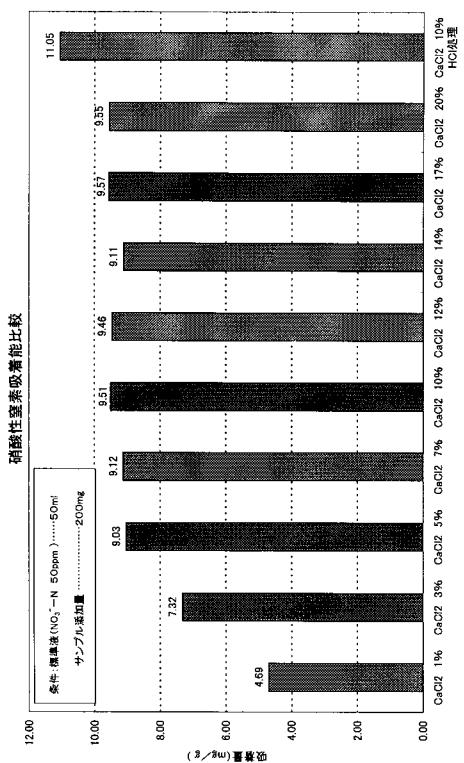
【図20】



【図21】



【図22】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 17/06 (2006.01) C 0 9 K 17/06

H

- (56)参考文献 特開平04-122490(JP,A)
特開平10-017390(JP,A)
特開昭51-003975(JP,A)
特開昭49-030141(JP,A)
特開昭49-054151(JP,A)
特公昭62-018237(JP,B1)
特開2000-319011(JP,A)
特開2002-104816(JP,A)
特開昭48-093591(JP,A)
特開平09-225454(JP,A)
特開平09-314131(JP,A)
特開昭56-160312(JP,A)
特開昭63-129007(JP,A)
特開昭54-033293(JP,A)
特開平11-106751(JP,A)
特開昭52-034260(JP,A)
特開平05-247470(JP,A)
特開平05-098942(JP,A)
特開昭52-016363(JP,A)
第38回 日本水環境学会年会講演集,日本,社団法人 日本水環境学会,2004年 3月1
7日,209
日本土壤肥料学会講演要旨集, Vol. 43, 179

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 5 B 1 / 0 0 ~ C 0 5 G 5 / 0 0
A 0 1 G 1 / 0 0 ~ A 0 1 G 3 3 / 0 2
B 0 1 J 2 0 / 0 4 ~ B 0 1 J 2 0 / 3 4
C 0 9 K 1 7 / 0 2 ~ C 0 9 K 1 7 / 5 2