



(10) 申请公布号 CN 119585397 A

(43) 申请公布日 2025.03.07

(21) 申请号 202380054456.3

(22) 申请日 2023.07.18

(30) 优先权数据

2022-115287 2022.07.20 JP

2023-030760 2023.03.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/026256 2023.07.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/019046 JA 2024.01.25

(71) 申请人 日本制纸株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 柴田晃 中村明彦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

专利代理师 罗文锋 杨思捷

(51) Int.Cl.

C09K 17/32 (2006.01)

A01G 7/00 (2006.01)

A01G 24/27 (2006.01)

A01G 24/30 (2006.01)

C09K 101/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

土壤改良剂

(57) 摘要

本发明以提供土壤改善剂为目的,所述土壤改善剂以木质素系化合物作为有效成分,可谋求有效提高土壤中的微生物量或无机分量。本发明提供以下内容:土壤改良剂,其包含酚式羟基含量为0.1~5.0重量%、甲氧基含量为1.0~15.0重量%、来自磺基的硫原子含量为2.0%以上的木质素磺酸;改良土壤组合物,其包含土壤改良剂和土壤;改良土壤的调制方法,其包括向土壤中添加土壤改良剂;以及植物的生产方法,其使用改良土壤组合物来生产植物。

1. 土壤改良剂,其包含酚式羟基含量为0.1~5.0重量%、甲氧基含量为1.0~15.0重量%、来自磺基的硫原子含量为2.0%以上的木质素磺酸。
2. 根据权利要求1所述的剂,其满足下述中的至少任一项:
木质素磺酸中的
硫原子含量为1.0重量%以上;
钠原子含量为0.3重量%以上;以及
还原性糖类含量为0.1重量%以上。
3. 根据权利要求1或2所述的剂,其中木质素磺酸的羧基含量为0.1~4.5mmol/g。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的剂,其中木质素磺酸的重均分子量(RI)为3,000以上。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的剂,其中木质素磺酸具有来自(聚)环氧烷烃的取代基。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的剂,其中土壤为农业用土壤。
7. 土壤用生物刺激剂,其包含酚式羟基含量为0.1~5.0重量%、甲氧基含量为1.0~15.0重量%、来自磺基的硫原子含量为2.0%以上的木质素磺酸。
8. 改良土壤组合物,其包含根据权利要求1~6中任一项所述的剂或根据权利要求7所述的生物刺激剂和土壤。
9. 改良土壤的调制方法,其包括向土壤中添加根据权利要求1~6中任一项所述的剂或根据权利要求7所述的生物刺激剂。
10. 植物的生产方法,其使用根据权利要求8所述的改良土壤组合物来生产植物。

土壤改良剂

技术领域

[0001] 本发明涉及土壤改良剂。

背景技术

[0002] 土壤的性质在以农业为代表的使用土壤的产业中是重要的。其中,富含微生物或无机成分的土壤在使用其的作物的栽培中具有抑制作物的病害、抑制连作障碍、实现有机农业等优点。

[0003] 作为土壤改良剂,例如专利文献1中记载了:以苏打木质素(Soda lignin)等木质素分解物作为有效成分的土壤改良剂使土壤的硬度降低,所述苏打木质素基于碱性硝基苯氧化的醛收率为5质量%以上,重均分子量为300以上且100,000以下,相对于水的接触角为15°以上。另外,专利文献2中记载了:含有木质素衍生物的土壤改良剂在维持土壤的菌群结构的同时促进团粒,所述木质素衍生物是利用含有规定的有机溶剂的溶剂由含木质素的材料提取的。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2017-190448号公报;

[0007] 专利文献2:日本特开2021-80367号公报。

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 然而,在专利文献1和2中,对土壤中的微生物的增殖、无机成分的增加效果没有任何记载。本发明以提供土壤改善剂为目的,所述土壤改善剂以木质素系化合物作为有效成分,并可谋求有效提高土壤中的微生物量或无机分量。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明提供以下的[1]~[9]。

[0012] [1]土壤改良剂,其包含酚式羟基含量为0.1~5.0重量%、甲氧基含量为1.0~15.0重量%、来自磺基的硫原子含量为2.0%以上的木质素磺酸。

[0013] [2]根据[1]所述的剂,其满足下述中的至少任一项:

[0014] 木质素磺酸中的硫原子含量为1.0重量%以上;

[0015] 钠原子含量为0.3重量%以上;以及

[0016] 还原性糖类含量为0.1重量%以上。

[0017] [3]根据[1]或[2]所述的剂,其中木质素磺酸的羧基含量为0.1~4.5mmol/g。

[0018] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的剂,其中木质素磺酸的重均分子量(RI)为3,000以上。

[0019] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的剂,其中木质素磺酸具有来自(聚)环氧烷烃的取代基。

- [0020] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的剂,其中土壤为农业用土壤。
- [0021] [7]土壤用生物刺激剂,其包含酚式羟基含量为0.1~5.0重量%、甲氧基含量为1.0~15.0重量%、来自磺基的硫原子含量为2.0%以上的木质素磺酸。
- [0022] [8]改良土壤组合物,其包含根据[1]~[6]中任一项所述的剂或[7]所述的生物刺激剂和土壤。
- [0023] [9]改良土壤的调制方法,其包括向土壤中添加根据[1]~[6]中任一项所述的剂或根据[7]所述的生物刺激剂。
- [0024] [10]植物的生产方法,其使用根据[8]所述的改良土壤组合物来生产植物。
- [0025] [11]木质素磺酸的用于制造土壤改良剂或生物刺激剂的用途,所述木质素磺酸的酚式羟基含量为0.1~5.0重量%、甲氧基含量为1.0~15.0重量%、来自磺基的硫原子含量为2.0%以上。
- [0026] 发明效果
- [0027] 根据本发明,提供可适用于各种土壤的土壤改良剂。本发明的土壤改良剂可使土壤中的微生物增殖,使无机成分增加。因此,通过在农业领域利用,可促成农作物的增收,可实现并普及有机农业。

具体实施方式

- [0028] [1.木质素磺酸成分]
- [0029] 本发明的土壤改良剂含有木质素磺酸成分。
- [0030] [木质素磺酸]
- [0031] 木质素磺酸成分主要是包含木质素磺酸的成分,通常来自纸浆的亚硫酸蒸解。木质素磺酸是具有木质素的羟苯基丙烷结构的侧链 α 位的碳断裂而引入了磺基的骨架的化合物。
- [0032] 木质素磺酸可采取盐的形态。作为盐,例如可列举:一价金属盐、二价金属盐、铵盐以及有机铵盐,其中,优选钙盐、镁盐、钠盐、钙/钠混合盐。
- [0033] [取代基]
- [0034] 木质素磺酸包含除磺基以外的取代基。取代基可以是来自木质素的取代基,也可以是通过改性处理引入的原本木质素所不具有的取代基。作为取代基,例如可列举:羟基(酚式羟基、醇式羟基)、甲氧基、羧基、磺甲基、氨基、(聚)氧化烯基。这些之中,更优选以规定的范围包含酚式羟基、甲氧基、磺基、(聚)氧化烯基。由此,可促进植物的生长。
- [0035] -酚式羟基-
- [0036] 酚式羟基通常是与苯等芳环直接键合的羟基。相对于木质素磺酸成分总量,酚式羟基含量优选0.1重量%以上、更优选0.5重量%以上、进一步优选1.0重量%以上、更进一步优选1.1重量%以上。上限优选5.0重量%以下、更优选4.0重量%以下、进一步优选3.0重量%以下、更进一步优选2.7重量%以下。因此,木质素磺酸的酚式羟基含量优选0.1~5.0重量%、更优选0.5~4.0重量%、进一步优选1.0~3.0重量%、更进一步优选1.1~2.7重量%。酚式羟基含量可由利用分光光度计得到的吸光度的测定值来定量。
- [0037] -甲氧基-
- [0038] 甲氧基是用式 $-OCH_3$ 表示的基团。相对于木质素磺酸成分总量,甲氧基含量优选

1.0重量%以上、更优选3.0重量%以上、进一步优选5.0重量%以上、更进一步优选6.0重量%以上。上限优选15.0重量%以下、更优选13.0重量%以下、进一步优选12.0重量%以下、更进一步优选11.5重量%以下。因此,甲氧基含量优选1.0~15.0重量%、更优选3.0~13.0重量%、进一步优选5.0~12.0重量%、更进一步优选6.0~11.5重量%。木质素所具有的甲氧基含量可通过Viebock和Schwappach法来测定。

[0039] -磺基-

[0040] 磺基(磺酸基、磺基)是通常用式 $-SO_3^- M^+$ (M为抗衡阳离子(例如H、Na、Ca、Mg、 NH_4))表示的基团。磺基含量可由来自磺基的硫原子含量(磺基S含量)表示。相对于木质素磺酸成分总量,磺基S含量优选2.0%以上、更优选3.0%以上、进一步优选4.0%以上、更进一步优选4.5%以上。对上限没有特别限制,优选10.0%以下、更优选9.0%以下、进一步优选8.0%以下、更进一步优选7.0%以下。因此,磺基S含量优选2.0~10.0%、更优选3.0~9.0%、进一步优选4.0~8.0%、更进一步优选4.5~7.0%。磺基S含量可通过从木质素磺酸中的总硫原子含量中扣除无机态的硫原子含量来求出。

[0041] -羧基-

[0042] 羧基是通常用式 $-COO^- M^+$ (M为抗衡阳离子(例如H、Na、Ca、Mg、 NH_4))表示的基团。羧基含量优选为规定范围。即,每单位木质素磺酸成分重量,优选0.1mmol/g以上、更优选0.3mmol/g以上、进一步优选0.5mmol/g以上。上限优选4.5mmol/g以下、更优选4.0mmol/g以下、进一步优选3.0mmol/g以下。因此,羧基含量优选0.1~4.5mmol/g、更优选0.3~4.0mmol/g、进一步优选0.5~3.0mmol/g。羧基含量可通过中和滴定来求出。

[0043] - (聚)亚烷基二醇基-

[0044] (聚)亚烷基二醇基是来自(聚)环氧烷烃的取代基。构成聚亚烷基二醇的环氧烷烃单元的平均加成摩尔数通常为1以上、5以上或10以上,优选为15以上、更优选为20以上、进一步优选为25以上或30以上、更进一步优选为35以上。由此,分散性可变得良好。其中,通过为50以上、60以上、70以上、80以上或90以上,水面扩展性进一步提高,因此优选。上限通常为300以下或200以下、优选为190以下、更优选为180以下、进一步优选为170以下。由此,可抑制分散保持性的降低。因此,平均加成摩尔数通常为10~200、优选为15~190、更优选为20~180、进一步优选为25~170。另一方面,可优选为25~300、更优选为30~200、更进一步优选为35~150。对聚亚烷基二醇的碳原子数没有特别限定,通常为2~18,优选为2~4、更优选为2~3。作为环氧烷烃单元,例如可列举:环氧乙烷单元、环氧丙烷单元、环氧丁烷单元,优选环氧乙烷单元或环氧丙烷单元。作为包含(聚)氧化烯基的木质素磺酸,例如可列举:国际公开第2021/066166号中记载的木质素衍生物。

[0045] [无机成分]

[0046] 木质素磺酸成分可进一步包含无机成分。作为无机成分,例如可列举:硫、钙、钠、镁、氮、磷、钾、铁等无机盐、氨、这些无机盐的氧化物(例如氧化硫、氧化镁、氧化钙)、氢氧化物(例如氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钠、氢氧化铵)、碳酸化物(例如碳酸钙、碳酸钠)、硝酸。对无机成分的形式没有特别限定,可以是木质素磺酸的抗衡阳离子、游离的无机成分(例如在制造木质素磺酸时添加的无机成分)。这些之中,优选包含硫、钙、钠、镁、氮、磷、钾中的至少任一者。

[0047] -硫离子-

[0048] 硫离子的含量可表示为木质素磺酸中所含的硫原子含量(总S含量)。总S含量优选1.0重量%以上、2.0重量%以上或3.0重量%以上,更优选4.0重量%以上,进一步优选5.0重量%以上。对上限没有特别限制,优选10.0重量%以下、更优选9.0重量%以下、进一步优选8.0重量%以下。因此,S含量优选1.0~10.0重量%、2.0~10.0重量%或3.0~10.0重量%,更优选4.0~9.0重量%,进一步优选5.0~8.0重量%。总S含量可通过ICP发射光谱分析法来定量。

[0049] -氧化硫-

[0050] 木质素磺酸可包含氧化硫。作为氧化硫,例如可列举:二氧化硫(SO₂)、三氧化硫(SO₃)、四氧化硫(SO₄),优选SO₃、SO₄。SO₃具有转变成SO₄态的可能性,SO₃含量通常为0重量%以上,优选0.001重量%以上、更优选0.005重量%以上、进一步优选0.01重量%以上或0.04重量%以上。上限优选3.0重量%以下、更优选2.0重量%以下、进一步优选1.0重量%以下、更进一步优选0.5重量%以下。因此,SO₃含量通常为0~3.0重量%、优选0.001~3.0重量%、更优选0.005~2.0重量%、进一步优选0.01~1.0重量%、更进一步优选0.04~0.5重量%。SO₄含量优选0.2重量%以上,更优选0.4重量%以上,进一步优选0.5重量%以上、2.0重量%以上或3.0重量%以上。上限优选10重量%以下、更优选9.5重量%以下、进一步优选9.0重量%以下。因此,SO₄含量优选0.2~10重量%、更优选0.4~9.5重量%、进一步优选0.5~9.0重量%、更进一步优选2.0~9.0重量%或3.0~9.0重量%。氧化硫含量可通过离子层析法来定量。

[0051] -磺基S在总S含量中所占的比例-

[0052] 来自磺基的硫原子含量在木质素磺酸中所含的硫原子含量中所占的比例优选0.5以上、更优选0.6以上。对上限没有特别限制,通常为0.9以下,优选为0.8以下。

[0053] -SO₃在SO₄中所占的比例-

[0054] 木质素磺酸中所含的SO₃含量相对于SO₄含量的比率通常为0以上、优选0.01以上、更优选0.02以上。上限优选0.05以下、更优选小于0.03。

[0055] -钠离子、钙离子、镁离子-

[0056] Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺的各离子含量可表示为各自的原子含量。钠原子含量(Na含量)优选0.3重量%以上、更优选0.5重量%以上、进一步优选1.0重量%以上。对上限没有特别限制,优选10.0重量%以下、更优选9.0重量%以下、更优选8.0重量%以下。因此,Na含量优选0.3~10.0重量%、更优选0.5~9.0重量%、进一步优选1.0~8.0重量%。钙原子含量(Ca含量)优选0.001重量%以上、更优选0.01重量%以上、进一步优选0.03重量%以上。上限优选3.0重量%以下、更优选1.0重量%以下。因此,Ca含量优选0.001~3.0重量%、更优选0.01~1.0重量%、进一步优选0.03~1.0重量%。镁原子含量(Mg含量)优选0.05重量%以上,更优选0.07重量%以上,进一步优选0.1重量%以上、0.5重量%以上、1.0重量%以上、2.0重量%以上、3.0重量%以上或3.2重量%以上。上限优选10.0重量%以下、更优选8.0重量%以下、进一步优选5.0重量%以下。因此,Mg含量优选0.05~10.0重量%,更优选0.07~8.0重量%,进一步优选0.1~5.0重量%、0.5~5.0重量%、1.0~5.0重量%、2.0~5.0重量%、3.0~5.0重量%或3.2~5.0重量%。Na含量、Ca含量和Mg含量可通过电感耦合等离子体(ICP)法来定量。

[0057] -还原性糖类-

[0058] 木质素磺酸成分优选进一步包含还原性糖类。在本说明书中,还原性糖类是指具有还原性、即具有在碱性溶液中生成醛基或酮基的性质的糖类。作为还原性糖类,例如可列举:所有的单糖类;麦芽糖、乳糖、阿拉伯糖、蔗糖的转化糖等二糖类;多糖类。还原性糖类通常包含纤维素、半纤维素和它们的分解物。作为纤维素和半纤维素的分解物,例如可列举:鼠李糖、半乳糖、阿拉伯糖、木糖、葡萄糖、甘露糖、果糖等单糖类;木寡糖、纤维寡糖等寡糖类;它们的改性物。改性物是指氧化、磺化等化学改性物,例如可列举:在糖的骨架中引入了羟基、醛基、羰基和磺基等官能团的糖衍生物、2个(2种)以上的该糖衍生物结合而成的化合物。

[0059] 还原性糖类含量优选0.1重量%以上、更优选0.3重量%以上、进一步优选0.5重量%以上或2.0重量%以上。上限优选35重量%以下、更优选30重量%以下、进一步优选25重量%以下。因此,还原性糖类含量优选0.1~35重量%、更优选0.3~30重量%、进一步优选0.5~25重量%或2.0~25重量%。还原性糖类的含量可通过Somogyi-Schaffer法作为葡萄糖量换算值算出。

[0060] [其它成分]

[0061] 木质素磺酸成分可包含除上述以外的成分。例如可列举:有机成分、灰分。作为有机成分,例如可列举:甲酸、乙酸、丙酸、戊酸、丙酮酸、琥珀酸、乳酸等小分子有机物(例如碳原子数为5以下的有机酸)。小分子有机物可单独包含1种,也可包含多种。

[0062] 小分子有机物质量优选0.01重量%以上、更优选0.1重量%以上、进一步优选1重量%以上。上限优选25重量%以下、更优选20重量%以下、进一步优选15重量%以下。因此,小分子有机物质量优选0.01~25重量%、更优选0.1~20重量%、进一步优选1~15重量%。小分子有机物质量例如可作为利用基于醚提取的硅胶柱层析对有机酸进行分别定量时的乙酸级分的量来测定。

[0063] [重均分子量(RI)]

[0064] 木质素磺酸成分的重均分子量(RI)优选3,000以上、更优选3,500以上、进一步优选3,700以上、更进一步优选4,000以上。对上限没有特别限制,优选50,000以下、更优选40,000以下、进一步优选35,000以下。因此,重均分子量(RI)优选3,000~50,000、更优选3,500~50,000、进一步优选3,700~40,000、更进一步优选4,000~35,000。本说明书中的重均分子量(RI)是通过GPC使用差示折射率检测器(RI)求出的重均分子量。

[0065] [重均分子量(UV)]

[0066] 木质素磺酸成分的重均分子量(UV)优选4,000以上、更优选5,000以上、进一步优选6,000以上。上限没有特别限制,更优选70,000以下、进一步优选60,000以下、更进一步优选50,000以下。因此,重均分子量(UV)优选4,000~70,000、更优选5,000~60,000、进一步优选6,000~50,000。本说明书中,重均分子量(UV)是通过GPC使用紫外可见吸光度检测器求出的重均分子量。

[0067] -重均分子量的比率RI/UV-

[0068] 重均分子量(RI)相对于重均分子量(UV)的比率优选0.95以下、更优选0.93以下。下限通常为0.4以上、优选为0.5以上,没有特别限制。

[0069] 作为木质素磺酸成分,例如可选择使用SANLIGHON(预定于2022年7月之后由日本制纸公司销售)中的上述取代基、无机成分量的产品。

[0070] [1.2木质素磺酸成分的制造方法]

[0071] 对木质素磺酸成分的制造方法没有特别限定,例如可通过由木质素纤维素原料经亚硫酸处理的方法、分解木质素并进行碘化的方法来制造。通过调整制造条件,可调整木质素磺酸成分所具有的取代基的种类和含量,以及无机成分、还原性糖类等各成分的种类和含量。

[0072] -原料-

[0073] 作为原料的一个实例的木质素纤维素原料只要是构成体中包含木质素纤维素的原料即可,没有特别限定。例如可列举:木材、非木材等纸浆原料。作为木材,例如可列举:辐射松、鱼鳞云杉、赤松、杉、桧等针叶树木材、白桦、山毛榉等阔叶树木材。木材的树龄、采集部位不限。因此,可将由树龄互不相同的树木采集的木材或由树木互不相同的部位采集的木材组合使用。作为非木材,例如可列举:竹、洋麻、芦苇、稻。木质素纤维素原料可单独使用1种,也可组合2种以上进行使用。

[0074] 作为原料的其它实例的木质素,例如可列举:来自天然的木质素、人工制造的木质素(例如羟基肉桂醇类似物的脱氢聚合物)。

[0075] -亚硫酸处理-

[0076] 亚硫酸处理可通过使亚硫酸和亚硫酸盐中的至少任一者与木质素纤维素原料接触来进行。对亚硫酸处理的条件没有特别限定,只要是可向木质素纤维素原料中所含的木质素的侧链的 α 碳原子中引入磺基的条件即可。

[0077] 亚硫酸处理优选通过亚硫酸蒸解法来进行。由此,可更定量地将木质素纤维素原料中的木质素磺化。亚硫酸蒸解法是使木质素纤维素原料在高温下、在亚硫酸和亚硫酸盐中的至少任一者的溶液(例如水溶液、蒸解液)中反应的方法。该方法已作为亚硫酸纸浆的制造方法在工业上建立并实施,因此在经济性和实施容易性方面有利。

[0078] 作为亚硫酸盐的盐,在进行亚硫酸蒸解的情况下,例如可列举:镁盐、钙盐、钠盐、铵盐。

[0079] 对亚硫酸和亚硫酸盐中的至少任一者的溶液中的亚硫酸(SO_2)浓度没有特别限定,优选 SO_2 的质量(g)相对于100mL反应药液的比率为1g/100mL以上,在进行亚硫酸蒸解的情况下,更优选2g/100mL以上。上限优选20g/100mL以下,在进行亚硫酸蒸解的情况下,更优选15g/100mL以下。 SO_2 浓度优选1g/100mL~20g/100mL,在进行亚硫酸蒸解的情况下,更优选2g/100mL~15g/100mL。

[0080] 对亚硫酸处理的pH值没有特别限定,通常为10以下。在进行亚硫酸蒸解的情况下,优选在酸性下进行,更优选pH 5以下、进一步优选3以下。由此,可高效地取出木质素衍生物(例如木质素磺酸),可获得更高品质的纸浆。pH值的下限优选0.1以上,在进行亚硫酸蒸解的情况下,更优选0.5以上。亚硫酸处理时的pH值优选0.1~10,在进行亚硫酸蒸解的情况下,更优选0.5~5、进一步优选0.5~3。

[0081] 对亚硫酸处理的温度没有特别限定,优选170℃以下,在进行亚硫酸蒸解的情况,更优选150℃以下。下限优选70℃以上,在进行亚硫酸蒸解的情况下,更优选100℃以上。亚硫酸处理的温度条件优选70~170℃,在进行亚硫酸蒸解的情况下,更优选100~150℃。

[0082] 对亚硫酸处理的处理时间没有特别限定,还取决于亚硫酸处理的各种条件,优选0.5~24小时、更优选1.0~12小时。

[0083] 在亚硫酸处理中,优选添加对木质素磺酸供给抗衡阳离子的化合物。通过添加供给抗衡阳离子的化合物,可保持亚硫酸处理中的pH值恒定。作为供给抗衡阳离子的化合物,例如可列举:MgO、Mg(OH)₂、CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃、NH₃、NH₄OH、NaOH、NaHCO₃、Na₂CO₃。抗衡阳离子优选镁离子、钠离子。

[0084] 在亚硫酸处理中使用亚硫酸和亚硫酸盐中的至少任一者的溶液的情况下,根据需要,溶液中除了SO₂以外,还可含有上述抗衡阳离子(盐)、蒸解渗透剂(例如蒽醌磺酸盐、蒽醌、四氢蒽醌等环状酮化合物)。

[0085] 对进行亚硫酸处理时使用的设备没有限定,例如可使用通常已知的溶解纸浆的制造设备等。

[0086] 为了从亚硫酸和亚硫酸盐中的至少任一者的溶液中分离中间产物,按照常规方法进行即可。作为分离方法,例如可列举:亚硫酸蒸解后的亚硫酸蒸解废液的分离方法(例如过滤)。

[0087] 通过亚硫酸处理获得的(例如将亚硫酸溶液的不溶物过滤后作为滤液或滤渣优选作为滤液获得的)木质素磺酸可直接地或根据需要进行浓缩并作为有效成分即木质素磺酸成分使用。另一方面,根据需要,可进一步进行其它处理。由此,可提高纯度,或者可引入原料原本不具有的其它取代基。作为其它处理,例如可列举:碱处理、氧化处理、透析处理、超滤处理、修饰处理和它们的组合。

[0088] (碱处理)

[0089] 碱处理只要将对象样品置于碱性条件下即可。置于碱性条件下通常是指置于pH值为8以上、优选pH值为9以上的水溶液中。pH值的上限通常为14。

[0090] 在碱处理中,通常使碱性物质与亚硫酸处理物接触。对碱性物质没有特别限定,例如可列举:氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、氨。其中,优选氢氧化钠、氢氧化钙。碱性物质可单独使用1种,也可组合2种以上进行使用。

[0091] 作为使碱性物质与亚硫酸处理物接触的方法,可示例:调制亚硫酸处理物的分散液或溶液(例如水分散液、水溶液),向该分散液或溶液中添加碱性物质的方法;或向亚硫酸处理物中添加碱性物质的溶液或分散液(例如水分散液、水溶液)的方法。

[0092] 对碱处理的温度没有特别限定,优选40℃以上、更优选60℃以上。上限优选150℃以下、更优选120℃以下、进一步优选110℃以下。

[0093] 关于碱处理中的碱性物质的量,相对于亚硫酸处理物的固体成分质量,或者在调制将碱处理提取物分散于水性溶剂(例如水)而得到的水溶液或分散液的情况下,相对于水溶液或分散液的质量,优选0.5~40质量%、更优选1.0~30质量%。

[0094] 对碱处理的时间没有特别限定,优选0.1小时以上、更优选0.5小时以上。上限优选10小时以下、更优选6小时以下。

[0095] 在碱处理之前,根据需要,可进行亚硫酸处理物的溶解、分散处理、浓度调节(调制水等水性溶剂的溶液或分散液)。分散处理可采用通过圆盘精磨机,添加至混合器或分散器,捏合机处理等来进行。浓度调节例如可使用水等水性溶剂来进行。

[0096] (氧化处理)

[0097] 氧化处理可对亚硫酸处理后得到的处理物(例如过滤后的滤液)或碱处理后的处理物进行。氧化处理只要适当使用氧化剂进行即可,在氧化剂为气体的情况下,可通过向滤

液中通入气体来进行。在氧化剂为液体的情况下,可通过向滤渣或滤液中添加液体来进行。氧化剂优选空气、氧、过氧化氢、臭氧或它们的组合。氧化处理优选在碱性条件下进行(碱性氧化处理)。碱性氧化处理的处理pH通常为8以上、优选10以上、更优选12以上。氧化处理的温度通常为20~200℃、优选为50~180℃。氧化处理的时间通常优选0.1小时以上、更优选0.5小时以上。上限优选5小时以下、更优选3小时以下。

[0098] (透析处理或UF处理)

[0099] 透析处理可对亚硫酸处理后得到的处理物(例如过滤后的滤液)进行。作为透析膜,例如可列举:乙酸纤维素等纤维素系膜,乙烯-乙醇醇、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚砜、聚醚砜等合成高分子系膜,分子量分级通常为5,000~100,000、优选为7,000~80,000、更优选为10,000~50,000。

[0100] 可采用超滤处理(UF处理)来代替透析处理。作为UF膜,可使用公知的UF膜。例如可列举:中空纤维膜、螺旋膜、管状膜、平膜。UF膜的材料可使用公知的材料。例如可列举:乙酸纤维素、芳族聚酰胺、聚乙烯醇、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯腈、陶瓷。需要说明的是,UF膜可以是市售品。

[0101] UF膜的分级分子量优选5,000~30,000、更优选10,000~25,000、进一步优选15,000~23,000。若使用分级分子量为5,000以上的UF膜,则可防止处理液的分离速度变得过慢。另外,若使用分级分子量为30,000以下的UF膜,则可防止木质素变得不从处理液中分离。

[0102] 使用UF膜的UF处理的浓缩倍率可任意设定。即,在浓缩液的流出量为任意量时,停止UF处理即可。优选地,浓缩至2~6倍为优选的。浓缩至2~6倍是指原液(黑液)量变为1/2~1/6的量。

[0103] 对UF处理时的处理液的温度没有特别限定。例如优选20~80℃,若考虑到UF膜材质的耐热方面,则更优选20~70℃。UF处理时的处理液的pH值优选2~11。UF处理时的黑液的固体成分浓度(w/w)优选2~30%、更优选5~20%。

[0104] 作为修饰处理,例如可示例:水解、烷基化、烷氧基化、磺化、磺酸酯化、磺甲基化、氨甲基化、脱磺化、碱化、与(聚)氧化烯的缩合反应等化学改性修饰的方法;通过超滤对木质素磺酸进行分子量分级的方法。其中,作为化学改性修饰的方法,优选选自水解、烷氧基化、脱磺化和烷基化、与(聚)氧化烯的缩合反应(例如国际公开第2021/066166号)中的1种或2种以上的反应。

[0105] [1.3土壤改良效果]

[0106] 木质素磺酸成分具有改良土壤的效果。

[0107] [土壤]

[0108] 对象土壤只要是天然土壤即可,可以是砂、细土、粘土中的任一种。作为砂,例如可列举:粗砂、细砂、砂砾。作为土,例如可列举:暗色土壤(例如火山灰土)、洪积土壤(例如红黄色土、褐色森林土、红色森林土、红土、黄土、暗红色土、灰色高地土、潜育高地土)、冲积土壤(例如褐色低地土、灰色低地土、沙丘生土)。对土壤的塑性没有特别限定,例如可以是重粘土、粘土、粘壤土、壤土、沙壤土、砂土、砾土、腐殖土中的任一种。作为土壤的用途,没有特别限定,可列举:农业用(例如水田土壤、旱田土壤、森林土壤、草地土壤(例如牧场、赛马场))、土木用、绿地用(例如庭院、公园、学校、设施等的草坪、花坛用),优选农业用。

[0109] 作为土壤的改良,例如可列举:土壤中的无机成分(例如磷原子、铁原子等)量的增加、微生物的增殖、农药的分散、团粒化的促进。

[0110] [1.4生物刺激剂]

[0111] 木质素磺酸成分通过有效利用植物或其周边环境原本具有的自然力,可改善植物或土壤的生理状态,使土壤中的微生物增殖或将无法作为养分吸收的形态的无机成分(磷、氮或铁等)调整成可吸收的形态,因此也可作为土壤用生物刺激剂使用。作为生物刺激剂使用的情况下的对象土壤与对土壤改良剂说明的内容相同。

[0112] [1.5任意成分]

[0113] 上述各剂(土壤改良剂、生物刺激剂)根据需要可包含除木质素磺酸成分以外的成分(任意成分)。作为任意成分,例如可列举:除木质素磺酸成分以外的土壤改良成分(例如糖类(例如葡萄糖)、无机成分、聚羧酸)、除木质素磺酸成分以外的生物刺激剂、赋形剂、着色剂、防腐剂、pH调节剂、稳定剂、崩解剂、载体、粘合剂、pH调节剂、消泡剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂等任意成分(制剂用助剂)。

[0114] 关于作为土壤改良成分的无机成分,例如可列举:必需元素的氮、磷、钾和微量元素的硫、钙、镁、铁、锰、锌、硼、钼、氯、碘、钴等的无机盐,其氧化物,包含这些的无机盐。作为无机盐,例如可列举:氢氧化镁、氧化镁、碳酸钙(消石灰)、硝酸钾、硝酸铵、氯化铵、硝酸钠、磷酸氢钾、磷酸二氢钠、氧化钾、氯化钾、硫酸钾(硫钾)、硫酸铵(硫铵)、硫酸镁、硫酸钙、硫酸亚铁、硫酸铁、硫酸锰、硫酸锌、硫酸铜、硫酸钠、氯化钙、氯化镁、硼酸、三氧化钼、钼酸钠、碘化钾、氯化钴、磷酸二氢钙、它们的混合物(例如过磷酸石灰(磷酸二氢钙与硫酸钙的混合物))、它们的水合物。

[0115] 作为其它生物刺激剂,例如可列举:来自生物的材料(例如腐殖酸、黄腐酸等有机酸、腐殖质;海藻;木霉菌、菌根菌、酵母、枯草芽孢杆菌、根瘤菌等微生物;动植物;它们的代谢物)、来自提取物海藻的材料(海藻及其提取物)、糖类(例如多糖)、肽(包括氨基酸)、矿物质、维生素等。

[0116] 任意成分的含量可根据任意成分的分类选择适量。

[0117] [1.6剂型、制造方法]

[0118] 作为上述各剂(土壤改良剂、生物刺激剂)的剂型,例如可列举:粉状、颗粒状、粒状、液态,没有特别限定。通过为颗粒状、粒状,可使散布变得容易。另外,通过为液态,使得与功能成分混合变得容易,混合后可使浆料稳定化。各剂可与功能成分一同制成制剂,也可另外制成制剂。各剂的制造方法可根据剂型适当选择适当的方法。

[0119] [2.改良土壤组合物]

[0120] 添加有上述土壤改良剂或生物刺激剂的土壤作为改良土壤组合物,可用于农业用、土木用等各种用途,优选农业用。由此,可期待作物的增收,实现并普及有机农业。

[0121] 在改良土壤组合物中,各剂的含量以木质素磺酸成分的量计,每单位土壤重量通常为0.000001重量%以上、优选0.00001重量%以上、进一步优选0.00005重量%以上。上限没有特别限定,通常为10重量%以下。

[0122] 改良土壤组合物可含有本发明的土壤改良剂或生物刺激剂以及除土壤以外的其他成分。作为其它成分,可列举:除本发明的土壤改良剂以外的土壤改良剂、人工土壤(例如碳化稻壳、椰子纤维、蛭石、珍珠岩、泥炭藓、玻璃珠、稻壳等人工土壤;发泡酚醛树脂、岩棉

等多孔性成型品；固化剂（例如琼脂或结冷胶）、这些中的2种以上的组合）。其他成分的含量可分别选择适量。

[0123] [3.改良土壤组合物的调制方法]

[0124] 改良土壤组合物可向土壤中添加土壤改良剂或生物刺激剂来调整。混合时，根据需要可使用搅拌机器。除土壤改良剂和土壤以外的其他成分可与土壤改良剂一同添加至土壤中，也可依次添加。

[0125] [4.植物的生产方法]

[0126] 改良土壤组合物可用于植物的生产。

[0127] [植物]

[0128] 对象植物可列举：草本植物、木本植物。作为草本植物，例如可列举：十字花科、豆科、葫芦科、茄科、辣椒科、蔷薇科、锦葵科、禾本科、葱科、石蒜科、菊科、苋科、伞形科、姜科、唇形科、天南星科、旋花科、薯蓣科、莲科等的植物。具体而言，例如可列举：小松菜、白菜、洋葱、葱、大蒜、薤、韭菜、腌菜类、青梗菜、卷心菜、花椰菜、西兰花、孢子甘蓝、芦笋、生菜、茼蒿、芹菜、菠菜、茼蒿、欧芹、鸭儿芹、水芹、土当归、囊荷、蜂斗菜、紫苏等叶菜类；大豆、毛豆、蚕豆、豌豆、黄瓜、茄子、甜瓜、玉米、南瓜、西瓜、番茄、甜椒、草莓、秋葵、扁豆等果菜类；胡萝卜、芜菁、萝卜、牛蒡、马铃薯、芋头、甘薯、山药、生姜、莲藕等根菜类；稻类（例如水稻、早稻）、麦类（例如小麦、大麦）；花卉类。作为木本植物，例如可列举：杉属（例如杉）、桧属（例如桧）、松科（松属（例如黑松）、落叶松属（例如落叶松、库页落叶松）、冷杉属（例如库页冷杉）、桉属（例如桉树）、樱属（例如樱、梅、毛樱桃）、芒果属（例如芒果）、相思树属、杨梅属、栎属（例如栎树）、葡萄属、苹果属、蔷薇属、山茶属（例如茶）、蓝花楹属（例如蓝花楹）、鳄梨属（例如鳄梨）、梨属（例如梨）、白檀属（例如白檀（檀香木））。这些之中，优选草本植物、更优选十字花科和豆科植物。

[0129] 改良土壤组合物可在植物的生长发育期间的整个期间使用，也可在其一部分期间使用。另外，不仅可用于从种子、苗开始的育种，还可用于插枝、插穗等组织培养。

[0130] 在使用改良土壤组合物的植物生产时，对植物的栽培条件（例如温度、光量、浇水量、湿度、二氧化碳浓度、这些有无调整、播种密度、浇水方法、浇水量、有无栽培设施/容器（例如育苗槽、育苗钵、育苗盆、育苗箱、育苗盘））没有特别限定，可适当选择。另外，可在改良土壤组合物中添加肥料。作为肥料，例如可列举：无机成分、银离子、抗氧化剂、碳源、维生素类、氨基酸类、植物激素类等可成为植物的营养素的供给源的成分。对添加剂的形态没有特别限定，可以是固态物（例如粉剂、粒剂）或液体（例如液肥）中的任一种。

[0131] 实施例

[0132] 以下，通过实施例来说明本发明。以下的实施例并限定本发明。

[0133] 实施例中使用的主要样品的组成显示于表1。

[0134] [表1]

[0135] 表1. 实施例中使用的主要样品

样品	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
	木质素 磺酸	木质素磺酸 (减少还原糖)	木质素磺酸 (Na 盐, 纯度提高)	AZUMIN (DENKA 公司制造)
酚式羟基 ^{*2} [%] ^{*1}	1.24	1.75	2.52	1.26
羧基 ^{*3} [mmol/g]	1.25	2.44	0.53	1.31
还原性糖类 ^{*4} [%] ^{*1}	21.60	7.06	0.95	22.19
OCH ₃ ^{*5} [%] ^{*1}	6.52	7.83	11.21	6.82
S ^{*6} [%] ^{*1}	7.81	6.69	7.12	5.45
SO ₃ ^{*7} [%] ^{*1}	0.19	0.05	0.02	0.59
SO ₄ ^{*7} [%] ^{*1}	8.24	4.32	1.00	1.50
磺基 S ^{*8} [%] ^{*1}	5.0	5.23	6.8	4.82
分子量 Mw (RI) ^{*9}	4,100	4,700	12,900	4,400
分子量 Mw (UV) ^{*10}	7,000	7,800	14,300	5,000
Ca ^{*11} [%] ^{*1}	0.43	0.88	0.04	2.31
Na ^{*11} [%] ^{*1}	1.2	1.66	6.1	0.55
Mg ^{*11} [%] ^{*1}	3.8	3.7	0.2	0.97

[0137] [表1的脚注]

[0138] *1“%”表示相对于样品的干燥重量的质量%。

[0139] *2酚式羟基量

[0140] 从包含木质素样品的碱性溶液的吸收光谱中扣除包含相同浓度的木质素的中性溶液的吸收光谱,从而得到离子化差示光谱,通过下式求出酚式羟基(%)。式中, $\Delta \alpha_{\max}$ [L/(g · cm)] 表示差示吸光系数(中野准三编“木质素的化学-基础与应用-增补修订版”UNI出版,1990年(平成2年)5月25日发行,541页)。

[0141] 酚式羟基(%) = $(17 \times \Delta \alpha_{\max}) / 4100 \times 100$

[0142] *3羧基量

[0143] 调制60ml样品的0.5质量%水分散体,加入0.1M盐酸水溶液,使达到pH 2.5。之后,滴加0.05N的氢氧化钠水溶液,测定电导率直至pH达到11。根据在电导率变化缓慢的弱酸的中和阶段中消耗的氢氧化钠量(a),使用下式进行计算:

[0144] 羧基量 [mmol/g样品] = $a[\text{ml}] \times 0.05 / \text{样品的质量}$

[0145] *4还原性糖类量

[0146] 木质素肥料中的还原性糖类的含量是通过将由Somogyi-Schaffer法测定的测定值换算成葡萄糖量来计算的。

[0147] *5甲氧基(OCH₃)基含量

[0148] 木质素所具有的甲氧基含量通过基于Viebock和Schwappach法的甲氧基的定量法(“木质素化学研究法”,第336~340页,1994年(平成6年),UNI出版发行)测定。

[0149] *6总硫原子(S)含量

[0150] S含量通过ICP发射光谱分析法定量。

[0151] *7氧化硫(SO₃、SO₄)含量

[0152] SO₃含量和SO₄含量分别通过离子层析法定量。

[0153] *8磺基的硫原子(S)含量

[0154] 磺基的S含量通过下式求出。

- [0155] 磺基的S含量(质量%) = S含量(质量%) - 无机态S含量(质量%)
- [0156] 式中,质量%是S含量相对于木质素磺酸的固态物量的比率。
- [0157] S含量是基于上述方法的测定值。无机态S含量是通过上述方法求出的SO₃含量和SO₄含量的总计量。
- [0158] *9重均分子量(RI)
- [0159] 通过凝胶渗透层析法(GPC)在以下的条件下进行测定。
- [0160] 测定装置:东曹制造。
- [0161] 所用柱:Shodex Column OH-pak SB-806HQ、SB-804HQ、SB-802.5HQ;
- [0162] 洗脱液:0.05mM硝酸钠/乙腈8/2(v/v);
- [0163] 标准物质:聚乙二醇(东曹公司制造或GL Science公司制造);
- [0164] 检测器:差示折射计(东曹公司制造);
- [0165] 标准曲线;聚乙二醇基准。
- [0166] *10重均分子量(UV)
- [0167] 除了使用UV检测器(280nm,东曹公司制造)作为检测器以外,在与上述基于RI检测的重均分子量相同的条件下进行。
- [0168] *11Ca含量、Na含量、Mg含量
- [0169] 利用电感耦合等离子体(ICP)法定量各金属离子(Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺),将定量结果分别换算成Ca含量、Na含量和Mg含量(质量%)来计算。
- [0170] <制造例1:样品1的制造>
- [0171] 基于亚硫酸蒸解法对木材(辐射松)进行亚硫酸处理,得到了中间组合物。在亚硫酸处理中,使用SO₂浓度为4g/100mL的亚硫酸镁溶液,并设为温度140℃、pH 2、处理时间3小时。接下来,过滤分离不溶物,将所得滤液用旋转蒸发器浓缩至固体成分为50%,得到了中间组合物A。通过喷雾干燥,得到了作为固体化组合物的样品1。
- [0172] <制造例2:样品2的制造>
- [0173] 由制造例1中得到的中间组合物A进行碱反应(氢氧化钙溶液的添加率为9wt.%(相对于固体成分),反应温度为90℃,反应时间4小时)和氧化反应(利用氧气进行的处理,氧气压力为200kPa,反应时间为2小时),将其调节至pH 7.0。对其进行喷雾干燥,从而得到了作为固体化组合物的样品2。
- [0174] <制造例3:样品3的制造>
- [0175] 基于亚硫酸蒸解法对木材(辐射松)进行亚硫酸处理,得到了中间组合物。在亚硫酸处理中,使用SO₂浓度为4g/100mL的亚硫酸钠溶液,并设为温度140℃、pH 2、处理时间3小时。接下来,过滤分离不溶物,将所得滤液调节至pH 5.0。用分级分子量为20000的聚砜系超滤膜对其进行超滤处理,并对该浓缩液进行喷雾干燥,从而得到了作为固体化组合物的样品3。
- [0176] <试验例1:对微生物活性的影响(实施例1~3和比较例1~2)>
- [0177] [二氧化碳产生量]
- [0178] 向火山灰土(日本埼玉县北本产)和红黄色土(日本爱知县高师原产)中分别混合表2所示的各样品以调制土壤样品,在26.5℃、湿度50%的条件下静置。使用二氧化碳吸收剂,按照以下顺序测定调制后经过30天后的土壤样品的二氧化碳量。在烧杯中装入土壤样

品和8mL 0.1N的NaOH,培养24小时后,添加1mL 50%的氯化钡,使NaOH所吸收的二氧化碳成为白色沉淀。以酚酞作为指示剂,用0.1N盐酸对剩下的氢氧化钠进行滴定。

[0179] 另外,将50g火山灰土的土壤样品填充至回流装置中,使0.3L培养液(组成:1.2%的木质素溶液)回流7天后,利用稀释平板法(培养基:使用白蛋白琼脂培养基(0.25g/L的鸡蛋白蛋白、1.0g/L的葡萄糖、0.5g/L的 K_2HPO_4 、0.2g/L的 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、1mL 1%的 $Fe(SO_4)_3$ 、18.0g/L的琼脂,pH 6.8-7.0)、培养期间为26.5°C、14天),按照常规方法测量回流液和回流土壤各自的菌落数(N=1:表3)。

[0180] [表2]

[0181] 表2.微生物活性试验中使用的样品(单位:mg/100g土壤)

编号	使用的样品和添加量	木质素磺酸*2	还原性糖类	小分子化合物*1	灰分*2	S	总MgO*3	总CaO*3	SO ₂ *4	C*5
比较例1	未添加	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例1	样品2 1%	510	44	115	108	50	56	18	1.5	433
实施例2	样品2 0.1%	5.1	4.4	11.5	10.8	5.0	5.6	1.8	0.15	43.3
实施例3	样品2的透析处理物*6 1%	977	0.14	14	70	51	37	20	5	466
比较例2	葡萄糖*7 0.014%	-	0.14	-	-	-	-	-	-	0.14

[0182] [表2的脚注]

[0184] *1小分子有机物是通过蒽酮显色物水溶物(相对于干土为4倍量)来测定的。

[0185] 水溶物:用相对于干土为4倍量的水浸出;

[0186] 酸溶物:用相对于干土为4倍量的0.5N- H_2SO_4 水浸出。

[0187] 对于这两种物质,向试管(直径为23mm)中加入5mL样品(以葡萄糖计为10~100g)和10mL蒽酮试剂(0.2%蒽酮的95% H_2SO_4 溶液),放置冷却。放置冷却后,在625nm下与标准物质(葡萄糖)进行比色定量。

[0188] 有机酸:将40mL水溶物用1N-NaOH中和,之后进行减压浓缩干燥固化。对40mL酸溶物连续48小时直接进行液体醚提取,将提取物中和后进行减压浓缩干燥固化。通过硅胶柱层析分别对其直接进行有机酸的分级定量。需要说明的是,级分I表示丁酸、丙酸、戊酸等,II表示乙酸,III表示甲酸、丙酮酸,进而IV表示乳酸、琥珀酸等,级分II的量作为有机酸量显示于表2。

[0189] *2灰分是根据JIS P 8251:2003“纸、板纸和纸浆-灰分试验方法-”,通过550°C焚烧处理进行测定的。

[0190] *3总CaO、MgO是通过ICP测定Ca、Mg,并换算成氧化物的。

[0191] *4SO₂通过离子层析法来测定。

[0192] *5碳量C是用1/10-1/15M的磷酸二氢钾溶液稀释至6倍而呈弱酸性后,用N₂气进行曝露以去除溶存二氧化碳,用总有机碳计进行测定的。

[0193] *6透析木质素是样品2的透析处理物。透析使用透析膜(BIOTECH CE TRIAL KIT,

Funakoshi株式会社制造),在进行3.5-5.0kDa分级的条件下进行的。

[0194] *7葡萄糖使用富士胶片和光纯药制造的D-(+)-葡萄糖。

[0195] 需要说明的是,还原性糖类、硫通过表1的脚注所示的方法定量。

[0196] [表3]

[0197] 表3.微生物活性试验结果

		CO ₂ 产生量		回流开始7天后的菌落数	
		火山灰土	红黄色土	火山灰土	
编号	使用的样品	CO ₂ mol/100 g 干土	CO ₂ mol/100 g 干土	回流液	回流土壤
比较例1	未添加	45.7×10 ⁻⁴	16.3×10 ⁻⁴	1.0×10 ^{2.9}	1.0×10 ^{6.5}
[0198] 实施例1	样品2 1%	114.3×10 ⁻⁴	93.5×10 ⁻⁴	1.0×10 ^{4.6}	1.0×10 ^{7.3}
实施例2	样品2 0.1%	54.6×10 ⁻⁴	24.0×10 ⁻⁴	-	-
实施例3	样品2的 透析物1%	56.1×10 ⁻⁴	33.2×10 ⁻⁴	-	-
比较例2	葡萄糖 0.014%	44.9×10 ⁻⁴	18.7×10 ⁻⁴	-	-

[0199] 与比较例1和比较例2相比,使用了含有木质素磺酸的样品的实施例1~3的土壤样品(火山灰土和红黄色土一并)的二氧化碳产生量多(表3),暗示了通过添加木质素磺酸,微生物的生长发育环境得到提高。另外,与未添加的比较例1相比,实施例1的回流液和回流土壤的菌落数增加,由此暗示了细菌等微生物的生长发育环境得到提高,土壤被活化(表3)。

[0200] <试验例2:对水田耕作土中的2价铁离子含量的影响(实施例4~5和比较例3)>

[0201] 向7.2g的2mm以下的风干细土(日本长野县水田耕作土)中添加表4所示量的表4中记载的样品,采集到20mL(±5g)注射筒中,再采集10g水进行灌水(再现水田状态),直接在26.5℃的恒温室内培养35天。风干细土与水的比例调整至(1:2)。培养开始后,使用pH 2.8的1M乙酸钠-盐酸缓冲液从第0天、第2天、第7天、第14天、第21天和第35天的样品中提取,利用邻菲咯啉法进行2价铁离子(FeII)的比色定量。即,使用按照以下方法制作的标准曲线,算出2价铁离子量(N=1:表5)。

[0202] 1.使用刻度移液管分别逐一精确地量取0.0、0.2、0.4、0.6、0.8mL铁的标准溶液(50μg/mL)至5个10mL的容量瓶中。

[0203] 2.加入0.4mL的6mol/L的盐酸后,加入0.25mL氯化羟铵溶液(100g/L),振荡混合。

[0204] 3.加入0.5mL菲咯啉溶液(1g/L)和1mL乙酸钠溶液(500g/L)后,加入离子交换水,精确定容至10mL。

[0205] 4.以离子交换水为参考(参照),测定510nm的吸光度。

[0206] [表4]

[0207] 表4.使用的试剂的添加量和组成

编号	使用的样品	样品中					
		还原性糖类 [%]	OCH ₃ [%]	S [%]	SO ₃ [%]	SO ₄ [%]	磺基[%]
[0208] 比较例 3	未添加	-	-	-			-
实施例 4	样品 2 0.1%	7.06	7.83	6.69	0.05	4.32	5.23
实施例 5	样品 2 1.0%	7.06	7.83	6.69	0.05	4.32	5.23

[0209] [表5]

[0210] 表5.2价铁离子的测定结果

编号	使用的样品	2 价铁离子含量[单位: $\mu\text{g/mL}$]					
		第 0 天	第 2 天	第 7 天	第 14 天	第 21 天	第 35 天
[0211] 比较例 3	未添加	0	23	200	362	474	600
实施例 4	样品 2 0.1%	5	64	273	481	547	656
实施例 5	样品 2 1.0%	35	71	350	575	694	717

[0212] 与未添加的比较例3相比,含有木质素磺酸的实施例4和5的2价铁离子的含量高,其中实施例5显示出显著高的数值(表5)。

[0213] <试验例3:对磷酸渗透量的影响(实施例6~7和比较例4)>

[0214] 将风干土(洪积火山灰无肥料土壤、重粘土质土壤、洪积红色森林土)供给至2mm的筛,以通过部分作为样品土(表6)。量取50g样品土至500mL的烧杯中,添加225mL下述的含P水溶液进行充分搅拌,之后在常温下放置24小时。向其中添加水,在含有土壤的状态下,得到了总量为500mL的水田水样品。将其用干燥滤纸(东洋滤纸No.5A)过滤。取一部分滤液至铝制测定皿中,进行蒸发干燥固化,用G.M计数器测定计数值(C.P.M:每分钟计数(Counter Per Minute)),与标准P的计数值进行比较,计算水田水样品中的总P值。磷酸吸收率以土壤吸附的 P^{32} 相对于添加的总P的%表示(N=1:表7)。所使用的 P^{32} 是英国放射化学中心(The Radiochemical Centre)制造的正磷酸盐溶液(pH 2-3),放射化学纯度>99%。

[0215] [含P水溶液]

[0216] P_2O_5 550mg (NaH_2PO_4);

[0217] N 50mg (NH_4Cl);

[0218] K 50mg (KCl);

[0219] 将木质素样品以相对于土壤为0.0001% (=0.05mg)、0.001% (=0.5mg)的方式溶解于含P水溶液中。

[0220] [表6]

[0221] 表6.样品土的组成

编号	使用的样品	相对于样品土的重量比率					
		还原性糖类 [%]	OCH ₃ [%]	S [%]	SO ₃ [%]	SO ₄ [%]	磺基 S [%]
[0222] 比较例 4	未添加	-	-	-	-	-	-
实施例 6	样品 2 0.1%	7.06	7.83	6.69	0.05	4.32	5.23
实施例 7	样品 2 1.0%	7.06	7.83	6.69	0.05	4.32	5.23

[0223] [表7]

[0224] 表7. 磷酸渗透试验结果

编号	使用的样品	水田水中残留的磷酸(计算值: %)		
		洪积火山灰无肥料土壤	重粘土质土壤	洪积红色森林土
[0225] 比较例 4	未添加	13	41.2	58.4

[0226] 实施例 6	样品 2 0.0001%	26	63	76
实施例 7	样品 2 0.001%	23	50	63

[0227] 与未添加的比较例4相比,使用了木质素磺酸的实施例6和7的各土壤中水田水的磷酸残留量多(表7)。

[0228] <试验例4: 碳酸钙分散试验(B型粘度试验)(实施例8、比较例5~6)>

[0229] 评价对用作农药的增量剂的碳酸钙的分散性的影响。

[0230] 向172.44g碳酸钙(含水率30%)中添加37.56g水和表8所示的各分散剂并进行搅拌,调制了浆料。水和碳酸钙的浆料浓度为57%,分散剂的添加量(固体成分添加率)相对于浆料总量为0.05或0.1%。搅拌使用均质分散器以3000rpm进行2分钟。使用B型粘度计(东机产业公司制造),在20℃、60rpm、3号转子或2号转子、无防护的条件下测定搅拌后的浆料的B型粘度(表8)。

[0231] [表8]

[0232] 表8. 试验结果

	样品名称	固体添加率(%)	B型粘度(mPa·s)
[0233] 比较例 5	仅水	0	724
		0	730
实施例 8	样品 3	0.05	443
		0.10	223
比较例 6	样品 4	0.05	752
		0.10	690

[0234] 与仅使用水的比较例5相比,使用样品3的实施例8为低粘度。

[0235] <试验例5: 团粒化作用(实施例9~13和比较例7~8)>

[0236] 采集50~100g各供试土壤(表9)至培养皿(90mm×20mm)或烧杯(200cc)中,施用表9、10所示量(重量%:相对于绝对干燥土壤)的样品并充分搅拌后,加入最大客水量的60%的水,在30℃下培养7天。培养后风干5~7天,得到了团粒分析用样品(N=3)。团粒分析利用

水筛法按照常规方法进行。分析结果以0.25mm以下的颗粒的团粒化度表示,比较团粒形成力。团粒化度通过下式来计算。

[0237] 团粒化度(%) = {(2次颗粒-1次颗粒)/供试土壤绝对干燥量} × 100

[0238] [表9]

[0239] 表9团粒化与土壤添加剂的种类(样品2、6:添加0.1重量%)的关系(单位:%)

[0240]

	实施例9	比较例7	比较例8
供试土壤	样品2	样品4AZUMIN	空白
日本茅岳重粘土旱田土壤	19.4	18.5	17.2
红色瘦土火山灰旱田土壤	41.6	34.0	40.8
日本西条洪积旱田土壤	16.2	15.8	12.4
日本西条洪积森林土壤	35.4	33.2	25.6

[0241] [表10]

[0242] 表10木质素磺酸成分(样品2)的添加量与团粒化度(单位:%)的关系

[0243]

	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
供试土壤	添加量(%: 相对于绝对干燥土壤)			
	1.0	0.5	0.25	空白
日本茅岳重粘土旱田土壤	21.6	23.8	22.8	20.0
日本鸿巢冲积水田土壤	30.4	30.8	28.4	26.6
日本磐田原洪积旱田土壤	36.4	31.4	32.6	21.8
红色瘦土火山灰旱田土壤	40.0	41.8	44.4	38.6
日本西条洪积旱田土壤	38.3	32.3	24.6	14.1
日本西条洪积森林土壤	36.5	35.9	30.0	23.7

[0244] 与AZUMIN相比,木质素磺酸成分的团粒化效果高,另外,处于对应于添加量可见高的团粒化效果的倾向中。

[0245] 实施例的结果显示:木质素磺酸成分在土壤中显示良好的分散性,并且,还可提高同时添加的其他成分的分散性;以及,因土壤熟化变得良好而可提高团粒形成等效果,因此作为土壤改良剂有效。另外,这些结果显示:木质素磺酸作为生物刺激剂也有效,推测其原因在于给土壤带来更好的生理状态。通过使用本发明的木质素磺酸作为生物刺激剂,不仅可提高作物的品质(减少作物的腐败数量、增加产量等),还可通过提高肥料效果来改善产量。