

土 壤 化 学 1 4 イ オ ウ の 循 環

宇宙で10番目に多量に存在する元素（重量では5番目）
天然には頁岩、石灰岩、砂岩等の中の石膏やパイライト
瀝青質の頁岩、各種の堆積物やソルトドームの中には原子状Sとして、
また土壤や海底の腐植物質の構成部分として存在する。
イオウは全ての生物の成分でもあり、タンパク質の成分として窒素と同様に重要である。

イオウは必須の成分であるにもかかわらず、植物栄養学的な関心は低かった。
施用したSに対する反応はごく限られた地域やわずかな種類の作物に限られていること。

S 欠乏の顕在化

- Sを含まない化学肥料の使用
- 農薬として使用されるイオウの量の減少
- 作物の収量の増加
- 雨水や降下塵に含まれるSの減少（化石燃料の発生によるSO₂の発生規制）

S の 循 環 （図8-1）

1次鉱物中のSは硫酸に変換され、続いて植物に吸収され有機態となる（シスチン、メチオニンなどのアミノ酸）。植物や動物の遺体が土に入ると、微生物によって分解され、有機態Sの一部は再び硫酸塩となり、一部は菌体成分となり、やがては腐植に組み込まれる。イオウは土壤中に肥料や灌漑水の成分、大気からのSO₂として加わる。イオウの損失は表面流去や溶脱によって起こる。ある種の還元的な環境の下では、土壤は硫化水素やその他の含硫ガスの発生源となる。

雨水からのSの負荷は年間1ha当たり5kg以下から200kgまで様々である。

地 球 上 に お け る S の 貯 蔵 庫

地殻	24.3 x 10 ¹⁸ kg	
水圏	1.3 x 10 ¹⁸ kg	
土壤圏	2.7 x 10 ¹⁴ kg	270 Gt
大気圏	4.8 x 10 ⁹ kg	

S の フ ラ ッ ク ス

大気圏から海洋へ（降水等）	258 x 10 ¹² kg
土壤圏から海洋へ（流去水）	208 x 10 ¹² kg
海洋から大気圏へ（海水の飛沫）	140 x 10 ¹² kg
地殻から水圏へ（風化による）	114 x 10 ¹² kg
地殻から大気圏へ（化石燃料、金属精錬）	111 X 10 ¹² kg

工業的なイオウの生産

- アメリカ合衆国で 5 x 10⁹ kg /年（肥料、化学工業）
- 採掘可能なイオウの量 200 x 10⁹ kg （アメリカ合衆国）

S の 化 学 的 性 質

原子量 32.064

荷電

硫化物	S^{2-}	- 2
ポリスルフィド	H_2S_2 FeS_2	- 1
元素イオウ	S	0
チオ硫酸塩	$S_2O_3^{2-}$ $HS_2O_3^-$ $H_2S_2O_3$	- 2 と + 6
亜硫酸塩	SO_3^{2-} HSO_3^- SO_2	+ 4
硫酸塩	SO_4^{2-}	+ 6

土 壤 中 に お け る イ オ ウ の 給 源

土壤中のイオウの主要な給源は火成岩中のパイライトである。風化および土壌生成過程を通じてパイライトのSは硫酸塩に酸化され、最終的には植物や微生物に同化されたり土壌有機物の中に取り込まれたりする。ある種の土壌ではSは石膏 ($CaSO_4$)やエプソム塩 (舎利塩 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) として保持されたり、溶脱されたりする。乾燥地で雨が少なく硫酸塩の溶脱が進まない所では、炭酸カルシウム集積層の下に石膏がしばしば集積する。

土 壤 の イ オ ウ 含 量

土壌のイオウ含量は幅広く変動する。

湿潤地域の溶脱の激しい風化した土壌では $20 \mu g/g$ 、乾燥あるいは半乾燥地域のカルシウム質および塩類土壌では $50,000 \mu g/g$ をゆうに越えることもある。

Jordan and Reisenauer アメリカ合衆国のあまり溶脱の起こらない土壌での平均は $540 \mu g/g$ 、中程度に溶脱の起こる土壌では平均 $210 \mu g/g$ であった。

熱帯の土壌は、有機物含量が少ないことを反映して、一般にS含量は少ない。

潮の満干の影響のある地帯の土壌では高濃度のS $35,000 \mu g/g$ が検出される。

湿潤および半湿潤地域の農地の通常のS含量は100から $500 \mu g/g$ である。これは作土1 ha当り224から1,120kgのSに相当する。

長期にわたる作物の栽培は、有機物の無機化を原因として、土壌のイオウ含量の減少をもたらす。定常状態では作物栽培および溶脱によるSの損失は、大気からの降下物、作物残渣からの流入、肥料や農薬の形での添加などの流入量とつりあっているはずである。

土壌の有機物含量を増加させるような有機物管理はイオウの含量も増加させる。1 ha当り1.6 tの作物残渣を1年間施用したところS含量が15%増加したとの報告もある。

石膏は通常の過リン酸石灰の成分である。従って、リンの施肥を行なっている土壌ではイオウの欠乏は起こりにくい。

緩効性の肥料のいくつかはその被覆剤にイオウを含んでいる。その最もよい例はS被覆尿素である。約20%の元素イオウによる被覆が通常行なわれる。これは微生物に酸化されることによって、 SO_4 となり植物に吸収される。

S の 損 失

Sは主として溶脱によって農地土壌から失われる。 SO_4^{2-} の溶脱量は降雨量、土壌の SO_4^{2-} 保持能力、排水特性、植物残渣の分解過程における微生物による固定に依存する。

溶脱に加えて、Sは微生物による H_2S やイオウを含有する揮発性有機化合物の生産によっても失われる。この過程は湛水土壌において顕著である。

CS_2	2 硫化炭素
COS	カルボニルサルファイド
CH_3SH	メチルメルカプタン
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$	ジエチルサルファイド
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	ジメチルサルファイド
$\text{CH}_3\text{S-SCH}_3$	ジメチルジサルファイド

土 壌 イ オ ウ の 化 学

土壌中でイオウは無機態および有機態として存在する。溶脱を受けやすいことから、無機態のイオウは土壌中に残留しにくく、有機態のイオウのみが残る。

無 機 態 S

土壌中の無機態Sの大部分は SO_4^{2-} であるが、より酸化数の低い硫化物、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、元素イオウ等も存在する。パイライトは湿地や湛水土壌では主要な形態である。石灰質および塩類土壌ではSは大部分石膏として存在する。

SO_4^{2-} の吸着

酸性土壌、鉄やアルミニウムの酸化物と粘土鉱物に由来する正荷電による陰イオン交換がその吸着機構である。

下層の土壌層位は表層土壌よりも多量の硫酸を吸着する。カオリナイトはモンモリロナイトよりもイオウをよく吸着する。鉄やアルミニウムを多く含む土壌の吸着量はより大きい。また、土壌のpHが低いほど吸着量は多くなる。

有機物は硫酸の吸着に対してはマイナスの影響を及ぼす。表層土の硫酸吸着量が少ないのはこのためである。

有 機 態 イ オ ウ

C/N/S比

土壌のC、N、S含量の間には高い相関がある。これはイオウの大部分が有機態であることによっている。

C/S比やN/S比の違いは母材や植生のタイプと関係づけられている。カナダのサスカチュワンでは対応する草地土壌と森林土壌の間では、草地土壌の方がC/SおよびN/Sが低かった。

有機態Sの区分

土壌中の有機態Sには大きく2つのグループがある。

ひとつは炭素に直接結合したSであり、他は硫酸エステルの形態である。

C-S結合、C-O-S結合、S-C-N結合

炭素に直接結合したS化合物にはシステイン、シスチン、メチオニン等の含硫アミノ酸等が含まれる。また、チアミン（ビタミンB1）やビオチン（ビタミンH）等の生育促進物質もイ

オウを含む化合物である。

炭素に直接結合していないSを含む化合物はヨウ化水素酸によって容易に H_2S に酸化される。フェノール硫酸塩や糖硫酸として存在すると考えられる。これらはエステル硫酸塩態のSと呼ばれる。

例：コリン硫酸 $(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OSO_3H$
チロシン硫酸 $HO_3SO-PHENYL-CH_2CH(NH_2)COOH$
コンドロイチン硫酸

ただし、ヨウ化水素によって硫化水素に分解されるイオウの全てがこの形態であるかどうかはまだ証明されていない。

S-C-N結合の例 SCN^- チオシアン酸塩

脂 質 中 の S

Chae and Tabatabai

全土壌イオウの0.29から0.45%が脂質中のイオウとして存在した。その含量は0.87から2.63 μg /gである。このうち20-40%が炭素と結合していないイオウであり、残りは炭素と結合したイオウである。

有 機 態 イ オ ウ の 変 化 ・ ダ イ ナ ミ ッ ク ス

有機態Sの無機化 (mineralization) と無機態Sの固定・有機化 (immobilization)

無機化と固定のバランスには以下のような傾向が認められる。

1. イオウの無機化のパターン

- まず固定が起こり、その後徐々に無機化が起こる。
- 経時的に直線的に SO_4^{2-} が生成する。
- 初期に急激な SO_4^{2-} の生成が起こり、その後緩慢になる。
- SO_4^{2-} の生成速度が経時的に減少する。

2. Sの無機化は植物の存在下の方が植物の存在していない条件下よりも速く進行する。

3. Sの無機化は微生物の生育に影響を及ぼす諸条件によって影響を受ける。

A. 温度 10℃で著しく抑制される。20から40℃の間では温度が高くなるほど無機化速度は上昇するが、その後は減少する。

B. 水分 低水分 (15%以下) および高水分 (80%以上) では抑制される。最適な水分条件は最大容水量の約60%である。

C. pH 無機化速度は約pH 7.5までは、ほぼpHと比例する。

4. 土壌をあらかじめ乾燥した後に再び湿らせると、より多くの SO_4^{2-} が生成する。

5. C/S比との関係

土壌に加わる植物遺体のC/S比が200以下ならば土壌中の SO_4^{2-} は増加し、200から400の間ならば変わらず、400以上ならば減少する。

参考までに、植物遺体のC/Nの場合、1.2以下で土壌中の無機態窒素が増加し、1.2から2.0ならば変わらず、2.0以上ならば減少した。

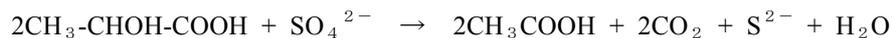
無機態 S 化合物の酸化と還元

無機態 S の酸化と還元は酸性硫酸塩土壌の生成と管理に大きく関わっている。

S の還元

微生物による S の還元は 2 つの異なった経路によって行なわれる。

1. 細胞の有機成分、例えば含硫アミノ酸、への代謝
同化的硫酸還元 あるいは 固定 と呼ばれる。
2. 特殊な細菌によって行なわれる、最終産物として等量の硫化水素を生産する反応
異化的 あるいは 呼吸的硫酸還元
この過程は嫌気性細菌の生育に適した条件下で行なわれる。



硫酸還元の結果金属硫化物、特に 2 価鉄、の沈澱が起こり、天然水の汚染をもたらす。

硫酸還元菌

Desulfovibrio

Desulfotomaculum

硫酸塩イオンは炭素の代謝において酸素の代替物質として作用する。



硫酸還元菌はその生育に E h +100mV 以下の環境を要求するが、好氣的条件下では休眠状態で長期間生存する。硫酸還元菌の住処は土壌、水質、下水汚泥、汚染水、深海堆積物、泥、沿岸の砂などである。硫酸還元菌が活動していることは、黒い色や硫化水素の臭いによって感知できる。硫酸還元菌はまた有機質の基質を要求するので、易分解性の有機物を多く含むような環境が好まれる。

イ オ ウ 酸 化

還元された無機態イオウは土壌中で好適な条件が整えば、一連の微生物によって酸化され、その際生成したエネルギーは細菌の生育のために利用される。多くのイオウ酸化菌は絶対独立栄養菌であり、細胞の構成成分となる炭水化物、タンパク質は炭酸ガスから合成される。

イオウ酸化の結果、土壌の pH は低下する。

塩類土壌やアルカリ土壌の改良における元素イオウの施用

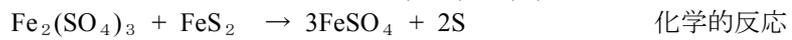
リン鉱石からのリン酸の溶解促進

リン鉱石とイオウを混合して施用すると、生成した硫酸がリン鉱石からリン酸を溶解する。

干潟の干拓（エンティソル）や、イオウを含有する堆積物を大気にさらすと、パイライトから硫酸が生成する。pH が 3.5 以下になることも希ではない。このような土壌は酸性硫酸塩土壌とよばれる。酸性硫酸塩土壌にはジャロサイト ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) の淡黄色の斑紋が見られる。

また、パイライトを含む土壌は、過酸化水素水で酸化すると pH が著しく低下することによって判別できる。

パイライトの酸化は一部は化学的に、一部は微生物的に進行する。



Ferrobacillus ferrooxidans