

## File No. 25

## 硫黄と植物

硫黄 (S) は、元素周期表第 6 族第 3 周期に位置する元素で、原子番号 16、原子量 32.1 で、酸素族元素の一つである。多くの同素体や結晶多形が存在し、融点、密度はそれぞれ異なる。自然界には天然の硫黄が多く見られる。例えば、硫黄温泉では硫黄が昇華した硫黄華やコロイド状の湯の花、火山性ガスに含まれている硫化水素が冷えて析出した火口硫黄などがある。また、硫黄がほかの元素と結合して数多くの硫化鉱物や硫酸塩鉱物として産出する。アメリカの地球化学者フランク・クラーク (Frank W. Clarke) 氏によれば、地殻中の硫黄含有量が元素の順位では第 15 位で、約 0.06% である。

硫黄は土壤中に主に有機態、無機鉱物態、硫酸イオンの 3 つの形態で存在している。

植物が吸収できる硫黄は硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) だけである。自然土壌中の硫酸イオンは主に過石燃料中の硫黄が大気中に放出され、降雨と共に地表に落ちてきたものであるが、耕地に限っては硫黄を含有する肥料、例えば硫安、硫酸加里なども主な供給源である。

有機態硫黄は動植物の遺体や微生物、腐植に含まれている硫黄で、土壌硫黄の 80% 以上を占める。植生の多いや微生物活性の高い土壌では、土壌表層にある硫酸イオンの大部分は下層に移行する以前に植物や土壌微生物に吸収されて種々の含硫生体有機物を構成する。有機態硫黄は有機物の分解に伴い無機化され、硫酸イオンとして放出されるが、その放出量が有機物の分解速度に依存する。

無機鉱物態硫黄は土壌鉱物に含まれる硫黄である。主に硫化鉄、硫化ニッケル、硫化銅などの硫化鉱物として存在する。一部の硫酸イオンが酸素欠乏の環境に於いて硫化水素に還元され、鉄などの金属と反応して硫化物を生成することもある。無機鉱物態硫黄は鉱物の風化崩壊により放出され、大気中の酸素と反応して硫酸イオンを生成する。但し、硫化鉱物の風化が非常に緩慢で、植物の硫黄供給源としては限定的である。

硫黄は植物の必須元素であり、その生理作用は多岐にわたる。硫黄は含硫黄アミノ酸及び含硫黄有機化合物の構成元素であり、タンパク質、ビタミン (B1、B7)、脂質等の生体物質の合成に欠かせない。また、相当量の硫黄が植物体内にイオンの状態で存在し、酵素活性調節、電子伝達、酸化還元調節、外敵忌避などにも重要な役割を果たす。

植物が土壌から硫黄を吸収し、体内で合成した硫黄化合物はアミノ酸やビタミンのほか、香り成分や駆虫剤、抗菌物質など多種多様である。

図 1 は、植物の含硫アミノ酸とビタミン類の化学構造を示す。

含硫アミノ酸は次の種類がある。

1. メチオニン： 必須アミノ酸のひとつで、側鎖に硫黄を含んだ疎水性のアミノ酸である。動物体内には合成できず、植物や微生物から摂取しかない。
2. システイン： 蛋白質構成アミノ酸のひとつで、親水性アミノ酸、中性極性側鎖アミノ酸に分類される。ほとんどの蛋白質に含まれるアミノ酸である。
3. シスチン： ジスルフィド結合 (-S-S-結合) をなしたアミノ酸で、毛髪や角などに存在

する蛋白質のケラチンに特に多量（10～13%）に含まれているが、一般の蛋白質にも少量は含まれている。

4. ホモシステイン： 必須アミノ酸のひとつで、メチオニンの代謝における中間生成物である。

5. タウリン： タンパク質を構成するアミノ酸ではないが、含硫アミノ酸から合成されたもので、通常、遊離状態で種々の動植物の組織中に見出される。

また、ビタミン B1 と B7 も植物が合成した硫黄化合物である。

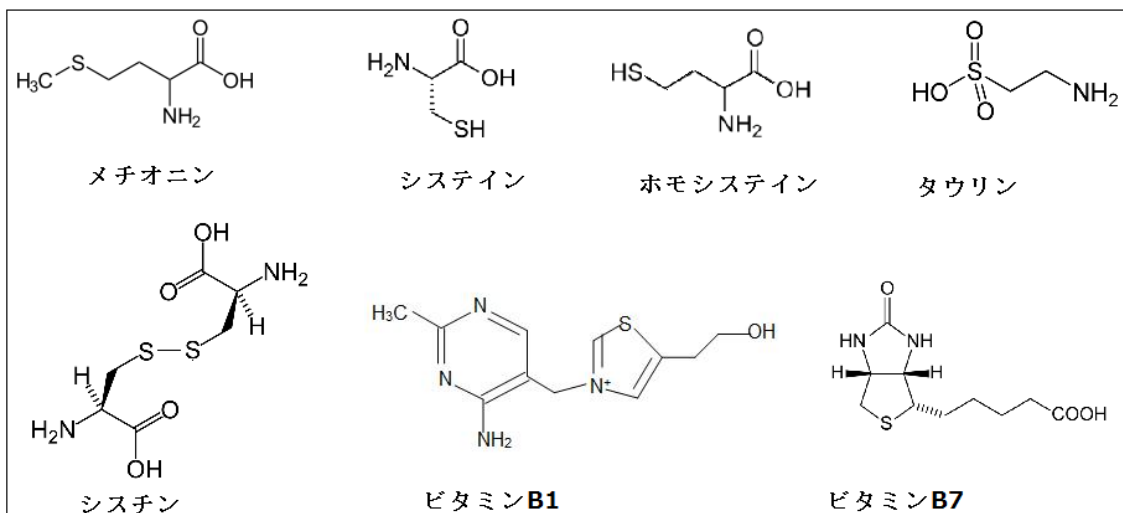


図 1. 含硫アミノ酸とビタミン類の化学構造

一方、タマネギやニンニクなどの独特な強い刺激臭や、大根などの辛味成分なども植物が合成した硫黄化合物である。特にヒガンバナ科やアブラナ科の野菜に含まれる硫黄化合物が非常に有名で、元々鳥獣、害虫などの食害を防ぐために植物自身が作り出した忌避成分であるが、健康ブームで、健康食品の有効成分とされることが多い。

図 2 は植物が合成した一部の有名な硫黄化合物の化学構造を示す。

1. アリシン： ニンニク特有の刺激臭のもととなる成分で、ニンニク、タマネギ、長ネギ、あさつき、エシャロット、ニラ、らっきょうに多く含まれる。
2. アリイン： 新鮮なニンニク、タマネギ、長ネギ、ニラに豊富に含まれる化学成分で、新鮮なニンニクを刻んだり、すり下ろしたりするとアリナーゼという分解酵素によってアリシンに変換される。
3. アホエン： ニンニクなどに含まれているアリインが 3 つ結合して変換された成分である。
4. イソチオシアナート： 大根、ワサビ、キャベツなどのアブラナ科植物の辛味成分で、大根おろしのピリリとした刺激やワサビのツンと鼻に来る刺激の元となる成分である。イソチオシアナートは、これらの植物中には直接は含まれず、シニグリンという配糖体として存在していて、すりおろしなどで細胞に傷がつくと、ミロシナーゼという酵素の作用で

生成される。

5. メチルアリルトリスフィド： S-S-S 結合を有する化合物で、ニンニク、タマネギなどに含まれる成分である。
6. ジアリルスルフィド： ニンニク、タマネギ、らっきょうなどに含まれる成分である。
7. グルコラファニン： ブロッコリ、ダイコン、ケールなどアブラナ科植物に含まれる成分である。

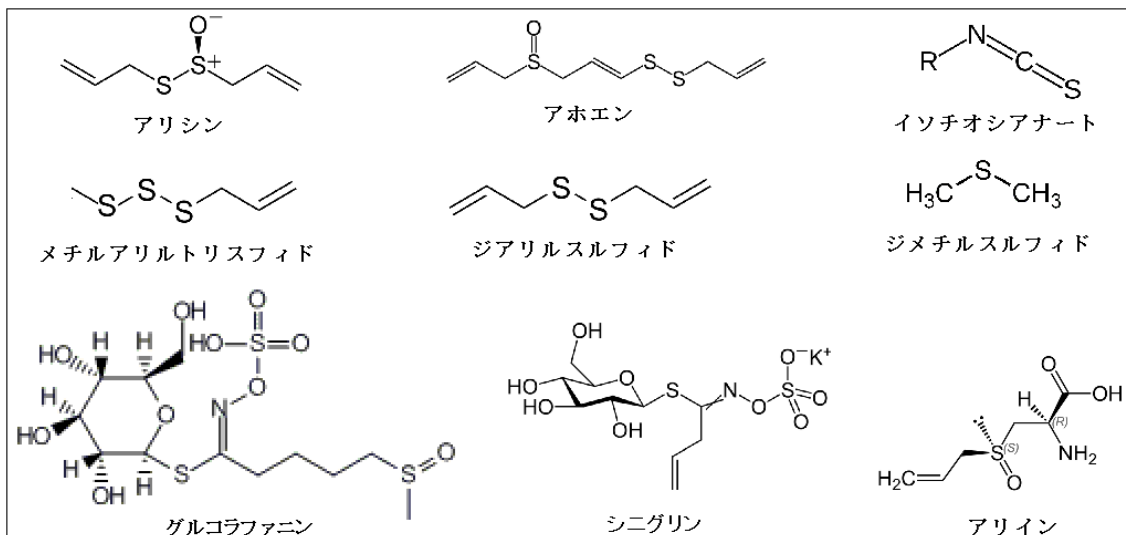


図2. 植物が合成した一部の含硫化合物の化学構造

また、お茶にはかぶせ茶などから感じられる青海苔の香り成分はジメチルスルフィドなどの硫黄化合物である。

植物が合成する硫黄化合物は、上記のほかに香り成分や駆虫剤、抗菌物質など多種多様である。

植物にとって、硫黄が重要な必須元素であり、欠乏する場合は植物が生育できない。本邦は火山活動が活発で、火山や温泉から多量の硫黄を放出する一方、火山灰は鉄、アルミニウムなどの遊離酸化物を多く含んで、硫酸イオンを吸着、保持する力が強い。従って、諸外国に比べ、通常の状態では植物の硫黄欠乏症が発生しにくい。それどころかほとんどの植物は必要量を遙かに上回る量の硫黄を吸収しているのが普通である。

但し、ニンニク、タマネギ、ダイコンなど硫黄化合物が豊富に含まれる植物は、土壌中の硫黄不足による生育不良がほとんどないが、香り成分や辛味成分が不十分で、収穫物の品質が落ちることがよく発生する。従って、これらの作物には硫安、硫酸加里、硫黄コーディング肥料など硫黄を多く含有する肥料の施用が収穫物の品質向上に役立つ。

ある研究では、与える肥料の中に硫黄成分が入っていないと、茶樹の光合成能力と窒素同化能力が低下してしまい、硫安を施用した場合がほかの窒素肥料を施用する場合に比べて、茶葉の甘味や旨みの成分であるテアニン含有量がかなり高まり、すずらんのような花

香成分のリナロールやバラのような花香成分であるゲラニオールといった良い香りの成分の含有量も高まることが報告されている。また、これを裏付けるかのように、お茶がたくさん採れる茶園とあまり採れない茶園の土壤に含まれる硫黄成分量を比較すると、お茶がたくさん採れる茶園の土壤のほうが硫黄成分を多く含んでいる報告もある。

硫安や硫酸加里は生理的酸性肥料である。施用後、養分が吸収された後に残された硫酸イオンが土壤に残り、土壤 pH を下げて、酸性化させる。また、水田に施用される場合は、硫酸イオンが冠水の条件に於いて還元され、硫化水素ガスになりやすいので、鉄分の少ない老朽化水田ではイネに害を及ぼす可能性がある。硫化水素の発生による被害は、水田の還元化が進む夏以降のイネの出穂から登熟期に多くなり、いわゆる「秋落ち」現象が見られる。これらの理由から硫安系肥料は水稲用としては嫌われる傾向がある。しかし、硫黄はイネにとっても欠かせない元素で、よほどの老朽化水田でなければ、余り神経質に硫酸系肥料を嫌う必要はない。

硫黄は塩害土壤やアルカリ性土壤の改良にも利用されている。台風、高潮、津波などによる海水が流入された農地の塩害対策には石膏（硫酸カルシウム）の施用により一定の除塩効果が見られる。弱アルカリ性土壤に硫安など硫酸系生理的酸性肥料を常用することで、その土壤 pH を徐々に下げることができる。強アルカリ性土壤で土壤 pH を早く下げたい場合は、硫黄粉末または硫黄華の使用が非常に有効である。