

File No. 25

硫和植物

硫 (S) 是位于元素周期表第 6 族第 3 周期的元素，原子序数 16，原子量 32.1，属于氧族元素。硫具有数种同位体，存在结晶多晶型现象，不同晶型的熔点和密度也有所不同。在自然界里可以得到硫结出的天然硫磺结晶，例如含硫温泉中硫升华析出的硫磺华和非结晶的胶体状温泉花，火山性气体含有的硫化氢冷却后析出的火山口硫磺等。硫的化学反应性强，可以与许多元素反应生成硫化物和硫酸盐矿物。美国的地球化学家 Frank W. Clarke 推算出地壳中的硫含量约为 0.06%，在地壳元素中排名第 15 位。

硫在土壤中主要以有机态，无机矿物态和硫酸离子这 3 种状态存在。

植物只能吸收硫酸离子 (SO_4^{2-})，其他的有机态硫和无机矿物态硫都不能被植物吸收利用。土壤中的硫酸离子来源主要是化石燃料中含有的硫在燃烧时被氧化生成了二氧化硫，二氧化硫作为气体排放到大气后，降雨时溶解到雨水里形成硫酸随雨水一起落到地面。若施用了含硫的化肥例如硫酸铵，硫酸钾等到耕地里，化肥中的氮钾养分被吸收后残留在土壤里的硫酸根也是耕地土壤中硫酸离子的重要来源。

有机态硫是动植物体组织以及微生物，土壤腐殖中的含硫有机化合物。有机态硫占了土壤硫含量的 80% 以上。特别是植被繁茂的土壤和微生物活性高的土壤，土壤表层的硫酸离子在随雨水或灌溉水转移到下层之前，大部分都会被植物和微生物吸收利用，在植物和微生物体内合成各种含硫的有机化合物。有机态硫会随着有机物的分解而无机化，最终变成硫酸离子后被释放到土壤里。有机态硫的无机化速度与有机物的分解速度密切相关。

无机矿物态硫是土壤的硫化铁，硫化镍，硫化铜等硫化矿物，有些特殊的土壤也含有少量的硫磺结晶。在缺氧环境下，部分硫酸离子会被还原为硫化氢，与铁等金属元素反应生成硫化铁等硫化物。无机矿物态硫可随着矿物的风化而被释放，与空气中的氧气反应生成硫酸离子。但是，硫化矿物的风化过程非常缓慢，作为植物的硫养分来源有很大的局限性。

硫是植物生长的所需元素之一，其生理作用相当广泛。硫是含硫氨基酸和含硫有机化合物的构成元素，在蛋白质，维生素 (B1、B7)，脂质等的合成上必不可缺。还有相当数量的硫在植物体内以离子状态存在，在调节酶的活性，电子转达，控制氧化还原，忌避外敌等生理活动中起着重要的作用。

植物从土壤中吸收的硫在体内合成的含硫化合物除了氨基酸和维生素之外，还有芳香成分和驱虫剂，抗菌物质等多种多样的化学物质。

图 1 是植物合成的含硫氨基酸和维生素的化学结构图。

含硫氨基酸主要有以下数种。

1. 蛋氨酸 (methionine)：蛋氨酸是必需氨基酸的一种，侧链上有硫元素的疏水性氨基酸。动物体内不能合成蛋氨酸，只能通过吞食植物或微生物来摄取。
2. 半胱氨酸 (cysteine)：半胱氨酸是具有中性极性侧链的氨基酸，属于亲水性氨基酸，几乎所有的蛋白质都含有半胱氨酸。
3. 胱氨酸 (cystine)：胱氨酸是具有双硫键 (-S-S- 键) 的氨基酸，构成毛发和角质的角蛋白。

白（Keratin）含有较多的胱氨酸（约 10~13%），一般的蛋白质也都含有少量的胱氨酸。

4. 同型半胱氨酸（homocysteine）：同型半胱氨酸是必须氨基酸的一种，也是蛋氨酸合成代谢的中间体。
5. 牛磺酸（Taurine）：牛磺酸不属于氨基酸，但是由含硫氨基酸所合成的，在生物体内起着重要作用的含硫化合物。通常以游离状态存在于各种动植物组织内。

维生素 B1 和 B7 也是植物才能合成的含硫维生素。

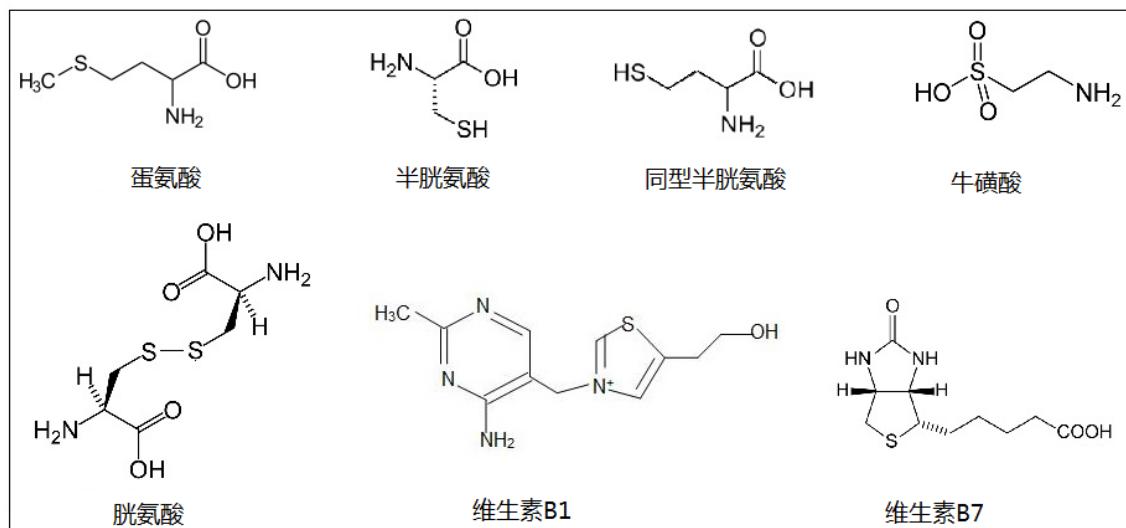


图 1. 含硫氨基酸和维生素的化学结构图

另一方面，石蒜科和十字花科植物合成的含硫化合物非常有名。例如洋葱和大蒜等所含有的具有独特强烈刺激臭的物质和萝卜等所含有的辛辣成分基本上都是含硫有机化合物。这些含硫化合物原本是植物为了防止鸟兽和昆虫等的食害而生成的忌避成分，但因为具有特殊的气味和味感，还有一定的刺激作用，多被作为调味品和当作健康食品。

图 2 是由植物合成的部分有名的含硫化合物的化学构造图。

1. 蒜素（allicin）：是带有强烈的大蒜特有刺激臭味的成分，具有很强的抗细菌和抗真菌作用。大蒜，洋葱，细香葱，青葱，韭菜，辣韭等石蒜科蔬菜含有较多的蒜素。
2. 蒜碱（Alliin）：存在于新鲜的大蒜，洋葱，大葱，韭菜等蔬菜中，是新鲜大蒜所特有的刺激臭味的成分。蒜碱容易被蒜碱酶分解成蒜素，所以这些蔬菜在收获后存放一段时间后蒜碱会转变成蒜素，使得辛辣味和刺激臭味更为增强。
3. 阿焦烯（ajoene）：是 3 个蒜碱分子结合形成的含硫化合物，具有较强的抗氧化作用和抗血液凝固作用。在医药上可作为抗血栓剂和抗菌剂。
4. 异硫氰酸盐（Isothiocyanate）：是萝卜，山葵，包菜等十字花科植物含有的辛辣味成分。生萝卜的辣味和山葵的冲鼻刺激就是异硫氰酸盐在起作用。通常，异硫氰酸盐在这些植物体内是以芥子黑钾盐这种配糖体的状态存在，当细胞被损伤破坏时，细胞里的芥子黑钾盐就会被黑芥子酶分解生成异硫氰酸盐。

5. 甲基烯丙基三硫醚 (Methyl allyl trisulfide): 是具有-S-S-S-键的化合物，存在于大蒜，洋葱等石蒜科植物中。
6. 二烯丙硫醚 (diallyl sulfide): 是具有-S-S-键的化合物，存在于大蒜，洋葱，辣韭等石蒜科植物中。
7. 萝卜硫苷 (Glucoraphanin) : 是西兰花，萝卜，甘蓝等十字花科植物含有的香味成分。
8. 芥子苷 (sinigrin) : 是十字花科植物，特别是包心菜，西兰花，辣根（辣萝卜），黑芥等含有的一种含硫配糖体，具有辛辣气味和口感。

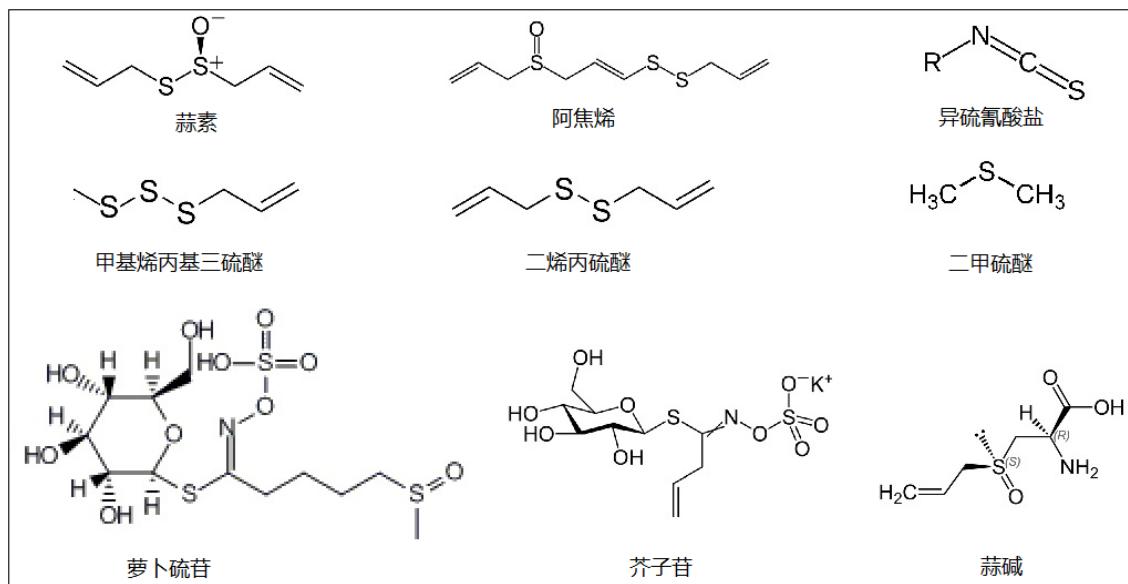


图2. 植物所合成的部分含硫化合物的分子结构图

茶叶，特别是日本特有的覆盖遮光栽培得到的玉露茶等高级茶叶散发出的青苔香味等芳香气味主要是二甲硫醚等硫化合物带来的特殊气味。

除了以上所述的含硫化合物之外，植物还可合成多种多样的香味成分和驱虫剂，抗菌剂等含硫化合物。

对于植物来说，硫是其生育上必不可缺的重要元素。日本列岛处于火山活动地带，境内有相当多的活火山和休眠火山，还有许多温泉。火山和温泉会释放出多量的二氧化硫气体和硫化物，火山灰也含有大量的硫化铁等硫化物和硫酸钙等硫酸盐矿物，可以在土壤里缓慢地风化分解产生硫酸离子。与外国相比，日本不易出现农作物的缺硫症状。因为日本的土壤中含有较多的可吸收利用的硫酸离子，日本的农作物通常都会吸收超出其所需量的硫。

但是，大蒜，洋葱，韭菜，萝卜等含有大量含硫化合物的农作物虽然不会因为土壤缺硫而表现出生长不良的症状，但经常会有因硫的吸收量不足而导致体内含硫化合物的合成量少，出现香味和辛辣味不够的现象，使得收获物品质不能得到更高的评价。因此，在栽培石蒜科作物和十字花科作物时，多施用硫酸铵，硫酸钾，硫包膜肥料等含有多量硫元素的肥料有助于提高收获物的品质。

有研究结果表明，若施用不含硫的肥料，茶叶的光合能力和氮同化能力会有所降低，使用硫酸铵作为氮肥的话，收获的茶叶中含有的茶氨酸（L-Theanine），芳樟醇（linalool）和香叶醇（geraniol）要比施用尿素或氯化铵等其他无硫化肥的茶叶多。茶氨酸是影响茶叶口感的氨基酸，芳樟醇和香叶醇是茶叶带有的花香成分，含量越高的茶叶其评价就越高。另外还有研究报告证实，茶叶产量高的茶园与产量低的茶园相比，产量高的茶园土壤中的硫含量要高出产量低的茶园土壤，从另外的角度暗示了土壤中的硫含量多寡会直接影响茶树的生长和茶叶收获量。

硫酸铵和硫酸钾等含硫化肥在土壤化学性质上都是属于生理性酸性肥料。施用了这些化肥后，养分被吸收后的硫酸离子会残留在土壤里，降低土壤 pH，使得土壤酸性化。若施用于水田里，残留的硫酸离子在冠水缺氧环境下有可能被还原成硫化氢气体。在缺乏铁的老朽化水田里，硫化氢不能与铁反应生成无害的硫化铁，游离的硫化氢会给水稻根带来伤害，影响根的养分吸收机能，影响水稻的生长和收获量。水田的硫化氢给水稻根带来的伤害多出现在水稻抽穗到登熟期，日本称之为「秋落」现象。因为这个理由，日本的水稻栽培不太欢迎以硫酸铵为氮肥的肥料。但是，硫对于水稻来说是必须元素，如果不是常年冠水的老朽化水田，不必考虑含硫化肥施用后被还原生成硫化氢的问题。

硫，特别是石膏（硫酸钙）和硫磺可以用于改造盐害土壤和碱性土壤。被台风，高浪，海啸等带来的海水浸泡过的耕地可以施用适量的石膏，利用石膏中的硫酸钙来除去部分海水带来的氯离子和钠离子，达到减轻盐害的效果。pH7.5~8.0 的弱碱性土壤可以经常施用硫酸铵等生理性酸性肥料来逐渐降低土壤 pH。pH8.0 以上的强碱性土壤若是希望尽快降低碱性时，可以施用硫磺粉或硫磺华（温泉的硫磺蒸汽冷却析出的粉状硫磺或非结晶的胶体状硫磺），能够得到很好的效果。