

## 農業生態系から放出される含硫ガス

陽 捷 行

### Emission of Biogenic Sulfur Gases from Agricultural Land

Katsuyuki MINAMI

Division of Environmental Planning  
National Institute of Agro-Environmental Sciences

#### Summary

Interest in the atmospheric sulfur (S) budget has developed rapidly because anthropogenic activities are increasing the rates of emission of S gases into the atmosphere. These increase are important because S gases are oxidized in the atmosphere with formation of sulfate, the resulting contributes to environment problems associated with acid rain. There also is evidence that S gases may alter the optical properties of clouds and which could affect global climate.

Large uncertainties remain concerning the chemical speciation and the magnitude of natural emission of S gases to the atmosphere. It has been well documented that dimethylsulfide (DMS) is most important in ocean, which have been estimated to contribute 40 Tg or 15 TgS to the atmosphere as S gases each year. The annual amounts of S evolved from soil have been estimated to be 7 to 77 TgS. Very little is known concerning emissions from paddy field, which are abundant in many parts of the world.

The purpose of this report is to summarize the results of recent measurements of emissions of biogenic S gases from rice paddies in Japan. Emissions were measured in laboratory studies to learn more about the kinds and sources of S gases produced. Emissions were measured in paddy lysimeters and in paddy fields to gain better information about the amounts of DMS, carbonyl sulfide (COS), and carbon disulfide (CS<sub>2</sub>) emitted, the seasonal and diurnal patterns of emission, and the factors affecting emissions of these gases under field conditions.

**Key words :** S-containing Gas, Carbon Disulfide, Dimethyl Sulfide, Carbonyl Sulfide, Flux

(Soil Phys. Cond. Plant Growth, Jpn., 65, 29-33, 1992)

#### 1. はじめに

石炭や石油などの化石燃料の消費量の増加とともに、二酸化イオウ (SO<sub>2</sub>) として大気へ放出されるイオウの量が増加している。人為起源のイオウの大気への放出量は、化石燃料の燃焼および工場からの排出物などを含めて年間約80 Tg (Tg=10<sup>12</sup>g) と推定されている<sup>1)</sup>。大気へ放出されたこれらのイオウ成分は雨水に溶解し耐酸イオンとなり、酸性雨として環境汚染の原因物質となっている。

また、これらのイオウ成分は大気中では主にエアロゾルとして存在しているが、エアロゾルは雲核として雲の形成に寄与する。これらの雲は太陽光線を反射するので、地表に到達する太陽エネルギー量を減少させる役割をもち、太陽からの照射量を減少させる可能性があり、その結果気候変動にも影響を及ぼすことになる<sup>2)</sup>。

イオウの大気への放出源には、これらの人為起源のほかに自然起源として火山噴火、海洋および陸生起源の含硫ガスがある。火山からの放出量は年間3 Tg (10<sup>12</sup>g) と推定されており、SO<sub>2</sub>が主で、それ以外に硫化水素 (H<sub>2</sub>S) が少し含まれる<sup>3)</sup>。海洋から放出される含硫ガスのほとんどはジメチルサルファイド (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>=DMS) で、この放出量は年間40 Tg または15-16 Tg とも見積られ

ている<sup>4,5)</sup>。陸生起源のイオウの大気への放出量については土壌、植生、河川、海岸湿地帯および湖沼などの個々のデータはあるが、まだはっきりした全体の見積が行われていない。

IPCC (気候変動に関する政府間パネル) はこれらの放出量を発生源別にまとめた (表1)<sup>6)</sup>。これによると、含硫ガスの大気への放出量の約4割は自然起源であり、人為起源の8分の1は土壌や陸上植物に由来する。この推定値には、不確定な要素が多く含まれているが、現在のところもっとも確信できる値であろう。この値は、データの蓄積とともに今後成長していくものであろう。

ここでは、大気中での含硫ガスの挙動、農業生態系とくに土壌生態系で生成される含硫ガスの生成メカニズムおよび農業生態系からの含硫ガスの放出量について述べ、世界の水田からの硫黄の放出量を推定する。

## 2. 含硫ガスの大気での挙動

イオウの大部分は岩石圏 ( $24.3 \times 10^{18}$  kg S) に含まれる。大気圏 ( $4.8 \times 10^9$  kg S) および土壌圏 ( $2.6 \times 10^{14}$ ) に存在するイオウはきわめてすくないが、自然界でのイオウの循環には重要な役割をはたしている。特に、大気圏への含硫ガスの放出は植物を含めた土壌圏が強く関与している。

含硫ガスは一般に活性が高いため、大気での滞留時間が短い。もっとも高い濃度で大気中に存在するのは、硫化カルボニル (COS) で、濃度範囲は100—560pptである。このガスは160日という比較的長い滞留時間を有するので、成層圏まで移行したあとは  $\text{SO}_2$  に酸化される。二硫化炭素 ( $\text{CS}_2$ ) の濃度は、70—370pptの範囲にあり、光化学反応で COS と  $\text{SO}_2$  に変化する。COS の一部は  $\text{H}_2\text{S}$  に変化する。DMS は大気中で約 58ppt の濃度で存在する。このガスは、酸化され  $\text{SO}_2$  や硫酸イオンとなるが、一部はメタンスルホン酸に変わる<sup>7)</sup>。

このように、 $\text{SO}_2$  に変化したイオウは乾性沈着または硫

表-1 大気中の含硫ガスの発生源の推定

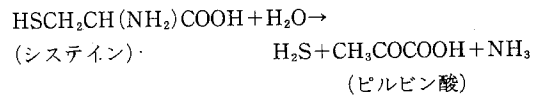
発生源	発生量 (Tg S/yr)
人為(おもに化石燃料の燃焼による $\text{SO}_2$ )	80
バイオマス燃焼 ( $\text{SO}_2$ )	7
海洋 (DMS)	40
土壌と植物 ( $\text{H}_2\text{S}$ , DMS)	10
火山 ( $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{SO}_2$ )	10
合計	147

酸イオンの雨水による湿性沈着物として地上に還る。

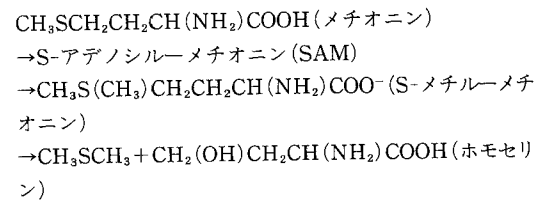
## 3. 土壌生態系における含硫ガスの生成メカニズム

土壌に含硫化合物や各種の有機物を添加すると、含硫ガスが検出される<sup>8-15)</sup>。これまで、土壌生態系では6種類の含硫ガス ( $\text{H}_2\text{S}$ , COS,  $\text{CS}_2$ , メチルメルカプタン ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ),  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , チメチルチサルファイド ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3 = \text{DMDS}$ ) が生成され、その一部は大気に放出されていることが明らかにされている<sup>16)</sup>。生成メカニズムの詳細については、神田の報文<sup>17)</sup>を参照されたい。ここでは概略を紹介する。

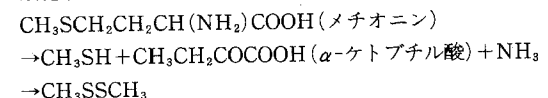
1) 硫酸還元および  $\text{H}_2\text{S}$  の生成: 硫酸塩の還元には異化と同化がある。異化的硫酸還元では、硫酸塩は有機物の嫌氣的酸化に対する電子受容体となる。この過程はイオウ還元菌によって行われ、有機物と硫酸塩を含む無酸素環境では一般的な現象である。水田および湖沼などの還元的な環境条件で生成されることは古くから知られている。同化的還元は動物以外の全ての生物で行われる。例えば、硫酸塩はシステインなどの含硫アミノ酸に同化される。土壌にシステインやシスチンを添加すると  $\text{H}_2\text{S}$  が生成される。これはシステインが分解した結果である。反応は次の式で示される。



2) DMS: 土壌にメチオニンを添加すると DMS が生成する。このことから、メチオニンの分解産物が DMS であることが解る。メチオニンは ATP と反応して S-アデノシルメチオニン (SAM) を生成する。SAM からメチオニンにメチル基が転移すると、S-メチルメチオニンが生成される。この化合物は DMS の前駆物質と考えられている。反応は次式で示される。



3)  $\text{CH}_3\text{SH}$  および  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3 = \text{DMDS}$ : 土壌にメチオニンを添加すると  $\text{CH}_3\text{SH}$  および DMDS が生成する。 $\text{CH}_3\text{SH}$  はメチオニンから生成される。また、 $\text{CH}_3\text{SH}$  は酸化すると DMDS になる。反応は次式で示される。



4) COS および CS<sub>2</sub>：各種含硫化合物を土壤に添加した結果、COS は含硫アミノ酸であるシスチン、システイン、ランチオニンおよびジェンコール酸、さらにチオシアン酸から生成することが明らかになっている。CS<sub>2</sub>はシスチン、システイン、ランチオニン、ジェンコール酸およびチオ硫酸塩から生成する。一方、海水表面では COS は含硫有機化合物と光反応によって生じると考えられており<sup>19)</sup>、土壤でも同様な可能性が考えられる。また、無生物的反応で CS<sub>2</sub>から生成される可能性もある。

以上の結果を表2にまとめた<sup>11)</sup>。なお、土壤中での存在量がきわめて少ない含硫化合物については省略した。詳しくは文献<sup>12-15)</sup>を参照されたい。

#### 4. 農業生態系から放出される含硫ガス

農業生態系においては、土壤および植物から含硫ガスが放出される。

1) 植物：植物体内では、含硫アミノ酸の代謝産物として含硫ガスが生成する。植物から放出されるガスに H<sub>2</sub>S がある。このガスの放出は光に依存するため、暗条件での放出量は少ない。陸上植物から放出される H<sub>2</sub>S 量は、7.4から54 Tg S と推定されており<sup>19,20)</sup>、推定幅が大きい。

Lovelockら<sup>21)</sup>は、樹木から DMS が放出されていることを最初に発見した。植物から発生する主要なガスは DMS である。トモロコシからは DMS が、アルファルファやコムギからは DMS、CH<sub>3</sub>SH、H<sub>2</sub>S や CS<sub>2</sub>の発生が認められる。これらの作物からのフラックスは60から500ng S kg<sup>-1</sup>の範囲にある<sup>22)</sup>。その他、樹木からの放出量の研究もある。詳しくは文献<sup>17)</sup>を参照されたい。

植物から発生する含硫ガスに影響を及ぼす主要な環境因子は、光と温度であろう。

2) 土壤：土壤からもっとも多く発生するガスは、これまで H<sub>2</sub>S と考えられてきた。しかし、最近の測定結果によると、発生量のもっとも多いガスは COS または DMS のようである<sup>23)</sup>。

無機質土壤に比べて、有機質土壤からの放出量は多

表—2 土壤中で生成される含硫ガスとその主な起源

化合物	H <sub>2</sub> S	COS	CH <sub>3</sub> SH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	CS <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
硫酸塩	+	-	-	-	-	-
チオ硫酸塩	-	-	-	-	+	-
メチオニン	-	-	+	+	-	+
シスチン	+	+	-	-	+	-
システイン	+	+	-	-	+	-
チオシアン酸塩	-	+	-	-	-	-

い<sup>23)</sup>。有機質土壤からは、DMS、COS および H<sub>2</sub>S が多く、湛水土壤では CS<sub>2</sub>が多いという報告がある<sup>24)</sup>。これまでの報告を総合すると、土壤からの含硫ガスの放出量は、単に地温とのみ関係するのではなく、植物の生育過程に伴う土壤微生物の活性とも関係しているものと考えられるが、詳細は今後の研究に待ちたい。

土壤から放出される含硫ガスの、これまでの推定結果を表3に示した<sup>6,10)</sup>。放出量は5から77 Tg S の範囲にある。この値の精度を高めるための研究が今後必要であろう。

これまでの研究は、ほとんどが畑に関するものであった。したがって、われわれは水田から放出される含硫ガスについての研究をこれまで行ってきた。

水田から放出されるガスとして、まず H<sub>2</sub>S が考えられるが、このガスは土壤中の二価鉄などと容易に化学反応をおこす上、水に溶解し易い。したがって、還元状態で生成した H<sub>2</sub>S が大気に放出される可能性はきわめて少ないと考えてさしつかえないであろう。しかし水田の場合、排水により田面水が消失したときに H<sub>2</sub>S が放出する可能性はあるが、現在のところそのような測定例はない。

著者らは、ライシメータおよび沖積水田から放出され

表—3 土壤から放出される含硫ガス (Tg S/yr)

Eriksson(1960)	77	Ryaboshapko(1983)	17(5-32)
Junge(1963)	70	Moller(1984)	35
Robinson & Robbins(1968)	68	Smill(1985)	65(30-80)
Friend(1973)	58	Warneck(1988)	7
Granat et al.(1976)	5	IPCC(1990)	10(含植物)

表—4 竜ヶ崎沖積水田から発生する含硫ガス

ガス	処理区	発生量(mg S/m <sup>2</sup> )		
		栽培期間	収穫後	合計
DMS	化成区	3.2	0.6	3.8
	無窒素区	2.2	0.3	2.5
	稲わら+化成区	3.0	0.4	3.4
COS	化成区	-0.3	0.2	-0.1
	無窒素区	-0.1	0.3	0.2
	稲わら+化成区	-0.1	1.1	1.0
CS <sub>2</sub>	化成区	0.2	0.4	0.6
	無窒素区	0.2	0.2	0.5
	稲わら+化成区	0.2	0.9	1.1
合計	化成区	3.1	1.2	4.3
	無窒素区	2.3	0.9	3.2
	稲わら+化成区	3.0	2.5	5.5

るDMS, COSおよびCS<sub>2</sub>のフラックスを3年間測定し、一定の成果を得た<sup>17,25,26)</sup>のでその結果の一部を紹介する。

茨城県竜ヶ崎市の沖積水田の化成区、無窒素区および化成区+稲わら区からのDMS, COSおよびCS<sub>2</sub>発生量を表4に示した。DMS, COSおよびCS<sub>2</sub>の年間発生量は、それぞれ2.5から3.8, -0.1から1.0および0.5から1.1 mg S/m<sup>2</sup>の範囲であった。

全世界の水田収穫面積(148×10<sup>6</sup>ha, 世界の耕地面積の9.5%に相当)と、ここで得られた値から計算すると、世行の水田から年間当たり0.004から0.01 Tgのイオウが、ガスとして大気に放出されていると推定される。もちろん、この推定値は初めての試みであるから、今後多くのデータをもとに改訂される必要があることはいうまでもない。推定値はつねに成長するものである。この値は、他の発生源の放出量と比較するうえで意味のある数字であると考えられる。

## 5. おわりに

現在の地球の気候を維持するためには、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素などの温室効果ガスは必要不可欠なものである。もし、これらのガスが存在しないとすれば、地球の気温は今よりおよそ33℃低下すると考えられている。逆に、温室効果ガスの濃度が上昇したらどうなるのであろうか。そのことが今、対流圏で現実起こっている。そのため、地球規模での温暖化が懸念されており、躍起になってその対策がねられているのが現状である。

地球が一つの生命体であるとするれば、生物に由来して大気に放出されている含硫ガスもまた、他のガスと同様に地球環境の保全になんらかの貢献をしていることはまちがいないであろう。この意味で、今後このガスの人為および自然からの発生メカニズムとその動態、さらには大気での濃度変化に注目しつづける必要がある。

## 引用文献

- 1) Varhelyi, G.: Continental and global sulphur budgets, 1. Anthropogenic SO<sub>2</sub> emission, *Atmos. Environ.*, **19**, 1029-1040 (1985)
- 2) Charlson, R. J., J. E. Lovelock, M. O. Andreae and S. G. Warren: Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate, *Nature*, **326**, 665-661 (1987)
- 3) Moller, D.: On the global natural sulphur emission, *Atmos. Environ.*, **18**, 29-39 (1984)
- 4) Andreae, M. O. and H. Raemdonck: Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: A global view, *Science*, **221**, 744-747 (1983)
- 5) Erickson, D. J., S. J. Ghan and J. E. Penner: Global ocean-to-atmosphere dimethyl sulfide flux, *J. Geophys. Res.*, **95**, 7543-7552 (1990)
- 6) Houghton, J. T., G. J. Jenkins and J. J. Ephraus: Climate change, The IPCC Scientific Assessment, 1-40, Cambridge Univ. Press, New York (1990)
- 7) Sze, N. D. and K. W. Ko: Photochemistry of COS, CS<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S: Implications for the atmospheric sulfur cycle, *Atmos. Environ.*, **14**, 1223-1239 (1980)
- 8) Banwart, W. L. and J. M. Bremner: Formation of volatile sulfur compounds by microbial decomposition of sulfur-containing amino acids in soils, *Soil Biol. Biochem.*, **7**, 359-364 (1975)
- 9) Banwart, W. L. and J. M. Bremner: Identification of sulfur gases evolved from animal manure, *J. Environ. Quality*, **4**, 3363-3366 (1975)
- 10) Banwart, W. L. and J. M. Bremner: Evolution of volatile sulfur compounds from soils treated with sulfur-containing organic materials, *Soil Biol. Biochem.*, **8**, 439-441 (1976)
- 11) Minami, K.: Volatilization of sulfur from paddy soils, *J. Agri. Res. Quart.*, **15**, 167-171 (1982)
- 12) Minami, K. and S. Fukushi: Volatilization of carbonyl sulfide from paddy soils treated with sulfur-containing substances, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **27**, 339-345 (1981)
- 13) Minami, K. and S. Fukushi: Detection of carbonyl sulfide among gases produced by the decomposition of cystine in paddy soils, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **27**, 117-121 (1981)
- 14) Minami, K. and S. Fukushi: Detection of carbon disulfide among gases produced by the addition of thiosulfate and tetrathionate in paddy soils, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **27**, 541-543 (1981)
- 15) 陽 捷行・岡山清司・福土定雄: 有機物添加土壌から発生する含硫ガス成分, *土肥誌*, **52**, 375-380 (1981)
- 16) Aneja, V. A.: Natural sulfur emissions into the atmosphere, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **40**, 469-476 (1990)
- 17) 神田健一: 土壌生態系のガス代謝と地球環境 4, *農耕地からの含硫ガスの発生*, *土肥誌*, **63**, 91-96 (1992)
- 18) Ferek, R. J. and M. O. Andreae: Photochemical production of carbonyl sulphide in marine surface

- waters, *Nature* **307**, 148—150 (1984)
- 19) Winner, W. K., C. L. Smith, G. W. Koch, H. A. Mooney, J. D. Bewley and H. K. Krouse : Rates of emission of H<sub>2</sub>S from plants and patterns of stable sulphur isotope fractionation, *Nature*, **289**, 672—673 (1981)
- 20) Filner, P., H. Rennenberg, J. Sekiya, R. A. Bressan, L. Wilson, L. Le Cureux, and T. Shimei : Biosynthesis and emission of hydrogen sulfide by higher plants ; in *Gaseous air pollutants and plant metabolism*, Ed. Koziol, M. J. and P. R. Whatley, p291—312, Butterworth, Stoneham (1984)
- 21) Lovelock, J. E., R. J. Maggs and R. A. Rasmussen : Atmospheric dimethyl sulfide and the natural sulphur cycle, *Nature*, **237**, 452—453 (1972)
- 22) Fall, R., D. L. Albritton, F. C. Fehsenfeld, W. C. Kuster and P. D. Golden : Laboratory studies of some environmental variables controlling sulfur emissions from plants, *J. Atmos. Chem.*, **6**, 341—362 (1988)
- 23) Lamb, B., H. Westberg, G. Allwine, L. Barnesberger and A. Guenther : Measurement of biogenic sulfur emissions from soils and vegetation ; Application of dynamic enclosure methods with Natusch filter and GC/FPD analysis, *J. Atmos. Chem.*, **5**, 469—491 (1987)
- 24) Staubes, R., H. W. Georgii and G. Ockelmann : Flux of COS, DMS and CS<sub>2</sub> from various soils in Germany, *Tellus*, **41**, 305—313 (1989)
- 25) 神田健一・陽 捷行 : ライシメータ水田から発生するジメチルサルファイド (DMS) のフラックスの測定, *土肥誌*, **62**, 35—40 (1991)
- 26) Minami, K., K. Kanda and H. Tsuruta : Emission of biogenic sulfur gases from rice paddies in Japan, 10th Int. Symp. Environ. Biogeochem., Chapman Hall Inc., (1992) in press

(受稿年月日1991年12月18日)