

硫循环与人类生活

中井信之

自然界的各种元素通过形形色色的化学、生物化学和物理过程而不断循环。其中硫是一个重要的生物元素，它易接受生物化学变化，结果形成原子价为-2至+6的多种多样化化合物，十分复杂。约在25年以前笔者就开始对硫循环产生兴趣。自从从事硫问题研究以来，日本是不用说了，全世界都面临着经济、工业发展招致的硫化物污染环境的问题，这与人类的生活也有密切的相互关系。为了跟踪人与环境间硫的动态和由来，找到了测定天然存在的硫的稳定同位素比值这一有力手段，并已取得一些成果。下面谈谈自然界的硫循环中、特别是大气与地球表面间的硫平衡由于人类活动发生了怎样的变化以及硫同位素比值对于环保研究的有效性。

一、大气—地表间的硫循环 在60年代随着天然硫化物分布资料的积累，开始出现有关全球硫循环及其平衡的研究。1963年E. 埃里克森第一次发表了定量的硫循环的平衡表。从表中可看出，包含细菌的生物活动起着重要作用。其中包括水圈、土壤中的1)细菌造成的氧化和还原，2)细菌使 SO_4^{2-} 还原并向大气排放 H_2S ，3)植物摄取和分解大气中的硫。在这以后的年代，人类活动造成的排入大气中的 SO_2 量更剧烈了。

表1 大气与地球表面间的硫动态

陆地→大气	海洋→大气	大气→陆地	大气→海洋
人为污染产生的 SO_2	海盐经激溅浪花*而形成的 MSO_4	降水的 SO_4^{2-}	降水的 SO_4^{2-}
火山气体中的 H_2S 、 SO_2 、 MSO_4	海岸潮间带中的 H_2S	干散落物微粒中的 MSO_4	海水吸收的 SO_2
有机物腐烂产生的 H_2S	海水中的 SO_2	植物吸收的 SO_2	

(MSO_4): 硫酸盐

*指海水飞溅入大气，水波破裂后仅仅溶解盐以很微小的微粒(气溶胶)形态进入大气的现象

着，生物对人类活动所起的作用和意义，必然会改变人们对农、畜、林、水产业的作用和意义的认识。

(3)为了把以上事情具体化，应该改变现在的生产力，使之有所创新和发展。这样，至少要包括以下的目标：a. 实行彻底的民主。在个人间、地域间、产业间和各个国家、民族间，在所有的地方，彻底地发扬民主。b. 尊重现实的自然状况。c. 顺应自然界发展的基本方向，这里包涵着自然的多样性。d. 研究经济、技术的合理性，并把其内容更深一步丰富起来。e. 研究工程、技术学，对工程、技术人员进行再教育。例如，作为工程教育内容的生态学应包括进去。f. 强化、提高地域居民的科学能力。这里包括提高居民本身的学习、研究、调查能力，长期保证专家的必要条件。在社会达到高度发展阶段，有必要明确固定的分工。g. 把以上各点作为前提，再把科学发展成果转化为技术。h. 最后，以此为目标，站在更高的立场上，发展“自然和人类的协调”，从而加强对它的认识。

王子云摘译自日文《国土问题》31号，1985，7。

表2 大气与地球表面间的硫平衡变迁 (10^{12} 克硫/年)

	E. Eriksson (1963)	C. E. Junge (1963)	E. Robinson (1968)	W. W. Kellogg (1972)	J. P. Friend (1973)	L. Granat (1976)	SCOPE (1979)
陆上→大气							
人为污染(SO_2)	39	40	70	50	65	65	70
火山气体(H_2S , SO_2 , H_2SO_4)	—	—	—	0.7	2	3	28
微粒尘埃(MSO_4)	—	—	—	—	—	0.2	20
有机物腐烂(H_2S)	77	70	68	83	58	—	23
海洋→大气							
海岸潮间带(H_2S)	190	160	30				
海水表面(SO_2)	—	—	—	—	—	5	12
海盐经激溅浪花形成 的 MSO_4	14	—	11	13	11	14	250
大气→陆上							
植物吸收(SO_2)	77	70	26	15	15	28	39
降水(SO_4^{2-} , SO_2)	57	55	70	86	86	13	58
干散落物(MSO_4)		15	20	10	20	—	24
大气→海洋							
海水吸收(SO_2)	70	70	25	—	25	10	8
降水(SO_4^{2-} , SO_2)	116	60	71	72	71	63	230
干散落物(MSO_4)		—		—		—	63

首先, 关于代表性的大气—地球表面间的硫平衡中的各种硫化物及其动态如表 1 所示。1972 年 W. W. 凯洛格估算了这些硫化物的收支, 编绘了全年移动量图 (图 1)。在图 1 中来自地球表面的 H_2S 排放量, 并不是根据实测进行计算而得, 而是根据进入大气中的 H_2S 以外的全部硫排放量与大气返回地球的硫量之差计算而得, 所以这个数字很不精确。但是由地表排入大气中的全硫中, 约 50% 是 H_2S , 并起很大作用, 这是确实的。这些 H_2S 由海岸潮间带海水的 SO_4^{2-} 被细菌还原而造成以及陆上有机物腐烂后而产生。其次, 人类活动造成的 SO_2 , 约占 30%。剩下的 20%, 大部分是海洋所含的 SO_4^{2-} 经激烈浪花而形成的硫酸盐。以硫酸盐 (MSO_4)、 H_2S , SO_2 等形式排入大气的硫, 最终都氧化成硫酸 (H_2SO_4)、硫酸盐等。大气中的这些硫化物又回到地表。大部分 (86%) 的硫被雨、雪冲洗以 SO_4^{2-} 或 H_2SO_4 形式返回地表。因而, 与硫循环相关连, 人为污染排放的 SO_2 量的增加, 与降水的酸性化有密切关系。

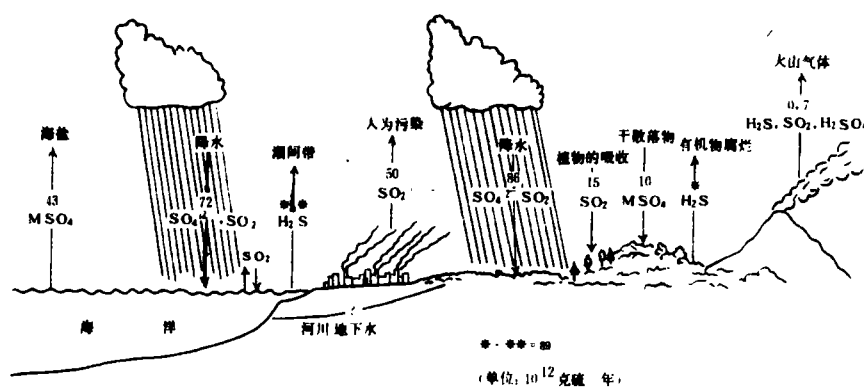


图 1. 大气与地球表面间的硫平衡 (W. W. Kellogg, 1972)

硫平衡, 在很大程度上依人类活动为转移, 并随硫化物分布的实测值的增加而变化。1963 年以来的硫平衡如表 2 所示。最近联合国环境署成立了环境问题科学委员会 (SCOPE), 对于硫循环问题曾于 1979 年 10 月, 1983 年 9 月召开过二次国际讨论会。表 2 中的 SCOPE 值, 系以 M. B. 伊凡诺夫的提案为基础, 经过讨论, 1984 年取得最终结论后正式发表的值。从表 2 可知, 自 1963 年公布 E. 埃里克森的硫平衡值以来, 人为污染排放的 SO_2 值的估算值 (换算成硫), 在这 20 年来从 39×10^{12} 克/年增加到 70×10^{12} 克/年, 即约增加一倍, 而排入大气的 H_2S 估算值, 却由于实测值的出现而大大减小了。以上概述了地球表面与大气间的硫循环。

二. 应用硫同位素跟踪大气污染

2.1 人类活动带来的酸雨 排入大气中的硫化物, 由于人为污染而逐年增加, 因而返回地表的 H_2SO_4 量也增加了。如同前述, 据 W. W. 凯洛格的研究返回地球的全硫中, 有 86% 由降水带来。所以我们的生活环境, 当然一天天酸性化。这从东京、名古屋等大城市的雨水的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比值的变化中也可看出来。在第二次世界大战后的 1946 年, 1947 年是工业最衰期, SO_4/Na^+ 比值仅为 0.8~0.9, 而 1973 年增为 10.7~12.3, 即硫酸增加了一个数量级以上。再看看七十年代雨水的 pH 值发生了怎样的变化。未受人为污染的正常雨水的 pH, 一般为 5.6 左右。1973—1976 年间全年的雨水 pH 频率分布图 (图 2) 中, 在大城市雨水 pH 为 1.0~1.9 的频率最大, 平均说来, H^+ 浓度增加了一个数量级。此外 pH 为 3.0~3.9 的频率, 虽然小, 但却是极酸的酸雨。在美国纽约州, 由于湖泊酸性化, 已约有一半的湖泊不能栖息鱼类。

2.2 根据硫同位素确定大气硫

根据大气中硫化物的硫稳定同位素比值 (S^{34}/S^{32}) 可追踪硫的来源。不同排放源具有特有的硫同位素比, 可用作硫循环研究的强大武器, 也可用来剖析引起酸雨的大气污染变化。

硫的稳定同位素比值, 以世界通用的标准物质铁矾石所含 FeS (矾硫铁) 的同位素比值的偏差 (‰) 来表示, 公式为

$$\delta S^{34}(\text{‰}) = \left\{ \frac{(S^{34}/S^{32})_{\text{样品}}}{(S^{34}/S^{32})_{\text{标准}}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (S^{34}/S^{32})_{\text{标准}} = 0.0450045$$

δS^{34} 值越大, 重硫 (S^{34}) 就相对地越多, δS^{34} 值越小, 则 (轻)

硫 (S^{32}) 越多。大气所含的硫成分, 因浓度很低, 不可能从大气中采集直接样品以进行日常观测。所以测定雨水、雪所溶解挟带来的 SO_4^{2-} 的同位素比值, 它也可代表大气中全硫的同位素组成。1960年开始测定降水所含 SO_4^{2-} 的同位素比值, 当时与大气污染毫无联系, 所以对以后的大气污染研究很有用。

1960年至1979年日本各地采集的降水所含 SO_4^{2-} 的 δS^{34} 值如图3所示。该图还表示了大气中的 SO_2 , 气溶胶的硫酸盐及海水的 SO_4^{2-} 的 δS^{34} 值。降水所含 SO_4^{2-} 的 δS^{34} 值, 在这20年中变化很大 (由 -2.0 到 $+15.6 \text{‰}$)。首先分析一下大气中硫化物的排放源。自古看作重要来源的有: 海水因激溅浪花而形成的硫酸盐 (海水的 SO_4^{2-} 有一定的 δS^{34} 值, 为 $20.3 \pm 0.5 \text{‰}$), 海岸、陆地释出的 H_2S , 火山气体中的 H_2S , SO_2 , 硫酸等以及人为污染排放的 SO_2 。从图3可看到, 人为污染排放的 SO_2 的同位素比的实测值为 $-5.5 \sim -1.0 \text{‰}$ (平均为 -4.0‰), 为排入大气的硫化物中最小的 δS^{34} 值, 它所含的 (轻) 硫, 相对地最多。上述各种排放源的S同位素比归纳如下:

(1) 来自海盐的硫酸盐 $+20.3 \text{‰}$; (2) 来自海岸、陆地的 H_2S $+3.1 \text{‰}$; (3) 人为污染带来的 SO_2 -4.0‰ ; (4) 火山气体中的硫化物 $+2.5 \text{‰}$ 。

这些来源的硫, 各有独自の δS^{34} 值, 所有的化合物都在大气中氧化, 形成硫酸或硫酸盐。在图3中, 降水的 SO_4^{2-} 的 δS^{34} 值都为海盐和人为污染的 SO_2 的 δS^{34} 值之间的中间值, 这说明大气所含的硫化物, 是上述(1)至(3)的混合物, δS^{34} 值就随混合比率的不同而变化。

2.3 不同排放源在大气硫化物中占的比重估算 不同排放源排入大气的硫, 各有獨自的同位素比值。绘示了一些大城市和地方城市1960年以来的降水的 SO_4^{2-} 的 δS^{34} 值 (图3)。

1960年降水 SO_4^{2-} 的 δS^{34} 值: 大城市东京、名古屋、大阪、神户为 $+3.2 \sim +7.3 \text{‰}$; 地方城市鸟取、松本、久留米为 $+12.3 \sim +15.6 \text{‰}$ 。

也就是说即使在出现污染问题以前这两类城市大气中的 δS^{34} 值也有明显差异。在大城市的大气中, 人为污染排放的 SO_2 占的比重大, 所以 δS^{34} 值小, (轻) 硫多。到了大气污染成为问题的1971—1973年又怎样呢? 这时的 δS^{34} 值比1960年更小了, 说明人为污染更加严重。

1973年降水中的 SO_4^{2-} 的 δS^{34} 值: 大城市 (东京、名古屋) 为 $-1.0 \sim -1.9 \text{‰}$; 地方城市久留米、秋田等为 $-0.8 \sim +12.0 \text{‰}$ 。

大城市的 δS^{34} 值最低, 说明这一年人为污染最严重。以后该值又略增, 说明污染有所减少,

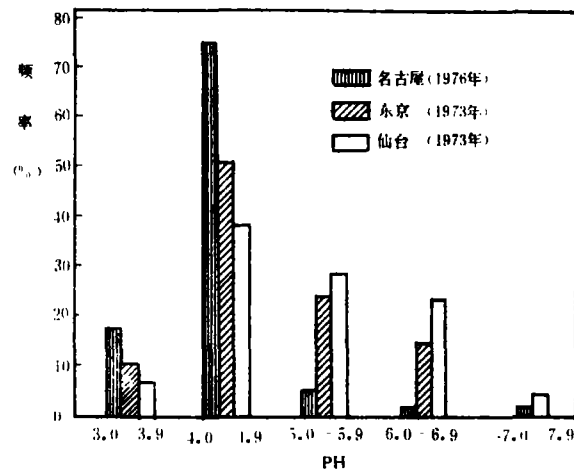


图2 雨水 pH 值的全年频率分布

这是由于1973年起对SO₂排放浓度和排放总量作了限制的缘故。但是地方城市却相反,污染加剧,有些城市,1973年以后的δS³⁴值,竟与大城市相同。

大气所含硫的同位素比值,忠实地反映环境,所以应用降水SO₄²⁻的δS³⁴值,可以定量计算不同排放源在大气硫化物中占的比重。

1960年地方城市、乡村地区可看作未受人为污染的影响,实测的δS³⁴(SO₄²⁻)可根据物质平衡列成下式。

人为污染地区[大城市(1960~1979);地方(1973~1979)]:

$$\delta S^{34}(\text{SO}_4^{2-}) = a \cdot \delta S^{34}(\text{海盐 SO}_4^{2-}) + b \cdot \delta S^{34}(\text{H}_2\text{S}) + c \cdot \delta S^{34}(\text{人为污染 SO}_2) \dots\dots\dots (1)$$

$$a + b + c = 1.0 \dots\dots\dots (2)$$

- { a 为海盐 SO₄²⁻ 在大气硫中占的比重
- { b 为来自海岸、陆上的 H₂S 所占的比重
- { c 为人为污染 SO₂ 所占的比重

未污染地区[地方城市,乡村地区(1960)]:

$$\delta S^{34}(\text{SO}_4^{2-}) = a_0 \cdot \delta S^{34}(\text{海盐 SO}_4^{2-}) + b_0 \delta S^{34}(\text{H}_2\text{S}) \dots\dots\dots (3)$$

$$a_0 + b_0 = 1.0 \dots\dots\dots (4)$$

- { a₀ 为海盐 SO₄²⁻ 在大气硫中占的比重
- { b₀ 为来自海岸、陆上的 H₂S 所占的比重

首先从1960年末污染地区实测的δS³⁴(SO₄²⁻)值和上述来自海盐SO₄²⁻和海岸、陆上的H₂S的δS³⁴值按式(3)、(4)求 $\frac{b_0}{a_0}$ 之比值得:

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{\text{来自海岸、陆上的 H}_2\text{S 所占的比重}}{\text{海盐 SO}_4^{2-} \text{ 所占的比重}} = 0.58$$

这一比值在未污染地区和污染地区应该相同,即 $d/a = b_0/a_0 = 0.58 \dots\dots\dots (5)$

根据式(1),(2),(5)可求得污染地区不同排放源在大气硫中所占的比例a, b, c。这样应用大城市降水的年平均δS³⁴值求得了1960年来各种来源占的比重的变迁(图1)。在东京、名古屋那样的工业大城市,人为污染对硫循环关系极大,1960年人为污染在大气全硫中占的比重为40~50‰,而1973年达到最大值75‰。以后可能由于对排放作了限制,略为减少了(60~65‰)。如同前述,可利用天然存在的硫同位素作为示踪物,来追踪硫的循环,查明它的转移。

三. 不同生活环境中生物硫同位素比值的差异

3.1 植物的硫同位素比值 名古屋大学的辻康曾测定了北自北海道南至鹿儿岛16个地点采集的树叶的δS³⁴值,取得了很有趣的结果(图5)。测定了树叶的全硫、水溶性全硫各自的δS³⁴值以及各地大气SO₂和降水SO₄²⁻的δS³⁴值。从图中可看到,树叶的硫同位素比值,与树木种类无关,是随生育环境的不同而有很大的令人惊奇的变化,变幅为-5到+20‰。变化的顺序是从污染少的地方城市向污染大的大城市、工业区排列。在鹿儿岛等地,显然是重硫多的δS³⁴值大,接近于海盐在大气硫占的比重,即20‰。相反,大气污染严重的地方如爱知县春日井、名古屋、东京等地的植物,多(轻)硫同位素,δS³⁴值很小,而且与石油的δS³⁴值和人为污染产生的SO₂的δS³⁴值(平均为-4.0‰)完全相同。可见,树叶的δS³⁴值,都居于海盐SO₄²⁻与人为污染SO₂的值之间,而且是随着大气污染的程度与降水SO₄²⁻和大气SO₂的δS³⁴值平行地变化的。也就是说,植物的硫同位素比值是随人为的大气污染程度而变化的。这一事实与植物的同化作用有关,十分有趣,可以看作是大气环境的一个指标。

3.2 人体的硫同位素比值 人体浓缩硫的地方是以多硫的胱氨酸为主要成分的胆石等各种石以及指甲。1984年加拿大的H.R.克劳斯,收集了居住在卡尔加里(加)、美国东部、厄瓜多尔等地的人的肾结石,进行了δS³⁴分析,编绘了频率图(图6)。从图中看出,该值的分布幅度很

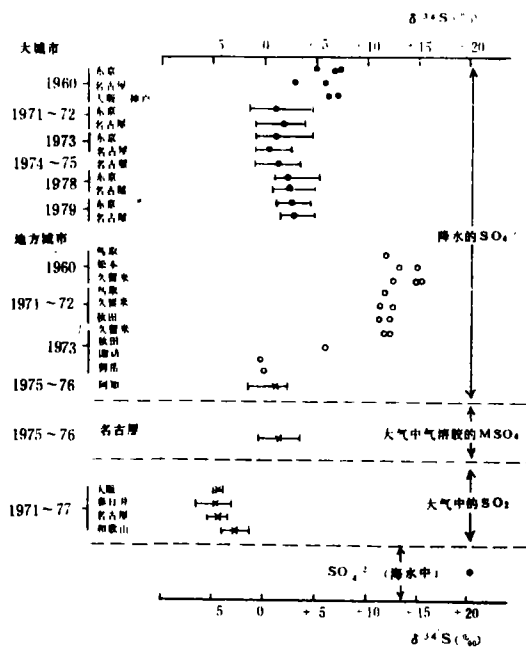


图3 1960~1979年日本各地降水中的 SO_4^{2-} 及大气中硫化物的同位素比值

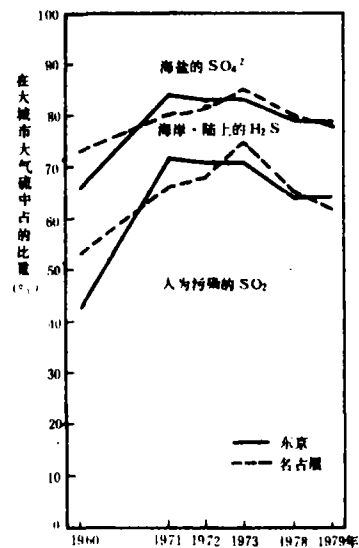


图4 不同排放源在大气硫中占的比重变迁

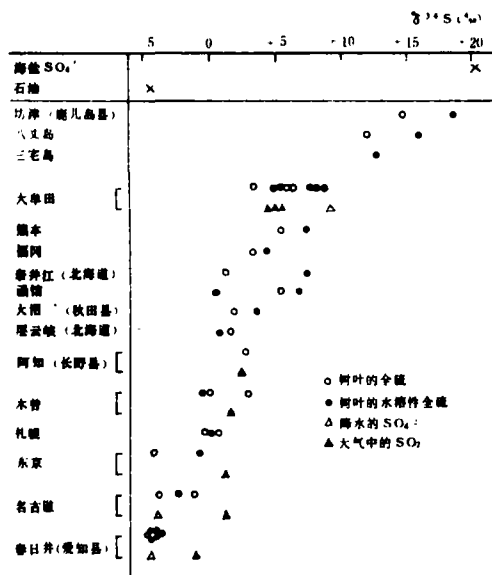


图5 日本各地树叶硫同位素比值
(辻康, 中井信之, 1983)

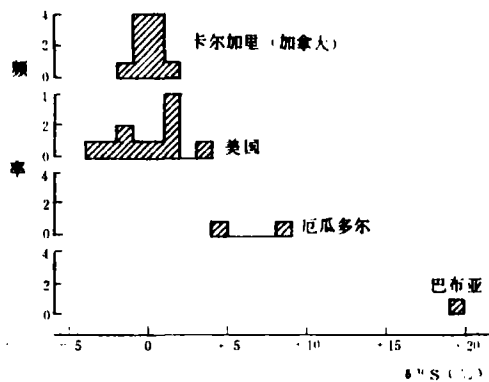


图6 人体的硫(以胱氨酸为主要成分)的硫同位素比值

大, 从-4到+20‰, 而且显而易见, 随着国家的不同而不同。北半球工业发达国家美国东部和

温度环境对柑桔发育及品质的影响

谷口哲微

本文就温度环境的重要意义，特别是在利用乙烯塑料薄膜暖房设施的栽培中，对柑桔的发育和品质直接起到怎样的影响，适宜条件如何等问题，进行了论述。

一、气温的反应随发育阶段而异 一般说柑桔产地分布于全年温暖的地带，通常情况下，高温条件是促进柑桔发育的有利环境。例如表1所看到的那样，覆盖乙烯塑料薄膜的树体发育为不覆盖的3—4倍，这对于促使柑桔早期多收是非常有利的环境条件。另外，即使对冬季低温，也

表1 暖房类型和柑桔苗木的发育

树龄	类型	出叶数		新梢数		干物重(克)				根干比 率	细根 率 (%)	冬季 落叶 率 (%)
		枚	对比	枝	对比	地上部	地下部	总重量	对比			
一年生	全面覆盖	385	39.3	18	100	123	65	188	182	1.88	21.0	13.2
	有蓬架	247	25.2	32	266	78	12	120	308	1.84	15.6	10.5
	露地	98	10.0	12	100	19	20	39	100	0.96	13.3	16.7
三年生	全面覆盖	1786	33.1	211	396	878	189	1367	251	1.50	26.2	28.5
	有蓬架	916	17.2	111	206	185	295	780	115	1.61	25.1	51.6
	露地	531	10.0	51	100	263	275	538	100	0.96	14.9	52.3

加拿大为-4到+4‰，南半球发展中国家厄瓜多尔和巴布亚分别为+4到+9‰，+19~+20‰。很显然北半球和南半球也不同，北半球工业发达国家，人体的各种石中多轻同位素，南半球则多重同位素。

佐佐木昭测定了10个国家的13个人的指甲的 δS^{24} 值。结果为+3~+13.6‰。与肾结石一样，是随着国家而不同。北半球工业发达国家人们的指甲中，多(轻)同位素，南半球发展中国家，则多重同位素，欧洲则为中间值。

加拿大、美国、日本……+3.0~5.0‰；

欧洲……+5.5~8.0‰；

澳大利亚、新西兰、印度南部……+10.8~+13.6‰。

可见，人体的硫同位素比值的分布，与植物完全相同，是由人们所吃的食物决定的。居住在欧洲的人的指甲的 δS^{33} 值之所以是中间值，可能是由于他们所吃的食物，大部分依赖从南半球殖民地或旧殖民地进口的缘故。人们污染大气，大气环境决定着植物的硫同位素比值，摄取植物的动物以及人类的 δS^{34} 值又取决于植物，这样形成了一个食物链，根据同位素比值又可掌握有趣的硫循环。

以上论述了天然的硫循环由于人为原因正发生着巨大变化，人们排入大气的污染物质，又通过食物链在人体内积累，这可根据硫同位素比值加以捕捉。对于氢弹实验、自然灾害排放的物质及其在自然界的动态也可根据同位素比值加以追踪。

杨郁华译自《现代化学》1984，12月号