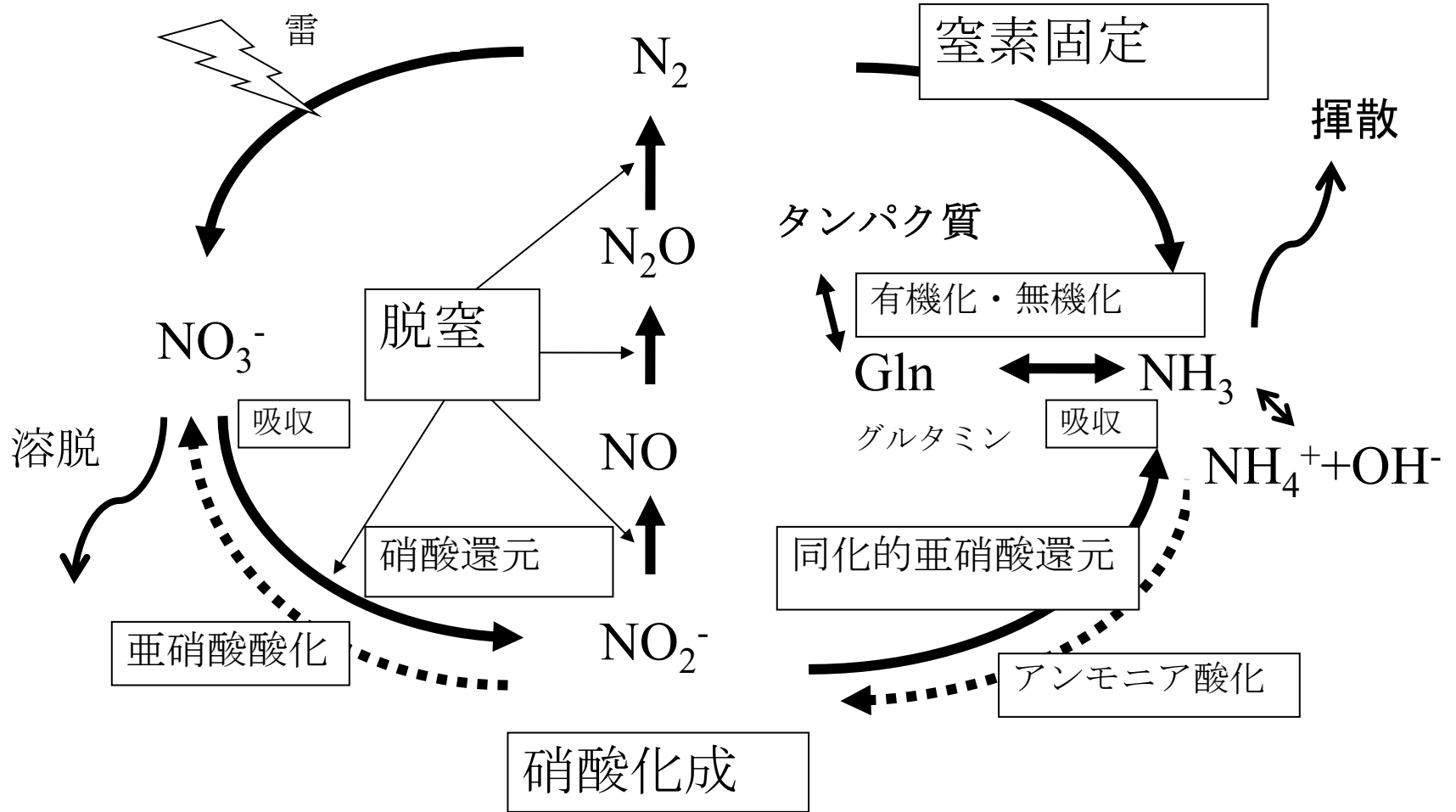


# 窒素の循環にみる 化学の法則

入門化学参考ファイル2

# 窒素の循環



# 窒素は七変化

- $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{R-NH}_2$  (N は -3 価)
- $\text{N}_2$  (N は 0 価)
- $\text{N}_2\text{O}$  (N は +1 価)
- $\text{NO}$  (N は +2 価)
- $\text{NO}_2^-$  (N は +3 価)
- $\text{NO}_2$  (N は +4 価)
- $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  (N は +5 価)
- $\text{N}_2$  は非常に安定 (窒息するから「窒素」)
- $\text{N}_2$  以外は変化しやすい

Stickstoff (ドイツ語)

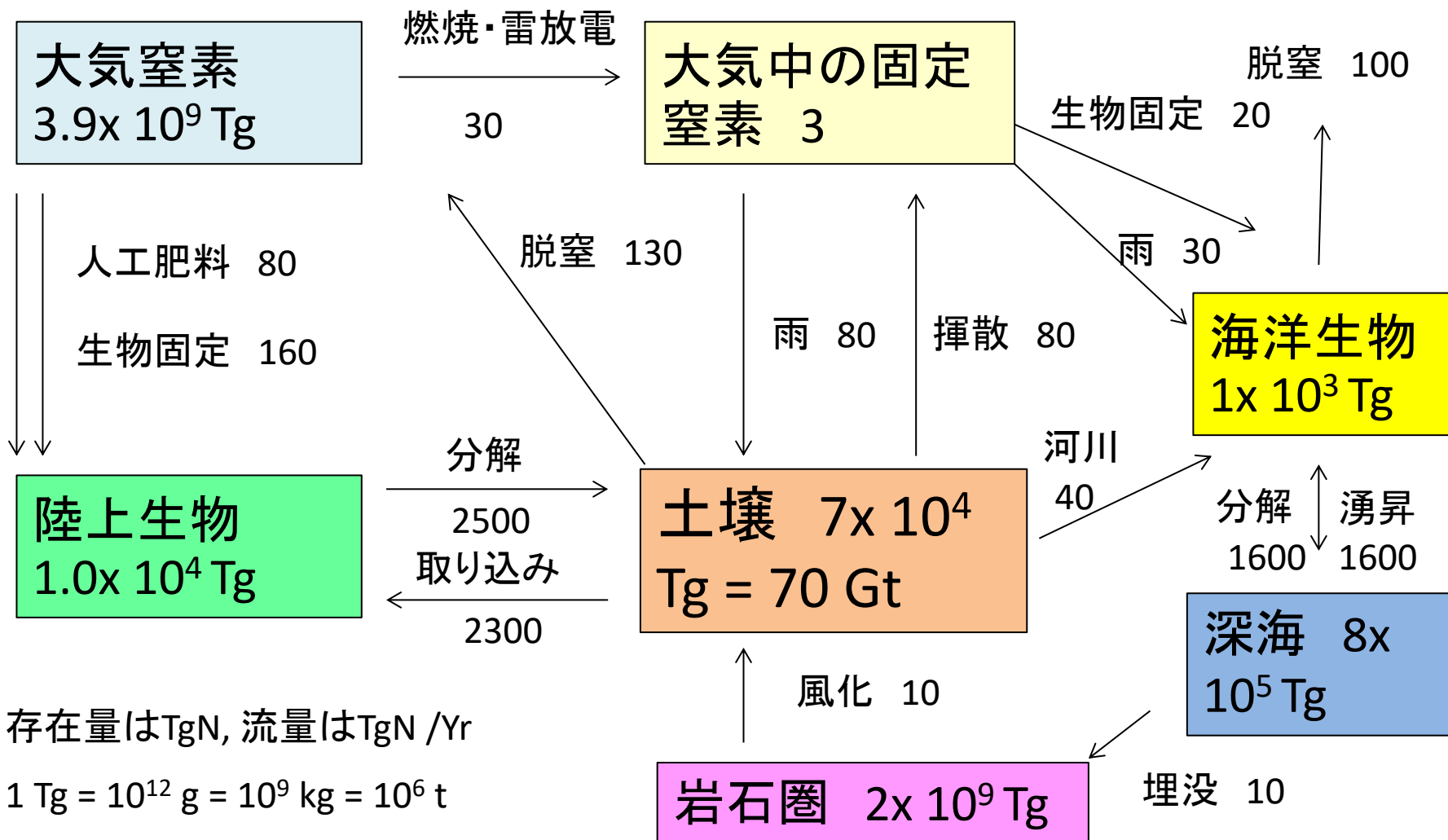
# 地球上の窒素の存在量

N の貯蔵庫	メートル・トン	全体中の%
Biosphere(生物圏)	$2.8 \times 10^{11}$	0.0002
Hydrosphere(水圏)	$2.3 \times 10^{13}$	0.014
Atmosphere(気圏)	$3.86 \times 10^{15}$	2.3
Geosphere(地圏)	$1.636 \times 10^{17}$	97.7

# 地圏中の窒素の内訳

Nの貯蔵庫	メートル・トン	全体中の%
地殻	$0.13 - 1.4 \times 10^{16}$	0.78-8.4
土壌と堆積物	$0.35 - 4.0 \times 10^{15}$	0.21-2.4
マントルと核	$1.6 \times 10^{17}$	95.6

# 窒素の地球規模循環



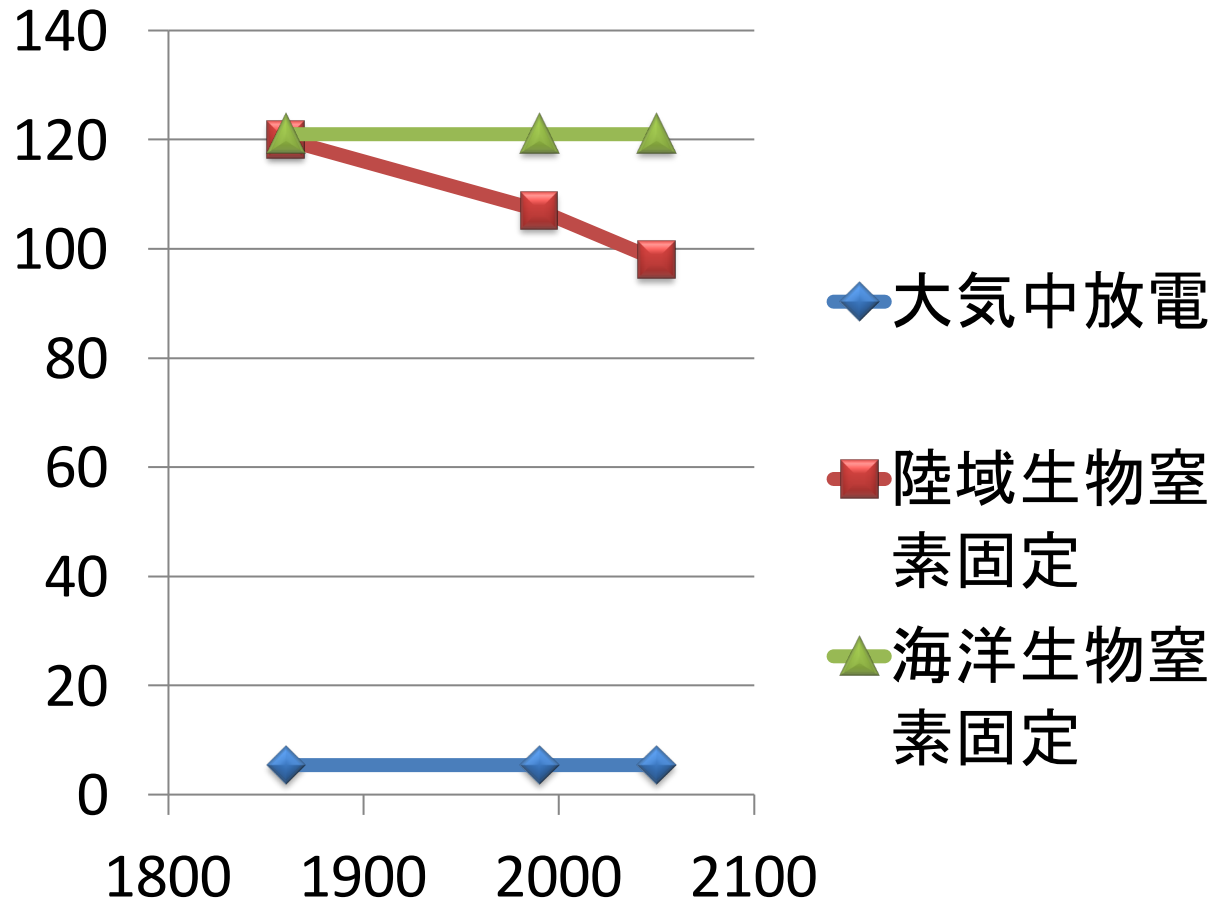
存在量はTgN, 流量はTgN /Yr

1 Tg =  $10^{12}$  g =  $10^9$  kg =  $10^6$  t

D. J. Jacob (1999) Introduction to atmospheric chemistry

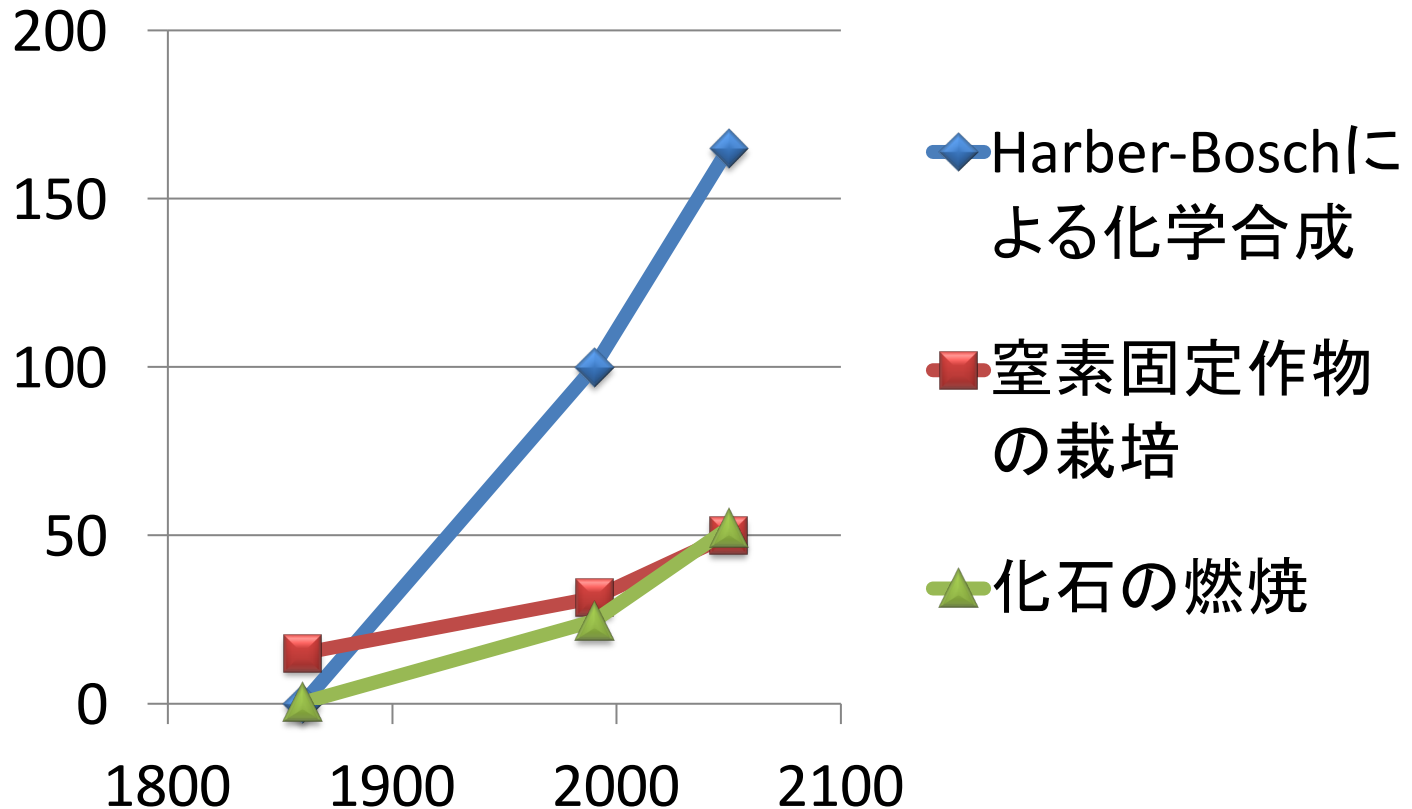
# 自然起源窒素の変化 (TgN/Yr)

Galloway et al. 2004



# 人為起源窒素の変化 (TgN/Yr)

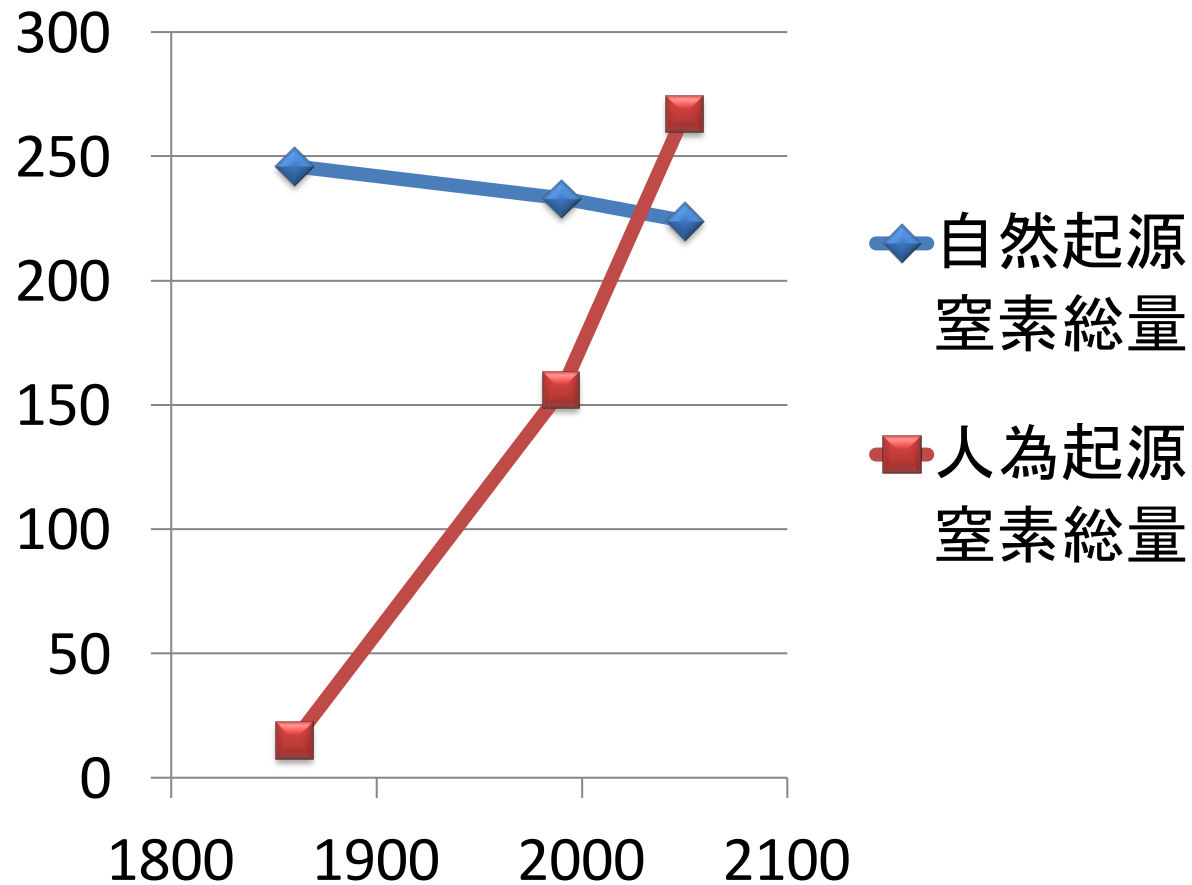
Galloway et al. 2004





# 反応性窒素の変化 (TgN/Yr)

Galloway et al. 2004



# 土壌生態系への窒素給源

非共生的 窒素固定菌	有機栄養 微生物	好気性微生物	Azotobacter, Beijerinckia
		嫌気性微生物	Clostridium
	無機栄養 微生物	らん藻の一部 (酸素発生)	Anabaena, Nostoc
		光合成細菌の一部	Rhodospirillum
		メタン菌の一部	Methanosarcina
		硫酸還元菌の一部	Desulfovibrio
協調的窒素固 定菌	Azospirillum イネ、小麦などの根圏に生息		
共生的 窒素固定菌	根粒菌、放線菌の一部（フランキア）、カビの一部 らん藻の一部（アナバエナ）		

# 窒素循環における土壌の役割

大気中の窒素 5千倍)	$3.9 \times 10^{15}$ トン	(土壌中窒素の5万
土壌・地球表層・海洋	$4 \times 10^{14}$ トン	
土壌中の窒素	$7 \times 10^{10}$ トン	( = 70 Gt , 700億t)
陸上生物中の窒素	$1 \times 10^{10}$ トン	( = 10 Gt. 100億t)
生物的窒素固定量	$1.8 \times 10^8$ トン/年	( = 0.18 Gt 1.8億t )

窒素は地球上に莫大に存在するが、  
利用できる窒素は非常にわずか

# 窒素循環における土壌の役割

- 土壌は、利用しにくい窒素を、利用可能な形に固定する場所

# 窒素固定による窒素の供給

## 生物的窒素固定

年間 1億8000万トン

## 非生物的な窒素固定

雷 年間 5000万トン

肥料 年間 8000万トン

# マメ科植物による窒素固定

- 世界中の $250 \times 10^6$  haでマメ科植物が栽培され、平均 $140 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ の窒素を固定。
- 世界の農耕地面積  $1406 \times 10^6$  ha
- 日本の農耕地面積  $4.6 \times 10^6$  ha
- 日本の畑における窒素施肥量 $140 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$

# 植物体中に含まれる窒素とリンの含量

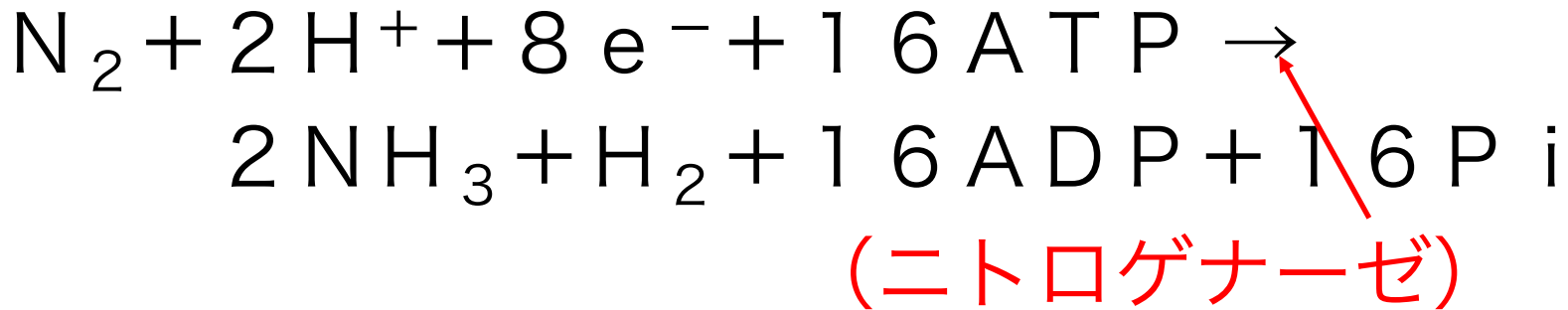
	窒素 (%)	リン (%)
落葉広葉樹林	2.4 - 2.9	0.12 - 0.33
落葉針葉樹林	2.0 - 2.5	0.14 - 0.22
マツ類	0.9 - 1.2	0.05 - 0.13
常緑広葉樹林	1.3 - 1.9	0.07 - 0.11
常緑針葉樹林	0.9 - 1.5	0.06 - 0.19
スギ林	0.9 - 1.3	0.08 - 0.13
自然草地 (ススキ)	1.5 - 2.0	0.10 - 0.17
水田	1.5 - 1.0	0.07 - 0.15

# 植生から土壌に入る窒素量

	窒素 (kg/ha/年)
広葉樹林	70 - 75
針葉樹林	20 - 25
草地 (ステップ)	150 - 200
水田	100
畑	140



# 窒素固定 (nitrogen fixation)



窒素を還元するためには多量のエネルギー（16 ATP）の供給を必要とする。窒素固定菌のニトロゲナーゼがこの反応を進行させている。ニトロゲナーゼは酸素の存在下では不安定なため、窒素固定菌は酸素に対する多様な保護機能を発達させている。

# 生物学的窒素固定の意義

- 地球大気の78%を占める分子状窒素はほとんどの生物にとって利用不可能。
- 生物が利用できるのは「固定された窒素」である。
- 生物によって固定される窒素の量 ( $13 \times 10^{10} \text{ kg} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) は、工業や雷による非生物学的な固定量 ( $5 \times 10^{10} \text{ kg} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) の2倍以上あり、生物は大きな役割を担っている。

# 有機化 (immobilization)

- 植物および独立栄養微生物の重要な機能
- 硝酸同化系およびアンモニア同化系酵素の働きによって、硝酸塩はアンモニウムイオンを経由してアミノ酸に変換される。
- 硝酸還元酵素(NR)      亜硝酸還元酵素(NiR)
- グルタミンシンテターゼ(GS)      グルタミン酸合成酵素(GOGAT)

# 無機化 (mineralization)

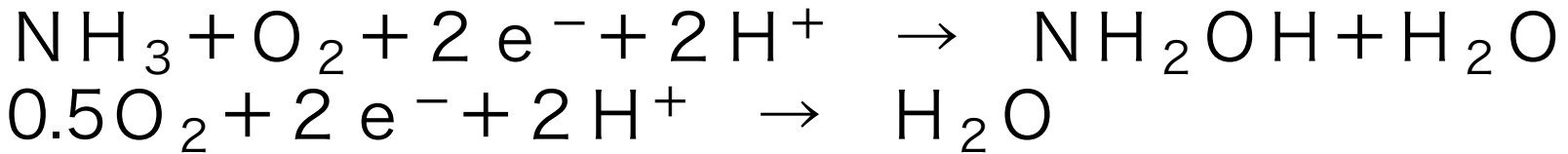
- 従属栄養微生物および通性独立栄養微生物（有機栄養があれば従属栄養を行なえる生物）
- 微生物によるアミノ酸・核酸の加水分解、脱アミノ反応、アンモニア化成 (ammonification)

# 硝化・硝酸化成 (nitrification)

- アンモニア酸化過程と亜硝酸酸化過程に大別できる。
- アンモニア酸化菌と亜硝酸酸化菌の共同作業

# アンモニア酸化過程

アンモニアモノオキシダーゼにより触媒される反応



ヒドロキシルアミン酸化還元酵素により触媒される反応



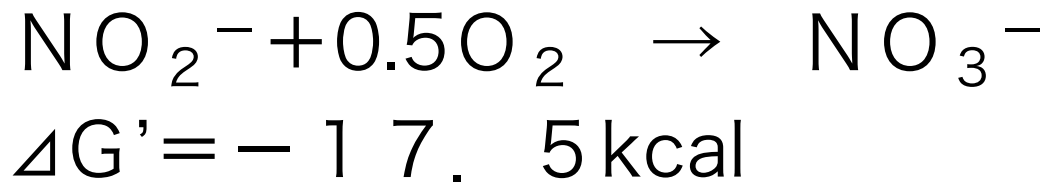
全体で



# 亜硝酸酸化過程

Nitrobacter winogradskyi,  
Nitrobacter hamburgensis など  
独立栄養菌プロテオバクテリア  $\alpha$  に属する

硝酸酸化還元酵素により触媒される反応



# 土壌生態系からの窒素損失

1. 揮発損失・・・加熱、燃焼による損失、脱窒
2. 流亡による損失・・・斜面方向の水の移動  
(地表流)
3. 溶脱による損失・・・水の鉛直方向の移動
4. 農作物の収穫による損失



# 脱窒 (denitrification) =硝酸還元作用

還元的土壌で主として脱窒菌の作用により硝酸態窒素から酸素が奪われ、窒素酸化物 (NO、N<sub>2</sub>Oなど) や窒素ガス (N<sub>2</sub>) となり、大気中に放出される現象をいう。



硝酸塩イオン → 亜硝酸塩イオン →

一酸化窒素 → 一酸化二窒素 (亜酸化窒素) → 窒素

# 脱窒の意義 (1)

- 地球陸上での窒素循環に貢献

脱窒がなければ地球表面の窒素の分布は海洋のみに偏ることになる。

# 脱窒の意義 (2)

- 環境中の硝酸塩の除去。

水質の富栄養化の防止。硝酸塩はヒトや動物の体内で亜硝酸に還元され、メトヘモグロビン症を起こすことがある。

近年、水質中および作物中の硝酸塩濃度の増加が著しく懸念されているが、脱窒作用は窒素富化を緩和する。

# 脱窒菌

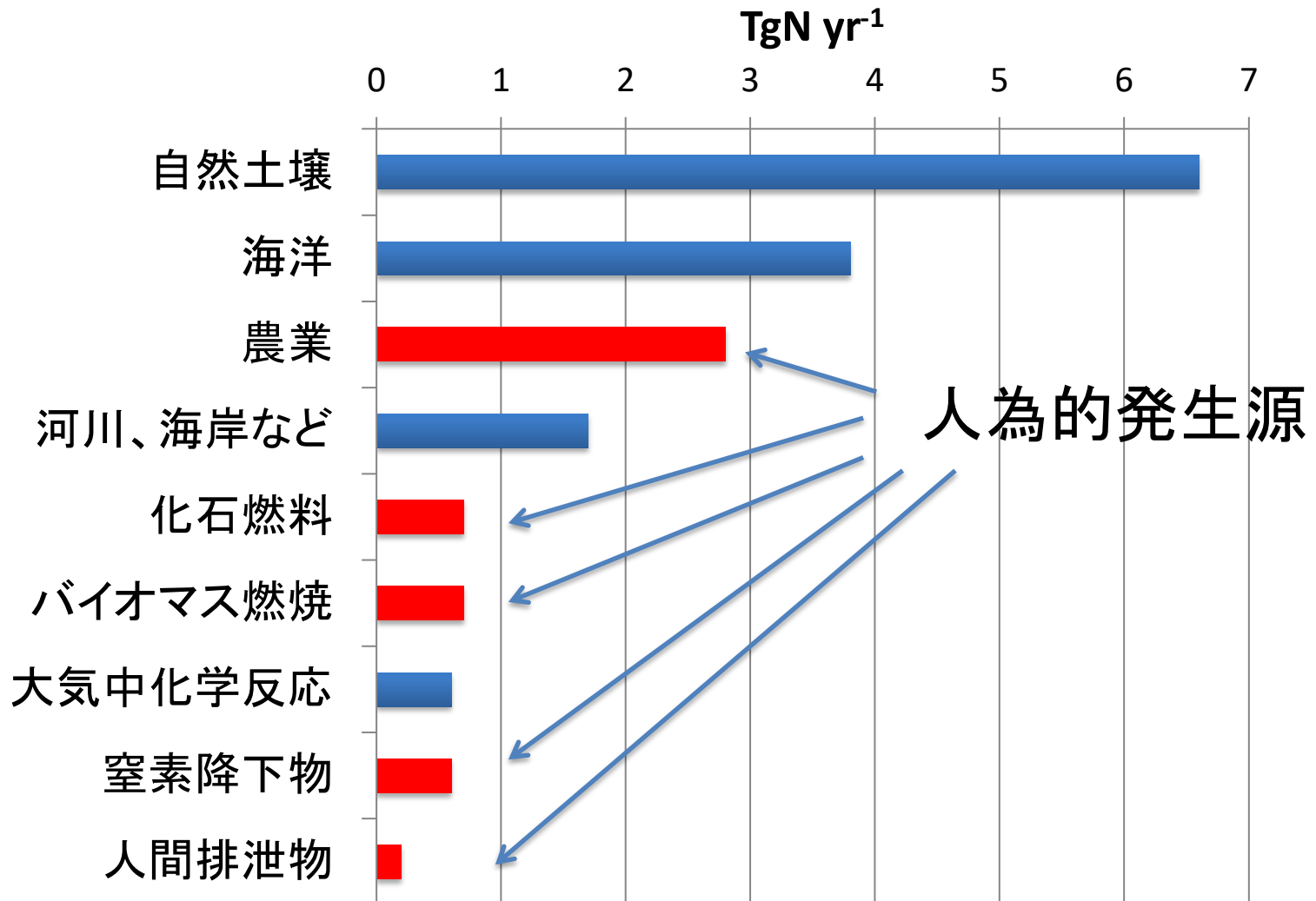
- 脱窒菌はエネルギー源として専ら有機物を利用する「有機酸化栄養・従属栄養生物」で、多様な有機物を取り込み、異化代謝系で主として $\text{NAD}^+$  を使用して酸化する。
- 脱窒菌は (嫌気条件下に) 硝酸イオンを「最終電子受容体」として利用している。

# 一酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )生成の機構

- 硝化と脱窒の両方のプロセスで生成。
- 地球の温暖化およびオゾン層の破壊をもたらす。
- 地球温暖化への貢献度は $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2\text{O}$  の順。
- 大気中 $\text{N}_2\text{O}$ 濃度は産業革命前の270ppbから23%増加し、2018年には331ppbとなった。

# 地球全体の N<sub>2</sub>O の発生源の内訳

Denman K. L. et al. (2007)



# 農耕地土壌からの $\text{N}_2\text{O}$ 発生量

- 施肥土壌および家畜排泄物の処理過程（堆肥化等）からの $\text{N}_2\text{O}$ 発生量は、地球全体の人為的発生量の約40%を占める。
- 施肥窒素の 0 ～数% が $\text{N}_2\text{O}$ として揮散。
- 排水性の悪い土壌からの発生量が大きい。

# 農耕地におけるN<sub>2</sub>O発生削減

- 排水性の改善
- 窒素肥料施肥量の削減
- 施肥管理

緩効性肥料

硝酸化成抑制剤入り肥料の使用



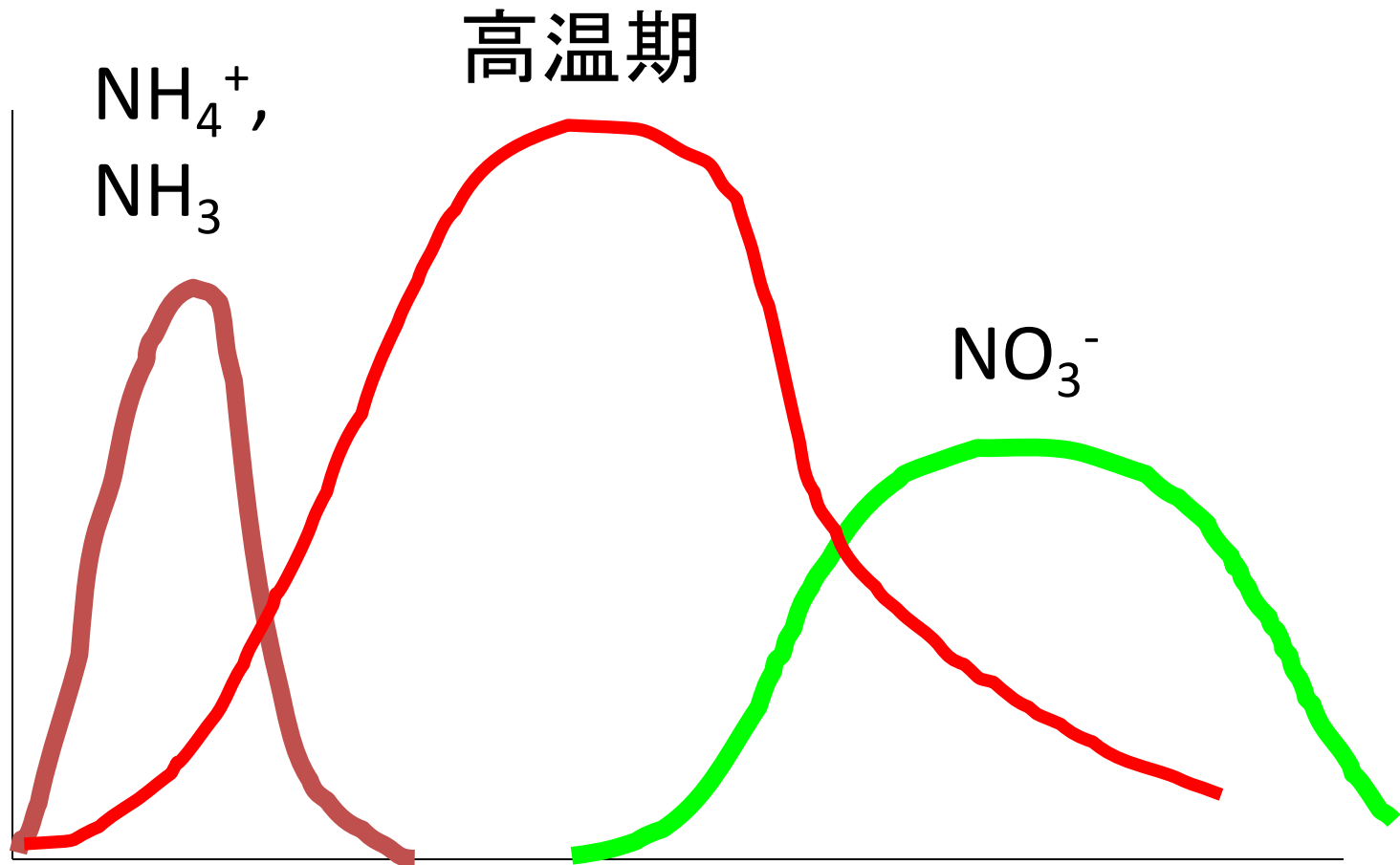
# 堆肥の製造過程における窒素の変化 (1)

- 有機態窒素 → 分解 アンモニウムの生成  
(堆肥製造の初期に起こる。pH の増大)
- アンモニウムの揮散 (窒素成分の損失・大気汚染の原因)

## 堆肥の製造過程における窒素の変化 (2)

- アンモニウムイオンの硝酸塩イオンへの変化  
堆肥製造過程の後期に起こる。堆肥が完熟してきたためやす。

嫌気発酵スラリー中では 硝酸化成はほとんど起こらない。



堆肥の腐熟化とアンモニア・硝酸の生成

# 植物体中での窒素の変化

- アンモニウムと硝酸塩の吸収　（根の働き）
- 硝酸塩 ( $\text{NO}_3^-$ ) のアンモニウム ( $\text{NH}_4^+$ ) への還元　（葉）
- アンモニウムの有機化　（植物体全体）  
アミノ酸、タンパク質の合成

# 有機物施用と窒素の形態変化

- 土壌に施用された有機物からアンモニウム態窒素がただちに放出されるかどうかは、有機物に含まれる炭素と窒素の比率（C/N比）によって決まる。

# 各種有機物のC/N比

有機物の種類	C/N比
微生物菌体	5 ~ 10
若いスイートクローバー	12
腐熟堆肥	20
成熟クローバー	23
青刈りライ麦	36
わら	60 ~ 80
おがくず	400

# 窒素飢餓

- 微生物は、自分が増殖する際に炭素の1/5 から1/10 の窒素（アンモニウム態）が必要になる。
- 有機物のC/N 比が高い場合には、有機物中の窒素は全て菌体に取り込まれ、さらに土壌中の無機態窒素も菌体合成のために取り込まれる。そのため、植物は有機物中の窒素を利用できないばかりか、土壌中に存在していた無機態窒素も利用できなくなる。

# 窒素飢餓を回避するには

- 堆肥化によりC/N比を低くする。
- 有機物施用後十分な期間を置いてから作物を栽培する。
- 必要な量の窒素肥料を施用する。

などの対処が必要となる。