

## 驚異的なシアナミド新説を考える

### 石灰窒素をめぐる新しい話題は豊富

(財)日本肥糧検定協会 参与 越野正義

#### 知見を根底からくつがえした研究

昨年春、つくばでの会議のときに藤井義晴研究リーダー(農環研)が、「植物体内でシアナミドが生成される」と発表したのを聞いたときは、正直腰が抜けるほど驚いた。ヘアーベッチにシアナミドが集積し、それが殺草成分となっているというのである。くわしいことは、この『石灰窒素だより』p.12~14に藤井リーダーが書かれているので、ぜひ一読していただきたい。

石灰窒素は、世界で最初に空中窒素を固定してつくられた窒素肥料である。石灰窒素の製造は、ドイツのフランクらが1898年に実験室的に成功し、1901年にはすでに肥料としての利用が研究されはじめた。それで、一昨年、石灰窒素生誕100年の記念行事が開かれた。フランクとカローによる工業化は1906年であり、日本での工業生産は1908年、日本窒素肥料会社水俣工場で開始された。それほど歴史のある肥料である。それが今になって、シアナミドの合成、分解についての知見が、根底からくつがえされたのであるから、驚くのも無理のないこととご理解ねがいたい。

#### シアナミドが分解する過程の定説

石灰窒素の主成分はカルシウムシアナミドである。

これがどのように変化して、植物が吸収できるアンモニウムイオンまたは硝酸イオン(以下、簡単にアンモニウム、硝酸と記載)になるかであるが、その反応はつぎの段階を経ていると考えられていた。

- ①カルシウムシアナミドが水中で解離し、水酸化カルシウムと遊離のシアナミドを生成する。
- ②シアナミドは加水分解し、尿素になる。
- ③尿素は加水分解し、アンモニウムと水になる。
- ④アンモニウムは硝酸化成作用により硝酸になる。

この変化段階については、すでに昭和4年(1929)に出版された川島祿郎の「肥料学」で、ドイツでの研究をKlebergerの教科書「植物栄養および肥料学大要」(1927)から引用して詳細に解説している。

この分解反応のうち、①は単純な化学反応、③は微生物(または植物体内にもある)にあるウレアーゼの作用、①は微生物(アンモニア酸化菌、亜硝酸酸化菌)による反応(硝酸化成作用)である。③、④については多くの研究があり、温度、水分などの影響も明らかになっている。

問題は②の尿素化の段階であるが、これについて川島の本には、レーニスとウルピアニの研究として、土壤膠質物(コロイド)の表面作用によりおこなわれるとある。さらに、主として分解に関与するコロイド物質は、中性腐植質、鉄・アルミニウムおよびマンガンのヒドロゲル、アルミノケイ酸ヒドロゲル、抱水ケイ酸塩ゲルなどである。この反応は非常に急激におこなわれ、殺菌した土壤に石灰窒素を添加すると、尿素的集積が容易に検出できる。また、土壤を強熱するか、あるいは酸類かアルカリ類で処理すると、シアナミドから尿素に変化する力が失われる。これに前記のコロイド物質を添加すれば、再び尿素化の作用が回復するとある(原文中の用語は一部変えた)。

#### 教科書は間違いか

この分解過程については、私は学生するとき(昭和30年ごろ)、このとおりに講義で教わった。そこで、そのとおりに肥料製造学(養賢堂、1986)にも書いたし、また全農の施肥診断技術者講習会の教科書「肥料・土壤改良資材の知識」にも引き写した。すなわち、尿素化段階ではほぼ100年間、生物の関与は考えられていなかったのである。触媒さえあれば自動的に迅速にこの化学反応が進行することは、シアナミドの化学ポテンシャルがかなり高いことを反映している。ポテンシャルが高い物質を合成するには多量のエネルギーが必要であり、シアナミドが植物体内に蓄積するとは想像もしなかった。

シアナミドが植物体内で生成することは、何らかの酵素反応があることを示している(藤井リーダーによると、最近シアナミドの生合成に関与する酵素が発見されているとのこと)。酵素反応は多くは可逆的であり、合成できれば同時に分解もしている可能性がある。川島の本をよく読むと、「レーニスによると、バクテリアはシアナミドを直接アンモニアに変化させることはないが、ある種の糸状菌はシアナミドを尿素に変化させるのみでなく、さらにアンモニアに分解する。すなわち、シアナミドを直接アンモニアに分解する力がある」と書かれている。

バクテリアにはないが、糸状菌にはシアナミド分解酵素系が存在することを示唆するのであろうか。ただし、シアナミドを尿素に変化させるのは、主として土壤コロイド物質が関与するところであるとも述べているから、これまでの教科書の記述が必ずしも間違いとまではいえないだろう(もっとも土壤コロイド物質が触媒になるというが、それが具体的にどういふことなのか、今ひとつよくわからない)。

#### なにが合成のためのエネルギーか

植物体内での合成経路が、尿素化の単純な逆反応なのかは不明である。高エネルギーを要する合成反応を進行させるためのエネルギー源とどのようにリンクしているのかもわからない。また、ヘアーベッチ以外にどのような植物にこの酵素系があるのか、遺伝子はどうか、またその遺伝子をほかの植物に移せるのかなど、考えると興味は尽きない。

植物がシアンミドを多量に蓄積するのなら、それを肥料の製造に使えないかと聞かれそうである。しかし、シアンミドを合成するには窒素源が必要であり、それは結局、根から吸収する窒素、すなわち施肥窒素である。肥料なしで肥料をつくることはできないのである。ただヘアリーベッチはマメ科植物であり、空中窒素を固定する(長野畜産試験場のデータ<1996>では9kgN/10aを固定)。この固定窒素を利用すれば収支的には窒素は増えるが、固定のためには植物はエネルギーを消費するし、また窒素固定にシアンミドが有利なのかもわからない。

## 消費者の反応はどうか

藤井リーダーの研究でもうひとつ驚異的なのは、「シアンミドに殺草効果があるのに、なぜヘアリーベッチは安全に集積するのだろうか」という点である。どのような解毒作用があるのか。シアンミドの殺草作用を含めて私には不勉強でわからない。

シアンミドの作用については殺草以外にも多様なものがある。実はシアンミドが植物体内で生成すると聞いたとき、まず考えたのは消費者の反応であった。というのは、数年前にある農業新聞に女医さんが寄稿して、「農産物に石灰と硝酸の含量を表示してほしい」と書かれたことがあったからである。ここでいう“石灰”とは“石灰窒素”のことで、「主成分のシアンミドには二日酔いになる作用があるので、石灰窒素を施用した農産物にはシアンミドの残留量を表示しなければ消費者は安心できない」という趣旨であった。これには日本石灰窒素工業会の渡辺さんが的確に反論し、「シアンミドは土壤中で迅速に分解し、植物が吸収するのはアンモニウムか硝酸なので、植物中にシアンミドは存在することはない」と説明した。その後、女医さんからの再反論がないので納得していただけたのであろう。

このようにアルデヒドデヒドロゲナーゼの阻害作用はよく知られている。「石灰窒素を散布したあと酒を飲むと、アルデヒドの分解ができなくなり激しい二日酔い症状となり、救急車で病院に担ぎ込まれることがある」とこれも大学の講義で聞いた。その後、製品に油を添加したり、粒状にすることにより飛散を防止し、吸引しないように工夫がされている。また、肥料の袋に「散布後24時間以内は飲酒しない」と注意書きされており、農家にも注意が徹底している。ただ数年前、石灰窒素の使用優良事例調査のなかに、「酒が飲めなくなるので、石灰窒素の散布は奥さんの仕事にしている」と書いてあるのを読んだが、これは人間的に情けないと思った。

ところが、そのシアンミドが植物体内で生成するというのであるから、また女医さんが、「だから危険だといったではないか」と書かれるかもしれない。ただし、ヘアリーベッチは人間が食べることはない。牛は食べるであろうが、酒を飲むことはない。

シアンミドはアルコール依存症の治療にも使われる。先日、大麻所持で逮捕されてニュースになった作家、中島らものお世作「今夜、すべてのバーで」にもシアンミドを飲む話が出てくる。薬として許可されているのであるから、アルコールを飲む人以外に害はないはずである(ただし、妊婦には禁忌)。

## 多彩な効果

シアンミドの効果を利用して有害生物を駆除した事例は古くから知られている。先にあげた川島の「肥料学」にも、なすの立ち枯れ病の予防、苗代の害虫ユリミズミの駆除、水田土壤中のワイル病スピロヘータの殺滅効果などが、使用法とともに書かれている。その後、石灰窒素はミヤイリガイ、干拓地のシオムシ、カニの駆除に使われた。

ミヤイリガイは日本住血吸虫の中間宿主で、福岡、広島、山梨など各地で風土病として怖れられていた。その対策として、「ミヤイリガイの駆除には石灰窒素とワンセット」といわれるほど石灰窒素が使われた。その効果があって、筑後川中流域で最後のミヤイリガイの駆除がおこなわれ2000年に撲滅宣言が出された。貝類では最近、ジャンボタニシの駆除に使われている。

また、牛ふん堆肥のO-157を完全に死滅させるには、堆肥化の際に石灰窒素を添加するのが有効であることが示された。野菜の連作障害回避のために石灰窒素を使った事例、太陽熱消毒と併用して効果をあげた例なども豊富にある。この『石灰窒素だより』にも、坂本雄一さん(北海道七飯町)のだいこん・にんじんのネグサレセンチュウ対策としての石灰窒素使用体験記(1996)の追跡調査が掲載され、また、本号p.9~11にも山田和義(長野県野菜花き試)が、はくさい根こぶ病対策について書かれている。いずれもシアンミドの多様な効果をうまく使った例である。

そのほか、じゃがいもの茎葉処理剤、ぶどうの休眠打破剤(萌芽促進剤)としての使用もあり、石灰窒素を水に溶かしたシアンミド液肥(液状窒素肥料)が開発された。ただし、これらの多くは農薬(植物生長調節剤を含む)としての効果である。主要なものについては農薬登録が済んでいるものの、農薬では効果と適用作物が厳密に決められているので、へまをすると無登録農薬になりかねない。また、適用範囲をはずれると指摘されることもあるだろう。このあたり、工業会としての適切な対応と指導をお願いしたい。ただ石灰窒素はすでに100年の歴史があり、効果の確認も、またよい意味で人体実験も十分に済ませている資料であることを強調したい。

## 環境保全の論理が優先

環境保全型農業では、地球環境とともに地域環境の保全が大事である。肥料では地下水などの硝酸の問題が大きい。すでに環境省では、土壤管理指針(平成13年7月)を公表しており、環境側からの監視が強化される。この指針は農業生産を担当する農水省から出されたものでない。すなわち、生産者側の論理ではなく、環境保全のための論理が優先していることに留意すべきである。

石灰窒素は、前記のように分解過程で肥効発現までに一定の時間がかかること、とくに硝酸化成が遅れるため、土壤中でアンモニウムとして残留する期間が長いから、地下水などに溶脱するのが遅れる点に注目されている。

これについては、すでに電化グループが研究成果を日本土壤肥料学会(1998)で発表している。このような石灰窒素の特性を利

用した成果が、この『石灰窒素だより』p.6～8に掲載されている井上浩（鳥取園試）の白ねぎの施肥改善である。硝酸といえば、すぐ茶園が話題となるが、ここでも石灰窒素の利用が研究されている。

最近の農業では「安全・安心」がすべてのキーワードとなっており、肥料取締法についても見直しが進められているところである。この見直しでは、カドミウムなどの人間・動物に有害な物質の規制が検討されようとしているが、カドミウムについては、コーデクスによる基準に注目しなければならない。

これまでわが国では、コメについて上限値があったが、コーデクスでは、広く農畜産物全体を対象に考えている。コメでは、水田の水管理により、カドミウム吸収を低下させることができ、それを中心に技術的対応が一応可能である。しかし畑作物。とくに大豆や葉菜類でどのような有効技術があるのか心配な点がある。

ところで、重金属について宇都宮大学の磯部等・関本均は、シアナミドが難溶性化合物とする可能性を報告〔日土肥誌,70,64(1999)〕している。彼らは銅、亜鉛について、「シアナミドを多量に施用すると吸収が抑制される」と報告した。シアナミド溶液を加えてpH5.0～5.4の条件でも効果があったので、アルカリによる吸収抑制ではない。ただ彼らも、「実際に効果を出すにはかなり多量の施用が必要であり、石灰窒素を施用した場合にはアルカリ効果が大きい」とも述べている。

このような効果がカドミウムでもみられるのか、また土壌中での重金属シアナミド塩の安定性、持続性などについてもすでに実験を始めているところもあると聞いている。結果に期待している。

### **多機能の評価が重要**

環境保全型、あるいは持続型農業では、エネルギー効率の点が重要である。石灰窒素の製造はエネルギー多消費であり、その点の問題が指摘される。ただ石灰窒素の工業化の際に藤山常一は、「石灰窒素は余剰電力をうまく使う、いわば電気を缶詰とするものである」といったと読んだことがある。昼夜間、あるいはシーズン間の需要の差を平準化することは今でも必要である。かつて、昭和肥料が国産技術でアンモニア合成の工業化をしたときも、余剰電力を水の電気分解に利用したが、製品が同じアンモニアであるかぎり、安くできる工程と競争にならなかった。付加価値が高い（高く売れる）製品でなければならないのである。

石灰窒素は、窒素肥料としてはコストが高いが、多面的機能があるからこそ、これまで評価されてきた。単なるエネルギー消費の多少ではなく、エネルギーを使ってどれだけ高い機能をもつものがつくれるかの視点から評価することが重要なのである。石灰窒素は100年の歴史をもつ肥料であるが、多機能性生産資材として新しい話題も豊富である。