

アンモニアとアンモニウム

大河内直彦 おおこうち なおひこ
海洋研究開発機構

以前このコラムで、最も単純な炭素化合物であるメタンでさえ、地球上の分布についてはまだ謎だらけであることを紹介した¹。そこで今回は、最も単純な窒素化合物であるアンモニアについて話題を一つ提供したい。アンモニアのプロトン化に関する話題である。一見、些細な話に思えるかもしれないが、後に述べるようにこの話は、堆積物中に残された窒素同位体比記録を読み解くうえで重要なテーマとなる。

アンモニア(NH₃)は、窒素原子に3つの水素原子が結合した化合物である。しかし非結合電子対をもつため、以下の式で示されるように、電子をもたない水素イオン(プロトン)とその電子対を共有してアンモニウム(NH₄⁺)を生成しやすい。



つまり水に溶けたアンモニアは、pHが低いほど(水素イオン濃度が高いほど)NH₄⁺が多くなり、逆にpHが高いほどNH₃が多くなる。水温が25℃の時、両者が量的に釣り合うのはpHがおおよそ9.2の時である²。

土壌や海洋に生息する独立栄養生物にとってアンモニアは、硝酸・亜硝酸・尿素・アミノ酸などとともに細胞内に取り込むことができる窒素基質の一つである。中でも最も還元的なアンモニアは、生物にとってエネルギー効率の良い窒素源となる。生物に取り込まれる際、NH₃のようにイオン化していない化合物は、拡散によって細胞膜を通過

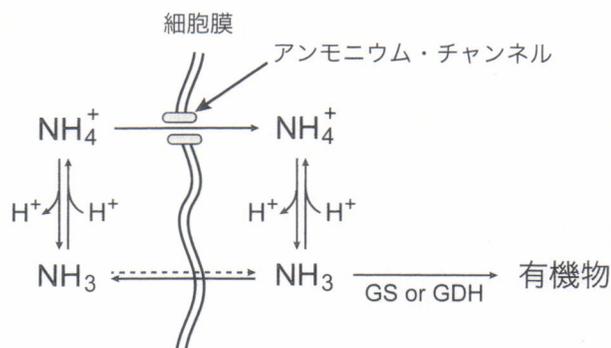
する。それに対し、NH₄⁺のようなイオン化した化合物は、膜を通過するのに何らかのキャリアを必要とする、いわゆる能動輸送となる³。たかがプロトン化とはいえ、利用する生物の立場からするとNH₃とNH₄⁺の間には大きな違いがあるのだ。

海水のpHは多くの場合8.1程度だから、海水中に溶存しているアンモニアの9割以上がNH₄⁺として存在するはずである。したがって海洋学では一般的に、「アンモニア」ではなく「アンモニウム」と記述される。海洋に生息するほとんどの植物プランクトンはNH₄⁺を能動輸送するチャンネルをもち、NH₄⁺を細胞内に取り込むことができる(図)。しかし培養実験によると、細胞外の総アンモニア濃度が0.1~1 mMより低い時にはNH₄⁺の能動輸送が相対的に重要だが、それより高い濃度の時は相対的に少ないNH₃の拡散が重要になる⁴。総アンモニア濃度が高くなると、NH₃の拡散がNH₄⁺の能動輸送に追いついてくるといふことだろう。

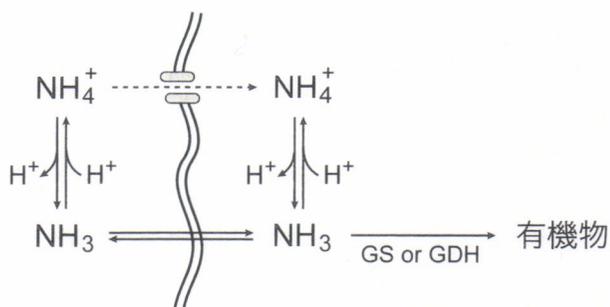
植物プランクトンの細胞内に取り込まれたアンモニアはアミノ酸合成の材料となるが、その際用いられる酵素として2種類知られている。グルタミン合成酵素(GS)とグルタミン酸脱水素酵素(GDH)である。総アンモニア濃度が低い環境下ではグルタミン合成酵素が、アンモニアに富んだ環境下ではグルタミン酸脱水素酵素が用いられると考えられている⁵。ただし、いずれの酵素反応においても、NH₄⁺ではなくNH₃が用いられる(図)。これは、酵素反応の反応物を一時的に結合するためにNH₃がもつ非結合電子対を必要とするからである。

こういった自然界におけるNH₃のプロトン化

アンモニア濃度が低い時



アンモニア濃度が高い時



図—環境中のアンモニアおよびアンモニウムが、細胞膜を通して細胞中に取り込まれ、有機物が合成されるまでの経路を、環境中の総アンモニア濃度が高い場合と低い場合について表した模式図

を理解するために、窒素安定同位体比も用いられてきた。とはいえ、 NH_3 と NH_4^+ が平衡状態にある時の同位体分別係数が厳密な実験によって求められたのは、比較的最近のことである⁶。



それによると、 $0\sim 30^\circ\text{C}$ という通常の地球表層環境下で同位体分別係数⁷は $1.04\sim 1.05$ におよぶ。つまり溶存アンモニアといっても、そこには NH_4^+ と、それより $40\sim 50\%$ も同位体的に軽い (^{15}N の少ない) NH_3 が同居していることになる。つまり環境中の NH_3 を同化するか、あるいは NH_4^+ を同化するかによって、植物プランクトンの窒素同位体比は大きく変わる。

また大腸菌を用いた実験によると、 NH_4^+ が膜に埋め込まれたチャンネルを通過するときの動的同位体効果は 14% と報告されている⁸(ただし、文献6の結果を用いて再計算すると -6% になる)。つまり $^{14}\text{NH}_4^+$ の方が $^{15}\text{NH}_4^+$ よりも 1.4% 速く環境中か

ら細胞内に移動することができる。貧栄養な環境中では、 NH_3 も NH_4^+ もすべてが有機物生産に利用されるため、(他の基質を無視すると)「環境中のアンモニアの窒素同位体比」=「そこで生産された有機物の窒素同位体比」となる。つまり、有機物の窒素同位体比を解釈する際に、上述の同位体分別は考慮する必要はない。しかしアンモニアの濃度が高くなるにしたがってそのルールは成り立たなくなり、有機物の窒素同位体比の解釈はより複雑なものになる。

海洋表層水中で生産されるこういった有機物の一部は堆積物に保存され、それを読み解くことによる古海洋の窒素循環の復元は1980年代以降、数多く行われてきた⁹。しかし上で述べたようなアンモニアの取り込み時の複雑な一面は、まったく考慮されることがなかったのが実状である。海洋における再生生産ではアンモニアは主役の基質だし、それを考慮することなしに有機物の窒素同位体比の厳密な解釈は不可能である。今後は、モデル・シミュレーションを用いた窒素同位体比記録の解釈が重要性を増してくるだろう。

アンモニアはメタンと同じく単純な分子ではあるが、やはり多くの宿題が積み残された分子なのである。

文献および注

- 1—大河内直彦: 科学, **84**, 253(2014)
- 2—G. Olofsson: J. Chem. Thermodyn., **7**, 507(1975)
- 3—D. Kleiner: Biochim. Biophys. Acta, **69**, 41(1981)
- 4—M. P. Hoch et al.: Limnol. Oceanogr., **37**, 1447(1992)
- 5—M. L. Fogel & L. A. Cifuentes: in 'Organic Geochemistry: Principles and Applications', M. A. Engel & S. A. Macko eds., Plenum (1993)pp. 73~98
- 6—L. Li et al.: Geochim. Cosmochim. Acta, **84**, 280(2012)
- 7—ここでは同位体分別係数は以下の式で定義される。 $\alpha = (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{生成物}} / (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{反応物}}$ 。ここで反応物は NH_3 , 生成物は NH_4^+ である。
- 8—J. Vo et al.: Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **110**, 8696(2013)
- 9—N. Ohkouchi & Y. Takano: Treatise on Geochemistry, 2nd ed., P. G. Falkowski & K. H. Freeman eds., Elsevier (2014) pp. 251~289