

File No. 11

肥料和自然界的氮循环

物质的基本单位是元素。各种元素通过反应组合可形成万物，构成地球上所有物质。通常，在地球上除了部分放射性元素之外，元素基本上都不会转变为另一种元素。各种元素在地球这个封闭的环境里总是保持恒常的数量进行着循环。氮（nitrogen、N）也不例外。

蛋白质是构成生物体的必不可少的物质，氮则是所有蛋白质的构成元素之一，可以说没有氮就没有蛋白质，也就没有生命。氮在地壳中的含量约 20 ppm，主要以氮气分子（N₂）的状态存在于大气里。大气的 78.08 % 是氮气，是大气中最多的元素。但是，氮气分子非常稳定，基本上没有反应性，植物和动物不能直接利用。在地球环境里，氮是在自然界生物系的作用下，按照无机氮→有机氮→无机氮的状态不断进行着循环。

在自然界里，将没有反应活性的无机态的氮气变换成具有较强反应性的有机态氮或无机态氮化合物的过程称作固氮。固氮得到的氮化合物可以被动植物吸收利用，转化成有机氮化合物。自然界里的固氮有以下 2 条途径。

1. 生物固氮：部分种类的微生物可以吸收大气中的氮气，将其在体内进行代谢，生成有机氮化合物。豆科的根瘤菌就是有名的固氮微生物。
2. 空中放电固氮：雷电发生时的空中放电所形成的高温可以将大气中的氮气与氧气反应生成氮氧化物。氮氧化物再被大气中的氧气氧化成硝酸或亚硝酸。硝酸或亚硝酸虽然是无机物，但可以被植物吸收，转化成有机氮化合物。

据推算，每年大气中约有 1.8 亿吨的氮气因生物固氮而变成有机态氮，约 0.4 亿吨的氮气因空中放电而被氧化生成硝酸和亚硝酸，成为可以被动植物吸收利用的无机态氮化合物。

植物通过根吸收固氮微生物的有机态氮分解后生成的氨和硝酸，以及空中放电生成的硝酸或亚硝酸，在体内合成蛋白质和氨基酸，核酸等有机态氮化合物。这个过程称作氮的同化。

动物则通过吞食植物以及其他动物或微生物的方式将蛋白质和氨基酸等有机态氮化合物吸收到体内，将其分解后再度合成自身所需的蛋白质和氨基酸，不要的氮则通过代谢变成尿素或尿酸后排出体外。

动物排泄物和动植物的残骸被土壤小动物和真菌，细菌之类的微生物缓慢地分解成无机物，其中的蛋白质和氨基酸等有机态氮化合物则被分解成无机态的氨，这个过程称为氨化作用。

氨化作用生成的氨被亚硝酸细菌（氨氧化细菌）氧化成亚硝酸，再被硝酸细菌（亚硝酸氧化细菌）氧化成硝酸。这个过程称为硝化作用。

部分氨，亚硝酸和硝酸作为养分再次被植物吸收利用。部分氨则以氨气的形态挥发到大气里。亚硝酸和硝酸在厌气的环境下被脱氮细菌还原成氮分子（N₂）和少量的一氧化二氮分子（N₂O），作为氮气返回到大气里。这个过程称作脱氮。

在 1908 年发明了工业合成氨方法之前，包括人类诞生以前的数 10 亿年里，地球自然界中发生的氮循环是以生物（微生物，植物和动物）为媒介，恒常地保持着一种平衡稳定的状态。图 1 是自然界中氮循环的模式图。必须注意的是，自然界中发生的氮循环过程是非常复杂的，有很多生物参与其中，无机态氮和有机态氮化合物的种类相当多，它们的代谢转换途径也各

有不同，图 1 只是简单的模式图而已。

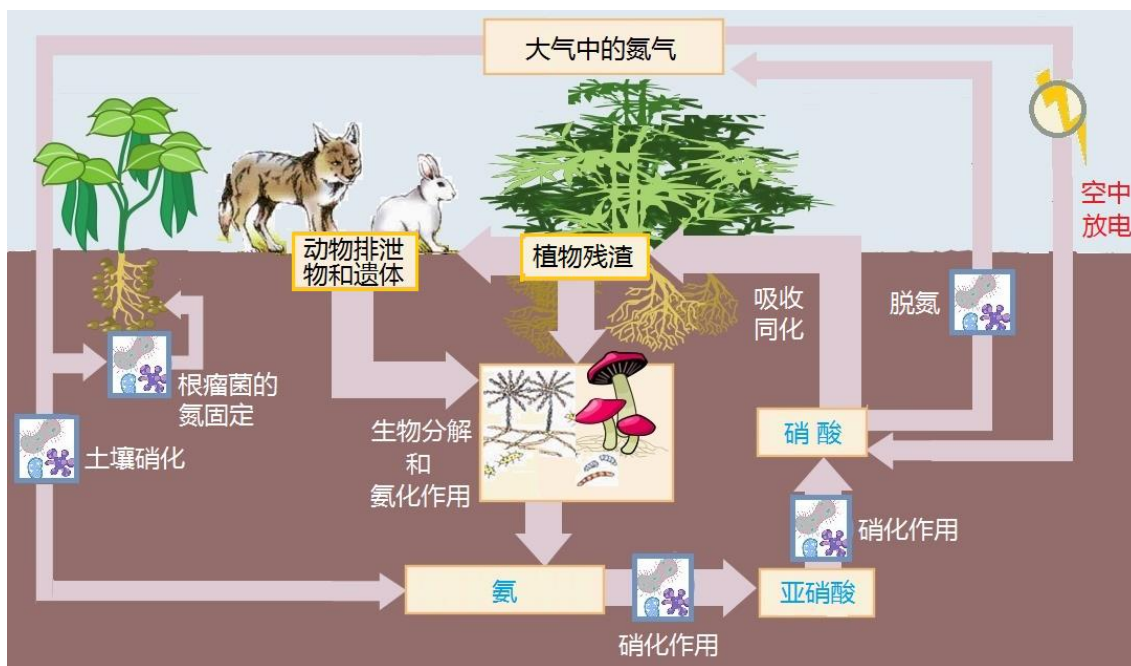


图 1. 自然界的氮循环模式图

18 世纪起源于英国的产业革命开创了工业化新时代，促使人口快速增加和生活水平的不断提高，对资源，粮食和能源的需求大幅度增加。以往持续了数千年的依靠家畜粪尿和堆肥，或者完全不施肥的自然栽培方式难以生产出更多的粮食来满足不断增长的需求。粮食增产的关键是品种和肥料，需要不断地给土壤补充其不足的养分才能达到增产粮食的目的。从 19 世纪起欧洲的科学家们开始了以大气中的氮气为原料合成氨或其他植物可以吸收利用的氮化合物的研究工作。

1902 年挪威的 K. Birkeland 和 S. Eyde 建成了利用空中电弧法将大气中的氮气氧化成硝酸的工厂，生产出了完全由人工合成的氮肥。1905 年德国的 A. Frank 和 N. Caro 也开始了石灰氮的工业化生产。但是空中电弧法和石灰氮法需要消费大量的电力，生产成本低，不适合大规模生产。

德国的哈伯 (F. Haber) 从 1903 年起开始了以氮气和氢气为原料进行合成氨的研究，在助手 Le Rossignol 的协助下，于 1909 年 7 月利用钨化合物为触媒，在 550℃，175 个大气压的条件下成功地合成了氨。以后经过多次改良，确立了哈伯-波希法的合成氨方法。迄今为止哈伯-波希法仍是合成氨的主流技术。哈伯在 1918 年获得了诺贝尔化学奖。

哈伯-波希法的合成氨方法确立后，世界各国建设了许多合成氨工厂，大量地生产出以合成氨为原料的尿素，硝酸铵，硫酸铵等含氮化肥供应给农业，使得粮食生产大幅度增加，基本上满足了世界人口对粮食的需求。现在，全世界人类从食品中摄取的蛋白质等有机态氮的约 1/3 是来自化肥所含的氮。2010 年的数据是，全球的合成氨产量达到 1.6 亿吨，其中约 80%

(1.3 亿吨) 是用于化肥的。根据国际肥料工业协会的预测数据, 2019 年全球的化学氮肥需求量换算成氨的话约为 1.45 亿吨。人工生产的合成氨已经与生物固氮量相当, 远远超出了空中放电的固氮量, 成为地球上最大的固氮来源。

以大气中的氮气为原料合成的氨生产出来的化肥和其他工业用氮化合物最终还是会被释放到土壤和水域, 由微生物分解成氨和硝酸后, 再经过脱氮还原成氮气回到大气里, 完成氮循环。

加上人工合成的化肥和氮化合物的自然界氮循环可以归纳成图 2 所示的模式图。

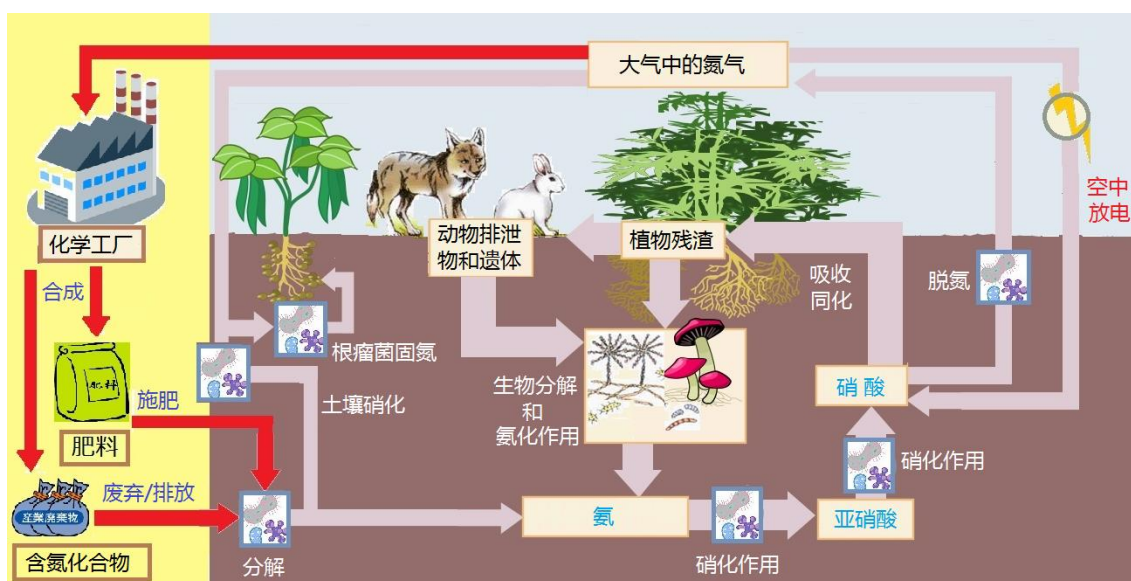


图 2. 包括化肥和人工合成含氮化合物的自然界氮循环模式图

下面介绍一些关于化肥对农作物收获量做出的贡献的调查研究。

1965 年到 1980 年, 亚洲各国的水稻单位面积产量增加了 40%, 其中化肥对增产的贡献度达到 25% (文献 1)。

获得 1970 年诺贝尔和平奖的美国农业科学家 Norman E. Borlaug 指出, 在 20 世纪的农业生产中化肥起了最重要的作用。刚进入 20 世纪时全球人口约 16 亿, 粮食作物生产量约 5 亿吨, 20 世纪结束时人口增加了 375%, 达到 60 亿, 而粮食作物生产量则增加了 400%, 达到了 20 亿吨。粮食作物生产量的增加幅度的 50% 是依靠化肥达成的。

1990 年, 美国的肥料学者 Robert G. Hoelt 教授发表了关于化肥对农作物产量影响的调查报告。他指出美国农作物增产部分的 50~60% 来自于化肥, 特别强调了氮系化肥对农作物增产的贡献是最重要的因素。完全不施用化肥的话, 全球的农作物收获量要减少 40~50% (。

国际肥料开发中心 (IFDC) 在 2006 年发表的报告中指出, 因为肥料施用不足, 非洲的耕地土壤养分丧失速度较快, 约 75% 的耕地显著劣化。非洲的人口增加很快, 需要更多的粮食来满足需求, 若因肥料不足导致耕地继续劣化的话, 15 年后的农作物单位面积产量将会降低 30% (文献 2)。

本来，在自然界里，通过生物固氮和空中放电固氮从大气中固定的氮量和有机态氮被土壤微生物分解脱氮后成为氮气回到大气中的数量基本保持在一个平衡的状态。但是，因为化肥和其他人工合成的含氮化合物的出现，大大地增加了固氮数量，使得生态系中的固氮和脱氮的平衡受到了干扰。特别是作为化肥施用到土壤里的氮有多少被作物吸收利用，又有多少残留在土壤里或流失到水域中的数量很难推算出来。通常，作物对施用到土壤里的氮养分吸收率被认为大概是施肥量中的氮养分量的 30~50%。

没有被作物吸收，残留在土壤里的氮其形态随着时间的经过而发生变化，一部分随着雨水和灌溉水从土壤溶脱流失，经地下水，河川等流入海洋。在流失的过程中引起湖泊，河川和海域的富营养化，底层的缺氧化和地下水的硝酸污染。一部分以氨气的状态挥发到大气中，与工业废气和汽车尾气结合生成硫酸铵和硝酸铵胶体微粒子，是形成雾霾的重要因素。另外，生态系的脱氮放出的一氧化二氮还是酸性雨和气候温暖化的原因之一。

在没有人类干扰的形况下，自然界中的氮通过动植物和微生物的活动不断循环，保持在一个稳定的平衡状态上。因为化肥无秩序的大量使用而很有可能对自然界的氮循环产生不良影响。虽然化肥中的磷和钾也是植物的必须元素，施用量也很多，但不像氮那样必须通过动植物和微生物的活动来进行循环。对环境的影响也不如氮那样巨大。因此，化肥的生产和施用主要是影响到自然界的氮循环。

为了减少化肥对环境的影响，让人类活动与自然生态保持并存关系，就必须最大限度地考虑土壤养分的供给能力和农作物生长所需的养分量，适时适量地施用化肥，不能乱施滥用。要达到这个目的，最有效的方法就是测土配方施肥。

文献 1. Herdt, R.W., and C. Capule : Adoption, Spread, and Production Impact of Modern Rice Varieties in Asia. International Rice Research Institute (IRRI). 1983.

文献 2. Fertilizer Raw Material Resources of Africa. IFDC, 2006