

詳しくは下記を参照してください

嫌気性環境下での硫黄の物質変換を熱力学的に考察する(環境技術学会 2025 Oct 20 大阪)

嫌気性環境下での硫黄の物質変換を ギブスエネルギー変化から考察する

大阪工業大 渡辺信久

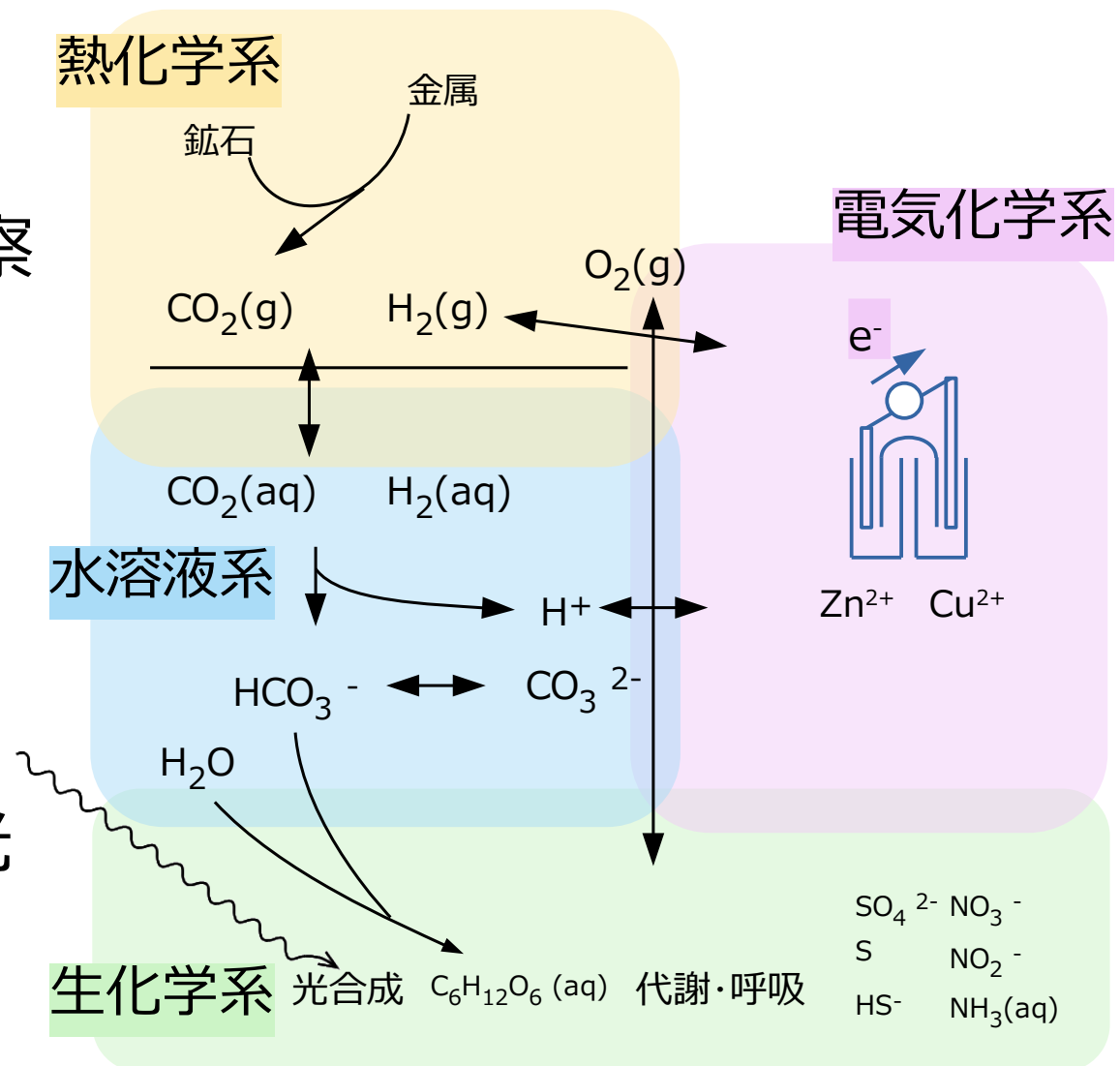
第36回 廃棄物資源循環学会 研究発表会
名古屋市 2025 Sep 17-19

この発表を行う理由

- 環境熱力学を体系化
- 生化学系での熱力学考察に挑戦
- 下水で硫酸ができる理由を考察

<気がついたこと>

- 太古の微生物は硫黄経済で回っていたのかも知れない
 - ー 紅色硫黄細菌はわずかな光でHS⁻からHを引き抜いて基質を形成できるから



代謝と光合成

● 水環境系に SO_4^{2-} が進入

● SO_4^{2-} からOを得て燃料を燃やす:
硫酸塩還元菌

● H_2S は空気中の O_2 で燃える:
硫黄酸化細菌

● H_2S に光エネルギーをかけて、Hを
引き抜いて、有機物を合成する:
紅色硫黄細菌

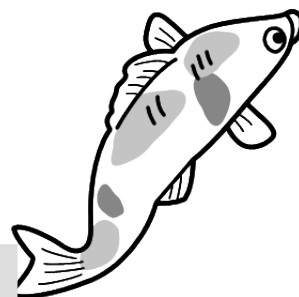
大気

水

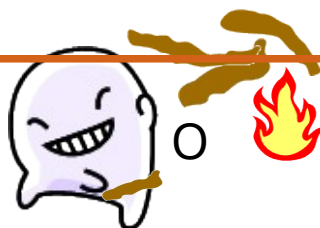
排水

SO_4^{2-}

底質



「燃料はあるぜ!
燃焼用のOが
欲しいのさ!」

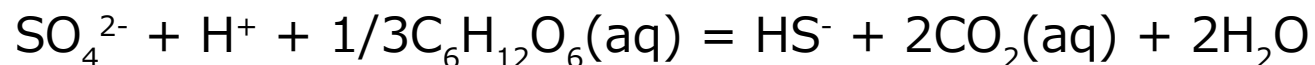


(a)

SO_4^{2-}

HS^-

SO_4^{2-} から引き抜いたOで、有機物を燃やしてエネルギーを得る



光

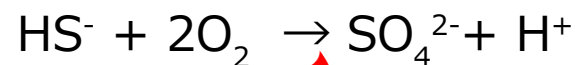
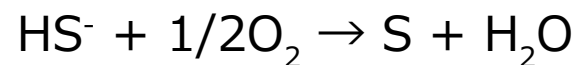


(c) 光をエネルギー源として、
 HS^- からHを引き抜き、
無機炭素から有機物を合成
 $\text{HS}^- + \text{H}^+ + 1/2\text{CO}_2 \rightarrow$
 $\text{S} + 1/12\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 1/2\text{H}_2\text{O}$
「 HS^- のHは、
血や肉になる」

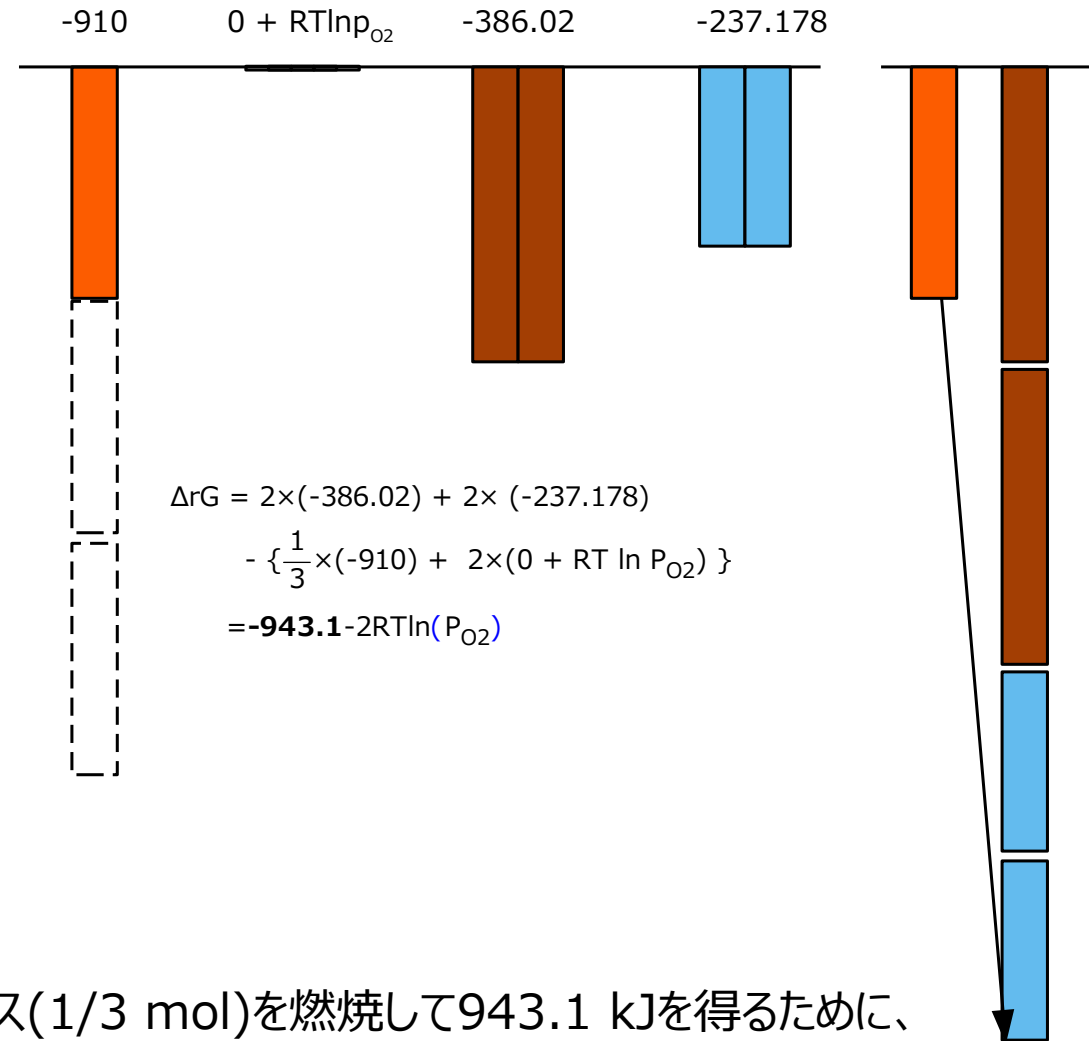
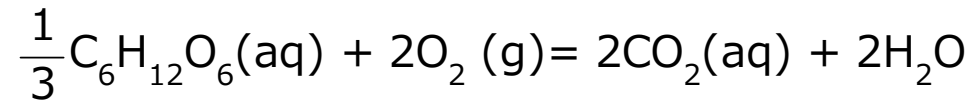
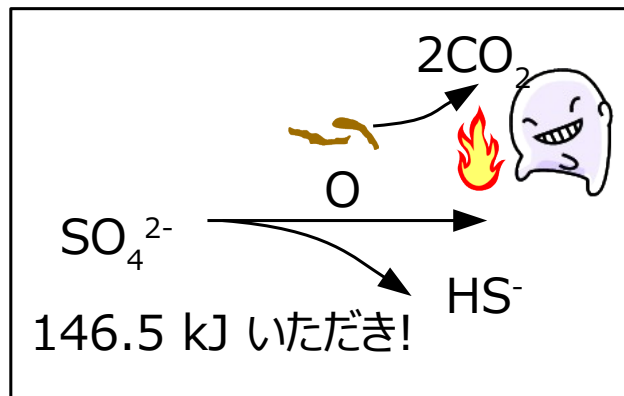
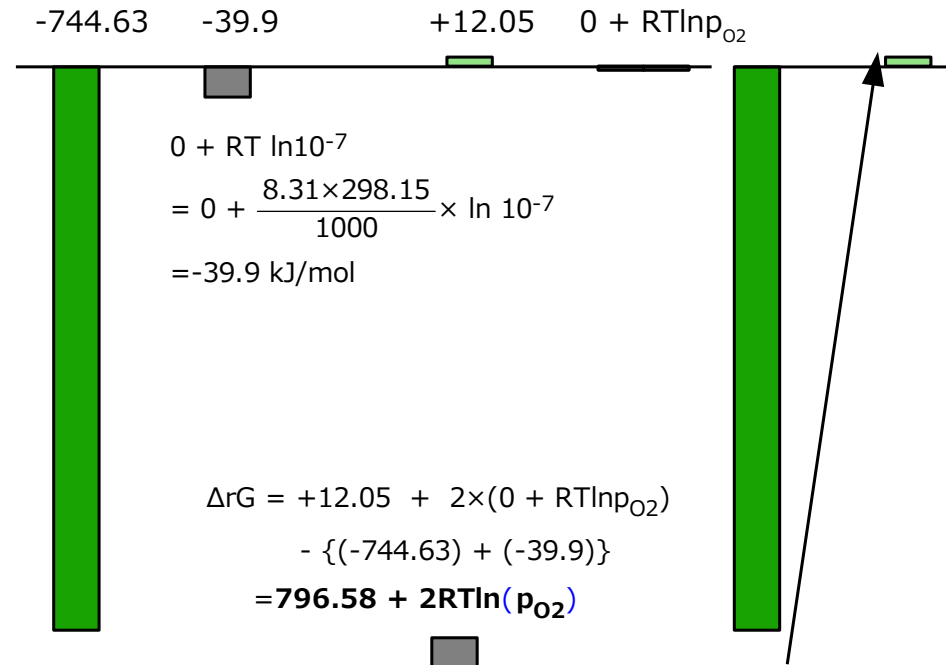
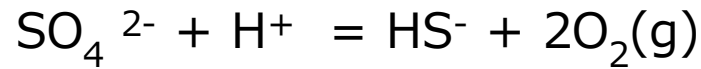


(b)

HS^- を酸化してエネルギーを得る



(a) 硫酸塩を酸素源として有機物を燃やしてエネルギーを得る (嫌氣的従属栄養)

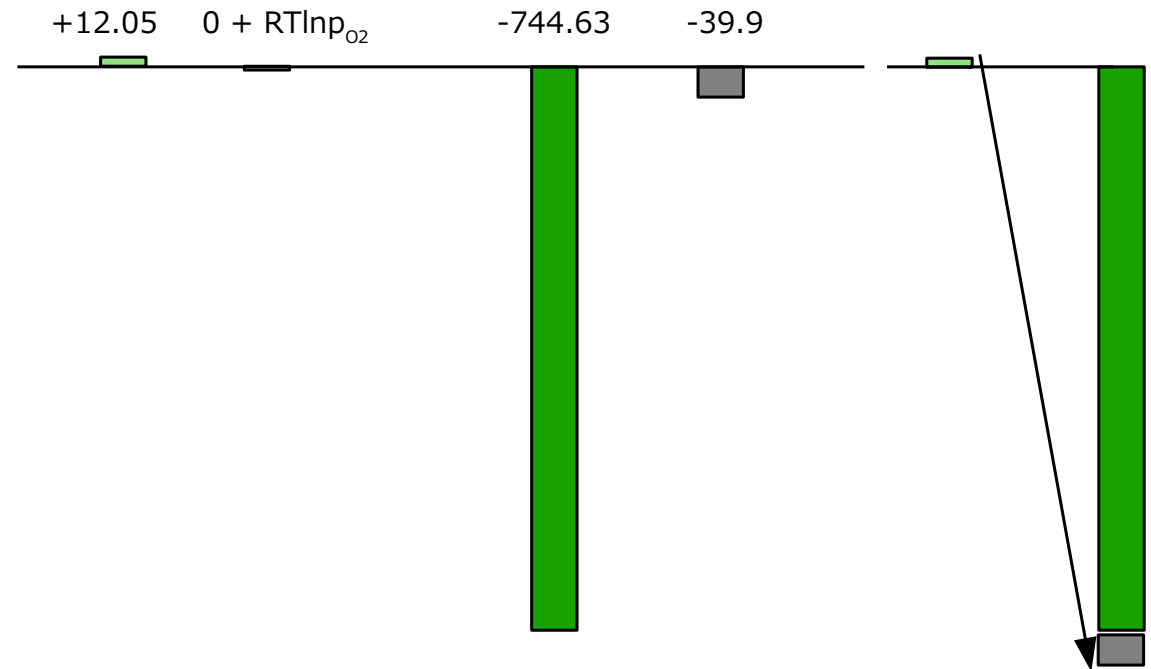
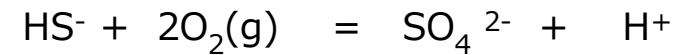
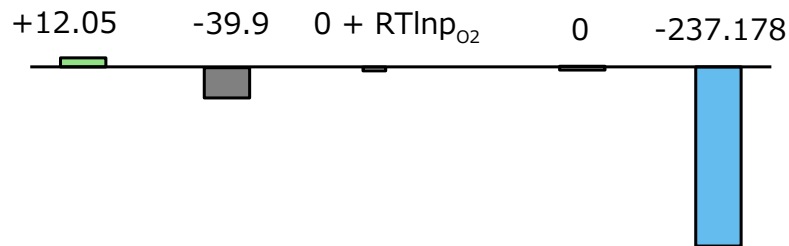
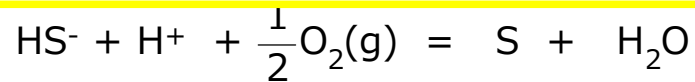


グルコース(1/3 mol)を燃焼して943.1 kJを得るために、796.58 kJを費やして、 SO_4^{2-} から O_2 を引き抜く。

(b) 硫化水素を酸化してエネルギーを得る ((化学合成)独立栄養)



硫化水素の
硫黄と水素は燃料だぜ!



$$\Delta_r G = (-237.178) + 0 - \{12.05 + (-39.9) + \frac{1}{2} \times (0 + RT \ln p_{\text{O}_2})\}$$

$$= -209.328 - \frac{1}{2} RT \ln(p_{\text{O}_2})$$

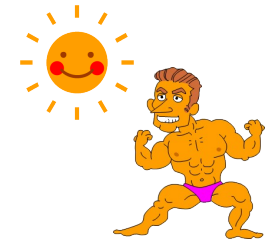
$$-209.328 - \frac{1}{2} \times 8.31 \times 298.15 / 1000 \times \ln 10^{-60} = -38.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r G = (-744.63) + (-39.9) - \{ (+12.05) + 2 \times (0 + RT \ln p_{\text{O}_2}) \}$$

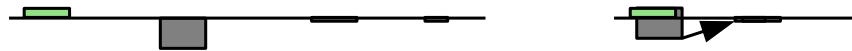
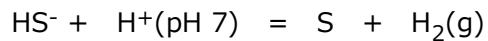
$$= -796.58 - 2RT \ln(p_{\text{O}_2})$$

$$-796.58 - 2 \times 8.31 \times 298.15 / 1000 \times \ln 10^{-60} = -112.0 \text{ kJ}$$

**(c) 光をエネルギー源として、H₂SからHを引き抜き、無機炭素から炭水化物を合成
(光合成独立栄養)**



硫化水素の
水素は血や肉になる



$$0 + 0 - \{+12.05 + (-39.9)\} = 27.85$$

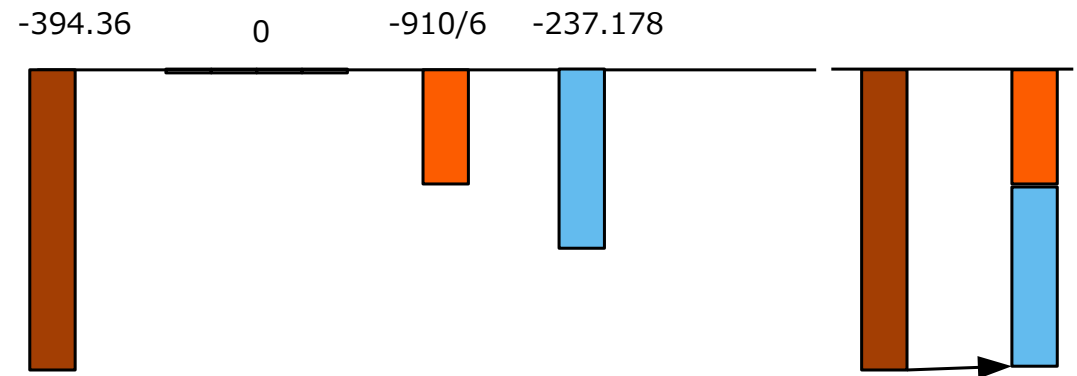
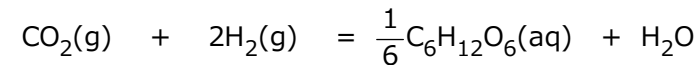
HS⁻ 1 molから1 mol H₂を得る。

そのためには、27.85 kJを要する。

H₂ 12 mol で **334 kJ**を要する。

H₂Oから12 mol のH₂を得るためには、
237.2×12=**2846 kJ**を要する。

ここでのCO₂は空気から得るのでCO₂(aq)ではなく、CO₂(g)を用いた。



CO₂ 6molにH₂を12 mol 作用させて、グルコース 1 mol を
得るときに5.5×6 = 33 kJのエネルギーを要する。

$$\frac{-910}{6} + (-237.178) - \{(-394.36) + 2 \times 0\} = 5.515$$

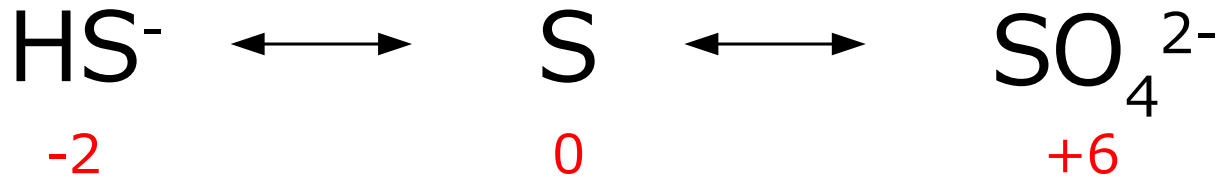
HS⁻を水素源として、CO₂(g)からグルコースを生成する場合、
334 + 33 = 367 kJ (グルコース1 molあたり)を必要とする。

これは、植物の光合成(2880 kJ/mol グルコース)の13%である。

太古の微生物は硫黄経済で回っていたのかも知れない
(石炭にSが含まれることがその傍証)

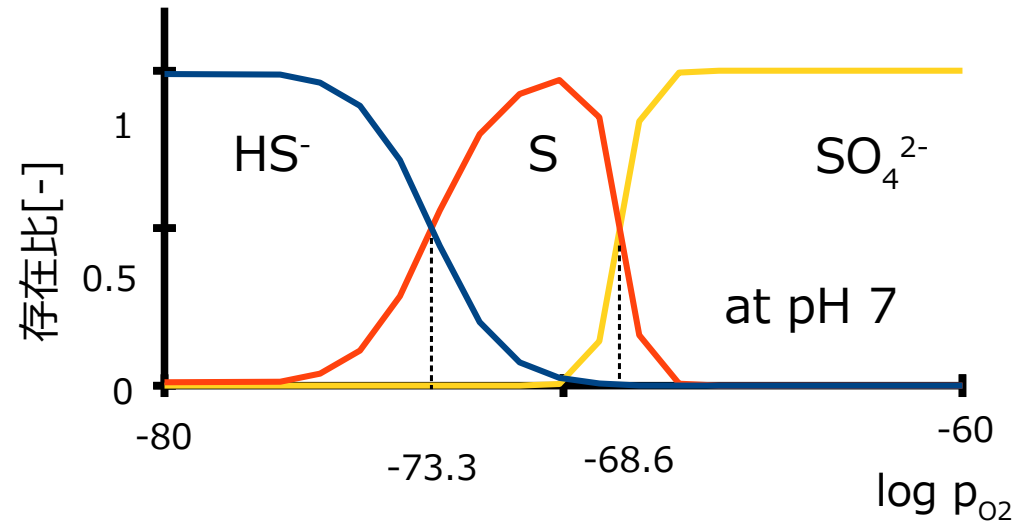
紅色硫黄細菌はわずかな光で
HS⁻からHを引き抜いて
基質を形成できるから

H_2S の酸化を、 SO_4^{2-} にまで進めずに、 S でとどめることはできるか？
極めて狭い範囲で。ただし、pH 10付近では S が優勢になることはない。



$$\log \frac{[\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{-\Delta fG_{\text{S}} + \Delta fG_{\text{HS}^-} + \Delta fG_{\text{H}^+} + \frac{1}{2}\Delta fG_{\text{O}_2} - \Delta fG_{\text{H}_2\text{O}}}{2.3RT} + \log [\text{H}^+] - \frac{1}{2}\log p_{\text{O}_2}$$

$$\log \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{-\Delta fG_{\text{HS}^-} + \Delta fG_{\text{SO}_4^{2-}} + 2\Delta fG_{\text{O}_2} + \Delta fG_{\text{H}^+}}{2.3RT} + \log [\text{H}^+] + 2\log p_{\text{O}_2}$$



LLNL database

$$\log[\text{HS}^-] = -138.3169 + \log[\text{H}] - 2 \log[\text{O}_2(\text{aq})] + \log[\text{SO}_4^{2-}] = -138.3169 + 2 \times 2.8983 + \log[\text{H}] - 2 \log[\text{O}_2(\text{aq})] + \log[\text{SO}_4^{2-}] = -138.3169 + 2 \times 2.8983 = -132.5203$$

$$\log[\text{S}] = +45.0980 + 1/2 \log[\text{O}_2(\text{aq})] + \log[\text{H}] + \log[\text{HS}^-] = +45.0980 - \frac{2.8983}{2} + 1/2 \log p_{\text{O}_2} + \log[\text{H}] + \log[\text{HS}^-] = +45.0980 - \frac{2.8983}{2} = 43.64885$$

$$\log p_{\text{O}_2} = 2.8983 + \log [\text{O}_2(\text{aq})]$$

結論

- 嫌気性水環境における S の物質変換をギブスエネルギーから概観した。
- S を利用する嫌気性微生物は、好気性の反応に比べ、「ささやかなエネルギー」のやりとりで生きてきたことを説明できた。
- HS⁻が酸化されることで S もしくは SO₄²⁻に変換される。
- pH 7 であれば S でとどめる領域も存在するが、コンクリート近傍の pH 10 のアルカリ性雰囲気ではそれは容易ではない。

データ

化学種	活量1の基準	ΔfG [kJ/mol]
HS ⁻	水溶液 1 mol/L	+12.05
S	固体純物質	0
SO ₄ ²⁻	水溶液 1 mol/L	-744.63
C ₆ H ₁₂ O ₆ (aq)	水溶液 1 mol/L	-910
H ⁺ (at pH 7)	(水溶液 1 mol/L)	-39.9
O ₂ (g)	気体 1 atm	0 + RTlnp _{O₂}
CO ₂ (aq)	水溶液 1 mol/L	-386.02
CO ₂ (g)	気体 1 atm	-394.36
H ₂ O(l)	液体純物質	-237.178

出典: Thauer ら(1977)

ただし、CO₂(g)はNISTより、C₆H₁₂O₆ NISTデータから計算

グルコースのGは生化学での熱力学を取り扱う上で重要であり、「ぶれない数値」を得ておく必要がある。

NIST データベースに記載されている値

($\Delta fH = -1271.1$, $S_{298} = 209.19$)

からグルコースの ΔfG を計算すると、-905 kJ/mol になる。

グルコースの溶解度が90g/molであることから、グルコース(aq)の ΔfG は、 $-909 \div 910$ kJ/mol となる。

Raymond Chang の教科書(2005)に記載されている値: 光合成の ΔrG が+2879 kJ/molであることから、グルコースの ΔfG は910と逆算できる。この値は、固体のグルコースではなく、おそらく水溶液のグルコースである。

以上のことから、

α D-Glucose (solid) : $\Delta fG = -905$ kJ/mol

α D-Glucose (aq) : $\Delta fG = -910$ kJ/mol

を適用することが、最も矛盾が少ない。