

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

渡辺信久

大阪工業大学

1 はじめに

硫黄(S)の生化学的物質変換は興味深い。個別の反応は、Sの物質変換に着目して名付けられ、硫酸塩還元菌(SO₄²⁻がHS⁻に還元される)、硫酸酸化細菌(HS⁻が原子状SもしくはSO₄²⁻に酸化される)、紅色硫黄細菌(HS⁻が原子状Sに酸化される)が知られている¹⁾。この「酸化したり、還元したり」の意義は、周辺環境にあわせた生物再生産の営みであると考えられる。熱力学的考察によるエネルギー変化量が、その裏付けを与える。図1は、SO₄²⁻を出発点とした水環境中での、生物によるS利用の活動を概観したものである。以下の各プロセスに分類する(図1)。

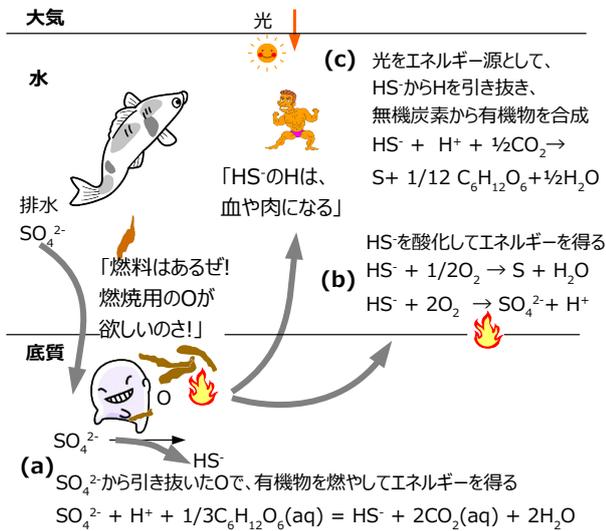


図1 嫌気性水環境での硫黄の形態変化とその意義

(a) 硫酸塩還元菌 SO₄²⁻を酸素(O)源として、有機物を燃焼させてエネルギーを得る

底質など、有機物が豊富で酸素が欠乏している環境では、SO₄²⁻からOを引き抜き、そのOで有機物を燃焼させてエネルギーを得る。Oを引き抜かれたSは、HS⁻として放出される。

(b) 硫酸酸化細菌 HS⁻を燃料として(Oを作用させて)SもしくはSO₄²⁻を生成してエネルギーを得る

水中に存在するHS⁻のHを燃料としてエネルギーを獲得する反応である。HS⁻に溶存酸素を作用させ、燃焼させてエネルギーを得ることができる。生成物がSの場合とSO₄²⁻の場合の両方がある。

(c) 紅色硫黄細菌 HS⁻の水素(H)を有機物合成のためのH源とする

水中のHS⁻に含まれるHが、燃料ではなく、有機物(たとえば、グルコース)を合成するためのH源として利用される反応である。この場合、HS⁻からHを引き抜くためにエネルギーを必要とするが、このエネルギーを太陽光に求める(光合成反応)。

本稿では、以上の各反応をモデル的に表現し、化学反応の前後での生化学的ギブスエネルギー変化(ΔrG at pH 7、しばしばΔG'と表現される)を計算し、(a), (b), (c)のエネルギー獲得・要求量を算出するものである。

2 方法

モデル的に表現した反応式は図1に示したとおりである。使用データは、Thauerらの表²⁾およびNIST³⁾から得た。

表1 使用したデータ

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

反応式およびそのΔrGの算出の基本式は

$$aA + bB = xX + yY$$

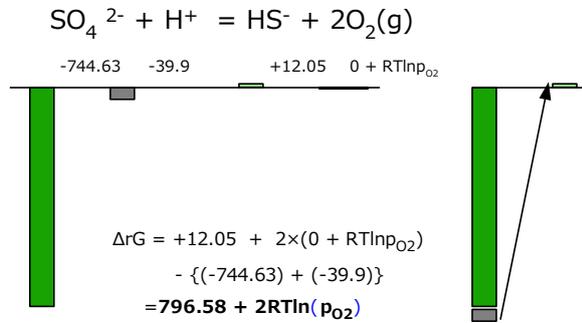
$$\Delta rG = x \Delta fG(x) + y \Delta fG(y) - (a \Delta fG(a) + b \Delta fG(b))$$

である。ΔfGは活量1での化学ポテンシャルであるが、O₂については活量を1とせず、pO₂を上式内に残した。

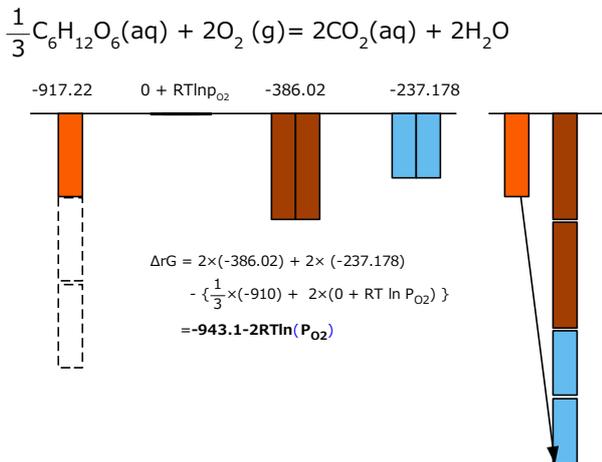
3. 結果および考察

3.1 各プロセスでの獲得・必要エネルギー量

(a)の反応を SO_4^{2-} から $\text{O}_2(\text{g})$ を引き抜く反応と、得られた $\text{O}_2(\text{g})$ でグルコースを燃焼させる反応に分け、それぞれの ΔfG をダイアグラムに表し、 ΔrG を算出した(図2)。



i) SO_4^{2-} から $\text{O}_2(\text{g})$ を引き抜く反応



ii) 得られた $\text{O}_2(\text{g})$ でグルコースを燃焼させる反応

図2 SO_4^{2-} を酸素(0)源として、有機物を燃焼させる反応のギブスエネルギーダイアグラム

SO_4^{2-} から $\text{O}_2(\text{g})$ を引き抜くためには、電子 8 mol 当たりで、 $797 + 2\text{RTln}(p_{\text{O}_2})$ のエネルギーを要するが、この $\text{O}_2(\text{g})$ を利用してグルコースを燃焼させると $943 - 2\text{RTln}(p_{\text{O}_2})$ を獲得できる。すなわち、合計で 146 kJ/mol を獲得できる。嫌気状態でも、微生物が、 SO_4^{2-} の O を利用して周囲の有機物を燃焼し、差額分のエネルギーを獲得できることが明らかとなった。好気燃焼の 943 kJ に比較すると、ささやかなエネルギーである。

(b) の反応は、 HS^- を $\text{O}_2(\text{g})$ で燃焼させるものである。 $\text{HS}^- \rightarrow \text{S}$ の場合には、 $\text{S} 1 \text{ mol}$ 当たり、 $209 + 1/2\text{RTln}(p_{\text{O}_2}) \text{ kJ}$ を、 $\text{HS}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ の場合には、 $\text{S} 1 \text{ mol}$ 当たり、 $797 + 2\text{RTln}(p_{\text{O}_2}) \text{ kJ}$ を、獲得できる。ただし、嫌気状態であれば、得られるエネルギーは小さくなる。たとえば $p_{\text{O}_2} = 10^{-60}$ を代入すると、エネルギー獲得量は、それぞれ、 38 kJ および 112 kJ (いずれも $\text{S} 1 \text{ mol}$ あたり)になる。

(c)の反応は、 HS^- から H を引き抜き、 $\text{H}_2(\text{g})$ を生成する反応と、 $\text{CO}_2(\text{g})$ に $\text{H}_2(\text{g})$ を作用させてグルコースを生成する反応に分けられる。グルコース 1 mol を得るためには、 12 mol の $\text{H}_2(\text{g})$ が必要で、 HS^- を H 源とするならば、 334 kJ を、また $\text{H}_2(\text{g})$ と $\text{CO}_2(\text{g})$ から グルコース 1 mol を得るためには 33 kJ を、合計で 367 kJ を光から得ていることになる。

一方、 H_2O から H を引き抜き、 O_2 を発生しながら、 $\text{CO}_2(\text{g})$ をグルコースに変換するクロロフィル光合成は、エネルギー 2880 kJ を光エネルギーから調達している。これと比較すると、 HS^- からのグルコース生成での光によるエネルギーはたったの 13% であり、これは HS^- がきわめて利用しやすい H を供給しているためである。

3.2 硫黄酸化の過程で SO_4^{2-} を生じずに S が支配的になる領域は存在するか?

(b)の 2 種の反応を平衡式として表現し、領域優勢図を作成した(図3)。pH 7 で、 $p_{\text{O}_2} = 10^{-74} \sim 10^{-69}$ の領域であれば、S が優勢となる。しかし、 $p_{\text{O}_2} > 10^{-68}$ では、 SO_4^{2-} が優勢になる。嫌気性を制御して、 HS^- の酸化を S でとどめることは、容易ではない。

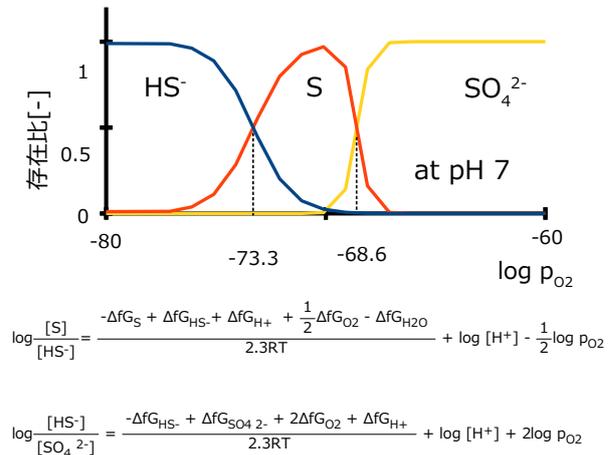


図3 酸素分圧の変化に伴う HS^- , S, SO_4^{2-} の領域優勢図

なお、この(b)の反応は、紅色硫黄細菌による光合成に伴う S の生成(図1の(c)の反応)とは異なる反応であることに注意が必要である。

4. まとめ

硫黄 S の嫌気性水環境下での反応について、 ΔrG を計算したところ、それぞれの反応が、好気反応に比べてささやかなエネルギーの授受を行う系であることが明らかとなった。 HS^- が酸化される際、S、 SO_4^{2-} のいずれかが優勢になる領域を推定したところ、S が優勢になる領域は極めて狭いことがわかった。

5. 文献

- 1) 松井三郎・立脇征弘(1989)硫酸塩還元菌.環境技術 18: 229-244
- 2) Thauer RK, Jungermann K, Decker K (1977) Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. Bacteriol Rev 41:100 – 180
- 3) NIST Chemistry Webbook (accessed 2025 Aug 23)