

1 排水の生物処理の基礎と応用 (1): 生物処理にかかわる標準ギブスエネルギー変化と酸化還元反応を中心とする生体エネルギー論 (Bioenergetics) の展開と応用 (2020.12.20)

排水を処理することは排水中から汚染物質を除去し、汚染された排水をよりクリーンな水へ再生していくことである。汚染物質を水から除去する原理は、固形物として水から分離するか、分解をして気体成分として分離するか、溶存状態においても活性炭などへ吸着させるか UF 膜や浸透膜等によって分離するか、分離の方法を適切に組み合わせて必要に応じた清浄さを維持することにある。

汚染物質を分解し、あるいは生物体である固形物に合成する反応は、微生物の作用が基本となる。微生物の活動は、分解にしても合成にしても複雑で精緻な生物化学反応の組み合わせのシステムに支配されており、そのメカニズムを理解することは、生物的な排水処理の理解にとって基本となるものである。以下においては、生物処理のメカニズムの基本的な関係について、生体エネルギー論の観点から解説を行うこととする。

なお本論は主要な参考書として、化学便覧¹⁾、Brock Biology の微生物学²⁾、Snoeyink & Jenkins の Water Chemistry³⁾を利用していることを表明し、謝意を表したい。また、東京大学佐藤弘泰教授、栗栖太准教授からは重要なアドバイスを得ている、ここに記して謝意を表したい。

1 章 【生体エネルギー論とは】

下水等の排水を処理する生物作用は多くの場合、微生物の活動に依拠している。そして、微生物の活動を維持するためには微生物が利用できるエネルギーが必要であり、エネルギー源をどのように得ていくかはかかわる微生物の働きを理解し管理していくうえで重要な意味を持つ。微生物が必要とするエネルギー源とその取得のタイプは、エネルギー源を光に求める光化学反応か有機性あるいは無機性の化学物質に求める化学合成反応によることになる。

エネルギー源として光を利用しない化学合成反応を利用する微生物においては、結局反応にかかわる化学物質が保持する（化学物質が内部に保持する）エネルギーを利用することによって供給される。この利用可能なエネルギーは化学物質の持つ自由エネルギー（その化学物質から取り出せる有効なエネルギーであり、取り出せないエネルギーは束縛エネルギーと呼ばれる）と呼ばれ、その大きさは2章の式 (1) に示される定義式によってギブスエネルギー（従来はギブスの自由エネルギーと呼ばれていたが、近年においては単にギブスエネルギーと呼ばれている）として定められる。

通常の排水の生物処理は定温、定圧の条件の下で進行するので、生物処理の反応式はギブスエネルギー変化（反応物質と生成物質のギブスエネルギーの差）によって評価される。例えば、 $aA+bB \rightarrow cC+dD$ の反応において、反応物(aA+bB)から生成物(cC+dD)への反応の進行の可否がギブスエネルギー変化によって判定される。このようなギブスエネルギー変化

は、反応生成物質 C 及び D の生成に必要であった生成ギブスエネルギーから反応物質 A 及び B の生成に必要であった生成ギブスエネルギーの差を取ったものとして求められる。そして、ギブスエネルギー変化が負か、正か、ゼロかによって、反応の進行方向が定められる。負の場合には反応は自発的に→の方向に進行し、正の場合にはその反応は進まず、進めるためにはカップリングする別の比較的大きな負のギブスエネルギー変化を生じる反応の介在が必要となる。ゼロの場合には反応は平衡状態となり反応は停止する。

各種の化学反応にかかわる反応条件としては、温度は絶対温度で 298.15K(25°C相当)、圧力は 10^5Pa (1 気圧相当)、物質量は 1mol/l (活量係数を 1 として) さらに気体成分については当該物質の分圧が 1 気圧の状態を想定した状態を標準状態と定めている。このような標準状態における標準生成ギブスエネルギー及び標準ギブスエネルギー変化を基準として記述することになる。ただし、物質量については実際の反応においては、濃度、分圧は標準状態とは限らないので、標準ギブスエネルギー変化は、濃度、分圧の関数として後述するように評価される。

化学物質にかかわる標準生成ギブスエネルギー、化学反応にかかわる標準ギブスエネルギー変化は、生物化学反応の進行の可能性を評価する標準的な指標となるものであり、生体反応を支配するエネルギーの関係について理解し、解析し、生物処理の原理を説明するうえで重要な基礎情報となる。このような生物化学反応のエネルギー関係の理論を化学反応全般にかかわる熱力学の観点から解明する分野は生体エネルギー論 (Bioenergetics) と呼ばれる。

例えば、活性汚泥法による生物処理においても、水中に溶解している分子状の酸素を必要とする反応、窒素化合物の酸化と窒素ガスとしての大気中への放出のメカニズム、イオウ化合物やリン酸化合物の循環のメカニズム、また嫌気性発酵にかかわる炭素化合物の変化、などにかかわるすべての化学反応は、エネルギーの生成、消費にかかわる理論によって特徴づけられる。すなわち、生体エネルギー論の応用として排水の生物処理プロセスにかかわる生物化学反応の特徴が説明される。

2 章 【生体エネルギー論の基礎 I 標準生成ギブスエネルギーと標準ギブスエネルギー変化の算出】

生物化学反応の進行を評価する指標は標準ギブスエネルギー変化であるが、その標準ギブスエネルギー変化は、反応にかかわる化学物質の持つ標準生成ギブスエネルギーの差から求めることができる。すべての化学物質にはそれぞれの物質を生成するために必要となる標準生成ギブスエネルギーが定められる。標準生成ギブスエネルギーは単体の元素からいろいろな化学物質を生成するために必要とされるギブスエネルギー (自由エネルギー) であると同時にその化学物質から取り出せるギブスエネルギーを表すものである。また、その次元は熱量の次元 (ジュール(J)あるいはカロリー (Cal)) で評価するものである。これらの定義の詳細な説明は省略するが、ギブスエネルギーは次のように示される。

$$G = H - TS \quad (1)$$

但し、G：当該物質の持つギブスエネルギー (J：ジュール)

H：当該物質の持つエンタルピー (J：ジュール)

S：当該物質のエントロピー (J/K：ジュール/温度)

T：絶対温度 (K)

(1) 式によって評価されるギブスエネルギーは多くの化学物質に対してその標準生成ギブスエネルギーが化学便覧¹⁾に示され、それらの化学物質による化学反応に対する標準ギブスエネルギー変化を求めることができる。この標準生成ギブスエネルギーは化学便覧においては次のように説明されている。(なお、本論においては、化学の分野で最も基本的な参考データを網羅的に示していると思われる化学便覧のデータから必要な情報を求める手順も併せて示すようにしている。必要があれば、検算を試みてほしい。)

「化学式 $P_xQ_yR_z \cdot \cdot$ で表される物質の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ 、標準生成ギブスエネルギー $\Delta_f G^0$ 、はそれぞれの元素からの等温的生成反応、 $xP+yQ+zR+\cdot \cdot \rightarrow P_xQ_yR_z \cdot \cdot$ に対するエンタルピー変化、ギブスエネルギー変化である。ただし、物質 $P_xQ_yR_z \cdot \cdot$ は熱力学的標準状態にあり、構成元素 P、Q、R、 $\cdot \cdot$ は基準の標準状態、すなわち一般には、標準状態の温度 (絶対温度で 298.15K (約 25°C相当)) と圧力 10⁵Pa (1 気圧相当) のもとで熱力学的に安定な標準状態にあるものとする。このような標準状態における H、G、S、に対しては、 H^0 、 G^0 、 S^0 と表記される。」

ここで、結晶である単元素鉱物、単元素分子の気体 (H₂、O₂、N₂ など) の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ 、標準生成ギブスエネルギー $\Delta_f G^0$ 、はいずれも 0 の状態が基準の標準状態となる。また、水溶液中の溶質については活量係数を 1.0 とする濃度 1mol/l を仮定している。

物質 $P_xQ_yR_z \cdot \cdot$ の標準生成エントロピー $\Delta_f S^0$ は式 (2) によって定められる。

$$\Delta_f S^0 = S^0(P_xQ_yR_z \cdot \cdot) - (xS^0(P) + yS^0(Q) + zS^0(R) + \cdot \cdot) \quad (2)$$

このような、 $\Delta_f H^0$ 、 S^0 、 $\Delta_f G^0$ の数値は化学便覧の次の各表に与えられている。化学便覧においては、表 9・122 には無機化合物、表 9・123 には有機化合物 (標準生成ギブスエネルギーについては掲載されていないが、 $\Delta_f H^0$ と温度 T を 298.15K としたときの S^0 の値が示されており、 $\Delta_f G^0$ は $\Delta_f H^0$ と $\Delta_f S^0$ 、温度 T から計算によって求めることができる)、表 9・124 には水溶液中のイオン (陽イオン、陰イオン) について同様に必要な数値が与えられている。

また、このようにして各化学物質について、標準生成ギブスエネルギーが定まると、反応に対応する標準ギブスエネルギー変化 ($\Delta_r G^0$) は、式 (3) のように求めることができる。

$$\Delta_r G^0 = \{\text{生成物の標準生成ギブスエネルギーの総和}\} - \{\text{反応物質の標準生成ギブスエネルギーの総和}\} \quad (3)$$

なお、次章以下で説明される生物活動がかかわる生物化学反応においては、多くの場合に pH は中性の状態を想定することが合理的である。したがって、このような生物化学反応においては、水素イオン濃度は 10⁻⁷mol/l (pH7) を想定した条件の下での値を標準状態とし

て、標準生成ギブスエネルギー及び標準ギブスエネルギー変化を $\Delta_f G^0$ 及び $\Delta_r G^0$ として表記することになる。(pH7 への補正については資料編に示す。)

3章 【生体エネルギー論の基礎Ⅱ：標準生成ギブスエネルギーの算出手順】

標準生成ギブスエネルギーの算出は式(4)の関係によって求められる。

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \Delta_f S^0 \dots \dots (4)$$

ただし、 $\Delta_f G^0$ ：標準生成ギブスエネルギー (kJ/mol、化学便覧では多くの無機物質、水溶液中のイオンについては数値が与えられている)

$\Delta_f H^0$ ：標準生成エンタルピー (kJ/mol、化学便覧では無機物質、有機物質、イオン等非常に幅広い物質について標準生成エンタルピーの値が与えられている)

$\Delta_f S^0$ ：前章(2)式に求めた標準生成エントロピー (J/K・mol、標準状態ではTは298.15Kとなる)

ここに求めた $\Delta_f S^0$ とT=298.15Kの積と表から求められる $\Delta_f H^0$ の値を式(4)に代入することで、化学物質 $P_x Q_y R_z \dots$ の標準生成ギブスエネルギー($\Delta_f G^0$)が求められる。

例題として示せば、炭素(C：結晶)、水素分子(H₂：ガス)、酸素分子(O₂：ガス)から生成される化学物質である酢酸にかかわる標準生成ギブスエネルギーは表-1ように求められる。

表-1-1 2C + 2H₂ + O₂ → CH₃COOH における酢酸の標準生成ギブスエネルギーの算出

化学物質種	2C	2H ₂	O ₂	CH ₃ COOH
$\Delta_f H^0$ (表9・122より)	0	0	0	-484.3 kJ/mol
S^0 (表9・122より)	2×5.7 J/K・mol	2×130.7 J/K・mol	205.1 J/K・mol	158.0 J/K・mol
$T \Delta_f S^0$	298.15 × (158.0-11.4- 261.4-205.1) ×10 ⁻³ = -95.4			-95.4 kJ/mol
$\Delta_f G^0$ (算出値)				-484.3+95.4 = -388.9 kJ/mol
$\Delta_f G^0$ (理科年表より ⁴⁾)	0	0	0	-389.3 kJ/mol

表-1-2 H₂+(1/2)O₂ = H₂O におけるH₂Oの標準生成ギブスエネルギーの算出

化学物質種	H ₂ (水素分子)	1/2O ₂ (酸素分子)	H ₂ O (水(液体))
Δ _f H ⁰ (表より)	0	0	-285.8 kJ/mol
S ⁰ (表より)	130.7 J/K・mol	1/2×205.1 J/K・mol	69.9 J/K・mol
TΔ _f S ⁰	298.15 × (69.91-102.57-130.68) × 10 ⁻³ = -298.15 × 163.44 × 10 ⁻³ = 48.70		48.7 kJ/mol
Δ _f G ⁰ (算出値)			-285.8+48.7= -237.1 kJ/mol
Δ _f G ⁰ (理科年表より)	0	0	-237.2 kJ/mol

ここに求めた標準生成ギブスエネルギーはかかわる物質の濃度、分圧については、それぞれ 1mol/l あるいは 1 気圧を想定していた。しかし、前述したとおり生物化学反応の多くは中性 (pH7) の条件下で進行する反応であり、水素イオン濃度 (H⁺濃度) を 10⁻⁷mol/l の濃度の条件下に補正した生成ギブスエネルギーを求めることが必要であり、Δ_fG^{0'}、Δ_rG^{0'}を改めて定義することになる。特に (') のようにプライム記号を付している意味は、pH7 の条件を意味している。

算出の詳細は資料編に示すが、pH7 における水素イオンの標準生成ギブスエネルギーは水素イオン 1 モルに対して -39.9kJ となる。以下の章では、この数値を基準として水素イオンのかかわる反応のギブスエネルギーの算出を行う。

例えば、H⁺を含む、aA+bH⁺ → cC+dD の反応における標準ギブスエネルギー変化は次のように求められる。

$$\Delta_r G^{0'} = \{ \text{反応生成物の標準生成ギブスエネルギーの総和 (} c\Delta_f G^{0'}C + d\Delta_f G^{0'}D) \} - \{ \text{反応物の標準生成ギブスエネルギーの総和 (} a\Delta_f G^{0'}A + b(-39.9) \} / a \dots\dots\dots (5)$$

ただし、Δ_fG⁰A、Δ_fG⁰C、Δ_fG⁰D は物質 A、C、D の標準生成ギブスエネルギーとする。

ここでは、pH7 の条件への補正だけを扱っているが、このギブスエネルギーへの物質質量に関する補正は次章の (7)、(9) 式に示される。実際の反応系においてはさらに複雑な関係となる。例えば、反応の時間的な経過の中での物質の存在量の変化、生成物質の気化などによる系外への除去プロセス、局所的な分布など物質質量にかかわる標準状態の仮定が成立しない状況が多いのが実際である。しかし、定性的には標準生成ギブスエネルギー、標準ギブスエネルギー変化の値は、その化学反応の進行にかかわる基本的な特性を評価するうえで、非常に重要な指標となり、反応の相対的な関係を解析する上では十分に根拠を与える指標となる。

資料編 (資料3) にはいくつかの生物化学反応にかかわる標準ギブスエネルギー変化の算出法とその数値が算出されている。近年注目されているアナモックス菌による亜硝酸とア

ンモニアからの脱窒反応の実現する根拠を示す標準ギブスエネルギー変化の値 ($\Delta_r G^0 = -359.0 \text{ kJ/mol of NH}_4^+$) が求められており反応が自発的に進行することを示している。なお、酸化還元反応による標準ギブスエネルギー変化を還元電位から求める方法は、次章以下に示す。

4章 【エネルギー生産にかかわる重要な反応プロセス(1): 酸化還元反応と標準還元電位の算出】

生物活動を支えるエネルギー生産は主として酸化還元反応によっている。酸化還元反応においては電子を与える側(電子を供与する側)の物質は電子供与体と呼ばれ、その物質は酸化される。一方電子を受け入れる(電子を受容する)物質は電子受容体と呼ばれ、その物質は還元される。このような電子の供給、受容の能力の程度は還元される方向への電位の大きさとして表示され、還元電位と呼ばれる(酸化還元電位とも呼ばれるが、還元の方法の変化として扱うので、単に還元電位と呼ぶのが適切とされている。)還元電位は水素電極と対になる電極との電位差で示され、電子の移動のしやすさの単位である。電位の基準は2モルの水素イオン(H^+)が2モルの電子(e^-)を得て、1気圧の水素分子(H_2 ガス)となる半反応式(電子の存在を明記した形で反応式を表示した表現)の電位を0ボルト(V)と定義するものである。

水素は電子の供与物質として働くことになるが、その電位の記述においては水素イオンが電子を受容する形(水素イオンが還元される形)の半反応の形式で還元電位を記述することが国際的な記述方式とされている。また、多くの水素イオンのかかわる生化学反応の場合には、 25°C 、 $\text{pH}7$ の条件(水素イオン濃度を 10^{-7} モル/lとする)を想定し、還元される方向への電位として標準還元電位が表示される。すでにみてきたように、標準ギブスエネルギー変化はかかわる化学物質の標準生成ギブスエネルギーの値から求められるが、酸化還元反応においては、かかわる二つの半反応の標準還元電位の差から式(6)の関係により求めることができる。

$$\Delta_r G^0 = -nF \Delta E^0 \quad (6)$$

$\Delta_r G^0$: $\text{pH}7$ とした標準ギブスエネルギー変化(かかわる化学物質1モル当たりのkJで表示)

n: 反応にかかわる電子の数

F: ファラデー定数(1モル当たり96.5 kJ)

ΔE^0 : 2つの半反応式の標準還元電位の差(ボルト(V))(H^+ のかかわる反応においては $\text{pH}7$ を想定している)

また、反応にかかわる物質の濃度の影響に関しては、標準ギブスエネルギー変化($\Delta_r G$)の場合と同じように、ネルンストの関係式により還元電位に対しては式(7)、(8)、(9)のように示される³⁾。

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + (2.3RT) \log Q \quad (7)$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - (2.3RT/nF)\log Q \quad (8)$$

ただし、 Q は $aA+bB \rightarrow cC+dD$ の反応式にあって、反応比率 (reaction quotient) と呼ばれる (9) 式で求められる。

$$Q = [C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b \quad (9)$$

R : 気体定数 (0.00831 kJ/K)

T : 絶対温度 (K)

$[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 $[D]$: A 、 B 、 C 、 D の各濃度 (mol/l) とする。

(8) 及び (9) の関係からは、反応物質の濃度が小さくなると還元電位は低くなり、生成物質が系外に排出され濃度が小さくなると還元電位は高くなる関係となることが分かる。

例えば、酸素分子が電子受容体となり水に還元されるケースでは、酸素の補給が十分な場合には、その場の還元電位は+0.82V に保たれるので、好気性の生物にとっては生存を保証されるものとなる。しかし、酸素の補給がなく溶存酸素の消費が進むような場合には、酸素が電子受容体としては機能しなくなり、還元電位は+0.82V より低い硝酸のような他の物質の還元電位が支配する状態になり硝酸呼吸 (硝酸還元) が進み、無酸素反応となる状況が生じる。さらに還元電位が低下する条件においては、嫌気性呼吸の領域に入り、硫酸還元や炭酸還元反応 (メタン生成反応) が進む条件が成立する。このように、還元電位はその場に生息する微生物のエネルギー生産のメカニズムを規定するものであり、生体エネルギー論を展開する上で基本的に重要な物理量となる。

酸化還元反応の反応式は電子を供与する側の半反応と受容する側の半反応の 2 つの半反応式の差によって表示される。この反応にかかわる電子の数によって反応に伴う標準ギブスエネルギー変化の大きさが定まる。実際の反応においては、電子の供与体となる半反応と電子の受容体となる半反応との間で移動する電子数をそろえるように組み合わせることが必要となる。この組み合わせにおいては、還元電位の大きな反応は前提になる還元の方の反応が進むが、小さい電位の反応は逆向きの電子の供与体として働く方向の反応が進むものとして実現される。

半反応の関係式と還元電位の例は、表-2 に示される。なお、表-2 に求めた標準還元電位の求め方は資料編に示す。標準還元電位が生物処理とどのようにかかわるかについては次章以下において解説する。

表-2 各種半反応式と標準還元電位、標準ギブスエネルギー、呼吸の種類

式の番号	物質の還元方向への半反応式	標準還元電位(V)	電子 1 モル当たりの pH7 とする標準ギブスエネルギー変化 (kJ/mol of e ⁻)	呼吸等の種類

	水素と酸素にかかわる半反応			
式 2-1	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.41 at pH7	+39.9	水素イオンの還元反応
式 2-2	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+0.82 at pH7	-79.1	好気性呼吸
式 2-3	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.66 at pH7	-160.2	オゾンの還元反応
	CO_2 にかかわる半反応			
式 2-4 ^{*1}	$6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	-0.43 at pH7	+41.5	グルコースの合成(光エネルギーのような外からのエネルギーを必要とする)逆反応はグルコースの酸化分解反応となる
式 ^{*1} 2-5	$2\text{CO}_2 + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.28 at pH7	+26.9	炭酸呼吸(酢酸生成反応)
式 ^{*1} 2-6	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24 at pH7	+23.0	炭酸呼吸(メタン生成反応)
	イオウにかかわる半反応			
式 2-7 ^{*1}	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0.52 at pH7	+50.2	硫酸呼吸(還元電位を高めるメカニズムが必要)
式 2-8 ^{*1}	$\text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	-0.28 at PH7	+27.0	硫化水素の生成
式 2-9 ^{*1}	$\text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.12 at pH7	+11.6	亜硫酸呼吸
	金属に関する半反応			
式 2-10 ^{*1}	$\text{Mn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+0.80	-77.2	マンガン呼吸
式 2-11 ^{*1}	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (pH=7)	+0.20	-19.3	鉄呼吸

式 2-12*1	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \text{ (pH=2)}$	+0.77	-74.3	鉄呼吸
式 2-13*1	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	+0.14 at pH7	-13.4	ヒ酸呼吸
式 2-14*1	$\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0.48 at pH7	-92.6	セレン酸呼吸
	窒素にかかわる半反応			
式 2-15	$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.36 at pH7	-130.8	一酸化二窒素の還元
式 2-16	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.26 at pH7	-121.9	一酸化窒素の還元
式 2-17	$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+1.17 at pH7	-113.2	一酸化窒素の還元
式 2-18	$2\text{NO}_2 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.96 at pH7	-92.6	亜硝酸脱窒
式 2-19	$2\text{NO}_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.79 at pH7	-75.8	
式 2-20	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+0.75 at pH7	-72.2	硝酸脱窒
式 2-21	$2\text{NO}_3 + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0.60 at pH7	-58.1	
式 2-22	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0.43 at pH7	-41.7	硝酸呼吸
式 2-23	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.41 at pH7	-39.8	
式 2-24	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0.35 at pH7	-33.8	亜硝酸呼吸
式 2-25	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.36 at pH7	-34.5	硝酸呼吸
式 2-26	$\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.34 at pH7	-32.6	亜硝酸呼吸
式 2-27*2	$2\text{NO} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	+0.23 at pH7	-22.4	一酸化窒素からのヒドラジンの生成
式	$\text{NO} + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow$	+0.053 at	-5.11	NO と NH_4^+ からのヒ

2-28*3	$N_2H_4+H_2O$	pH7		ドラジンの生成
式 2-29	$N_2+8H^++6e^-\rightarrow 2NH_4^+$	-0.28 at pH7	+26.7	アンモニアの合成(窒素の固定、自発的には進行しない)
式 2-30*2	$N_2+4H^++4e^-\rightarrow N_2H_4$	-0.79 at pH7	+76.2	ヒドラジンの合成(窒素の固定、自発的には進行しない)

*1: Brock の教科書 p.118、Fig.3.10 による

*2: N_2H_4 の標準生成ギブスエネルギーは化学便覧から求めた+149.34kJ/mol としている。

*3: NO と NH_4^+ が同時に電子受容体となる特別な反応を想定する関係となっている。

*4: ヒドラジンは一般的には微生物に対して有害な成分となるが、ヒドラジンにかかわる反応を隔離し内包する特別な膜構造を持つ特定の微生物において反応が成立する。

*5: 窒素からのヒドラジンの合成反応となる。標準還元電位は非常に大きなマイナスの値となり、ヒドラジンは電子供与体として酸化されやすいことを示している。式 2-30 の半反応が電子供与体としてカップリングしてマイナスのギブスエネルギー変化を与える半反応は、-0.79 よりさらにマイナスの大きな標準還元電位を示す半反応となる必要があることは注意しなければならない。以下の表-3、4 においては、この半反応は含めていない。

なお、*3、*5 の半反応については、7 章⑫、⑬、⑭において解説を加える。

5 章 【標準還元電位から分かる生物化学反応の特徴】

生物活動を維持、継続するためにはエネルギーの供給が必要となる。エネルギー源は光エネルギーとギブスエネルギーを保持している化学物質となる。エネルギー源に光のエネルギーを利用できる生物は光合成生物と呼ばれ、化学物質からエネルギーを得る生物は化学合成生物と呼ばれる。化学物質からエネルギーを取り出すためには、化学反応を進行させることが必要であり、そのためにはすでに述べたように、マイナスのギブスエネルギー変化を生じる反応、あるいはそのような反応を進めるカップリングする反応が必要となる。そのエネルギー生産の主要な反応は酸化還元反応となるが、反応の形式としては、呼吸と発酵の 2 種類が存在する。呼吸は、二つの物質の間での電子の授受を想定する反応であり、一方が酸化され、他方が還元される反応となるが、発酵は発酵が可能な一つの有機物の中で電子の授受を想定する反応であり、その有機物の中で一部は酸化され、他方が還元され二つの化学物質が生成される反応である。

呼吸にあっては、酸素分子を電子受容体とする呼吸は好気性呼吸と呼ばれ、酸素分子以外の電子受容体を利用する呼吸は嫌気性呼吸と呼ばれる。発酵は嫌気性呼吸を行う電子受容体が存在しないとき、嫌気的な状態の下で、特定の有機物が特定の微生物の活動により、二つの物質に分離される反応として実現される。例えば、1 分子のグルコースはイースト菌の作用により、2 分子の二酸化炭素とエタノールに分解される。

微生物体の中でのエネルギー生成及び伝達においては、生体内高エネルギー物質となる ATP のかかわる反応が主要な反応となり、ATP は加水分解によってエネルギーを放出し、そのエネルギーを利用する生物反応を進行させる。ATP は加水分解により ADP あるいは AMP と形を変えるが、酸化還元反応により生成されるエネルギーにより ATP を再生し、生物活動を継続的に維持する上で重要な役割を負うことになる。呼吸においては酸化的リン酸化により ATP は再生され、発酵においては基質レベルのリン酸化により ATP は再生される。例えば、グルコースの酸素分子による好気的な酸化反応においては、1 分子のグルコースから 38 個（好気性呼吸による酸化的リン酸化により 34 個、発酵による基質レベルのリン酸化により 4 個）の ATP が生成されることが知られている（ATP 合成の詳細は Brock の教科書等を参照されたい）。

酸化還元反応における電子供与体の代表例は水素分子や有機物であり、電子の受容体の代表例は酸素分子である。生物化学的な反応において、電子供与体となる有機物は多数に上るが、本論においては有機物の代表としてグルコースを例として検討を進める。酸素は空気中から水中に溶け込んだ溶存酸素となるが、酸素を電子受容体とする酸化還元反応を好気性呼吸 (aerobic respiration) と呼び、それ以外の物質を電子受容体とする酸化還元反応は嫌気性呼吸 (anaerobic respiration) と呼ばれる。嫌気性呼吸の中には表-2 の式-2-8、2-10、2-11、2-12、に例示される酸素のかかわらない電子の受容メカニズムも存在しており、それぞれの物質にかかわる名前を付けてマンガン呼吸(manganese respiration)、セレン酸呼吸 (selenate respiration)、硝酸呼吸(nitrate respiration)、鉄呼吸(iron respiration)、ヒ酸呼吸 (arsenate respiration)、硫酸呼吸 (sulfate respiration)、イオウ呼吸(sulfur respiration)、炭酸呼吸 (carbonate respiration) 等と呼ばれる。このうち、硝酸呼吸は無酸素呼吸(anoxic respiration)と呼び嫌気性呼吸と区別することも行われる。

さらに、酸素に対する適応性に注目して微生物の分類を進めることも行われる。好気性呼吸を行う微生物においても、特に大気圧レベルの酸素分圧の溶存酸素を必要とする微生物は、偏性好気性微生物(obligate aerobes)と呼ばれ、逆に低濃度の酸素状態を好む微生物は微好気性微生物(microaerophilic aerobes)と呼ばれる。また嫌気性呼吸からエネルギーを得られるが、好気性状態でも増殖しうる微生物は通性好気性微生物(facultative aerobes)と呼ばれる。一方、嫌気性微生物の中にも酸素への耐性を持つものがあり、それらは耐酸素嫌気性微生物(aerotolerant aerobes)と呼ばれ、酸素の存在が有害となる微生物は偏性嫌気性微生物 (obligate anaerobes)と呼ばれる²⁾。

酸化還元反応に基づく呼吸の条件は、それぞれの物質の還元電位に対応しており、通常の生物反応においては、溶存酸素の消失のあと、各物質の示す還元電位の大きさの順にその効果を発揮していくことになる。ただし硫酸還元においては、6章⑥に示すような特別な反応がかかわることになるが、この場合には硫酸の還元電位は結果として 0V 付近にまで達しているため、還元電位の低下に対応して、それぞれの微生物にとって必要なエネルギー生産が果たされることになる。

呼吸にかかわるエネルギー生産は、表-2 に示した電子の受容の形を明示的に示した半反応式の組み合わせとして表現することができる。表-2 に示される半反応式にかかわる標準ギブスエネルギー変化及び標準還元電位の値（いずれにおいても、水素イオンのかかわる生物化学反応においては pH7 を想定する標準状態を想定した数値となっている）から次のような関係を説明することができる。

① 酸化還元反応は電子の授受により成立するので、2つの半反応のカップリングする組み合わせ（供与される電子数と受容される電子の数をそろえて成立する組み合わせ）によって記述される化学反応（反応物質から生成物質を生成する反応）の標準ギブスエネルギー変化はかかわる2つの半反応の標準還元電位の差（2つの半反応のうち小さい標準還元電位の反応は電子を供与する側の反応として示すことになるので標準還元電位の差として表示する）とかかわる電子数の積に比例する値として求められる。

② カップリングする2つの半反応にかかわる生物化学反応が進行するためには、反応の触媒となる微生物の持つ酵素の存在が必要であり、エネルギー獲得の特徴を示すものとなる。式 2-4 に示す反応の逆反応としてのグルコースの二酸化炭素への酸化反応と式 2-2 で示される酸素の還元反応がカップリングする反応は、エネルギー源と炭素源を有機物に求めるものとなり、好気性の化学合成従属栄養微生物の特徴となるものである。

③ また、有機物が消費され、酸化される物質がアンモニアのような無機物になると、式 2-25 あるいは式 2-26 で表される反応の逆反応としての無機物（アンモニア）の酸化反応と式 2-2 で示される酸素の還元反応がカップリングする反応となり、無機物をエネルギー源とし炭素源を二酸化炭素とする化学合成独立栄養微生物の好気性呼吸を示すものとなる。

④ 溶存酸素の欠乏状態においては、電子供与体となるグルコースが存在し、かつ硝酸あるいは亜硝酸のような電子受容体となる物質が存在している場合には、式 2-4 の逆反応と式 2-25 あるいは式 2-26 の反応がカップリングすることにより、化学合成従属栄養微生物が硝酸呼吸を行い、脱窒現象を実現する。

⑤ 生物処理槽のような反応系においては、様々なカップリングする酸化反応（電子を供与する反応）を示す半反応と還元反応（電子を受容する反応）を示す半反応が混在する状態が想定されるが、それらの組み合わせのうちギブスエネルギー変化がマイナスとなる生物化学反応が実現する。ただし、実際に進行する反応は、反応槽中に優占して存在する微生物の特性により定まる。結果的には処理に必要な特性を持つ微生物をいかに系内に優占させるかが排水処理装置に設計、維持管理には重要な条件となる。

⑥ 実際の反応装置内の還元電位は反応物質並びに生成物質の濃度の関数となるとともに、各種の半反応が混在する形になるので、表 2 に求めた標準還元電位とは異なる値となる。例えば水に溶解している酸素においては、10mg/l の濃度を仮定してもモル濃度としては、0.31mmol のオーダーであり、混在する他の各種の半反応の影響を受けた複雑な条件の

下での測定値となるので、測定される還元電位は標準還元電位よりはかなり低下することが想定される。還元電位による反応の制御に際しては十分な注意が必要となる。

⑦ また、反応の進行に伴い、還元電位の高い物質の濃度が低下すると、当該物質にかかわる還元電位は低下する。その関係式は4章で示した式(8)、(9)の関係として示される。反応物質の濃度が1/100程度に低下し、pHも7から8.3程度にまで変化すると還元電位は0.14V程度低下することが試算される。(参考資料を参照されたい)

6章 【標準還元電位のレドックスタワーから分かる窒素化合物の生物反応（硝化-脱窒反応）の特徴】

表-3は、表-2に求めた半反応式の還元電位の中で、主として窒素化合物の酸化還元にかかわる関係式に限ってマイナスの大きな還元電位の順に並べなおした表になっている。このマイナスの還元電位からプラスの還元電位まで大きさの順に半反応式を並べた関係はレドックスタワー(redox tower)と呼ばれる。還元電位がマイナスで大きい反応は、電子の供給能力が大きいことを示しており、プラスで大きな還元電位の反応は、電子の受容能力の大きな反応となる。

表-3 各種半反応式の標準還元電位によるレドックスタワー

式番号	物質の還元方向への半反応式	標準還元電位(V)	電子1モル当たりのpH7とする標準ギブスエネルギー変化(kJ/mol of e ⁻)	呼吸等の種類
式3-1	$N_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow N_2H_4$	-0.79 at pH7	+76.2	ヒドラジンの合成(窒素の固定、非常に大きな還元力を示す酸化されやすい半反応となる)
式3-2	$6CO_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O$	-0.43 at pH7	+41.5	グルコースの合成(光エネルギーのような外からのエネルギーを必要とする)逆反応はグルコースの酸化
式3-3	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-0.41 at pH7	+39.9	水素イオンの還元反応

式 3-4	$2\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.28 pH7	at	+27.0	炭酸呼吸 (酢酸生成反応) 逆反応は酢酸の酸化
式 3-5	$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_4^+$	-0.28 pH7	at	+27.0	アンモニアの合成 (窒素の固定)
式 3-6	$\text{NO} + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+0.053 pH7	at	-5.11	NO と NH_4^+ からのヒドラジンの生成
式 3-7	$2\text{NO} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	+0.23 pH7	at	-22.4	ヒドラジンの生成
式 3-8	$\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.34 pH7	+at	-32.6	亜硝酸呼吸
式 3-9	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0.35 pH7	at	-33.8	亜硝酸からの一酸化窒素の生成
式 3-10	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.36 pH7	at	-34.5	硝酸呼吸
式 3-11	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.41 pH7	at	-39.8	硝酸からの一酸化窒素の生成
式 3-12	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0.43 pH7	at	-41.7	硝酸呼吸
式 3-13	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0.60 pH7	at	-58.1	硝酸脱窒
式 3-14	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+0.75 pH7	at	-72.2	硝酸脱窒
式 3-15	$2\text{NO}_2^- + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.79 pH7	at	-75.8	亜硝酸脱窒
式 3-16	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+0.82 pH7	at	-79.1	好気性呼吸
式 3-17	$2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.96 pH7	at	-92.6	亜硝酸脱窒
式 3-18	$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+1.17 pH7	at	-113.2	一酸化窒素の還元
式 3-19	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.26 pH7	at	-121.9	一酸化窒素の還元
式 3-20	$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.36 pH7	at	-130.8	一酸化二窒素の還元

排水の生物処理における窒素除去のプロセスは、アンモニア→(アンモニア酸化微生物)→亜硝酸→(亜硝酸酸化微生物)→硝酸→(硝酸還元酵素)→亜硝酸→(亜硝酸還元酵素)→一酸化窒素→(一酸化窒素還元酵素)→一酸化二窒素→(酸化窒素還元酵素)→窒素ガスの各ステップにかかわる微生物や酵素の存在が知られている。このような窒素化合物の生物化学的な変化のプロセスは、レドックスタワーに示される関係からその特徴は次のように説明される。

① レドックスタワーにおいては、還元電位がマイナスで大きな反応の逆向きの反応から電子が供給され、それより下段に位置する還元電位が大きな反応がその電子の受け皿となる構造を示している。通常多くの化学合成従属栄養微生物の好氣的な生物反応においては、グルコース(有機物の例として)の二酸化炭素への酸化を示す式 3-2 (標準還元電位: -0.43V) の逆向きの反応から電子が供給され、式 3-16 に示す酸素が還元される反応(標準還元電位: $+0.82\text{V}$)が電子の受容体となる関係が成立する。酸素のない状態での電子受容反応は嫌気性呼吸の条件となり、還元電位が $+0.82\text{V}$ より小さいことが多い。しかし、式 3-17、18、19、20 に示される半反応においては、酸素の標準還元電位より大きな標準還元電位を持つことが示され、このような場合も嫌気性呼吸となることは注意しなければならない。

② 例えば、式 3-2 の半反応と式 3-12 の半反応がカップリングする反応は、硝酸の亜硝酸への還元反応を示し、同様に式 3-12 と式 3-16 との関係は、亜硝酸から硝酸への酸化の関係を示している。このように式 3-12 は相手となる反応との関係で、電子の受容体となったり、供与体となる状態が出現する。式 3-12 の半反応が電子の受容体となる反応は有機物の存在の下での無酸素状態での硝酸呼吸を表し脱窒反応の最初のステップとなる。一方、電子の供与体となる反応は、好氣的状態の下での硝化反応を表わすものとなる。

③ このとき、式 3-12 が表す関係が、電子の供与体として優位に働くためには硝酸から亜硝酸への標準還元電位 0.43V よりも低い標準還元電位の半反応の存在は、電子の供給能力(エネルギーの生産能力)の点で競合関係となる。逆に電子の受容体として働くためには、標準還元電位が 0.43V より大きな標準還元電位を示す半反応の存在は電子の受容能力(エネルギーの生産能力)の点で競合関係となる。競合関係の具体例は、硝化反応においては電子の供給源となる有機物の存在であり、硝酸還元反応においては溶存酸素の存在となる。多くの教科書等において、硝化の過程での長時間エアレーションの必要性、あるいは生物脱窒反応の進行には無酸素となる環境条件の必要性を説明する理由となるものである。

④ しかし、式 3-2 と式 3-12 の組み合わせとなる硝酸呼吸からエネルギーを得られる化学合成従属栄養微生物が溶存酸素の存在する条件の下でも増殖できる能力がある場合には、好気性脱窒反応(aerobic denitrification)の進行が実現することになる。好気性脱窒現象は Proteobacteria 門の種の中に確認されており、間欠的なエアレーションの実施がこの種の細菌の生存にとって有利な条件となることが推定されている⁵⁾。このような好気性条件下でも硝酸還元能力を持つバクテリア群を適切に保持できるようにコントロールできるなら、従

来の生物脱窒プロセスのシステム設計は改善の余地があることが指摘できる。

⑤ 一方、アンモニアから亜硝酸、亜硝酸から硝酸への酸化の過程は、それぞれアンモニア酸化微生物、亜硝酸酸化微生物と呼ばれる好気性呼吸を行い二酸化炭素を炭素源とする化学合成独立栄養微生物が特異的にかかわることが知られている。したがって、有機物の存在は独立栄養微生物の増殖には関係はないように思われるが、電子の大きな供給源となる有機物の存在は、酸素利用の上で競合関係となる従属栄養微生物とのエネルギー獲得競争において不利な条件となる。有機物が消費され、枯渇し従属栄養微生物の活動が低下する条件においてはじめてアンモニア酸化微生物と亜硝酸酸化微生物の酸素利用の活動が開始される関係として説明される。

⑥ 亜硫酸から硫化水素への標準還元電位は-0.12V であるのに対して、硫酸の亜硫酸への標準還元電位は-0.52V であり、グルコースの標準還元電位-0.43V より低い。この標準還元電位の関係からは、排水処理系において硫酸還元が進む反応を想定することは整合しない。このことは、硫酸還元反応が、実際には-0.52V ではなくて、-0.43V よりもかなり高い還元電位の条件で進んでいることを示している。この現象を可能とする硫酸の還元反応には APS(adenosine phosphosulfate)と呼ばれる物質の存在がかかわっている。APS についての説明は省略するが、硫酸イオンに ATP が作用して、APS(adenosine phosphosulfate)が中間体として形成され、APS の還元電位は 0V 付近にまで近づくことにより SO_4^{2-} から SO_3^{2-} への還元条件が整うことになる。そして、亜硫酸から H_2S への還元電位は-0.12V となるので、グルコースからの電子供与を受けて硫酸還元反応は成立することになる。(APS の生成に関する詳細な説明は Brock の教科書 p.457 を参照されたい。)

7章 【酸化還元反応の組み合わせから分かる検討事項と可能性】

レドックスタワーに示される個別の半反応式の組み合わせは窒素化合物の反応に限っても表-4 に示されるように多数の反応を想定することができる。これらの反応は、いずれも標準還元電位差はプラスになるので、標準ギブスエネルギー変化はマイナスとなり反応自体は自発的に進行しうることが示される。しかし、個別の反応が実際の生物反応として進行するためには、その反応を触媒する酵素の存在、またはそうした酵素を有する微生物の存在が必要となる。表-4 には窒素化合物にかかわるカップリングする二つの半反応の組み合わせを網羅的に求めた結果を示している。

表-4 窒素化合物にかかわるカップリングする半反応の還元電位と酸化還元反応におけるギブスエネルギー変化の算出

式の番号	カップリングする2つの半反応式からの酸化還元反応の表示（・を付している）（還元反応となる上段の式から酸化反	2つの半反応の pH7 に対応する	カップリングする反応の電位差(V) とかかわる	酸化還元反応 (N ₂ 1モル (2個の N 相当として) にかかわる反応とし

	応となるように下段の式を 辺々減じて整理すると酸化還 元反応式の表示となる)	標準還元電 位(V) 上段の電位 下段の電位	電子の個数 と酸化され る分子の数	て)に伴う標準ギ ブスエネルギー変 化(kJ/N ₂ 1 モル)
式 4-1	$N_2O+2H^++2e^-\rightarrow N_2+H_2O$ $6CO_2+24H^++24e^-\rightarrow C_6H_{12}O_6$ $+6H_2O$ ・ $12N_2O+ C_6H_{12}O_6\rightarrow 12N_2$ $+6CO_2+6H_2O$	+1.36 -0.43	1.36-(-0.43) =1.79 電子：24 個 N ₂ ：12 個	$1.79\times 24\times$ $96.5/12=-345.5$ 一酸化二窒素から 窒素ガスへの脱窒
式 4-2	$2NO+4H^++4e^-\rightarrow N_2+2H_2O$ $6CO_2+24H^++24e^-\rightarrow C_6H_{12}O_6$ $+6H_2O$ ・ $12NO+ C_6H_{12}O_6\rightarrow 6N_2$ $+6CO_2+6H_2O$	+1.26 -0.43	1.26-(-0.43) =1.69 電子：24 個 N ₂ ：6 個	$-1.69\times 24\times 96.5/6$ $=-652.3$ 一酸化窒素から窒 素ガスへの脱窒
式 4-3	$2NO+2H^++2e^-\rightarrow N_2O+H_2O$ $6CO_2+24H^++24e^-\rightarrow C_6H_{12}O_6$ $+6H_2O$ ・ $12NO+ C_6H_{12}O_6\rightarrow 12N_2O+$ $6CO_2+6H_2O$	+1.17 -0.43	1.17-(-0.43) =1.60 電子：24 個 N ₂ 相当：12 個	$-1.60\times 24\times$ $96.5/12$ $=-308.8$ 一酸化窒素の一酸 化二窒素への脱窒
式 4-4	$2NO_2^-+8H^++6e^-\rightarrow N_2+4H_2O$ $6CO_2+24H^++24e^-\rightarrow C_6H_{12}O_6$ $+6H_2O$ ・ $8NO_2^-+ C_6H_{12}O_6+8H^+\rightarrow$ $4N_2+6CO_2+10H_2O$	+0.96 -0.43	0.96-(-0.43) =1.39 電子：24 個 N ₂ ：4 個	$-1.39\times 24\times 96.5/4$ $=-804.8$ 亜硝酸から窒素ガ スへの脱窒
式 4-5	$O_2+4H^++4e^-\rightarrow 2H_2O$ $6CO_2+24H^++24e^-\rightarrow C_6H_{12}O_6$ $+6H_2O$ ・ $6O_2+ C_6H_{12}O_6\rightarrow$ $6CO_2+2H_2O$	+0.82 -0.43	0.82-(-0.43) =1.25 電子：24 個 O ₂ ：6 個	$-1.25\times 24\times 96.5/6$ $=-482.5$ 有機物の酸化反応 (O ₂ 基準としてい る)
式 4-6	$2NO_2^-+6H^++4e^-\rightarrow N_2O+3H_2O$ $6CO_2+24H^++24e^-\rightarrow C_6H_{12}O_6$ $+6H_2O$ ・ $12NO_2^-+ C_6H_{12}O_6+12H^+\rightarrow$ $6N_2O+6CO_2+12H_2O$	+0.79 -0.43	0.79-(-0.43) =1.22 電子：24 個 N ₂ 相当：6 個	$-1.22\times 24\times 95.5/6$ $=-470.9$ 亜硝酸から一酸化 二窒素への脱窒
式 4-7	$2NO_3^-+12H^++10e^-\rightarrow N_2+6H_2O$	+0.75 -0.43	0.75-(-0.43) =1.18	$-1.16\times 120\times$ $96.5/12=-1138.7$

	$6\text{CO}_2+24\text{H}^++24\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+6\text{H}_2\text{O}$ $\cdot 24\text{NO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+24\text{H}^+ \rightarrow 12\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$		電子：120 個 N_2 ：12 個	硝酸からの窒素ガスへの脱窒
式 4-8	$2\text{NO}_3^-+10\text{H}^++8\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}+5\text{H}_2\text{O}$ $6\text{CO}_2+24\text{H}^++24\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+6\text{H}_2\text{O}$ $\cdot 6\text{NO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{N}_2\text{O}+6\text{CO}_2+9\text{H}_2\text{O}$	+0.60 -0.43	$0.60-(-0.43)=1.03$ 電子：24 個 N_2 ：3 個	$-1.03 \times 24 \times 96.5/3 = -795.2$ 硝酸から一酸化二窒素への脱窒
式 4-9	$\text{NO}_3^-+2\text{H}^++2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^-+\text{H}_2\text{O}$ $6\text{CO}_2+24\text{H}^++24\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+6\text{H}_2\text{O}$ $\cdot 12\text{NO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 12\text{NO}_2^-+6\text{CO}_2+6\text{H}_2\text{O}$	+0.43 -0.43	$0.43-(-0.43)=0.86$ 電子：24 個 N_2 相当：6 個	$-0.86 \times 24 \times 96.5/6 = -332.0$ (N_2 換算) 硝酸から亜硝酸への還元
式 4-10	$\text{NO}_3^-+4\text{H}^++3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}+2\text{H}_2\text{O}$ $6\text{CO}_2+24\text{H}^++24\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+6\text{H}_2\text{O}$ $\cdot 8\text{NO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+8\text{H}^+ \rightarrow 8\text{NO}+6\text{CO}_2+10\text{H}_2\text{O}$	+0.41 -0.43	$0.41-(-0.43)=0.84$ 電子：24 個 N_2 相当：4 個	$-0.84 \times 24 \times 96.5/4 = -486.4$ 硝酸から一酸化窒素への脱窒反応
式 4-11	$\text{NO}_2^-+2\text{H}^++\text{e}^- \rightarrow \text{NO}+\text{H}_2\text{O}$ $6\text{CO}_2+24\text{H}^++24\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+6\text{H}_2\text{O}$ $\cdot 24\text{NO}_2^- + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6+24\text{H}^+ \rightarrow 24\text{NO}+6\text{CO}_2+18\text{H}_2\text{O}$	+0.35 -0.43	$0.35-(-0.43)=0.78$ 電子：24 個 N_2 相当：12 個	$-0.78 \times 24 \times 96.5/12 = -150.5$ 亜硝酸から一酸化窒素への脱窒反応
式 4-12	$\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^-+2\text{H}^++2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^-+\text{H}_2\text{O}$ $\cdot \text{O}_2+2\text{NO}_2^- \rightarrow 2\text{NO}_3^-$	+0.82 +0.43	$0.82-0.43=0.39$ 電子：4 個 N_2 相当：1 個	$-0.39 \times 4 \times 96.5 = -150.5$ 亜硝酸から硝酸への酸化反応
式 4-13	$\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^-+10\text{H}^++8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^++3\text{H}_2\text{O}$ $\cdot 2\text{O}_2+\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-+\text{H}_2\text{O}+2\text{H}^+$	+0.82 +0.36	$0.82-0.36=0.46$ 電子：8 個 N_2 相当：0.5 個	$-0.46 \times 8 \times 96.5 \times 2 = -710.2$ アンモニアの硝酸化反応

式 4-14	$O_2+4H^++4e^- \rightarrow 2H_2O$ $NO_2^-+8H^++6e^- \rightarrow NH_4^+$ $+2H_2O$ $\cdot 3O_2+2NH_4^+ \rightarrow 2NO_2^-$ $+2H_2O+4H^+$	+0.82 +0.34	0.82-0.34 =0.48 電子：12 個 N ₂ 相当：1 個	-0.48×12×96.5 =-555.8 アンモニアの亜硝酸 酸化反応
式 4-15	$O_2+4H^++4e^- \rightarrow 2H_2O$ $N_2+8H^++6e^- \rightarrow 2NH_4^+$ $\cdot 3O_2+4NH_4^+ \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$ $+4H^+$	+0.82 -0.28	0.82-(-0.28) =1.10 電子：12 個 N ₂ 相当：2 個	-1.1×12×96.5/2 =-636.9 アンモニアからの 脱窒反応の可能性
式 4-16	$N_2+8H^++6e^- \rightarrow 2NH_4^+$ $6CO_2+24H^++24e^- \rightarrow C_6H_{12}O_6$ $+6H_2O$ $\cdot 4N_2+ C_6H_{12}O_6+8H^++6H_2O$ $\rightarrow 8NH_4^++ 6CO_2$	-0.28 -0.43	-0.28-(- 0.43) =0.15 電子：24 個 N ₂ 相当：4 個	-0.15×24×96.5/4 =-86.9 窒素固定反応であ り、光合成反応等 との組み合わせが 必要となる
式 4-17	$NO_2^-+8H^++6e^- \rightarrow NH_4^+$ $+2H_2O$ $N_2+8H^++6e^- \rightarrow 2NH_4^+$ $\cdot NO_2^-+NH_4^+ \rightarrow N_2+2H_2O$	+0.34 -0.28	0.34-(-0.28) =0.62 電子：6 個 N ₂ ：1 個	-0.62×6×96.5 =-359.0 亜硝酸からのアナ モックス反応
式 4-18	$NO_3^-+10H^++8e^- \rightarrow NH_4^+$ $+3H_2O$ $N_2+8H^++6e^- \rightarrow 2NH_4^+$ $\cdot 3NO_3^-+5NH_4^+ \rightarrow 4N_2 + 2H^+$ $+9H_2O$	+0.36 -0.28	0.36-(-0.28) =0.64 電子：24 個 N ₂ ：4 個	-0.64×24×96.5/4 =-370.6 硝酸のアンモニア による脱窒反応
式 4-19	$2NO_2^-+8H^++6e^- \rightarrow N_2 + 4H_2O$ $N_2+8H^++6e^- \rightarrow 2NH_4^+$ $\cdot 2NO_2^-+2NH_4^+ \rightarrow 2N_2 + 4H_2O$	+0.96 -0.28	0.96-(-0.28) =1.24 電子：6 個 N ₂ ：2 個	-1.24×6×96.5/2 =-359.0 17 とは異なるルー トのアナモックス 反応
式 4-20	$N_2O+2H^++2e^- \rightarrow N_2+H_2O$ $O_2+4H^++4e^- \rightarrow 2H_2O$ $\cdot 2N_2O \rightarrow 2N_2+O_2$	+1.36 +0.82	1.36-0.82 =0.54 電子：4 個 N ₂ ：2 個	-0.54×4×96.5/2 =-104.2 一酸化二窒素から 窒素と酸素への分 解反応
式	$2NO+4H^++4e^- \rightarrow N_2+2H_2O$	+1.26	1.26-0.82	-0.44×4×96.5

4-21	$O_2+4H^++4e^-\rightarrow 2H_2O$ $\cdot 2NO\rightarrow N_2+O_2$	+0.82	=0.44 電子：4 個 N ₂ ：1 個	=-169.8 一酸化窒素の窒素と酸素への分解反応
式 4-22	$2NO+2H^++2e^-\rightarrow N_2O+H_2O$ $O_2+4H^++4e^-\rightarrow 2H_2O$ $\cdot 4NO\rightarrow 2N_2O+O_2$	+1.17 +0.82	1.17-0.82 =0.35 電子：4 個 N ₂ 相当：2 個	-0.35×4×96.5/2 =-67.6 一酸化窒素の一酸化二窒素と酸素への分解反応
式 4-23	$2NO_2^-+8H^++6e^-\rightarrow N_2+4H_2O$ $O_2+4H^++4e^-\rightarrow 2H_2O$ $\cdot 4NO_2^-+4H^+\rightarrow 2N_2+3O_2+2H_2O$	+0.96 +0.82	0.96-0.82 =0.14 電子：12 個 N ₂ ：2 個	-0.14×12×96.5/2 =-81.1 亜硝酸の窒素と酸素への分解反応
式 4-24	$2NO_3^-+12H^++10e^-\rightarrow N_2+6H_2O$ $NO_3^-+2H^++2e^-\rightarrow NO_2^-+H_2O$ $\cdot 5NO_2^-+2H^+\rightarrow 3NO_3^-+N_2+H_2O$	+0.75 +0.43	0.75-0.43 =0.32 電子：10 個 N ₂ ：2.5 個	-0.32×10×96.5/2.5 =-123.5 亜硝酸からの酸化と還元の進行
式 4-25*	$2NO+8H^++8e^-\rightarrow N_2H_4+2H_2O$ $N_2+8H^++6e^-\rightarrow 2NH_4^+$ $\cdot 6NO+8NH_4^+\rightarrow 3N_2H_4+4N_2+8H^++6H_2O$	+0.23* -0.28	0.23-(-0.28) =0.51 電子：24 個 N ₂ 相当: 7 個	-0.51×24×96.5/7 =-168.7 一酸化窒素とアンモニアからのヒドラジンと窒素ガスの生成（脱窒）
式 4-26*	$NO+NH_4^++2H^++3e^-\rightarrow N_2H_4+H_2O$ $N_2+8H^++6e^-\rightarrow 2NH_4^+$ $\cdot 2NO+4NH_4^+\rightarrow 2N_2H_4+2H_2O+N_2+4H^+$	+0.053 -0.28	0.05-(-0.28) =0.33 電子：6 個 N ₂ 相当：3 個	-0.33×6×96.5/3 =63.7 一酸化窒素とアンモニアからのヒドラジンと窒素ガスの生成（脱窒）
式 4-27	$NO_2^-+2H^++e^-\rightarrow NO+H_2O$ $N_2+8H^++6e^-\rightarrow 2NH_4^+$ $\cdot 6NO_2+4H^++2NH_4^+\rightarrow 6NO+N_2+6H_2O$	+0.35 -0.28	0.35-(-0.28) =0.63 電子：6 個 N ₂ 相当：4 個	-0.63×6×96.5/4 =-91.2 亜硝酸からの一酸化窒素の生成
式	$2NO+4H^++4e^-\rightarrow N_2+2H_2O$	+1.26	1.26-(-0.28)	-1.54×12×96.5/5

4-28*	$N_2+8H^++6e^-\rightarrow 2NH_4^+$ $\cdot 6NO+4NH_4^+ \rightarrow 5N_2 +4H^+$ $+6H_2O$	-0.28	=1.54 電子：12 個 N ₂ ：5 個	=-356.7 一酸化窒素からの 窒素ガスの生成
式 4-29*	$N_2+8H^++6e^-\rightarrow 2NH_4^+$ $N_2+4H^++4e^-\rightarrow N_2H_4$ $\cdot 3N_2H_4+4H^+\rightarrow 4NH_4^++N_2$	-0.28 -0.79	-0.28-(- 0.79)=0.51 電子：12 個 N ₂ 相当：3 個	-0.51×12×96.5/3 =-196.9 ヒドラジンの酸化 に伴う窒素の還元 反応

*ヒドラジン (N₂H₄) のかかわる反応となる。また、式 4-29 はヒドラジンが還元する相手として、表-3 に示したレドックスタワーの中では最も標準還元電位が-0.28V と低くなる窒素からのアンモニアの合成反応を選んで例示している。

表-4 に網羅的に列挙される反応の中で、窒素化合物の酸化、還元プロセスについてはすでに述べたようにアンモニア→亜硝酸→硝酸→亜硝酸→一酸化窒素→一酸化二窒素→窒素ガスへのプロセスにおいて、各ステップにかかわる微生物や酵素の存在が確認されている。また、各ステップに対する標準還元電位の関係と標準ギブスエネルギー変化の関係は、以下の①から⑥のように整理される。併せて表-4 に網羅的に列挙されるその他のカップリングする反応の実現の可能性については⑦以下の参考的な検討の中で説明される。なお、ここでの議論では標準還元電位を用いて解析していることは注意しなければならない。

① アンモニア→亜硝酸：式 4-14、標準還元電位(高い還元電位+0.82V、低い還元電位+0.34V)、N₂ (2 個の N として) 1 モルあたりの標準ギブスエネルギー変化(-555.8kJ)；酸素の還元とアンモニアの酸化反応であり、有機物の存在が制限要因となる。

② 亜硝酸→硝酸：式 4-12、同上(高+0.82V、低+0.43V)、同上(-150.5kJ)；酸素の還元と亜硝酸の酸化反応であり、有機物の存在が制限要因となる。

③ 硝酸→亜硝酸：式 4-9、同上(高+0.43V、低-0.43V)、同上(-332.0kJ)；硝酸の還元とグルコースの酸化の反応であり、溶存酸素の存在が場合によっては制限要因となる。ただし、好气的条件の下での脱窒現象を示す微生物はすでに確認されている。

④ 亜硝酸→一酸化窒素：式 4-11、同上(高+0.35V、低-0.43V)、同上(-150.5kJ)；亜硝酸の還元とグルコースの酸化反応であり、亜硝酸からの脱窒反応の第 1 の中間代謝物の生成反応である。溶存酸素の存在が場合によっては制限要因となるが、好气的条件の下での脱窒現象を示す微生物はすでに確認されている。

⑤ 一酸化窒素→一酸化二窒素：式 4-3、同上(高+1.17V、低-0.43V)、同上(-308.8kJ)；一酸化窒素の還元とグルコースの酸化反応であり、亜硝酸からの脱窒反応の 2 番目の中間代謝物の生成反応となる。一酸化窒素の標準還元電位は酸素の標準還元電位より高いので、好气的状態の下でも脱窒反応は進行する。ただし、一酸化窒素(NO)の標準生成ギブスエネルギーは+86.6kJ/mol とプラスの値となっており、N₂ と O₂ へ自然に乖離していく可能性に

についても考慮する必要がある。

⑥ 一酸化二窒素→窒素ガス：式 4-1、同上(高+1.36V、低-0.43V)、同上(-345.5kJ)；一酸化二窒素の還元とグルコースの酸化反応である。一酸化二窒素の標準還元電位は酸素の標準還元電位より高いので、好気的な条件の下でも脱窒反応は進行する。ただし、一酸化二窒素 (N₂O) の標準生成ギブスエネルギーは+104.2kJ/mol とプラスの値となっており、N₂ と O₂ へ自然に乖離していく可能性についても考慮する必要がある。

その他の参考となる反応についての解説は以下のように示される。

- ⑦ 酸素の標準還元電位+0.82V 以上の式 4-1、4-2、4-3、4-4 に示される反応は、溶存酸素が存在していても、嫌気性呼吸（溶存酸素を利用しない反応）が進行しうることを示している。好気性条件下でも窒素ガスの生成反応が進行しうることが分かる。
- ⑧ 標準還元電位が+0.82V より低い標準還元電位の反応が電子受容体となる反応は嫌気性呼吸となる。ただし、硝酸、亜硝酸の標準還元電位である+0.43V から+0.34V 付近の反応は無酸素呼吸と呼ばれる。
- ⑨ 式 4-5 はグルコースの好気性分解を示しており、好気性従属栄養微生物の生育条件となる。
- ⑩ 有機物の標準還元電位（グルコースでは-0.43V、酢酸では-0.28V（式 2-5 に示される）となり各種の有機物の還元電位を調べる必要はあるが）より高い反応が電子供与体となる反応においては、エネルギー源は無機物となり、炭素源は二酸化炭素となるので、独立栄養微生物の生育条件となる。
- ⑪ $N_2+8H^++6e^-\rightarrow 2NH_4^+$ の反応は窒素ガスのアンモニアへの固定化を示すが、標準還元電位が-0.28V であることから、それよりも低い還元電位の半反応とのカップリングが必要となる。式 4-16 はこのような可能性を示す反応となるが、このままでは大きなギブスエネルギー変化は得られないので、窒素ガスの固定化のためにはその他のギブスエネルギー変化の大きな反応とカップリングすることが必要となる。根粒菌による窒素の固定はそのような例となる。
- ⑫ 一方で、 $N_2+8H^++6e^-\rightarrow 2NH_4^+$ の逆反応はアンモニアから窒素への酸化の反応となり、亜硝酸が電子受容体として還元される反応とカップリングすることも可能となる。式 4-17、4-19 は亜硝酸が最終電子受容体となり、アンモニアを酸化する過程で脱窒を進めるアナモックス反応として知られている関係を示すものとなる。式 4-17 は亜硝酸のアンモニアへの還元反応とアンモニアの窒素ガスへの酸化反応との組み合わせを示すものであり、式 4-19 は亜硝酸の窒素ガスへの還元反応とアンモニアの窒素ガスへの酸化反応の組み合わせを示している。いずれの反応も得られる標準ギブスエネルギー変化の大きさは、-359.0kJ と同じであり、反応は同様に進行可能となる。亜硝酸とアンモニアとの反応において、式 4-17 と式 4-19 の違いは、現象の生じる還元電位の大きさに現われている。式 4-17 においては無酸素の条件での反応を想定しているのに対して、式 4-19 は溶存酸素の存在下でも生じる現象を表わしている。

ただし、現在すでに知られているアナモックス細菌の反応は、式 4-17 あるいは式 4-19 のいずれとも異なる⑨項に示されるヒドラジンを経由する反応プロセスとなることが確認されていることは注意する必要がある。式 4-17、19 の示す、亜硝酸を最終電子受容体とするアンモニアの酸化のプロセスの確認など検討課題は残されている。

- ⑬ Brock の教科書によると (p.454) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$ (ヒドラジン) $\rightarrow \text{N}_2$ のプロセスの中で、NO から N_2H_4 が生成される段階で NH_4^+ が加わり、結果として NO_2^- と NH_4^+ から、 N_2H_4 を経由して N_2 が生成する反応が成立するとされている。NO と NH_4^+ から N_2H_4 の生成を得る半反応式としては、式 4-26 に示される関係となるが、式 4-25 の関係も推定されるところであり、得られるギブスエネルギー変化の値からすれば、式 4-25 の関係の方が有利な反応となることが指摘される。(アナモックス細菌が不利なプロセスを選ぶ理由は不明であるが。) このように考えると、アナモックス反応は、式 4-11 に続く式 4-26 の関係により進行し、NO と NH_4^+ から N_2H_4 を経由して N_2 へ至る酸化還元反応のプロセスが推定される。また、 N_2H_4 は生成ギブスエネルギーの値は +149.34kJ とプラスの値を取るものであり、 N_2 と 2H_2 (あるいは 4H^+ として) へ自然に乖離する可能性のある反応となり N_2 への転換は進む。半反応の標準還元電位の値は NO_2^- から NO への還元反応では +0.35V、NO と NH_4^+ から N_2H_4 への還元反応では +0.053V となるので、いずれも無酸素条件が有利な条件となることが分かる。
- ⑭ なお、 N_2H_4 から N_2 の生成のプロセスは、表-3 の式 3-1 に示した半反応 (標準還元電位: -0.79V) の逆反応として説明できる。この逆反応は N_2H_4 が極めて酸化されやすく、カップリングする相手を還元しやすい特性を示すものであり、表-3 のレドックスタワーに示されるほとんどの半反応の還元反応を実現する可能性のある反応となる。その一例は式 4-29 に示される。アナモックス細菌の中での酸化還元にかかわる電子の動きの詳細は不明であるが、 N_2H_4 は窒素にかかわる生物反応の中で重要な物質であることが指摘される。
- ⑮ 式 4-18、同上(高+0.36V、低-0.28V)、同上(-370.6kJ)、はアンモニアと硝酸からの脱窒現象であり、アナモックス反応に相当する反応である。亜硝酸を経由しない硝酸からの直接的な脱窒反応の確認は今後の課題である。ギブスエネルギー変化の値からいえば、十分進行する可能性のある反応といえる。
- ⑯ 式 4-2、式 4-4 に示される亜硝酸及び一酸化窒素から窒素ガスへの還元反応は、標準還元電位が +1.26V、+0.96V と高いことから、溶存酸素の存在下でも脱窒反応が進行しうることが分かる。特に、式 4-4 は、亜硝酸からの脱窒反応を示しており、亜硝酸からの好気性脱窒の可能性を示している。ただし、このような亜硝酸あるいは一酸化窒素から中間代謝物質 (一酸化窒素あるいは一酸化二窒素) を経ないで段階で直接的に窒素ガスへの脱窒が進む反応を行う酵素、バクテリアの存在は、興味

ある脱窒過程の可能性を示している。

- ⑰ 式 4-15 はアンモニアからの直接的な脱窒の可能性を示している。得られる標準ギブスエネルギー変化の値も大きく興味ある反応の可能性を示している。
- ⑱ 式 4-20 から式 4-23 の各反応は、 H_2O を O_2 へ酸化することにより、 N_2 あるいは N_2O を生成する反応である。これらの反応の標準ギブスエネルギー変化は大きくはないが、自発的に反応が進行することが分かる。特に式 4-23 の関係は、亜硝酸から窒素ガスと酸素ガスへ分解する反応の可能性を示すものである。しかし、これらの反応が実現するためには反応を進めるための活性化エネルギーの大きさの要素も考慮しなければならないことは注意が必要である。いずれにしても脱窒過程における亜硝酸にかかわる反応には興味ある点が多いことが指摘される。
- ⑲ 式 4-24 の関係は、亜硝酸が一部酸化され硝酸となり、一部還元されて窒素ガスとなる反応を示している。標準ギブスエネルギー変化の値からは、このような反応も進行しうると判定される。活性化エネルギーとの関係は残るが、興味ある反応である。
- ⑳ 各反応の標準ギブスエネルギー変化の関係については、硝酸から窒素ガスへの反応の標準ギブスエネルギー変化は式 4-7 から -1138.7kJ となるが、式 4-9 (-332.0kJ)、式 4-11 (-150.5kJ)、式 4-3 (-308.8kJ)、式 4-1 (-345.5kJ) の総和は -1136.8kJ となりほぼ等しくなる。また、アンモニアから硝酸への酸化反応においては、式 4-13 の標準ギブスエネルギー変化 -710.2kJ は式 4-14 (-555.8kJ) と式 4-12 (-150.5kJ) の和 (-706.3kJ) に相当する値である。総和の値がほぼ同等であるということは、二つのプロセスでのギブスエネルギー変化の関係は、各ステップのエネルギー変化が直列的に成立していることを示すものである。
- ㉑ 式 4-13 はアンモニアから硝酸への直接的な酸化のプロセスを示している。近年においては、完全アンモニア酸化あるいは完全硝酸化といった表現の反応を進行させる微生物（コマモックス：comammox）の存在が報告されている。これまで2段階で考えられていたアンモニアからの硝酸への酸化が、一つの微生物の中で成立していることになる。省エネルギー対策としては亜硝酸で止める技術の重要性が指摘される。
- ㉒ 式 4-26、4-27、4-28 はアンモニアの窒素ガスへの酸化反応とカップリングを示す反応である。式 4-25 は一酸化窒素のヒドラジンへの還元反応とのカップリング、式 4-27 は亜硝酸から一酸化窒素への還元反応とのカップリング、そして式 4-27 は一酸化窒素の窒素ガスへの還元反応とカップリングする反応を示している。微生物反応の中での役割は不明であるが、脱窒反応におけるアンモニアの興味ある挙動は今後の検討課題である。なお、式 4-27 は亜硝酸とアンモニアとの反応となり、アナモックス反応と類似の反応を表わしている。

以上のように、表-4 にまとめられる窒素化合物に関する酸化還元反応からは、窒素化合物のいくつもの化学反応の可能性が示される。これらの反応にはコメントを加えてい

ない反応もあるが、いずれも標準ギブスエネルギー変化はマイナスの値となっており、反応は進行しうるものである。しかし、そのような反応が実際の生物反応として成立しているかは、そのような反応の触媒となる酵素を持つ微生物が存在しているかどうかにかかわることになる。その意味では、表-4の反応式は反応の可能性を示す関係式であるが、実際に起きている反応の確認には実験的な確認作業が必要であることは注意しなければならない。具体的な排水処理の技術においても改善の余地はまだ多く残されていると考えられる。

8章 【エネルギー生産にかかわる重要な反応プロセス (2)：加水分解反応】

1) 加水分解反応に伴うエネルギー生産

加水分解反応は酸化還元反応（酸化還元反応に基づくエネルギー生産は呼吸と発酵に大別される。本稿では主として窒素化合物にかかわる呼吸によるエネルギー生産に関して論じている）とは異なるもう一つのエネルギー生産反応である。反応物質の加水分解に伴うエネルギー生産量（標準ギブスエネルギー変化）は Conn/Stump (p.150, Table 6-2)⁵⁾によって与えられている。ここでは、ATP から ADP への加水分解に対応する標準ギブスエネルギー変化の大きさと無機リン酸の重合体であるピロリン酸（リン酸分子 2 個の高エネルギー重合体）の加水分解に対応する標準ギブスエネルギー変化が示されている。特にポリリン酸（ピロリン酸よりも多数のリン酸の重合体）の加水分解反応は生体物質がかかわらない化学反応において、ADP から ATP への再生を可能とするエネルギー生産反応として非常に重要なプロセスである。

ピロリン酸の加水分解に伴う標準ギブスエネルギー変化は-33.44KJ/mol となり、ATP の ADP への加水分解反応の標準ギブスエネルギー変化は-30.51KJ/mol となる。このとき、ピロリン酸の加水分解反応と ADP から ATP を合成する反応を適切にカップリングさせることで、ATP の合成を進められることがわかる。このようなピロリン酸の加水分解による ATP の合成のプロセスは、後述する嫌気好気活性汚泥におけるリン酸蓄積能力の確保にとって非常に重要なメカニズムとなる。

2) 生物脱リンプロセスの原理

活性汚泥法の曝気槽の流入部分のエアレーションを止めて、嫌気状態を維持し、曝気槽の中段から終盤においてエアレーションを実施し、活性汚泥が嫌気状態と好気状態を繰り返し経験することで、通常の好気性の活性汚泥よりもはるかに高濃度のリン酸を含む活性汚泥が生成される実験データが示されていた。

このプロセスの特徴はエアレーションタンクの流入端においてエアレーションを止めて嫌気性条件下で流入水との接触を進めるプロセスの存在にあり、嫌気的な条件下での活性汚泥の活動の維持と特徴的なリン酸の挙動を説明するモデルの提示が必要であった。嫌気好気法による生物脱リンのプロセスのポイントは、流入端における嫌気性条件下において有機物を取り込む生物活動を維持するためのエネルギーをいかに獲得しているかにあつ

た。

その中で、提起されたモデルは味埜・川上・松尾らが実験的に確認した、ポリリン酸の分解と有機物の取り込みとの関係を想定したモデルであった。先に示した、ポリリン酸の加水分解から生じるエネルギー生産が嫌気性条件下でも働き、ADPからのATPの再生の起動力として作用し、有機物を取り込む生物活動を維持しできることが嫌気好気活性汚泥の持つ特徴として示される。この嫌気条件下で加水分解可能となるポリリン酸を蓄積し、嫌気条件下で有機物を取り込み、好気条件下でその有機物を利用して増殖し、併せて溶解しているリン酸をポリリン酸として蓄積する能力を持つ汚泥（微生物）が選択的に卓越するプロセスが、生物脱リンプロセスとして確認されることになる。

9章 【いくつかの可能性の検討】

すでに説明したように、還元電位とかかわる物質の関係から、いくつかの課題が提起されている。これらは、次のように列挙される。生体エネルギー論の研究にさらなる知見が加わることを期待したい。

1) 6章の検討結果の中で、亜硝酸のかかわる酸化還元反応にいろいろの特性を持つ可能性の高い反応があることが示されている。アンモニアの酸化を亜硝酸までで止める技術の検討を含め、今後の検討課題は多いといえる。

2) 自然界に豊富な無機物質の積極的な利用の可能性

各種の還元電位の中には、いくつかの無機物質にかかわる情報も含まれている。例えば、マンガン、鉄、ヒ素等の物質にかかわる酸化還元反応をどのように利用していくかは、マンガンサイクル、鉄サイクル、ヒ素サイクルなど無機物質の利用の可能性は今後の検討事項として指摘される。

3) 実際生物処理反応槽の中で計測される酸化還元電位の値と標準還元電位との関係は今回の解析では対象となっていない。それは、溶液中での反応物質の濃度の関係についての検討ができていないことによる。今後は、実際の反応槽中での反応物質の濃度の情報を確認し実際に即した検討を続ける必要がある。

4) 加水分解反応の利用の可能性

高エネルギー結合をもつリン酸の重合体であるポリリン酸の加水分解の効用は、嫌気的な条件の下での生物活動の可能性を示すものであったが、ポリリン酸以外にも重要な加水分解に伴うエネルギーの生産にかかわる反応の存在は想定されるところである。微生物による加水分解の役割も検討課題といえる。

5) 本論考においては、生体エネルギー論の基礎となる、ギブスエネルギーに関する基礎的事項、還元電位に関する基礎的事項の解説を進めてきた。今後の多方面への応用が進むことを期待している。

参考文献

- 1) 日本化学会編 “化学便覧（改定4版）基礎編” 丸善、1993
- 2) Madigan, Bender, Buckley, Sattley & Stahl “Brock Biology of Microorganisms”, 15th ed. Person Global Edition, 2018
- 3) Snoeyink & Jenkins “Water Chemistry”, John Wiley & Sons, 1980
- 4) 理科年表
- 5) Bin Ji, Kai Yang, Lei Zhu, Yu Jiang, Hongyu Wang, Jun Zhou, and Huining Zhang “Aerobic Denitrification : A Review of Important Advances of the Last 30 Years” (Review Paper) *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 20: 643-651 (2015)
- 6) Conn & Stumpf “Outlines of Biochemistry”, 4 ed., John Wiley & Sons, 1975

なお、本文中で参考としている参考資料は未完となっていることをご容赦頂きたい。後刻補うこととしたい。