

光依存性脱窒汚泥によるアゾ染料の分解生成物の同定
 Identification of byproducts on Azo-dye Degradation by
 Photo-dependent denitrifying sludge

洪静蘭・大瀧雅寛

Jinglan Hong and Masahiro Otaki

(お茶の水女子大学・人間文化研究科・人間環境科学専攻)

1. はじめに

現在、染色排水には染料だけではなく、窒素分も高濃度で含まれており、その窒素も同時に除去することが求められている。光依存性脱窒汚泥(photo dependent denitrifying sludge: 以下PDDSと略す)は、高い脱色速度を持つ紅色非硫黄細菌と脱窒活性汚泥とが安定して共生する活性汚泥であり、可視光照射条件下でアゾ系酸性染料の分解と脱窒を同時に行うことができるものである^{1),2)}。また、実用化に向けて実際の染色排水により近い組成の模擬染色排水を処理対象排水とし、連続処理リアクターを構築した。この処理系で、脱窒処理の水素供与体としてメタノールを添加し、光照射条件下でPDDSを用いて脱窒ならびに染料分解を行なった。その結果、流入する窒素の90%以上を脱窒処理できること、アゾ系酸性染料による着色も50~60%の効率で除去できることが明らかとなった³⁾。しかし、PDDSによる染料の分解経路がまだ解明していないため、本研究はPDDSに最も分解されやすいアゾ酸性染料 Acid Blue92 (AB92)を取り上げ、その分解について検討した。

2. 実験材料と方法

2.1 実験装置及び実験方法

PDDSのリアクターは二重円筒管型石英リアクターで作製した⁴⁾。二重円筒管の内管部分の高さは15cm、直径は9cm、容量は0.9Lで、光源として、6w蛍光ランプ(日立 FL6W-B)三本を使用した。冷却水は二重円筒管外筒の下部の注入口から外筒と内筒の間を流れて上部の注出口から出るようにした。途中に冷却水槽とローラー式ポンプを取り付け、冷却水を循環させた。また採集した全てのサンプルは孔径0.45 μ mのセルロースアセテート製のフィルターで濾過してから、測定を行った。

PDDSによるAB92の分解スペクトルは分光光度計(U-100, 日立)で測定した。また、中間物質の生成は、高速液体クロマトグラフィー(High Performance Liquid Chromatography: HPLC)で測定した。

2.2 対象物質

PDDS汚泥の分解対象染料としてAcid Blue 92(C. I. 13390, 東京化成工業、測定吸光波長: 560nm, 以下AB92と略す)を用いた。この構造式を図-1に示す。このAB92を脱窒培地に添加して供試試料とした⁵⁾。

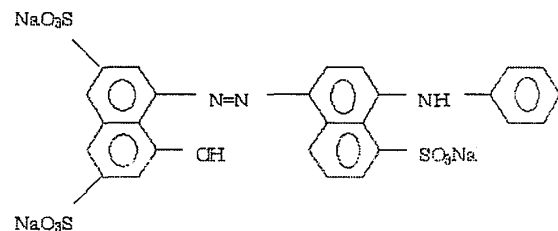


図-1 AB92の構造

3. 実験結果ならびに考察

PDDSによるAB92の分解実験を行い、図-2に示す結果は得た。PDDS処理開始4時間後に、AB92に基づく吸光度を約87%低減させることができた。また、AB92分解反応処理液の紫外可視スペクトルの変化を図-3に示した。PDDSによるAB92の分解反応の経過に伴い560nmと280nmのピークが減少し、新たに360nmにピークを有する代謝物が生成することが分かった。

これまでに、多くの研究者によってアゾ染料の微生物分解に関する研究が進められてきた。M.Nakaokaら⁶⁾は、加古川市の染色排水流入水路の土壌サンプルを植種源とし、メチルレッドを含むペプトン(1%)、酵母エキス(0.5%)

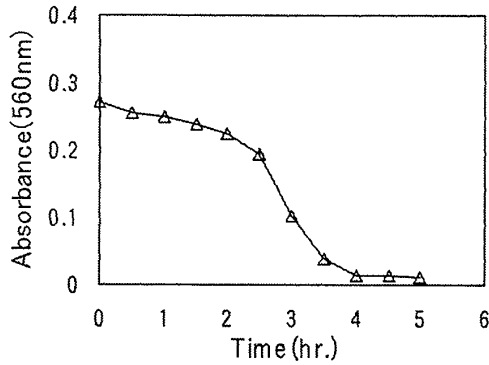


図-2 AB92 の脱色経過 (MLSS=3000mg/l, FL=3000lux, UV=0.5-0.8 mw/cm²)

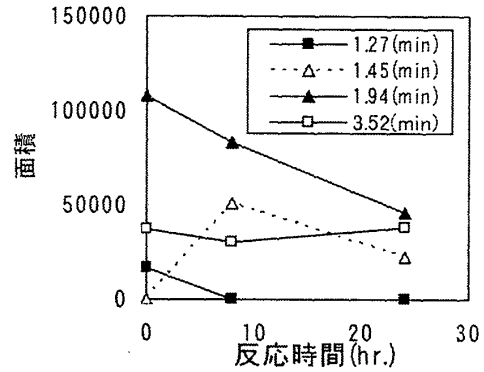


図-5 PDDS による AB92 の分解

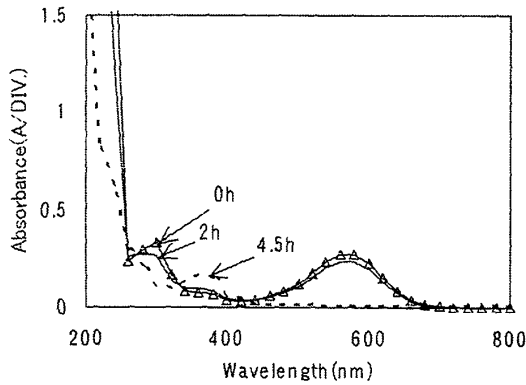


図-3 PDDS による AB92 分解処理液の吸光スペクトル (MLSS=3500mg/l, FL=3000lux, UV=0.5-0.8 mw/cm²)

を主成分とする培地を用いてメチルレッドを好氣的に分解できる *Enterobacter* 属の細菌を分離した。この分離菌を集菌し、メチルレッドの分解実験を行った結果は、425nm のピークが減少し、新たに 240-245nm にピークを有する代謝物が生成することが分かった。また、TCL と HPLC 分析より、生成される代謝物がアントラニル酸と N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミンであると同定し、分離株によるメチルレッドの分解経路を図-4 のように提案している。

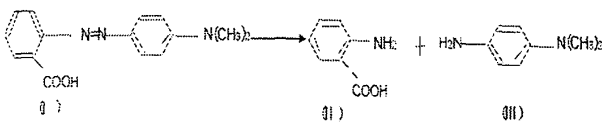


図-4 Metyl Red の分解経路 (I) Methyl Red. (II) Anthranilic acid (III) N,N-Dimethyl-p-phenylene-diamine

そこで、HPLC を用い、PDDS による AB92 の分解経路について検討した。図-5 には HPLC 分析より、PDDS による AB92 の分解結果を示す。各データは、クロマトグラムに現れるピークの retention time である。この結果から 1.94min に現れるピークの面積値が減少し、新たに 1.45min に現れるピークを有する代謝物が生成することが分かった。この物質の同定は今後の課題である。

参考文献

- 1) 古川憲治, 黒木征一郎, 中岡元信: 光依存性脱窒条件下での染料の微生物分解、用水と廃水 Vol. 40, No. 9, pp. 775-78 (1998)
- 2) Kuroki, S., Furukawa, K., Yoshiyama, M.: Biodegradation of acid azo dyes by newly isolated purple nonsulfur bacteria, *Japanese Journal of Water Treatment Biology* Vol. 37 No. 2, pp. 69-75, 2001.
- 3) Hong, J., Otaki, M., Joseph D. Rouse, Furukawa, K.: Continuous Treatment of Azo Acid Dyes by Photo-Dependent Denitrifying Sludge, *Journal of Environmental Sciences* p. 296-302 Vol. 14 No. 3, 2002
- 4) 洪静蘭, 大瀧雅寛: 薄膜固定光触媒を利用した脱窒菌共存光合成細菌による脱色リアクターの効率化、土木学会論文集, p.111-118, NO.734, 2003-05
- 5) M. Nakaoka, S. Tamura, M. Takeo and Y. Maeda: Biodegradation of Methyl red and Identification of its Metabolites, *Chem. Express*, 8, 641 (1993)