

VII-12 トリクロロフェノールの還元的脱塩素における硫酸塩還元菌の関与

明星大学理工学部 学生会員 松井 康高
同上 正会員 田中 修三

1. はじめに

有機塩素化合物の一つであるクロロフェノール類は、防腐剤や殺菌剤などの用途で広く使用され、健康被害や環境汚染が心配されている化合物である。したがって、クロロフェノール類の環境中での生分解性を知ることは重要な意味を持ち、処理プロセスを開発するためにも必要であると考える。そこで、本研究では2, 4, 6-トリクロロフェノール(2, 4, 6-TCP)の嫌気性生分解を取り上げ、嫌気条件下での生分解の初期段階である還元的脱塩素およびその分解に関与する細菌群、とくにメタン生成菌(MPB)と硫酸塩還元菌(SRB)などを調べるために、メタン生成系およびメタン生成／硫酸塩還元系での2, 4, 6-TCPの分解を追跡した。

2. 実験方法

2, 4, 6-TCPの嫌気性分解は、嫌気性消化タンクから採取した消化汚泥を使用し、メタン生成系およびメタン生成／硫酸塩還元系(メタン／硫酸系と略す)で温度37°Cのバイアルびんによる回分式で行った。ただし、メタン／硫酸系での実験では、2, 4, 6-TCPに馴致した汚泥を用いた。基質である20~40mg/Lの2, 4, 6-TCPに対して、500mg/Lのプロピオニ酸ナトリウムを2, 4, 6-TCPの還元的脱塩素における電子供与体として添加し、さらにメタン／硫酸系では300mg/Lの硫酸塩を投与した。また、MPBやSRBの活性を抑えるために、それぞれ0.5 mMのクロロホルムや20mMのモリブデン酸塩を適宜基質に添加した。

3. 実験結果と考察

3. 1 メタン生成系における2, 4, 6-TCP分解

消化汚泥を用いたメタン生成系での2, 4, 6-TCPの分解過程を図1に示す。2, 4, 6-TCPは約20日のラグタイムの後に還元的に脱塩素され、4-クロロフェノール(4CP)と2-クロロフェノール(2CP)に転換され、その後ゆっくりと無機化された。結果的に、還元的脱塩素過程で2, 4, 6-TCPの約90%が4CPに転換された。一般に2, 4, 6-TCPの脱塩素過程で生成されると考えられる2, 4-ジクロロフェノール(2, 4-DCP)やフェノールは検出されなかった。また、実験開始から約20日間はメタンが活発に生成された(図3)。

つぎに、2, 4, 6-TCP分解へのMPBの関与を調べるために、MPBの特異的な阻害剤であるクロロホルムを添加して、メタン生成活性を抑えた系での2, 4, 6-TCPの分解過程を追跡した。図2に示すように、メタン生成阻害系では2, 4, 6-TCPの分解に約50日の長いラグが生じ、その後還元的脱塩素によって4CPや2CPに転換された。しかし、この系では4CPの分解はほとんど起らなかった。脱塩素過程の最終産物であるフェノールも検出されたが、これは2CPの脱塩素によって生成されたものと考えられる。図3はメタン生成系およびメタン生成阻害系におけるメタンの生成過程を示しているが、メタン生成阻害系では約20日目まではクロロホルム添加によりメタン生成が抑えられていたが、その後次第にメタ

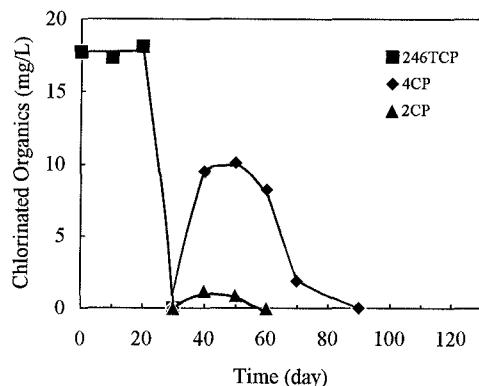


図1 メタン生成系における2, 4, 6-TCPの分解

ンが生成され始めた。

このようにメタン生成阻害系では2, 4, 6-TCPの分解がメタン生成活性の回復に伴って生じているので、MPBが2, 4, 6-TCPの還元的脱塩素に何らか形で関与しているものと推察される。しかし、4CPの分解が進んでいないことから、MPBの還元的脱塩素活性は引き続き阻害を受けているとも考えられる。したがって、2, 4, 6-TCPの分解においてMPBは、還元的脱塩素に直接関与している場合と、電子供与体であるプロピオン酸の分解において水素資化性MPBが水素分圧を低下させる役割を果たす観点からの関与があるものと推察される。すなわち、後者の場合はMPB以外の細菌が2, 4, 6-TCPの還元的脱塩素を行っていることを意味する。

3.2 メタン／硫酸系における2, 4, 6-TCP分解

2, 4, 6-TCPの還元的脱塩素に関与するMPB以外の細菌としてSRBが考えられるので、ここではSRBの関与を調べるために、メタン／硫酸系での2, 4, 6-TCP分解を同化化合物に馴致した汚泥を用いて調べた。阻害剤を含まないメタン／硫酸系では、2, 4, 6-TCPが還元的脱塩素を受けて2, 4-DCPと4CPに転換された（データ省略）。図4には、MPBの特異的阻害剤であるクロロホルムを添加した系とSRBの特異的阻害剤であるモリブデン酸塩を添加してSRB活性を抑えたモリブデン酸塩添加系について示している。クロロホルム添加系では、クロロホルムを添加していない系と変わらない反応速度で2, 4, 6-TCPが還元的脱塩素を受けて2, 4-DCPと4CPが生成されたのに対して、モリブデン酸塩を添加してSRBの活性を抑えると、メタン生成が起きているにもかかわらず2, 4, 6-TCPは全く分解されなかった。したがって、2, 4, 6-TCPの還元的脱塩素にはMPBが直接関与しているのではなく、メタン／硫酸系ではSRBがその反応を起こしているのではないかと推察される。

4.まとめ

プロピオン酸を電子供与体としたメタン生成系における2, 4, 6-TCPの還元的脱塩素には、メタン生成活性との関係からMPBの何らかの関与が考えられるが、脱塩素を行っているのはMPB以外の細菌である可能性がある。たとえば、メタン／硫酸系での2, 4, 6-TCPの脱塩素にはSRBが関与していると推察される。

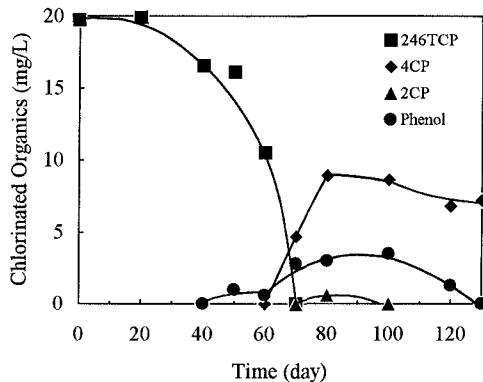


図2 メタン生成阻害系における2, 4, 6-TCPの分解

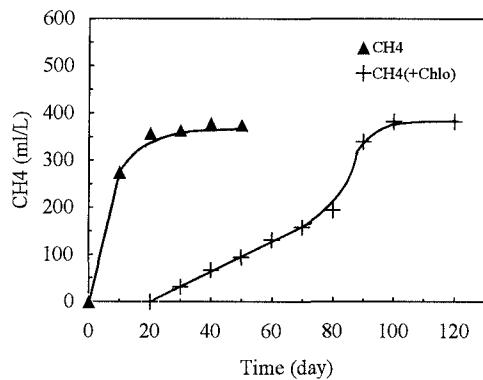


図3 クロロホルム添加によるメタン生成の阻害

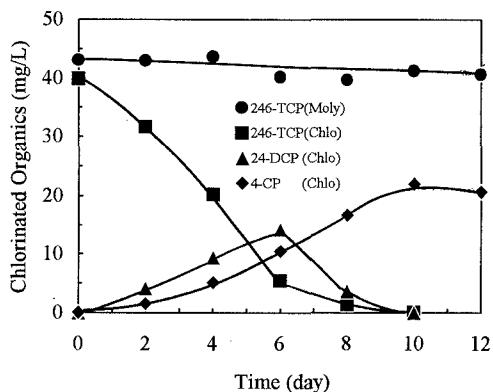


図4 メタン／硫酸系における2, 4, 6-TCP分解
(2, 4, 6-TCP馴致汚泥)