微生物によるクラフトパルプ工場臭気物質の処理

工業技術院微生物工業技術研究所 金 川 貴 博

Biological Treatment of Malodorous Compounds from the Kraft Pulp Mill

Takahiro Kanagawa

Fermentation Research Institute

This report concerns the biological treatment of malodorous compounds from the kraft pulp mill, and discuss microorganisms which are able to degrade these compounds. Biological deodorizing methods are now attracting attention because of their low operating costs. Methyl sulfides are malodorous compounds which are produced in the kraft pulp mill, and which cause malodorous air pollution. Microorganisms which are able to degrade methyl sulfides have been recently isolated, and their characteristics and degradation pathways have been revealed. *Hyphomicrobium* sp. strain S and strain EG degrade dimethyl sulfide to produce sulfate. *Thiobacillus thioparus* TK-m degrades methanethiol, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, and hydrogen sulfide, to produce sulfate. The maximum degrading rate of dimethyl sulfide by cells of *T. thioparus* TK-m has been reported to be 2.1 kg-S/kg-cell/day. By the effective use of these bacteria, efficient methods for biological deodorization will be developed.

Keywords : Biological deodorization, Removal of methyl sulfides, Methanethiol, Dimethyl sulfide, Dimethyl disulfide, Hydrogen sulfide

1. はじめに

クラフトパルプ工場から発生する臭気の主成分は、硫化水素 (H_2S)、メチルメルカプタン (MM)、硫化メチル (DMS)、二硫化メチル (DMDS) の4物質で、これらはいずれも悪臭防止法で排出が規制されている。これらのイオウ系悪臭物質の処理は、悪臭物質がガス状の場合は燃焼法で、液の中に溶解している場合はスチームストリッピング法で行うのが一般的である。しかし、スチームストリッピング法はランニングコストが高いため、微生物を利用した方法が一部で採用されて効果を上げている^{1,2)}。

H_2S を分解する微生物としては *Thiobacillus* 属等の細菌が知られているが、MM, DMS, DMDS などの有機イオウ系悪臭物質を分解する微生物についての知見は、最近までほとんど得られていなかった。しかし、これらを分解する微生物として *Hyphomicrobium* 属³⁻⁶⁾ や、*Thiobacillus* 属⁷⁻¹²⁾ の細菌が単離され、分解能力、分解経路、菌の諸性質などが最近明らかになっ

た。これらの菌を有効に利用することにより、さらに効率の良い処理方法の開発が期待できる。

そこで、クラフトパルプ工場臭気廃水の微生物による処理についての研究報告および有機イオウ系悪臭物質の分解菌の研究報告を概括し、臭気廃水の効率的な処理方法を考える上での一助にしたい。

2. 活性汚泥法による処理

福山ら¹³⁾ は内径 27 mm、長さ 1.5 m のガラス製円筒に 500 ml の活性汚泥を入れ（水深約 900 mm）、 H_2S または DMS を含む空気を円筒底部へ吹き込んで分解実験を行った結果、活性汚泥に対する負荷 (g-S/kg-MLSS・日) が H_2S で 14 以下、DMS で 4.6 以下なら 99% 以上の除去率が得られることを見出した。

今井¹⁾ は活性汚泥を用いて、クラフトパルプ工場の臭気廃水 (木釜ドレンと VE ドレン) の処理実験を行った結果、活性汚泥に対する負荷が 15 g-S/kg-MLSS・日以下なら 90% 以上の除去率が得られることを見出し、スチームストリッピング法に比べて大幅なランニ

図1 活性汚泥法による臭気廃水処理のフロー②²⁾
槽容積は第1～3槽が300 m³、第4～10槽が1,000 m³で合計8,100 m³である。

表1 実設備の操業データ²⁾

BOD	(kg/日)	入/出	9800/800
TRS	(kg/日)	入/出	278/27.6
MLSS	(ppm)		7000
MLVSS	(ppm)		5300

ングコストの低減が期待できると報告している。この研究データをもとにして作られた実設備の操業実績についての大森²⁾の報告によれば、処理フローは図1のとおりで、臭気廃水は第4槽へ導入され、第1～3槽は第4～10槽から出る悪臭ガスの処理用として用いられている。操業データの一部を表1に示してある。還元態イオウ(TRS)の処理量は278 kg-S/日で、TRSの内訳はH₂Sが3%、MMが23%、DMSが33%、DMDSが44%と報告されている。容積、MLSSおよびMLVSS当りのTRS負荷は、それぞれ34 g-S/m³・日、4.9 g-S/kg-MLSS・日および6.4 g-S/kg-MLVSS・日と計算される。この条件下でのTRSの除去率は90%で、各成分毎の除去率はH₂Sが100%、MMが87%、DMSが86%、DMDSが87%である。27.6 kg-S/日が処理されずに系外へ排出される。このうちの大部分(25 kg-S/日)は排ガスとして放出され、処理水中に残存しているのはわずかである。第1～4槽におけるTRS除去についてさらに詳しく解析すると(単位はkg-S/日)、第1槽へ流入するのは、悪

臭ガス中の97と返送汚泥中の1の計98で、このうちの73が第1～3槽で除去され、残りの25は第3槽から排ガスの形で系外へ放出される。第4槽へ流入するのは、臭気排水中の278、返送汚泥中の3、悪臭ガス中の54の計335で、このうちの119が除去され、第5槽へガスの形で114、液の形で102が移動する。除去速度は第1～3槽で81 g-S/m³・日、第4槽で119 g-S/m³・日である。第4槽におけるMLVSS当りの除去速度は22 g-S/kg-MLVSS・日である。臭気廃水中のTRSの26%が第1～3槽で、43%が第4槽で除去されている。この装置の導入によって臭気が軽減されたと報告されている。

3. 生物膜法による処理

フィンランドでは、松の樹皮を担体とした生物膜式の装置(図2)がクラフトパルプ工場の臭気廃水処理用に開発された(商品名 ENSO-BIOX)⁸⁾。この装置は3つの槽により構成されており、各槽の容積は500 m³で、C槽はA槽とB槽で生成する悪臭ガスの処理用である。装置の開発に当たって Sivela⁸⁾は図3に示した実験装置を用いて基礎実験を行った。用いた臭気廃水中の各成分の濃度(g-S/m³)はH₂S(36.7)、MM(62.7)、DMS(8.6)、DMDS(14.8)で、合計123 g

図3 生物膜法による臭気廃水処理実験装置⁸⁾

図2 生物膜法による臭気廃水処理装置(商品名: ENSO-BIOX)⁸⁾

図4 生物膜法による臭気廃水処理実験結果⁸⁾

-S/m³である。この廃水を12.5~100l/日の流量で供給して行った処理実験の結果が図4に示してある。流量50l/日の場合の除去率をみると、DMSは60%台であるが、DMDSは90%、MMとH₂Sはほぼ100%で、TRS除去率は90%以上である。この時の負荷は悪臭ガス処理部も含めた充填層全体に対し176 g-S/m³・日である。生物膜は好気条件に保つことが必要で、十分な処理能力を発揮させるには、装置から排出されるガス中に酸素が10%以上残存していなければならない。至適処理温度は28℃~30℃である。窒素含量が高い発酵した樹皮を用いると処理能力が向上した。黒液(pH 11~12)が混入すると除去能力が低下し、完全に能力が回復するまでに1~3カ月を要した。

4. *Hyphomicrobium* 属の細菌による分解

De Bont ら³⁾は、有機溶媒として一般に用いられているジメチルスルホキシド(DMSO)を分解する菌として土壤中から分離した *Hyphomicrobium* S(写真1)

写真1 *Hyphomicrobium* Sの電子顕微鏡写真³⁾
写真中の横棒は長さ2μmを表す。

がDMSを分解できることを発見し、この菌を酵素学的見地から研究して分解の各反応を以下のように推定した。

反応式(2)で生じるH₂SはH₂SO₄にまで酸化されるが、その反応系については明らかになっていない。全反応を総合すると次式で表わされる。

Suylen ら⁴⁾は、パルプ工場の廃水処理装置内の生物膜をDMSOを基質(微生物に対する「えさ」)にして培養して得た菌 *Hyphomicrobium* EGについて研究し、S株同様DMSを分解できることを明らかにした。分解経路もS株と同じであると推定している⁵⁾。さらに、反応式(2)に関与する酵素であるMM酸化酵素を分離精製し、この反応式が正しいことを実証した⁶⁾。

両菌株の特徴として、資化できる(「えさ」として利用できる)物質の範囲が狭いことが上げられる。S株では、DMSOとDMSしか資化できない。*Hyphomicrobium* 属に属する多くの菌が資化できるメタノール、ギ酸、メチルアミン(MA)、ジメチルアミン(DMA)、トリメチルアミン(TMA)、エタノール、酢酸などをS株は資化できない。ギ酸はDMS分解の中間体として生じる物質であり、S株はギ酸を酸化する能力を有しているが、ギ酸を基質として与えても、これを利用して生育することはできない。DMDS、チオ硫酸、エチルメルカプタンも資化できない。MMについては資化実験が行われていないため、資化できるかどうか不明である。H₂Sは資化できないと考えられる。EG株ではDMSOとDMSの他に、MA、DMA、TMA、ギ酸などを資化できる。メタノール、エタノール、酢酸、チオ硫酸などは資化できない。このように、両菌株共にC₁化合物(炭素を含む化合物のうち、炭素-炭素間の結合のないもの)のうちのごく一部しか資化できない。

生育速度をみると、S株は生育が遅く、菌が2倍に増えるまでに要する時間(t_d)が32時間であるが、EG株はt_dが8.7時間で、実用上問題のない速さである。EG株の生育pHは6.5~9.0、至適生育pHは7.0~7.5、至適生育温度は30℃である。両菌株について脱臭や廃

水処理という観点からの研究は行われていない。

5. *Thiobacillus* 属の細菌による分解

Sivela ら⁷⁾ は図3に示した装置から、*Thiobacillus* 属に属すると考えられる細菌を分離し、MS1株と名付けた。MS1株はDMSとDMDSの混合物を分解した。しかし、最近の研究⁴⁾では、MS1株はもはやこれらを分解する能力を有していないと報告されている。

著者ら⁹⁾は活性汚泥から分離した *Thiobacillus thioparus* TK-m (写真2) がDMSを効率良く分解することを発見した。そこで、この菌をイオウ系悪臭物質の除去に利用するための基礎的検討を行った¹⁰⁾。実験に用いた装置を図5に示した。気泡塔として内径55 mm、長さ1 mのアクリル製円筒を用い、これにTK-m株を含んだ液を2 l 入れ(水深約850 mm)、悪臭ガスをガラスボールフィルタを介して円筒底部へ吹き込ん

だ。液温は25℃に保った。液のpHは、 K_2CO_3 を適宜に加えることによってpH 6.4~7.2の範囲内に保った。悪臭ガスの分析にはガスクロマトグラフを用いた。悪臭ガスは製鉄化学槽または高千穂化学槽において10 l または40 l のガスボンベに充填(濃度は1~5 ml/l-窒素)したもの空気で希釈して用いた。

まず、100 ppmのDMSガスを250 ml/分で供給してDMS分解実験を行った。実験開始時における菌体濃度は6.0 mg/lであった。実験開始2時間後における出口DMS濃度は25 ppmであったが、24時間後はガスクロマトグラフの検出限界(0.05 ppm)以下になっており、官能試験でも無臭であった。この時の菌体濃度は24 mg/lで実験開始時の4倍に増えていた。実験開始後16日目に入口DMS濃度を150 ppmに上げ、2カ月間にわたって実験を継続したが、DMSは出口ガス中には全く検出されなかった。円筒底部から放出したDMSガスは3秒弱で液表面に達したが、このわずかな時間でDMSは完全に除去された。分解によって定量的に硫酸を生じた。分解は反応式(6)で表され、*Hyphomicrobium* の場合と同じである。

次に、入口DMS濃度を段階的にあげて、単位菌体量当りの限界負荷量を求める実験を行った結果、DMS負荷が2100 g-S/kg-菌体・日以下なら99.99%以上の除去率が得られた。また、供給するDMS量を段階的に上げて、本装置におけるDMS処理限界量を求める実験を行ったが、ガスボンベからの配管が細かったため1250 g-S/m³・日以上はDMSを流せなかった。最大量供給時で入口DMS濃度は760 ppm、流量は1610 ml/分であった。この量で17時間供給したところ、出口ガス中にDMSは全く検出されず完全に分解された。最大量供給開始時の菌体濃度は1020 mg/lで、したがって、菌体量当たりのDMS負荷は1220 g-S/kg-菌体・日であった。17時間後には菌体濃度は1450 mg/lに増加していた。なお、気泡塔を用いた実験では雑菌の混入を防止する措置をとっていないため、液中にはTK-m株以外にも様々な菌が生育していることが確認された。したがって、ここに示した菌体濃度や菌体量当りの負荷は、純粋培養したTK-m株についての値ではなく、TK-m株を主体とする混合菌体についての値である。

MM, DMDS, H_2S についてもDMS同様に効率良く分解された。限界負荷量の測定は行っていないが、DMSと同程度かそれ以上と推定される。分解により定量的に硫酸を生じた。各成分の分解は次式によって表わされる。

写真2 *Thiobacillus thioparus* TK-mの親株であるTK-1株の電子顕微鏡写真¹⁹⁾。TK-m株とTK-1株の菌学的性質は同一である。

図5 気泡塔方式による悪臭物質分解実験装置¹⁰⁾

TK-m 株は、イオウを酸化することによってエネルギーを得て生育する菌で、炭素源としては二酸化炭素を用いる。有機物を資化しないが、イオウを含む C_1 化合物 (MM, DMS, DMDS など) 中の炭素は例外で、生育に利用することができる。イオウ系悪臭物質を TK-m 株に与えることによって増加する菌体量 (g-菌体/g-S) は H_2S で 0.3, MM や DMS で 0.6, DMDS で 0.5 である。TK-m 株の生育 pH は 5.0~8.0, 至適生育 pH は 6.5~7.0, 生育温度は 10~40°C, 至適生育温度は 30°C である。 t_d は 8 時間である。TK-m 株を廃水処理に利用するため、TK-m 株と活性汚泥とを混合し、DMS を基質として培養したところ、沈降性の良い汚泥を形成し優れた処理能力を示した。

Smith ら¹¹⁾ は DMDS 分解菌を数株分離し、そのうちの 1 株である *Thiobacillus thioparus* E6 について、分解経路を詳しく検討し分解の最初の反応は次式によって示されると報告している¹²⁾。

ここで生じた MM の分解は、*Hyphomicrobium* の場合と同じく反応式(2)(3)(4)(5)で示されることを確認した。反応式(2)で生じた H_2S は H_2SO_4 まで酸化されるが、本菌においてもこの酸化経路は不明である。DMDS 分解の各反応式を総合すると前述の反応式(8)になる。

E6 株の菌学的性質は TK-m 株と同じであり、したがって TK-m 株についても分解の各反応は同じと考えられる。分解経路をまとめると図 6 のようになる。

6. 今後への展望

クラフトパルプ工場臭気廃水中の主たる悪臭物質のうちで微生物による処理効率が最も低いと報告されている DMS に対し、*T. thioparus* TK-m を主体とする混合菌体は 2,100 g-S/kg-菌体・日という処理速度を示した。これに対し、実設備では 6.4 g-S/kg-MLVSS・日である。これらの数字を単純に比較することはできない。なぜなら、実設備に流れ込む廃水中には悪臭物質以外の BOD 成分が多量に含まれているため、活性汚泥中に占める悪臭物質分解菌の割合はかなり低いと考えられるからである。そこで、この割合を試算すると以下ようになる。実設備においては TRS が 1 日につき 250 kg 除去されており、TRS の内訳および TK-m 株の菌体増加量のデータから計算すると

図 6 微生物によるイオウ系悪臭物質の分解経路^{3,7,12)}

(a) DMS 酸化酵素, (b) DMDS 還元酵素, (c) MM 酸化酵素, (d) カタラーゼ, (e) ホルムアルデヒド脱水素酵素, (f) 乙酸脱水素酵素, (g) H_2S 酸化酵素系 (詳細は不明)

悪臭物質分解菌の 1 日当りの生成量は約 140 kg である。BOD 成分は 1 日につき 9,000 kg 除去されており、生成する汚泥量は 1 日当り約 4,500 kg と推定されるので、活性汚泥中に占める悪臭物質分解菌の割合は約 3% である。したがって、実設備における悪臭物質分解菌 1 kg 当りの処理速度は約 200 g-S/日と推定され、TK-m 株が示した処理速度の約 1/10 である。実設備における 10 個の曝気槽のうち最も処理速度が大きいと考えられる第 4 槽における値で、約 700 g-S/kg-菌体・日である。処理方法に工夫を加えることにより、さらに TRS 除去率を上げることができると考えられる。

Hyphomicrobium 属に属する菌と *Thiobacillus* 属に属する菌がイオウ系悪臭物質を分解することが明らかになったが、いずれもイオウ系悪臭物質を唯一のエネルギー源とする培地を用いて分離された菌ではない。*Hyphomicrobium* 属の菌は DMSO を唯一のエネルギー源として、*Thiobacillus* 属の菌はチオ硫酸を唯一のエネルギー源として含む寒天培地を用いて分離されている。これは、イオウ系悪臭物質を含む寒天培地では菌が生えてこないため、別の物質を基質として用い

ているのである。自然界に存在するイオウ系悪臭物質分解菌の中にはDMSOまたはチオ硫酸を資化できない菌も存在すると考えられる。したがって、さらに強力な分解能力を有する菌の存在が明らかになる可能性は十分にあるが、現在得られている分解菌でも菌体当りの分解能力は、活性汚泥について得られていた従来の値に比べけた違いに大きい。これらの菌の特徴は資化できる物質の範囲が非常に限定されていて、イオウ系悪臭物質以外はほとんど基質にならない点である。分解菌の性質を理解した上で、分解菌を有効に利用できるプロセスを考えることにより、処理効率の高い装置の開発が期待できる。

今回は臭気廃水の処理に焦点をしばって述べたが、臭気ガスを対象にした処理実験も成果を上げている。濃度の薄い臭気ガスを処理する場合には、圧力損失の少ない装置を用いることが重要で、充填塔方式が注目されている。TK-m株をプラスチックペレット上に付着させて行った実験で高い除去能力が得られた^{14,15)}。微生物源として、し尿処理場の活性汚泥を用い、担体としてポリビニルアルコールゲル表面に粉末活性炭を付着した粒子を用いた藤江ら¹⁶⁾の実験でも、イオウ系悪臭物質に対し高い除去能力が得られている。下水処理場の排ガスに充填塔方式生物脱臭装置を適用した例も報告されており^{17,18)}、ランニングコストが安いという利点を生かして、今後、臭気物質の処理に微生物を用いる例が増えると予想される。

文 献

- 1) 今井寅之助：PPM, 14 (2), 52-59 (1983).
- 2) 大森俊二：紙パ技協誌, 38(12), 1202-1207(1984).
- 3) De Bont, J. A. M., Van Dijken, J. P. and Harder, W. : J. Gen. Microbiol., 127, 315-323 (1981).
- 4) Suylen, G. M. H. and Kuenen, J. G. : Antonie van Leeuwenhoek, 52, 281-293 (1986).
- 5) Suylen, G. M. H., Stefess, G. C. and Kuenen, J. G. : Arch Microbiol., 146, 192-198 (1986).
- 6) Suylen, G. M. H., Large, P. J., Van Dijken, J. P. and Kuenen, J. G. : J. Gen. Microbiol., 133, 2989-2997 (1987).
- 7) Sivela, S. and Sundman, V. : Arch. Microbiol., 103, 303-304 (1975).
- 8) Sivela, S. : Commentationes Physico-Mathematicae Dissertationes, 1, 1-69 (1980).
- 9) Kanagawa, T. and Kelly, D. P. : FEMS Microbiol. Lett., 34, 13-19 (1986).
- 10) Kanagawa, T. and Mikami, E. : Appl. Environ. Microbiol., 55, 555-558 (1989).
- 11) Smith, N. and Kelly, D. P. : J. Gen. Microbiol., 134, 1407-1417 (1988).
- 12) Smith, N. and Kelly, D. P. : J. Gen. Microbiol., 134, 3031-3039 (1988).
- 13) 福山丈二, 伊藤尚夫, 本多淳裕, 小瀬洋喜：大気汚染学会誌, 14 (10), 422-429 (1979).
- 14) Tanji, Y., Kanagawa, T. and Mikami, E. : J. Ferment. Bioeng. 67 (4), (1989) (印刷中)
- 15) 金川貴博：用水と廃水, 31(5), (1989) (印刷中)
- 16) 藤江幸一, Sadyrov, O. A., 大竹正寿, 平井光代, 正田 誠：昭和63年度化学工学協会秋季大会講演要旨集, p.346 (1988).
- 17) 岡田和夫：産業と環境, 16 (12), 62-67 (1987).
- 18) 黒沢俊彦, 山浦 武, 福山洋二：月刊下水道, 11 (9), 76-79 (1988).
- 19) Kanagawa, T., Dazai, M. and Fukuoka, S. : Agr. Biol. Chem., 46, 2571-2578 (1982).