

栗東町小野地先安定型最終処分場における  
硫化水素発生原因調査報告書

平成13年6月

栗東町小野地先産業廃棄物最終処分場硫化水素調査委員会

栗東町小野地先産業廃棄物最終処分場硫化水素調査委員会 委員名簿

かもん まさし  
嘉門 雅史 (京都大学防災研究所教授)

きくち けんじ  
菊地 憲次 (滋賀県立大学工学部助教授)

さとうち まさる  
里内 勝 (栗東町教育長、前滋賀県立短期大学教授)

たけだ のぶお  
◎武田 信生 (京都大学大学院工学研究科教授)

ひらた たてまさ  
平田 健正 (和歌山大学システム工学部教授)

(50音順)

◎：委員長

## 栗東町小野地先安定型最終処分場における硫化水素発生原因調査報告書

滋賀県栗東町小野地先の安定型処分場の排水溝にて、1999年10月12日に約50ppmの硫化水素濃度が観測された。2000年1月に行われたボーリング調査や同年7月4、5日の地下2m付近における硫化水素の測定により、10,000ppmを超える高濃度の硫化水素が発生することが確認された。また、福岡県筑紫野市の安定型処分場で高濃度の硫化水素による死亡事故が報告されている。ゴミの管理型処分場からの硫化水素の発生は既に知られ、埋設の手段が法律によって決められている。一方、安定型処分場においても、ゴミ質の急激な変化に伴い硫化水素の発生が見られている。厚生省では、1998年6月17日から安定型処分場に石膏ボードを廃棄する場合には、石膏ボードの紙を除去することを義務つけた。〔1〕

徳江ら〔2〕は、おがくず、木粉、製紙用チップ、段ボール紙などの硫酸イオンの還元について報告している。段ボールによる硫酸イオンの還元が最も速く、硫化水素を発生させやすい。また、木粉や製紙用チップは硫酸イオンの還元速度が遅く、木屑では、ほとんど反応が進まないことを示した。また、硫化水素の主成分となる硫黄源の硫酸イオンについても検討している。重量体積比10%の試料を用いて硫酸イオンの溶出量を測定して、土壌、木屑で20~40mg/l、段ボールで130mg/l、粒径5mmの廃コンクリートで14mg/l、石膏ボードで1600~2000mg/lであったと報告している。また、小野〔3〕は、安定型処分場から硫化水素を含んだ浸出水の処理方法を提案している。しかし、栗東町で観測された高濃度の硫化水素についての研究報告はない。里内ら〔4、5〕は、ゴミの焼却炉から排出されるガス減温水ならびにフライトコンベアからの溢水の処理系から発生する高濃度硫化水素の発生機構を明らかにしてきた。この結果、ガス減温水には硫酸イオンが多いこと、嫌気性になってくると低分子の脂肪酸が増えること、および硫化水素の発生防止には、酸化還元電位でモニタリングすることが有効であることを示した。

本調査の目的は、硫化水素の発生源を明らかにするため、硫黄源と脂肪酸源を明らかにするとともに、安定型処分場における硫化水素の発生機構を明らかにすることである。

## 調査方法

硫化水素の全体の発生状況を把握するため、ハンマードリルにより 20m おきに 2m の深さまで削孔し、削孔の後 30 分以上経過してから地下 2m における硫化水素、メタン、酸素および温度を測定した。

地点 2 箇所を、油圧式バケット掘削機で直径 1.5m の範囲で 15m ないし 18m 掘削し、各深さで試料を採取した。

## 実験方法

### ・掘削試料の前処理

掘削して得られた試料は、採取後直ちに 2 つの試料に分け、ひとつは窒素封入し脂肪酸の種類と含有量を分析する。もう一方の試料は風乾したのち、振とうして比重で上層部分と下層部分に分離する。上層部分の大型の浮上物質は目視で確認の上取り除き、残渣を乾燥し分別し各重さを秤量する。下層部分は、さらに振とうし下層部分と上層部分に分離する。この下層部分を乾燥したのち 2mm のフルイで分別する。フルイ上の残ったものはそれぞれのゴミの成分に目して分別し秤量する。2mm のフルイを通過した物は、化学分析を行う。上層部分は、水と混合したのち遠心分離し、水に溶解したものと溶解しなかったものとに分離する。溶解しなかったものは、2mm のフルイを通過したものと同一分析を行う。水に溶解した成分については、脂肪酸などの分析を行う。

### ・掘削試料の化学分析項目

前処理において、2mm のフルイ上に残った試料および水に溶解しなかった試料についての分析項目は次のようである。

X 線回折、蛍光 X 線、FT-IR、強熱減量、元素分析（炭素、窒素、水素、りん）、GPC（分子量の推定）熱分解 GC/MS、有害物質

前処理において、水に溶解した成分の分析項目は次のようである。

pH、TOC、BOD、電気伝導度、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、有害物質、GPC、GC/MS

### ・硫酸還元菌の培養方法

高濃度の硫化水素発生実験を行った。有機物と硫酸イオンを含んだ溶液 300ml を密閉容器(600ml)に入れ、窒素置換して無酸素状態として、35℃で静置した。酸化還元電位の経時変化と気相の硫化水素濃度を測定した。硫化水素の濃度の測定は検知管法で行った。

溶液の調整は、次のレシピに従った。

硫黄源として石膏を用いるとき

乳酸ナトリウム	3.5g
ブドウ糖	0
酵母抽出物乾燥粉末	1.0g

塩化アンモニウム	0.5g
リン酸水素2カリウム	1.0g
塩化マグネシウム	0.5g
石膏	1.0g
硫酸第2鉄アンモニウム	0.2g
塩化カリウム	1.0g
塩化ナトリウム	1.0g
pH6~pH7.5	

硫黄源として石膏ボードを用いるとき

乳酸ナトリウム	1.0g
ブドウ糖	2.0g
酵母抽出物乾燥粉末	1.0g
塩化アンモニウム	0.5g
リン酸水素2カリウム	1.0g
塩化マグネシウム	0.5g
石膏	3.0g
硫酸第2鉄アンモニウム	0.2g
塩化カリウム	1.0g
塩化ナトリウム	1.0g
pH6~pH7.5	

このほかに、彦根市清掃センターの焼却施設の灰出し汚水ピット中の汚泥を含む水（36℃、48時間の培養で、約10,000ppmを示す）を10ml/L入れる。（硫酸還元菌の添加）

### 調査結果

地下 2m における地温の測定は 1999 年 12 月 21、22 日、2000 年 1 月 12 日、同年 6 月 22 日および 7 月 4、5 日に行った。地温は、気温よりも高く、最高で 73.3°C を測定した。

地下 2m における硫化水素濃度の分布を図 1 に示す。硫化水素の高濃度のピークは 2 箇所で見測された。

地下 2m におけるメタン濃度分布を図 2 に示す。地下のメタン濃度は、0~65% の範囲で分布しており高濃度の地点は 1 箇所見測された。

地温とメタンとの関係を図 3 に示す。メタンは 18°C 以上であれば発生できることを示している。高濃度のメタンの発生条件には、18°C 以上 40°C 以下であれば温度に無関係であった。

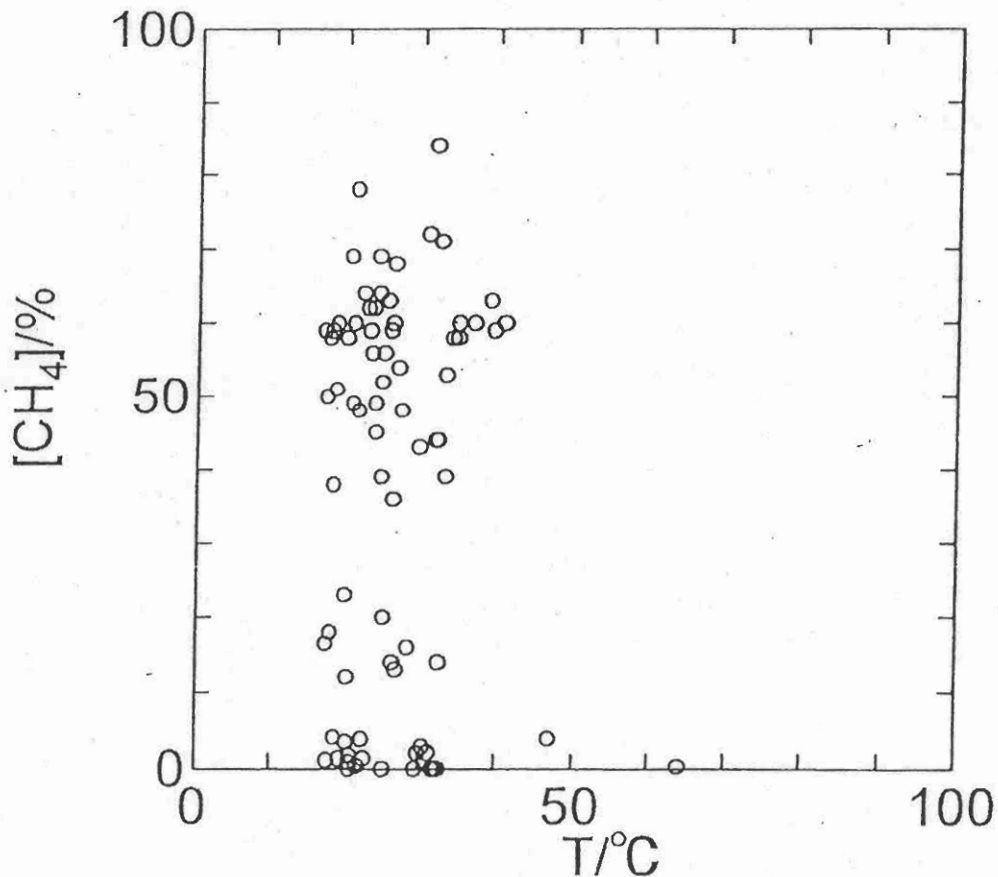


図 3. 温度とメタンガス濃度との関係

地温と硫化水素の関係を図4に示す。18℃以上で硫化水素の発生が確認された。1000ppmを超える高濃度の硫化水素の発生は、30℃以上で確認された。

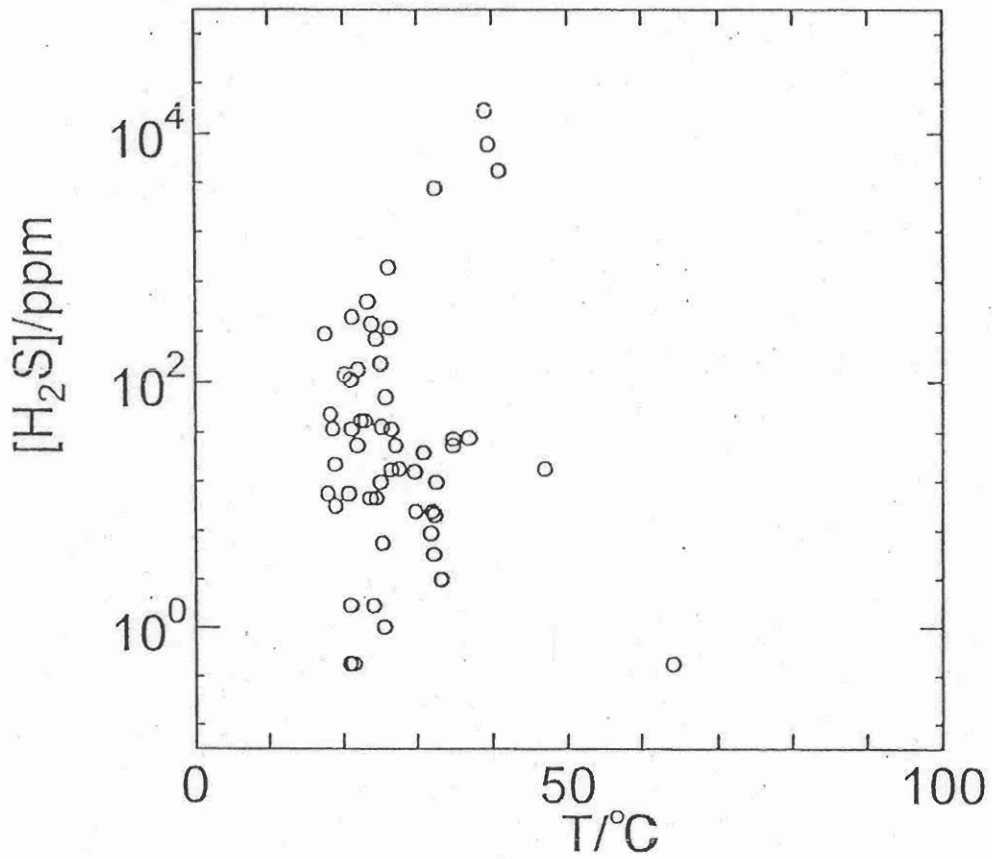


図4. 温度と硫化水素濃度との関係

図5にメタン濃度と硫化水素濃度との関係を示す。硫化水素の濃度が1000ppmを超える濃度になるときのメタンの濃度は60%以上であった。これは、高濃度の硫化水素が発生するときには、十分に嫌気性にするため有機物が必要なためである。しかし、メタンガスの発生がなくても、100ppm以上の濃度の硫化水素の発生が見られた。メタンガスと硫化水素が同時に発生するが、空気より軽いメタンガスが先に抜け、空気よりも重い硫化水素が残留したためと考えられる。

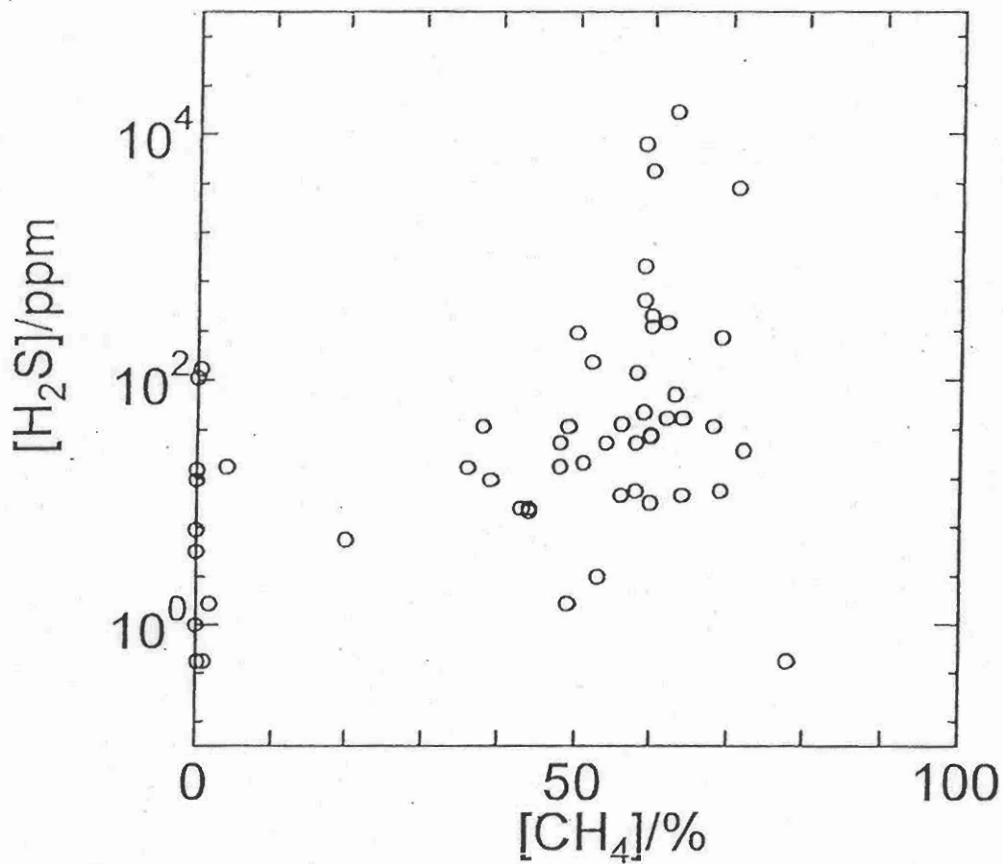


図5. メタン濃度と硫化水素濃度との関係



図6にNo.1地点における地温、硫化水素濃度、メタンガス濃度、酸化還元電位の深さ別変化を示している。地表から30cmまでは、酸化還元電位は正でかつ土壌の色は黒くない。したがってこの深さでは過去に硫化水素がほとんど存在していないことを示している。深さ2.5mで不浸透層である粘土層がありここに水が溜まっていた。この深さまでは、畳と段ボールが確認された。石膏ボードはなかった。この地点では、メタンガスが55%検出されたが、硫化水素は検出されなかった。しかし、土壌の色は黒く、以前に硫化水素が発生したことによる硫化物の存在を示している。3mから5mで石膏ボードと段ボールの存在が確認された。段ボールは地下14mまで存在が確認された。深さ6mで酸化還元電位が-0.3Vとなり、硫化水素の発生条件である還元状態が満足されている。地下9mで、硫化水素濃度が8000ppmとなり、9.8mで最大濃度15200ppmとなった。したがって、高濃度硫化水素発生条件が整うのにさらに水が約3m浸透する必要があることを示している。これより深くなるとメタンガスは発生するが、硫化水素濃度は急激に減少している。したがって、段ボールと木片だけでは、高濃度の硫化水素は発生しないことを示している。

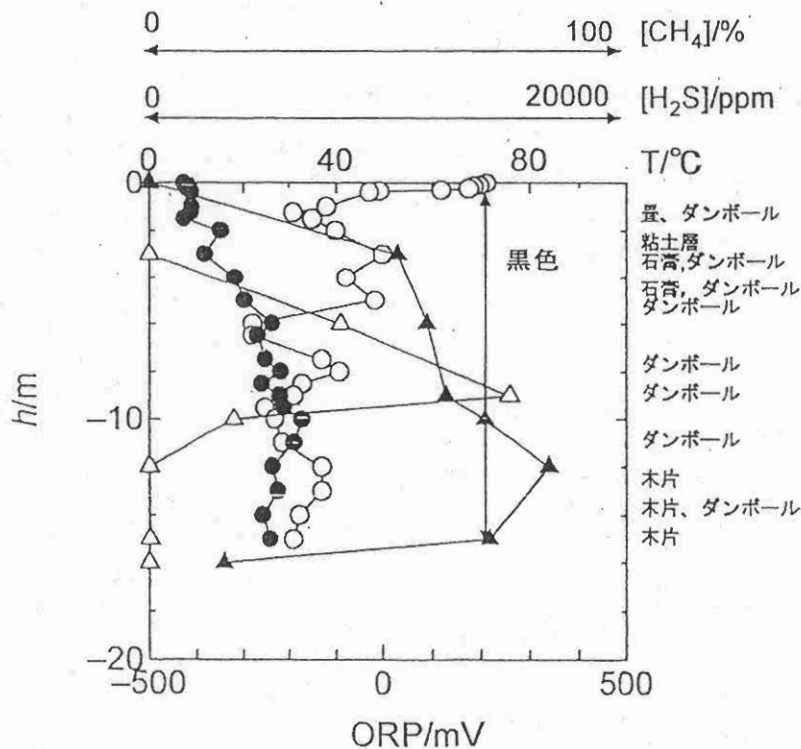


図6. No.1地点における深さに伴う変化

○; ORP, ●; 温度  
△; 硫化水素, ▲; メタン

図7は、No.2の地点における地温、硫化水素濃度、メタンガス濃度、酸化還元電位の深さ別変化を示している。地表から30cmでは、酸化還元電位は正で土壌の色も黒くなく、土壌中にはほとんど硫化物が含まれていない。地下50cm付近には木片と段ボールが確認された。地下2m付近でも木片と段ボールが確認された。調査地点から東に1.5mの地点から22000ppmの硫化水素が測定されたので、その地点を掘削すると多量の石膏ボードを確認した。2mより深いところでは主に木片しかなく、地温が高いにもかかわらず、わずかな硫化水素の発生とメタンガスの発生しか認められなかった。この地点は、埋め立てられてから5年以上経過しており、木片は腐敗速度が遅く、硫酸の還元速度も遅いと徳江らの報告[2]と一致する。

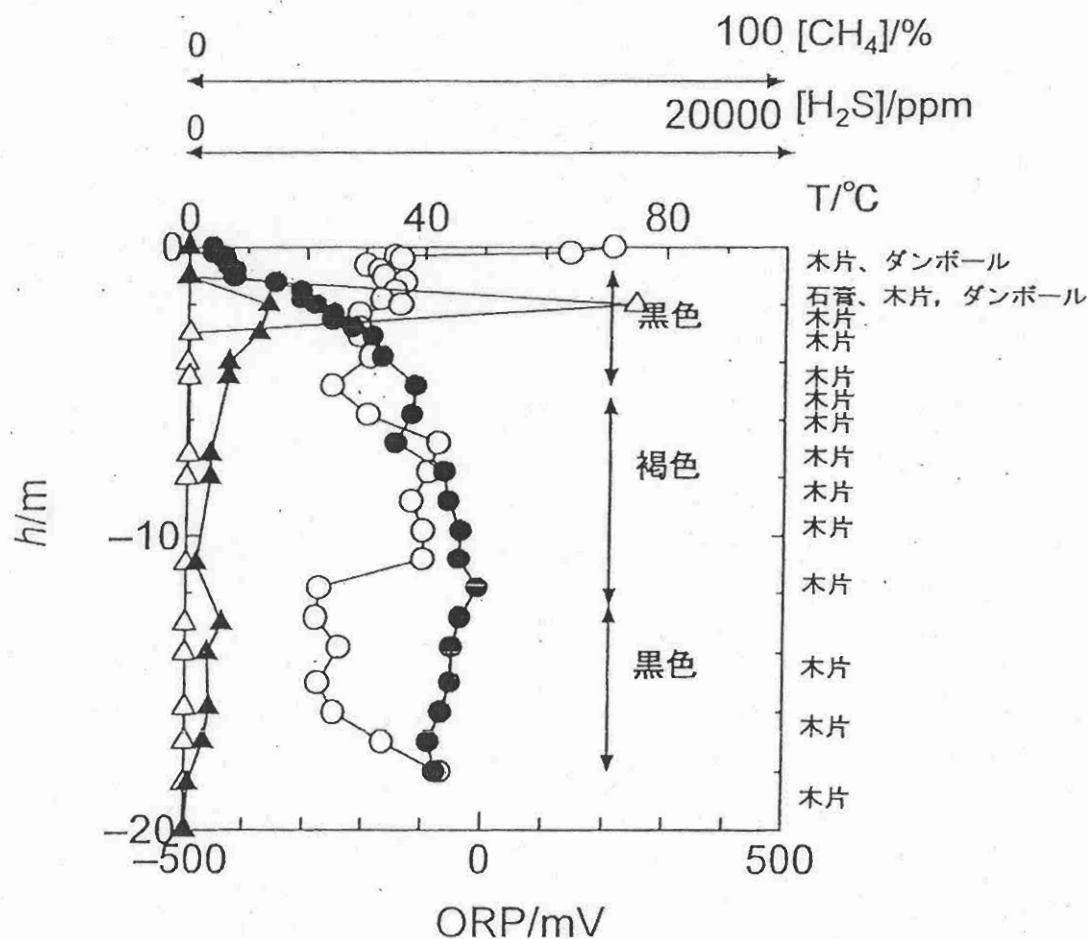


図7. No.2地点における深さ変化に伴う変化

○ ; ORP, ● ; 温度, △ ; 硫化水素、  
▲ ; メタン

図 8 に No.1 地点における硫化水素の濃度と水溶性有機物の量および硫化物の量との関係を示した。水溶性有機物は、固形の有機物と比較して直ちに微生物に消費されやすい形態であるため、特に重要である。水溶性有機物は、深くなるほど増加し、地下 6m のところで最大濃度を示した。ここで、地中の硫化水素濃度は増加し始める。硫化水素の濃度の増加とともに水溶性有機物の量は減少した。硫化水素濃度が最大を示すところでは、硫化物の量が最大値を示した。水溶性有機物の量が地下 6m で最大値を示すことから次のようなことが明らかとなった。6m より深さが浅い部分にあった固形の有機物が生物分解されて低分子量になり、これが雨水などによってさらに地中深く運ばれる。雨水は溶存酸素を供給するので雨水の周囲の有機物をさらに分解し地中に浸透して行く。このため、地下に深くなるほど水溶性有機物の量は増加した。この量がある値に到達すると、地中の嫌気性菌による水溶性有機物の消費速度が早くなるため、この濃度は減少する。したがって、硫化水素の最大濃度の深さ 9m では、水溶性有機物の濃度は減少した。9m の場所で硫化物濃度が最大となったことは、この地点の硫化水素濃度が長期間高かったことを示している。また、地表近くの硫化物濃度がほとんどないことは、地下の硫化水素が地表まで到達していないことを示している。

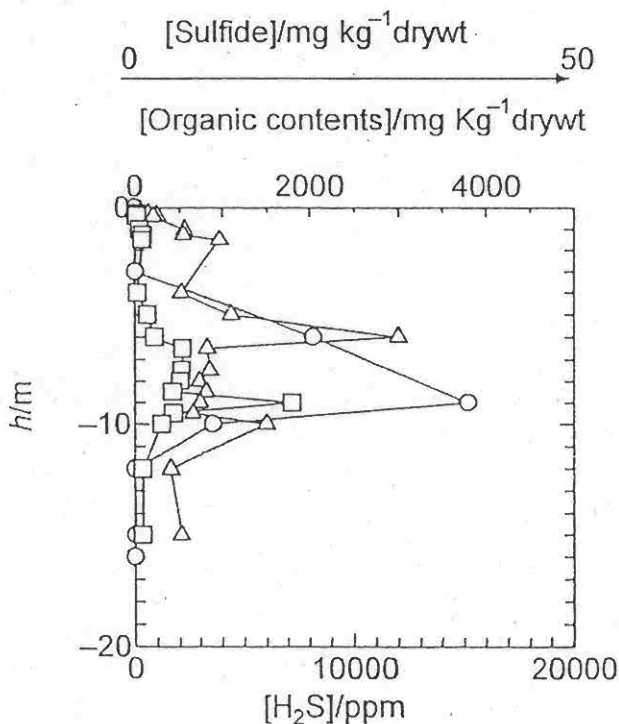


図 8. NO.1における水溶性有機物と硫化物の濃度変化

○: H<sub>2</sub>S, △: 水溶性有機物, □: 硫化物

図9にNo.2地点における硫化水素の濃度と水溶性有機物の量および硫化物の量との関係を示した。深さ2mまでは、No.1の場合と同様の傾向を示した。これより深い場合は、水溶性有機物濃度が再び増加した。さらに深くなるとこの量は減少した。2mより深くなるといったん有機物の分解は進むが、木の分解生成物によるpHの低下とフェノール類の増加により微生物活動の抑制が進む。このため、水溶性有機物の量が高くても高濃度硫化水素の発生はないことを示している。しかし、硫化物濃度は高く、微生物活動の抑制が十分進むまでは硫化水素が発生していたことを示している。

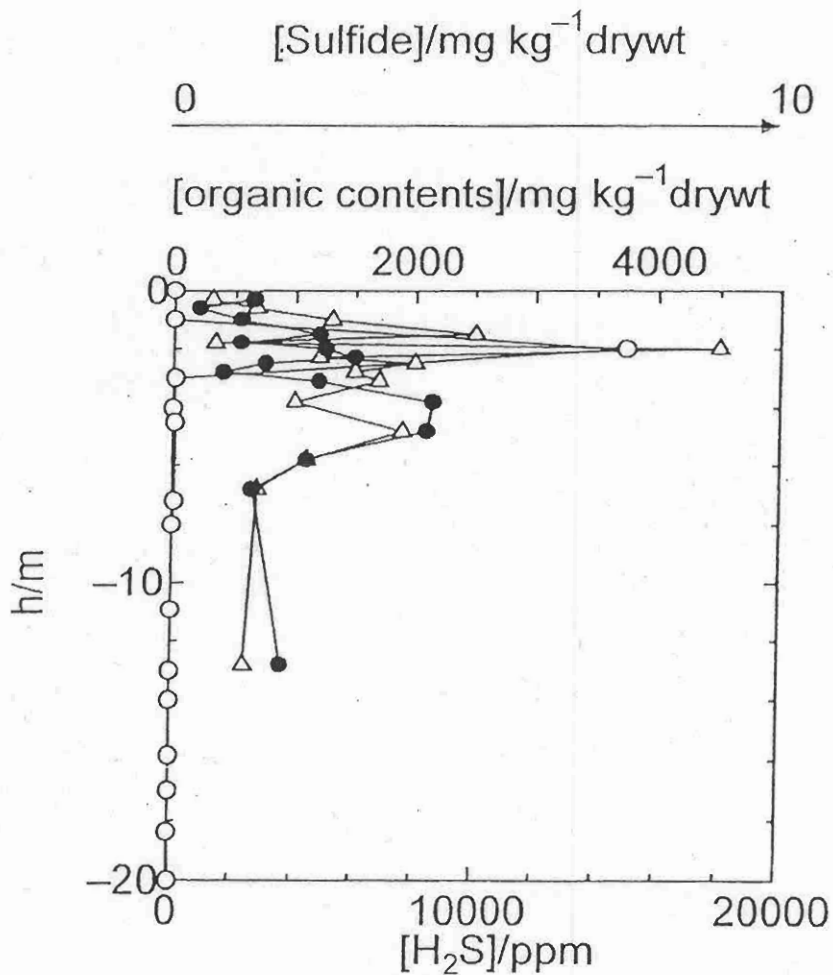


図9. NO.2地点における水溶性有機物と硫化物の濃度変化

○: H<sub>2</sub>S, △: 有機物, ●: 硫化物.

図10にNo.1地点における水溶性有機物の低分子量脂肪酸の地中の変化を示した。酢酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸と乳酸のいずれも図8の水溶性有機物の挙動とほとんど同じであった。硫酸塩還元菌が消費するピルビン酸は確認できず、硫酸還元菌による消費速度が速いことを裏付けている。

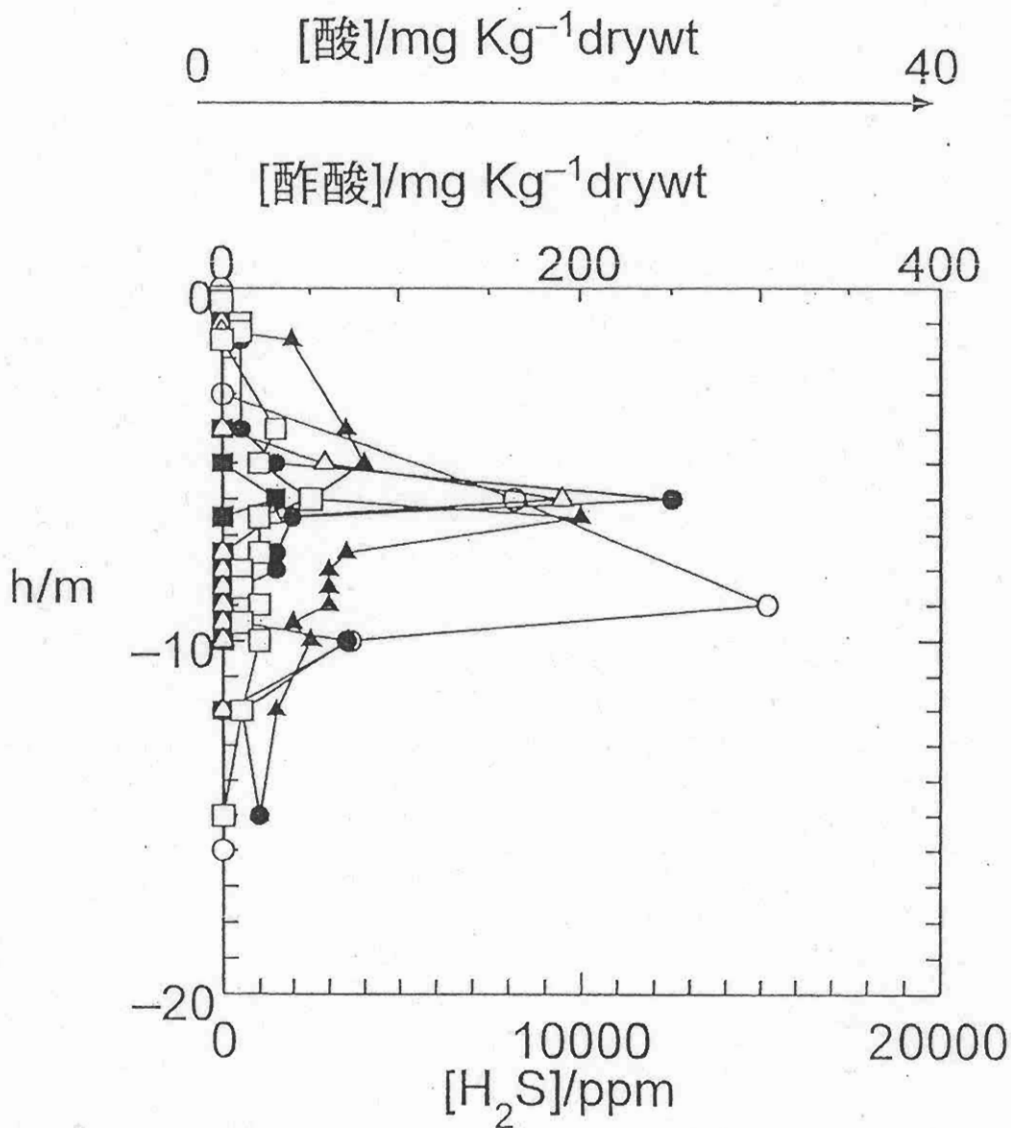


図10. NO.1における脂肪酸の濃度変化  
 ○: 硫化水素, △: 酢酸, □: プロピオン酸,  
 ●: 酪酸, ▲: グリコール酸, ■: 乳酸.

図 11 と 12 に No.2 地点における水溶性有機物の低分子量脂肪酸の地中の変化を示した。硫化水素が発生している深さまでは、いずれの脂肪酸も高い濃度を示さない。その地点より深くなると深さ 4m の地点でグリコール酸をのぞいてすべての脂肪酸が最大濃度を示した。この濃度は No.1 の地点で得られた最大濃度の 2 倍から 5 倍である。また、No.1 で確認されなかった吉草酸やピルビン酸が存在している。このことは、硫酸塩還元菌の活動がさほど活発でないことを示している。したがって、多量の木片の存在は高濃度硫化水素の生成を抑制することが明らかとなった。

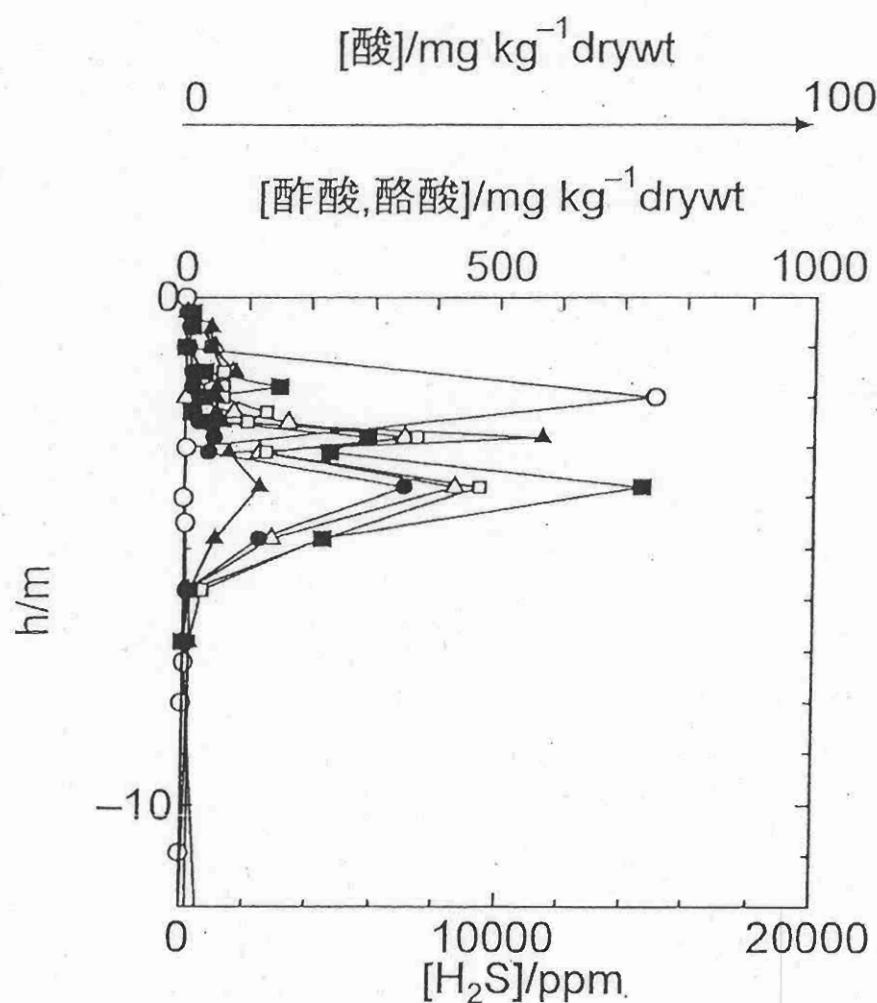


図 1 1. NO 2. 地点における脂肪酸の濃度変化

- : 硫化水素, △: 酢酸, □: プロピオン酸,
- : 酪酸, ▲: 吉草酸, ■: ヘキサン酸.

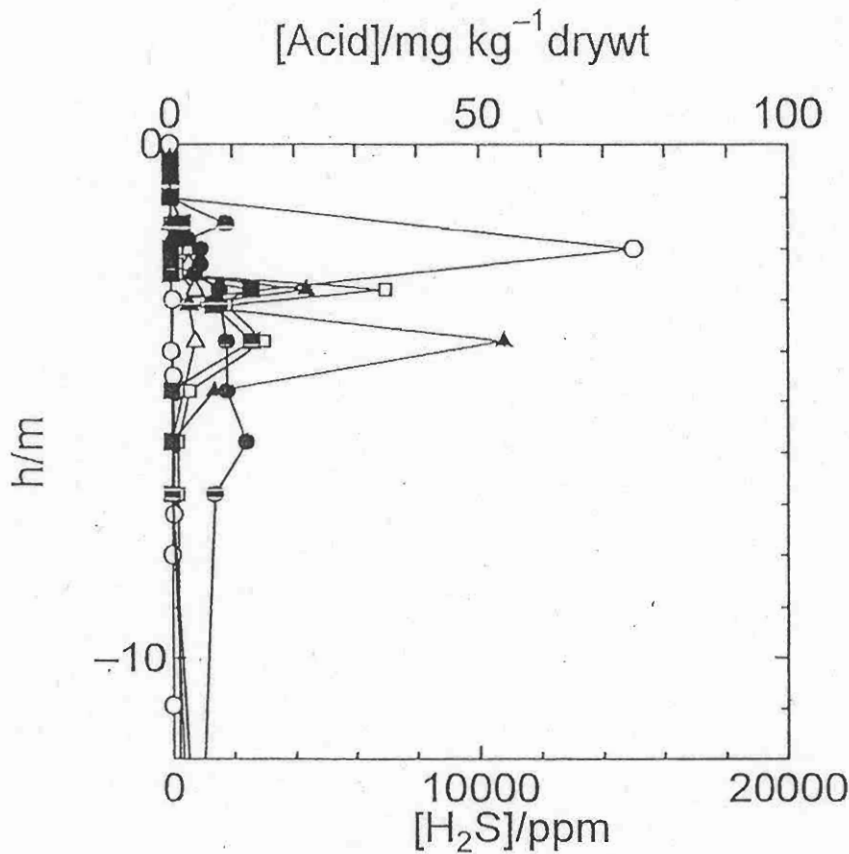


図12. NO.2地点における脂肪酸の濃度変化  
 ○: 硫化水素, △: ヘプタン酸, □: オクタン酸,  
 ●: グリコール酸, ▲: 乳酸, ■: ピルビン酸.

表1にNo.1における2mm以下の沈降物の分析結果を示す。2mm以下の沈降物のゴミ全体に占める割合は約38%であった。強熱減量は6.3から8.8%で有機物は多量には含まれていない。

表1 No.1地点の2mm以下の沈殿物分析結果 単位:%(ダイキソ類を除く)、pg-TEQ/g

深さ(h/m)	強熱減量	炭素	水素	窒素	リン	ダイキソ類
-0.25	6.9	3.35	0.58	0.04	0.053	—
-1.00	6.3	2.84	0.45	0.07	0.045	—
-1.25	6.7	3.16	0.49	0.08	0.054	—
-6.50	8.8	4.43	0.64	0.10	0.058	—
-9.50	7.0	4.04	0.54	0.08	0.048	—
-15.0	7.3	3.44	0.63	0.12	0.050	35

### 高濃度硫化水素の発生条件

#### ・硫黄源について

ここでは、10000ppm 以上の硫化水素を発生する条件を硫酸還元菌の培養方法にしたがって行った。培養液の酸化還元電位の変化を図 13 に示す。

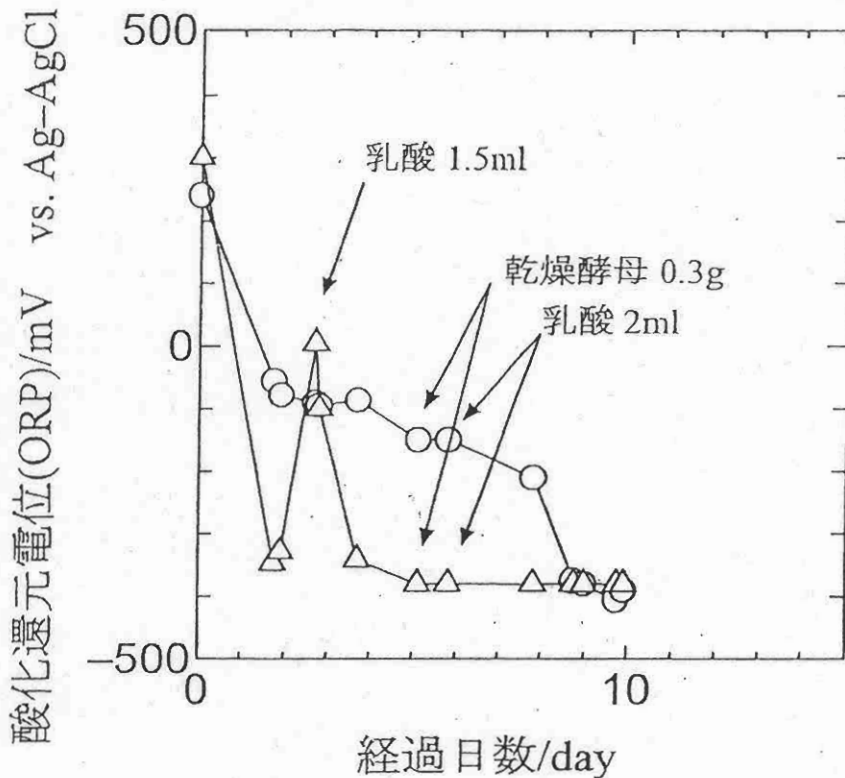


図 13. 硫酸還元菌の培養における酸化還元電位の変化

○、石膏ボード；△、石膏

硫酸源に石膏を用い、ブドウ糖を添加しない培養液では、実験開始後約 30 時間で酸化還元電位が  $-0.39V$  となり、硫化水素の発生が確認された。しかし、すぐに酸化還元電位が正方向に変化した。これは、硫酸還元菌が必要とする有機物が不足したと推定した。この培養液に 1.5ml (5ml/l に相当) を添加したところ 2 時間で  $-0.39V$  となり硫化水素の発生が観測された。培養装置の上部の気相部分の硫化水素濃度は培養を開始してから、5 日後は 6000ppm、10 日後は 9000ppm であった。



硫酸源として石膏ボードを用いさらに、ブドウ糖を添加した培養液では、酸化還元電位が $-0.39V$ に達するまでに8日要した。途中で乳酸を添加しても、変化が見られなかった。これは、始めにブドウ糖を分解する微生物が繁殖したために硫酸還元菌の活動が押さえられたためである。したがって、ブドウ糖がなくなるとともに、酸化還元電位が急に負になる。この変化の速さは、ブドウ糖が入っていないときと同じ程度であった。培養開始してから10日後の気相の硫化水素濃度は $1600\text{ppm}$ であった。

以上のことは、有機物が充分存在すると高濃度の硫化水素が発生することを意味している。

この培養装置で $10000\text{ppm}$ の硫化水素濃度が出るために必要な硫酸イオンの最小濃度を、理論的に計算できる。簡単のために硫化水素は理想気体として仮定する。硫化水素の $35^{\circ}\text{C}$ におけるヘンリー定数の値は $69.67\text{Mpa}$ となる[6]。これより気相濃度が $10000\text{ppm}(1\%)$ に達したときの気相濃度は $0.45 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ 、液相濃度は $0.81 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ となる。合計で $1.26 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ の硫酸イオンが必要となる。すなわち、硫酸イオンの最低必要量は

$$96 \times 1.26 \times 10^{-3} = 121\text{mg/l}$$

以上の計算から、 $121\text{mg/l}$ 以上の濃度の硫酸イオンが必要なことが分かる。さらに、 $20000\text{ppm}$ の硫化水素が発生するためには、 $242\text{mg/l}$ 必要である。また、発生した硫化水素が硫化物やイオウとして固定されることおよび地中を拡散するなどして地中の硫化水素が消費され、地中の気相中の硫化水素濃度が減少することを考慮すると、さらに多くの硫化水素の生成が必要となる。したがって、ここにあげた計算例より、実際には多くの硫酸イオンが必要である。調査地域で得られた浸透水中にはこの条件を満たす水が得られている。この条件を満たす可能性がある廃棄物として、コンクリート、石膏ボード、段ボールや木くずなどがある。コンクリートから溶出する硫酸イオンは、 $14\text{mg/l}$ 程度なので、コンクリートと接触している表面では、硫酸塩還元菌による硫酸イオンの還元が進行するが、すぐに硫酸イオンが不足する。また、コンクリートの形状から硫酸イオンが連続的に供給されにくい[3]。一方、石膏ボードは、水に $1600\text{mg/l}$ から $2000\text{mg/l}$ の硫酸イオンを溶出するのでこの条件に当てはまる。土壌、木屑で $20 \sim 40\text{mg/l}$ 、段ボールで $130\text{mg/l}$ 程度の硫酸イオンしか与えないので、高濃度硫化水素発生条件を満たさない。

図6に示した調査結果も、硫化水素の発生には石膏ボードが必要であった。したがって、高濃度硫化水素の主な硫黄源は石膏ボードと結論される。

#### ・有機物について

有機物は、その環境を嫌気性にし、かつ分解されて硫酸還元菌の利用物質になる必要がある。徳江らの報告によると、木片はフェノール類によるpH変化などによって、硫酸イオンの還元速度は小さいと報告している。ただ、段ボールについては、

還元速度が大きいと報告している。実際に図7のNo.2地点の調査結果もこれを裏付けている。さらに、強熱減量が8%程度という低濃度の有機物であっても、雨水によって運ばれた溶存酸素により固形の有機物は分解されて水溶性の有機物となり、雨水とともに地下深くに運ばれる。この途中で、水溶性有機物は、さらに嫌気性菌の利用できる有機物になることが明らかとなった。ここに、分解しやすい有機物を多量に含む段ボールが埋設されているとその量のごくわずかでも(1m<sup>3</sup>の土砂あたり30cm角段ボール1または2個)硫化水素は発生しやすくなる。すなわち高濃度の硫化水素の発生は、地中での垂直方向の有機物の蓄積が主原因であると結論される。

### 結論

調査地点においては、高濃度硫化水素の発生原因となる多量の有機性ごみの存在はない。このような状況下での高濃度硫化水素の発生原因を明らかにした。

高濃度硫化水素の発生には、高い濃度の硫酸イオンを供給する物質の存在が必要である。調査対象地では、硫酸イオンを供給する主な物質は石膏ボードであり、これ以外の有力な物質は確認されなかった。

有機物については、9%程度の強熱減量というわずかな有機物であっても、雨水によって運ばれた溶存酸素によって、地中の固形有機物は嫌気性菌の利用しやすい有機物に分解され、さらに、雨水によって嫌気性雰囲気の中へ運ばれ蓄積される。この蓄積された有機物の量が高濃度硫化水素の発生に関係している。段ボールなどの生物分解されやすい有機物は蓄積量を増加させると推定される。

木屑などの生物分解物は、嫌気性菌の活動を抑えるため、嫌気性菌が利用しやすい有機物であるピルビン酸が地中に認められた。したがって、木屑は高濃度硫化水素の発生原因とはならない。

高濃度硫化水素が発生している地点でも、地表付近の硫化物の含有率は0.2mg/g(乾燥土)程度で小さく、硫化水素が地表付近まで上昇して来てないことを明らかにした。

[1] 廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令(昭和46年9月23日政令第300号)、廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令の一部改正等について(平成10年7月16日環水企第299号各都道府県知事・各政令市市長宛環境庁水質保全局長通知)

[2] 徳江敏夫、小島一郎、井上雄三、大迫政浩、田中勝、第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集、563頁(1993)

[3] 小野雄策、環境と測定技術、45頁、24巻(1997)

[4] 菊地憲次、里内勝、上田邦夫、環境技術、389頁、11巻(1982)

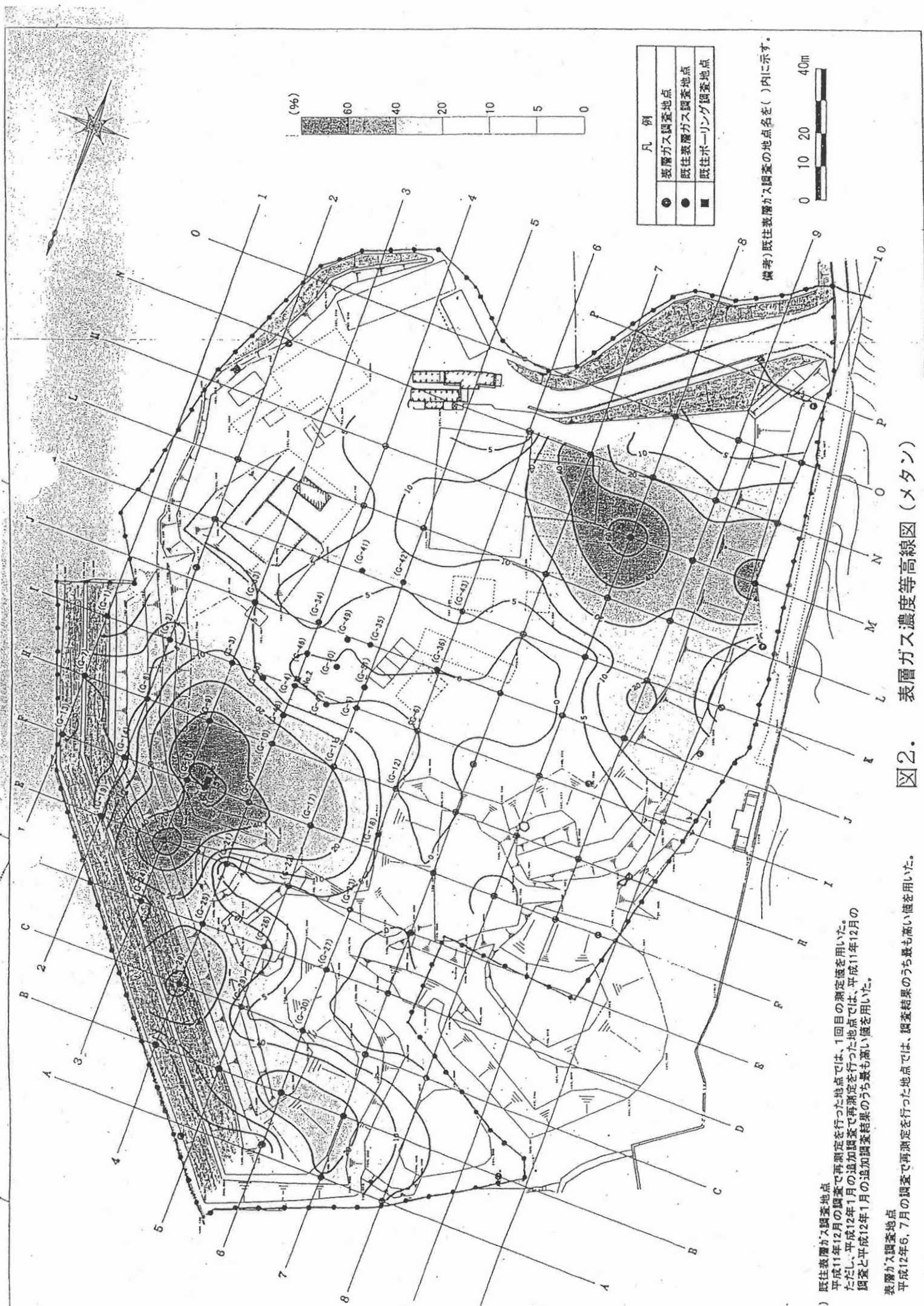
[5] 里内勝、菊地憲次、上田邦夫、環境技術、558頁、11巻(1982)

[6] 化学工学便覧改訂六版



図1. 表層ガス濃度等高線図 (硫化水素)

備考) 既往表層ガス調査地点  
 平成11年12月の調査で再測定を行った地点では、1回目の測定値を用いた。  
 ただし、平成12年1月の追加調査で再測定を行った地点では、平成11年12月の  
 調査と平成12年1月の追加調査結果のうち最も高い値を用いた。  
 ・表層ガス調査地点  
 平成12年6、7月の調査で再測定を行った地点では、調査結果のうち最も高い値を用いた。  
 ・既往表層ガス調査地点の地点名を( )内に示す。



凡例

●	調査地点
●	既往表層ガス調査地点
■	既往ボーリング調査地点

備考) 既往表層ガス調査の地点名を( )内に示す。



図2. 表層ガス濃度等高線図 (メタン)

者) 既往表層ガス調査地点  
 平成11年12月の調査で再測定を行った地点では、1回目の測定値を用いた。  
 ただし、平成12年1月の追加調査で再測定を行った地点では、平成11年12月の  
 調査と平成12年1月の追加調査結果のうち最も高い値を用いた。

表層ガス調査地点  
 平成12年6、7月の調査で再測定を行った地点では、調査結果のうち最も高い値を用いた。