

安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構の
解明ならびにその環境汚染防止対策に関する研究

Mechanism of strong hydrogen sulfide gas formation
in inert industrial waste landfill sites and countermeasures

井上雄三 編

Edited by Yuzo INOUE

NIES



独立行政法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

<http://www.nies.go.jp/>

安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構の
解明ならびにその環境汚染防止対策に関する研究

Mechanism of strong hydrogen sulfide gas formation
in inert industrial waste landfill sites and countermeasures

井上雄三 編

Edited by Yuzo INOUE

独立行政法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

序

本報告書は政策対応型調査研究「最終処分場安定化促進・リスク削減技術の開発と評価手法の確立に関する研究」の一環として、平成 14～15 年度に実施した「安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構の解明ならびにその環境汚染防止対策に関する研究」の成果を取りまとめたものである。

安定型最終処分場では、いくつかの地域で硫化水素を原因とする生活環境問題が報告されている。そして平成 12 年には福岡県筑紫野市の産業廃棄物安定型処分場の浸透水排水ピット内で浸透水採取中の事業所作業員が硫化水素中毒が原因で死亡するという悲惨な死亡事故が起こっている。環境省は、旧厚生省時代より硫化水素による安定型最終処分場の生活環境影響に対して、発生原因の解明と対策に尽力し、建設廃棄物の中の廃石膏ボードの増加など、安定型廃棄物の種類の激変に硫化水素の発生の原因があると指摘してきた。本研究は、安定型最終処分場における硫化水素問題を抜本的に解決するために、発生メカニズムを明らかにするとともに、既存最終処分場における発生防止対策や修復対策、ならびに今後建設される安定型最終処分場に対する未然防止対策を提案することを目的として実施したものである。

今日、地域住民が最終処分場に求める安心感と安全性が高まってきている中、最終処分研究の重要性も益々増している。私たちが目指している循環型社会では最終処分量の低減が大きな課題であるが、それでもなお最終処分場は重要なインフラストラクチャーである。本研究によって最終処分の一形態である安定型処分場の適切な管理に関して、搬入基準・埋立工法に対して新たな提言ができたことは意義深い。また、最終処分と安定化までを考慮した材料の開発、生産が必要であることも示唆している。本研究の成果についてさまざまな評価と批判をいただき、安定型最終処分場における硫化水素発生の防止対策に向けての今後の研究に役立てていきたいと考えている。

平成 17 年 3 月 24 日

独立行政法人 国立環境研究所
合 志 陽 一

目 次

第1章 緒言	
1.1 研究背景と目的	1
1.2 研究の概要	1
1.3 硫化水素の性質	2
1.4 ガス拡散の影響と「高濃度硫化水素発生」の定義	3
第2章 最終処分場における高濃度硫化水素発生機構に関する文献考察	
2.1 硫酸塩還元菌の分類と生育条件に関する文献考察	6
2.2 最終処分場における高濃度硫化水素生成機構に関する文献考察とまとめ	7
2.2.1 考察	7
2.2.2 まとめ	12
第3章 最終処分場における高濃度硫化水素発生対策に関する文献考察	
3.1 高濃度硫化水素発生条件	14
3.2 まとめ	15
第4章 硫化水素発生ポテンシャルに関する実験的研究	
4.1 実験目的と概要	17
4.2 微生物による硫酸塩還元反応に関する基礎的研究	17
4.2.1 実験目的	17
4.2.2 実験方法	17
4.2.3 実験結果	20
4.2.4 考察	22
4.2.5 まとめ	25
4.3 高濃度硫化水素発生評価手法に関する研究	25
4.3.1 実験の目的	25
4.3.2 実験の全体構成	25
4.3.3 廃棄物試料の調整および選定	25
4.3.4 抽出方法の検討実験	26
4.3.5 高濃度硫化水素発生簡易判定実験（その1）	31
4.3.6 高濃度硫化水素発生簡易判定実験（その2）	32
4.3.7 考察	35
4.4 ライシメータ実験（模擬埋立実験槽）による廃石膏ボードからの高濃度硫化水素の発生 およびその機構に関する研究	37
4.4.1 実験の目的	37
4.4.2 実験方法	38

4.4.3 実験結果	40
4.4.4 考察	57
4.5 バイアルを用いた高濃度硫化水素発生機構解明	59
4.5.1 実験の目的	59
4.5.2 実験方法	59
4.5.3 実験結果	59
4.5.4 考察	60
4.6 まとめ	61
第5章 最終処分場における硫化水素による環境汚染防止対策	
5.1 新規安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生防止対策	62
5.1.1 構造面での対策	62
5.1.2 未然防止に向けた維持管理面での対応	63
5.2 既存安定型処分場における高濃度硫化水素発生による環境汚染に関する診断技術	63
5.2.1 高濃度硫化水素発生の可能性の判断について	63
5.2.2 モニタリング	64
5.3 高濃度硫化水素が発生している安定型処分場における環境汚染防止技術	64
5.3.1 問題発生時の緊急対応	64
5.3.2 改善対策	66
第6章 総括	68
謝辞	69
参考文献	69
表図写真のリスト	71
表一覧	71
図一覧	72
写真一覧	73
研究の組織	73
研究成果発表一覧	74
1 誌上発表	74
2 口頭発表	74
3 示説発表	74

第1章 緒言

1.1 研究背景と目的

今日、わが国においては循環型社会の形成を目指して、廃棄物等の発生抑制、資源の循環的な利用および適正な処分の確保を図るなど、様々な取組が進められている。しかしながら、リサイクル残渣として循環利用が困難な廃棄物が発生するのを避けることはできず、それらは最終処分場において埋立処分せざるを得なくなる。循環型社会の形成を推進し、最終処分される廃棄物の最小化を図る一方で、最終処分場は必須の施設であり、かつ、周囲の自然環境や人間の生活環境等への影響を及ぼさないように適切に運営・管理されなければならない。

しかしながら、建設系廃棄物等を主体として受け入れてきた安定型産業廃棄物最終処分場において、硫化水素ガスの発生や硫化水素を原因とする黒い水（1980年代より起こった安定型処分場排水が埋立層内で発生した硫化水素によって黒色になり、異臭を発生した環境汚染問題）や悪臭問題が全国の少なくない地域で報告されてきた。特に、平成12年に起こった福岡県筑紫野市や滋賀県栗東町の安定型最終処分場における事故や悪臭問題は、わが国の安定型最終処分場に大きな問題を投げかけた。

環境省廃棄物リサイクル部では、旧厚生省時代より硫化水素による安定型最終処分場の環境汚染問題解決のために多くの努力が払われ、その成果は「廃棄物最終処分場における硫化水素対策検討会報告書（平成12年9月）」¹⁾として公表された。その報告書の中では、硫化水素の大量発生の原因の一つとして、建設廃棄物中の廃石膏ボードの増加など、安定型廃棄物の種類の激変が指摘されている。

以上のような背景から本研究では、安定型最終処分場における硫化水素問題を本格的に解決するために、高濃度硫化水素発生の原因およびそのメカニズムを明らかにするとともに、既存最終処分場における高濃度硫化水素発生防止対策や修復対策、ならびに今後の安定型最終処分場に対する発生防止対策を提案する。

1.2 研究の概要

本研究は、次の4つの部分から構成されている。

最終処分場における高濃度硫化水素発生に関する文献考察

高濃度硫化水素の発生機構について

硫化水素発生ポテンシャルに関する実験的研究

最終処分場における高濃度硫化水素による環境汚染防止技術

1) 最終処分場における高濃度硫化水素発生に関する文献考察

高濃度硫化水素生成に関する基礎的な研究論文、安定型最終処分場からの高濃度硫化水素発生に関する研究論文、および環境汚染防止または環境改善に用いられている既存または提案されている対策技術に関する研究および報告書等を収集し、高濃度硫化水素発生の原因に関する情報を整理した。

すなわち、硫酸塩還元菌の分類と生育条件、最終処分場からの高濃度硫化水素生成の条件、最終処分場からの高濃度硫化水素発生対策、について整理した。

2) 高濃度硫化水素の発生機構について

安定型最終処分場における高濃度硫化水素の発生機構を整理した。

すなわち、高濃度硫化水素が発生するのは次の5つの条件が揃ったときであることを明らかにし、これらの条件が揃わないようにすることが高濃度硫化水素の発生抑制に有効であることを示した。

最終処分場内に硫酸塩還元菌が存在する

最終処分場内に硫酸塩(S)源が存在する

硫酸塩還元菌が増殖するに足る有機物源が存在する

硫酸塩還元菌が増殖するのに適当な温度・水分・嫌気的狀態が保持されている

発生した硫化水素と化合する物質が少ない

3) 安定型廃棄物による高濃度硫化水素発生原因の解明とその対策（硫化水素発生ポテンシャル評価とライシメータによる高濃度硫化水素発生に関する実証実験）

安定型廃棄物の硫化水素発生ポテンシャル評価および模擬埋立槽を用いた高濃度硫化水素発生のメカニズムに関する一連の実験結果の整理を行い、安定型廃棄物、特に廃石膏ボードによる高濃度硫化水素発生の原因と防止対策について明らかにした。

すなわち、安定型廃棄物の硫化水素発生ポテンシャル評価の基礎的研究として、バイアル中での硫酸塩還元

反応に関する基礎的研究を行い、これをもとにして、硫化水素発生ポテンシャル評価手法に関する研究、ライシメータ（模擬埋立実験槽）実験による廃石膏ボードからの高濃度硫化水素の発生およびその機構に関する研究、バイアルを用いた硫化水素発生機構解明、を行った。これらの実験の結果、次の事項を明らかにした。

- ・硫化水素発生ポテンシャルを有する廃棄物の判定方法として、沸騰水抽出およびオートクレーブ抽出による黒色目視判定法が簡易かつ迅速な方法として有効であることが示された。最短で3日、長くとも7～10日程度で判定可能となった。
- ・廃石膏ボードの埋立によって高濃度の硫化水素が発生することが明らかにされた。また、廃プラスチックを混合して埋め立てると、廃プラスチック類に付着した有機物（厨芥など）が硫酸塩還元菌の栄養源となり、硫化水素の発生が促進されること、一方、有機物を付着しない難燃性プラスチックを混合して埋め立てた場合でも、廃石膏ボードそのものにふくまれる有機物が栄養源となり硫酸塩還元反応が生じることが明らかにされた。
- ・特に廃棄物が水没した状態において高濃度硫化水素が発生することが明らかにされた。

4) 最終処分場における高濃度硫化水素による環境汚染防止対策

上記3)の実験結果ならびに1)の文献考察を基にして、安定型最終処分場における高濃度硫化水素における環境汚染防止対策を整理・提案した。

すなわち、新規安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生防止対策として、水分の内部貯留を回避すること、および石膏ボードなど硫化水素発生ポテンシャル

の高い廃棄物の埋立を回避することを提案した。また、既存安定型処分場における高濃度硫化水素発生に関する診断技術として、有機物が多く埋められ、特に、内部貯留している処分場においては高濃度硫化水素が発生しやすいことを示した。さらに、高濃度硫化水素が発生している安定型処分場における緊急安全対策として、現場作業員の安全確保や周辺住民等の健康被害防止を図り、次に改善対策として埋立層内部への雨水浸透の抑制や遊離鉄等が多い土材による硫化水素の吸収などを提案した。

1.3 硫化水素の性質

硫化水素（H₂S）は最も簡単な硫黄化合物である。空気より重く無色の水溶性の有毒な気体で、腐敗した卵に似た特徴的な強い刺激臭があり、目、皮膚、粘膜を刺激する。

このため、「不快なにおいの原因となり、生活環境を損なうおそれのある物質」として、悪臭防止法施行令第1条で「特定悪臭物質」に指定されている。

硫化水素の物性値を表1.1に示す。

硫化水素は毒性と可燃性を有する気体である。空気との混合物（4.5～45.5%）は高温下で爆発する。空気中に3ppbの濃度で存在すると硫化水素臭を感じる。硫化水素は中枢神経に作用して極少量でその存在が容易に感じられるにもかかわらず、高濃度では嗅覚を麻痺させ、臭いが感じられなくなる。頭痛や目がかすむ・ちかちかする等の低レベルの中毒症状は一時的なものである。

硫化水素を吸入すると血中に移行し、硫化水素が遊離したままで生体に作用し、細胞酵素のシトクロムオキシダーゼを不活性化するために中毒作用が起こると考えら

表 1.1 硫化水素の物性値

	硫化水素 (HYDROGEN SULFIDE)
化学記号	H ₂ S
分子量	34.1
CAS登録番号	7783-06-4
沸点	-60℃
融点	-85℃
水への溶解度	0.5 g/100 ml (20℃)
相対蒸気密度(空気=1)	1.19
引火性	引火性ガス
発火温度	260℃
爆発限界	4.3～46 vol% (空气中)

表 1.2 硫化水素の毒性

濃 度	症 状
0.0005～0.025ppm	ヒトのにおいの閾値
0.06ppm	においを明瞭に感知する
1～5ppm	不快臭が強い
20ppm～	結膜炎や角膜障害
200～400ppm	眼・鼻・上気道に対する灼熱性疼痛
400～700ppm	30分～1時間暴露で肺水腫が起こり生命に危険
700ppm以上	頸動脈球を刺激し反射性の呼吸中枢麻痺で即死

表 1.3 硫化水素の労働安全上の許容濃度

	許容濃度
日本産業衛生学会（1983）	10ppm
米国産業衛生専門家会議（ACGIH）	10ppm
米国職業環境大気基準	天井濃度（CL）：20ppm ピーク濃度（PK）：50ppm（10分）

れている。硫化水素の毒性は表 1.2 に示すとおりであり、700 ppm を超えると即死するとされる。ただし、硫化水素は血中で速やかに酸化され、無害で排泄されやすい硫酸塩になるため蓄積作用はないと考えられている。

硫化水素は労働安全衛生法施行令において特定化学物質（第二類物質）に指定されているほか、同法に基づく酸素欠乏症等防止規則において急性の硫化水素中毒を防止する観点から種々の規制がなされている。硫化水素の許容濃度を表 1.3 に示す。

硫化水素は大気汚染防止法において特定物質に指定され、また、悪臭防止法においては悪臭物質に指定され、敷地境界線における規制基準の範囲は 0.02 ～ 0.2 ppm となっている。

1.4 ガス拡散の影響と「高濃度硫化水素」発生の定義

安定型最終処分場の埋立層は、全体的には比較的好意的になっていても、局所的には嫌気的な部分が存在する可能性があり、そのため多少の硫化水素発生があることは十分考えられる。しかし、本研究で取り上げる埋立層からの硫化水素発生とはそのような極微量の発生ではなく、現場作業員や周辺住民に悪影響を及ぼすような濃度の場合であり、そのため本研究で言う「高濃度硫化水素」発生のレベルを定義する必要がある。

まず現場作業員にとっては、特に高濃度の暴露による「生命に危険を及ぼす毒性」が問題となる。この場合の

濃度レベルは、表 1.2 で示したように、700 ppm 以上である。

次に周辺住民にとっては、ガスの拡散による希釈を考慮すると、「生命に危険を及ぼす毒性」は考えにくい、喉の痛みや目への刺激、頭痛などの「健康影響」や「悪臭による不快感」が問題となってくる。そこで、ガス抜き管などから発生するガスが発生源からの距離によって希釈される程度を調べ、周辺環境に対して影響を与える場合の発生源の濃度レベルを評価した。

焼却施設から発生する悪臭の予測の計算などに用いられる大気の拡散式であるブルーム式を用いて、拡散希釈の程度を概算した。

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z u} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left\{ \exp\left(-\frac{(z-He)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+He)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right\} \dots (1.1)$$

ここで、

$C(x, y, z)$: 計算点 (x, y, z) での対象物質の濃度 (m^3 - 対象物質/ m^3 - 全気体)

x, y, z : 対象物質発生源からの、計算点の風下方向、水平方向および鉛直方向距離 (m)

Q : 対象物質発生流量 ($m^3/N/s$)

u : 大気風速 (m/s)

He : 有効煙突高さ (m)

σ_y, σ_z : 水平および鉛直方向の拡散パラメータ (m) である。

ガス抜き管からのガス発生量は、一般的には $0.00001 \sim 0.001 \text{ m}^3/\text{N/s}$ ($0.6 \sim 60 \text{ L/min}$) である。大気風速は 1 m/s とし、Pasquill の大気安定度は天気を本曇りとすれば「中立」となり (こうすれば、風速を考える必要がない)、風下方向距離 x (m) に対する拡散パラメータを、Pasquill-Gifford 線図から読み取ることができる。大気安定度を「中立」と仮定した場合、これはその他の大気安定度の中間にあるので、代表値として評価することとした。有効煙突高さを $0 \sim 10 \text{ m}$ 、風下方向だけを考え ($y = 0$)、地上高さ $z = 1.5 \text{ m}$ として、風下方向距離 x (m) に対して希釈されたガスの濃度 C (m^3/m^3) を求めた。

各 Q において、 He が $0 \sim 5 \text{ m}$ では He の C への影響は小さかった。 He が 10 m の場合は、 $0 \sim 5 \text{ m}$ の場合と比べて発生源近傍での C は $1/5 \sim 1/10$ 程度となる。通常、ガスの吹き上げ速度が極めて遅いことから、 He はほとんど煙突の高さで決まると考えられる。例として、 $Q = 0.001 \text{ m}^3/\text{N/s}$ としたときの、 x と C の関係を図 1.1 に示す。

そこで次に、 He は 1 m (人の身長程度) と固定したときの、 x を変化させたときの C の値を計算した。結果を表 1.4 と図 1.2 に示す。

発生源のガス発生流量が $0.0001 \text{ m}^3/\text{N/s}$ の場合を考えると、比濃度は風下距離が数百 m までの範囲で $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 程度になっている。

敷地境界がガス抜き管から 100 m 程度離れていると考えると、 $100,000$ 倍 $\sim 10,000,000$ 倍希釈されるものと推察される。そこで、希釈割合として危険側を考慮し、 $10,000$ 倍を用いることとする。敷地境界線における規制基準の範囲は $0.02 \sim 0.2 \text{ ppm}$ なので、この $10,000$ 倍は

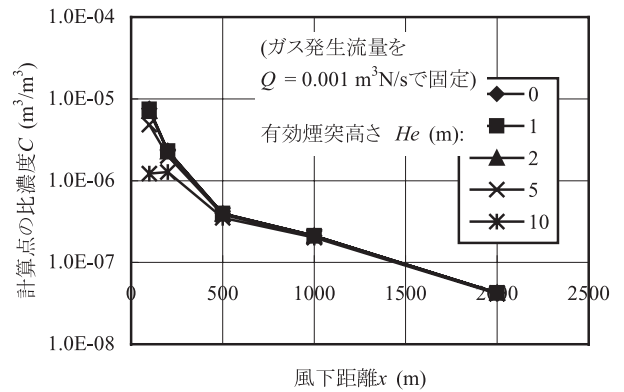


図 1.1 風下方向距離とガスの拡散希釈傾向 (ガス発生流量 Q を固定)

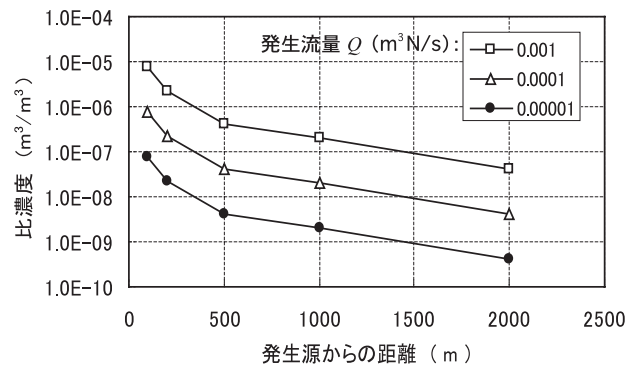


図 1.2 風下方向距離とガスの拡散希釈傾向 (有効煙突高さ He を固定)

$200 \sim 2000 \text{ ppm}$ のオーダーである。硫化水素の発生量にばらつきがあるので、安全側に考えると、ガス抜き管出口の濃度は 200 ppm となる。ガス抜き管から排出されるガス濃度は、実際に発生している埋立層内から移動する際には排出口からの空気の巻き込み (換気) により $10 \sim 数十$ 倍希釈されるものと推察される。すなわち、埋立層内で硫化水素ガスが $1,000 \text{ ppm}$ を越えて発生するようになると、ガス抜き管などから排出される硫化水素

表 1.4 プルーム式による、風下方向距離とガスの拡散希釈

風下距離 x (m)		100	200	500	1000	2000
水平距離 y (m)				0		
鉛直高さ z (m)				1.5		
有効煙突高さ He (m)				1.0		
大気風速 u (m/s)				1.0		
水平方向拡散パラメータ σ_y (m)		8	15	40	50	150
鉛直方向拡散パラメータ σ_z (m)		5	9	20	30	50
gas 排出量 ($\text{m}^3/\text{N/s}$)	計算点の濃度 C (m^3/m^3)					
	0.001	7.5E-06	2.3E-06	4.0E-07	2.1E-07	4.2E-08
	0.0001	7.5E-07	2.3E-07	4.0E-08	2.1E-08	4.2E-09
	0.00001	7.5E-08	2.3E-08	4.0E-09	2.1E-09	4.2E-10

濃度 200 ppm は、現場作業員に対して急性毒性が現れる毒性レベルであるとともに、周辺住民にとっても影響を受ける規制基準レベルに達する恐れのある濃度となる

ことが推察される。このように現場作業員や周辺住民に対して悪影響が現れる埋立層内の濃度 1,000 ppm 以上を「高濃度の硫化水素」とする。

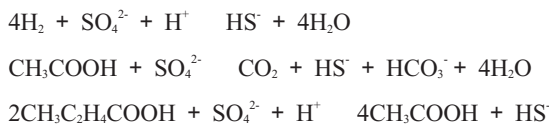
第2章 最終処分場における高濃度硫化水素発生機構に関する文献考察

本章では高濃度硫化水素生成に関する基礎的な研究論文、安定型最終処分場からの高濃度硫化水素発生に係る研究論文、および環境汚染防止または環境改善に用いられている、既存または提案されている対策技術に関する研究および報告書等を収集し、高濃度硫化水素発生の原因に関する情報を整理する。情報源としては、国内の技術情報（学会誌、雑誌、文献情報）や海外環境行政ならびに業界等の情報（インターネット HP、文献情報）を対象とした。

2.1 硫酸塩還元菌の分類と生育条件に関する文献考察

最終処分場における硫化水素の発生機構は、硫酸塩還元菌による硫酸イオンの還元によるものである。硫酸塩還元菌は絶対嫌気性のバクテリア群であり、畑土・田土・庭土等の各種土壤中に存在する。硫酸塩は、焼却灰および建設廃材（石膏）の主要成分である。

硫酸塩還元反応を以下に示す。



最終処分場で生じている硫化水素の発生は、その主体となっている微生物（硫酸塩還元菌）の生息条件から見れば、“ごくありふれたもの”といえる。硫酸塩還元菌は海底、河口、海岸部や汽水湖の底泥層、湿地帯、そし

て生活排水で汚濁された流れの遅い小河川等様々のところに生息する。汚染の少ない環境から人為汚染のある環境までいろいろなところで硫化水素の発生が見られ、地球レベルでの硫黄循環においてガス変換系の重要な過程をも担っている。ところで、この“ごくありふれたもの”といっても硫酸塩還元が生じる環境は、ごく普通の環境というわけではなく、底泥層、湿地帯、淀んだ汚い小川、あるいは最終処分場といった特異的な環境であり、すわわち大気と庶断されていること、水があること（大気との庶断の要因となる）、そして汚れた（腐敗して汚い）環境である。そこで、ここでは硫化水素の発生機構を概説し、最終処分場における高濃度硫化水素発生原因解明への足がかりを付ける。

菌の分類

硫酸塩還元菌の種類をまとめる。分類は現在 16S rRNA 塩基配列による新しい手法が開発されており、その系統分類に基づいた 32 属 118 種類（2001 年 3 月現在）を表 2.1.1³⁾ に示す。これらは、大きく 4 つの系統分類群にまとめられ、すなわち、超好熱性の古細菌、好熱性の細菌、胞子を形成するグラム陽性細菌、中温性のプロテオバクテリアである。

基質利用特性

硫酸塩還元菌を利用する基質によって分類すると、表 2.1.2 のとおりになる。なお、詳しくは松井・立脇⁴⁾の報告を参照されたい。

表 2.1.1 硫酸塩還元菌の分類（森・高見澤³⁾による）

Archaeal sulfate-reducers
<i>Archaeoglobus</i> (3)
Thermophilic sulfate-reducers
<i>thermodesulfobacterium</i> (3), <i>thermodesulfovibrio</i> (2)
Gram-positive sulfate-reducers
<i>Desulfosporosinus</i> (2), <i>Desulfotomaculum</i> (20), <i>Thermoacetogenium</i> (1)
Mesophilic gram-negative sulfate-reducers (delta-Proteobacteria)
<i>Desulfacinum</i> (2), <i>Desulfococcus</i> (1), <i>Desulfobacca</i> (1), <i>Desulfobacter</i> (6), <i>Desulfobacterium</i> (6), <i>Desulfobacula</i> (2), <i>Desulfobulbus</i> (3), <i>Desulfocarpa</i> (2), <i>Desulfocella</i> (1), <i>Desulfococcus</i> (2), <i>Desulfofaba</i> (1), <i>Desulfofrigus</i> (2), <i>Desulfofustis</i> (1), <i>Desulfofalobium</i> (1), <i>Desulfomicrobium</i> (5), <i>Desulfomonas</i> (1), <i>Desulfomonile</i> (2), <i>Desulfonatronovibrio</i> (1), <i>Desulfonatrum</i> (1), <i>Desulfonema</i> (3), <i>Desulforhabdus</i> (1), <i>Desulforhopalus</i> (2), <i>Desulfosarcina</i> (1), <i>Desulfospira</i> (1), <i>Desulfotalea</i> (2), <i>Desulfotignum</i> (1), <i>Desulfovibrio</i> (34), <i>Thermodesulforhabdus</i> (1)

The parentheses indicate the species number in the genus

表 2.1.2 硫酸塩還元菌の基質利用特性

利用できる有機物	反応式	微生物名
乳酸利用菌	不完全酸化： $2\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}^+$	<i>Desulfovibrio</i> 属・ <i>Desulfotomaculum</i> 属の多くの種類、代表的な細菌
	完全酸化： $2\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 6\text{HCO}_3^- + 3\text{HS}^- + \text{H}^+$	<i>Desulfococcus multivorans</i> , <i>Desulfosairens</i> 属
酢酸利用菌	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$	<i>Desulfobacter</i> 属
プロピオン酸利用菌	不完全酸化： $4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{HCO}_3^- + 3\text{HS}^- + \text{H}^+$	<i>Desulfobulbus</i> 属
	共生的分解（水素生産性酢酸生成菌＋水素資化性硫酸塩還元菌）： $4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{HCO}_3^- + 3\text{HS}^- + \text{H}^+$	<i>Desulfovibrio</i> sp.
高級脂肪酸利用菌（C4～C18の脂肪酸を利用）		<i>Desulfovibrio saproovorans</i> , <i>Desulfonema limicola</i> , <i>Desulfovibrio baarsii</i> （低分子有機酸も完全酸化）
芳香族利用菌	完全酸化： $4\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + 15\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}_2\text{O} \rightarrow 28\text{HCO}_3^- + 15\text{HS}^- + 9\text{H}^+$	<i>Desulfococcus multivorans</i> , <i>Desulfotomaculum sapomandens</i> , <i>Desulfosarcina variabilis</i> （安息香酸）他にニコチン酸、フェノール、インドール、カテコール等を完全酸化する菌
水素利用菌	$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{HS}^-$	化学合成独立栄養細菌（水素と低分子有機酸を資化） <i>Desulfovibrio</i> sp.
		独立栄養細菌（水素と二酸化炭素のみ） <i>Desulfobacterium autotrophicum</i> , <i>Desulfotomaculum orientis</i> 他
その他の基質利用菌		エタノール利用（ <i>Desulfovibrio carbinolicus</i> ）メタノール、蟻酸、一酸化炭素、メタン、糖

生育条件

表 2.1.2 に示したように硫酸塩還元菌は、混合系と考えることができるのでほとんどの有機物を利用し、温度も 45℃ 前後まで生育でき（特殊なものは 60℃ を越える）、pH は 6～8、そして酸素のない環境（酸化還元電位が -100 mV 以下）となれば生育できる（表 2.1.3）。これらの生育条件を考えると、埋立層内部は処分場の種類によっては、あるいは問題とされている安定型処分場においても容易に環境が整う条件となりうる。

2.2 最終処分場における高濃度硫化水素発生機構に関する文献考察とまとめ

前節では、純粋培養された硫酸塩還元菌に関する分類と生育条件について基礎科学的知見を述べた。しかし、実際の環境は様々であり、現段階ではどのような条件が整えば問題となるレベルの高濃度硫化水素が発生するのか不明な点が多い。そこでここでは実際に最終処分場の調査や最終処分場を模擬した環境での硫化水素発生に関

する文献を基にして、高濃度硫化水素発生の原因を探る。但し、ここで高濃度硫化水素発生の原因を次の二つに分けて考え、考察する。第一は硫化水素の発生は著しくないが、長い間に埋立層内に蓄積し、それが地表に出てきたとする考え方である。第二は硫酸塩還元菌の増殖環境が最適となり、急激な増殖に伴い、硫化水素が大量に発生したとする考え方である。前者の場合には埋立層内にガスの蓄積層が生じるケースであるが、埋立層中には鉄分をはじめ多くの金属を含んでおり、発生量が少ない場合には硫化水素は硫化物塩として捕捉される可能性が高く、高濃度の硫化水素を発生するケースは少ないと思われる。したがって、ここではある期間に硫化水素が高濃度に発生する原因について考察する。

2.2.1 考察

今までの研究や調査報告の多くの事実から、高濃度の硫化水素の発生の条件は、表 2.2.1 のようにまとめられる。表 2.2.2 は問題となっている安定型処分場の調査結

表 2.1.3 硫酸塩還元菌の一般的な生育環境

生育条件	微生物群	生育範囲	最適条件	菌名
温度	中温菌	15～45℃	30℃付近	多くの硫酸塩還元菌
	好熱菌	40～65℃	55℃ 75℃	Desulfotomaculum nigrificans (土壌その他に広く分布) Desulfovibrio themophilus他
pH	中性生育菌	3.4～9.5	6.5～8.0	
	特殊pH生育菌	3～4		特殊環境生息
酸化還元電位		-100mV以下		
硫化物濃度		遊離H ₂ Sで 150mg/L以下		自然界では鉄塩等と反応し、固定されるので、硫化物濃度としては800mg/L程度まで蓄積しても阻害がないこともある。
塩分濃度		陸水環境：1%未満 海洋環境：3%		

表 2.2.1 硫化水素発生の条件

-
- ①硫酸塩 (S) の存在
 - ②硫酸塩還元菌の生存
 - ③硫酸塩還元菌の基質となる有機物の存在
 - ④滞留水の存在
 - ⑤嫌気性の環境の存在
-

果⁵⁾である。この表は現在までに問題となっている安定型最終処分場の報告から浸透水あるいはボーリングコアの溶出液の硫酸イオンおよび有機物のデータおよび硫化水素発生の抽出原因をまとめたものである。一方、埋立地を模擬した硫化水素発生実験では表と同様な条件を整え、研究が行われている。これらの研究結果をまとめ、表 2.2.3 に示す。以上の実験や調査で明らかにされた結論をまとめるとつぎのようになる。

1) 硫酸塩源 (S) の存在

表 2.2.2 に示した調査結果では、筑紫野市と栗東町の最終処分場埋立層ボーリングコアサンプルや浸透水および掘り起こしによる埋立ごみサンプルが採取され、硫酸塩の分析が行われた。筑紫野市においては孔内水硫酸塩濃度が 9 ~ 838 mg/L、コアサンプル溶出濃度も 145 ~ 1,450 mg/L と同程度になっている。また、栗東町においてもコアサンプル溶出濃度が 820 ~ 1,500 mg/L、全硫黄分として 1 % 強程度の硫黄源が存在している。これは埋立層に十分な溶出硫酸塩源があることを示したものである。以上のように廃棄物埋立層内には、硫化水素を大量に発生させるに十分な硫酸塩を含有していることが推

察される。そこで徳江ら⁶⁾は、安定型処分場に搬入される可能性のある廃棄物として、土壌(畑土、田土、庭土)、木くず(おがくず、廃木材中間処理の木くずおよび製紙用チップ)、紙(ダンボール)、廃コンクリートおよび石膏ボード(廃コンクリートと石膏ボードは粒径を 5 mm 以上、5 ~ 1 mm、1 mm 以下に分けて測定)からの硫酸塩の溶出量を調べた。重量体積比(固液比) 1/10 での溶出濃度は、土壌が 20 mg/L 以下、バージンのおがくずや木くずが数 mg/L、廃木材木くずが 40 mg/L、廃コンクリートの場合は未処理の場合 50 mg/L 程度、炭酸ガス吹き込みを行うと 100 ~ 200 mg/L となった。一方、石膏ボードの場合は粒径にかかわらず 1,500 ~ 2,000 mg/L となった。これらの結果および安定型処分場の廃棄物の搬入の状況を考慮すると、高濃度の硫酸塩は廃石膏ボード由来である可能性が高い。

米国の建設系廃棄物最終処分場からの浸出水のデータ⁹⁾によると、16 施設のうち 14 施設において硫酸塩が最大 2,700 mg/L 検出されている。米国の建設解体廃棄物処分場は遮水ライナーがなく、我が国の安定型処分場に相当する。

Townsend ら¹⁰⁾は、ライシメータに建設廃棄物を充填し、浸出水を分析した。石膏ボードを 12.5 % 含む建設廃棄物(コンクリート、木材、石膏ボード他)を詰めたライシメータに模擬降雨を降らせ、浸出水を分析した結果、不飽和条件下で 280 ~ 930 mg/L、常時湛水条件下で 950 ~ 1,100 mg/L の硫酸塩を検出した。主要イオンは SO₄²⁻であり、廃石膏ボードに由来したと述べている。

表 2.2.2 安定型最終処分場の状況

	N社 日出町	N社 唐津市	S社 菊川町	S社 筑紫野市	S社 栗東町	G社 村田町
層内温度分布	33～89℃	35℃		20～65℃ *1)	17～64℃ *2)	31～52℃ *7)
硫化水素濃度	～570ppm	～1.13%		～1.5%	～1.52%	～0.5%
浸透水の状況			近日の大雨 で黒水			
浸透水の硫酸塩 (mg/L)		1432～ 1732	1140～ 1370	65～603		5.4～12
ボーリングコア溶出液 硫酸塩 (mg/L)				154～1450	820～1500 *5)	54～740
ボーリング孔内水 硫酸塩 (mg/L)				9～838 *3)	200～1200	7.8～66
ボーリング孔内水 有機物 (mg/L)				47～210 BOD	7.7～15 TOC	28～430 BOD
浸透水有機物 (mg/L)		5.6～570 BOD		6～100 BOD*4)		0.5～90 BOD
ボーリングコア溶出液 有機物 (mg/L)				2～47 BOD*6)	7.3～25 TOC*5)	23～100 BOD
硫酸塩還元菌 (MPN/L)				～10 ⁷		7.5×10 ⁵ ～ 1.5×10 ⁸
ボーリング孔内水 硫酸塩還元菌 (MPN/mL)				～10 ³		1.0×10 ⁴ ～ 1.7×10 ⁴
抽出された原因	①安定型5品 目以外の埋 立物	①安定型5品 目以外の埋 立物 ②内部の嫌気 化	①硫黄分が硫 酸還元菌に より硫化水 素が発生	①紙くず、木 屑の混入 ②水が集まり やすい地形 ③積替による 嫌気化 ④硫酸第一鉄 の注入	①石膏ボード の硫酸塩が 硫酸塩還元 菌によって 硫化水素が 発生	硫酸カルシ ウム

注*1) 64℃のみが特異的、一般的な温度範囲は20～47℃（2m深さ）

注*2) ボーリング位置によって大きく変化（縦方向には大きな分布はない→高々10℃）

注*3) 9mg/Lは孔内水がほとんどない。他の値はほぼ100-400mg/L

注*4) 経過するにしたがって減少（H11.10: 100→ H12.6: 7mg/L BOD）

注*5) ボーリングコア溶出液の濃度は層深さごとに測定したもの

注*6) BOD47mg/Lは一ヶ所のみ。他は20mg/L以下。

注*7) 保有水の温度

Weberら¹¹⁾の実験結果（54 m²の試験セルを4箇所作成：ライニングし、廃棄物を埋立て、浸出水サンプルを6カ月間分析した）によると、平均880 mg/Lの硫酸塩を検出した。Jang¹²⁾らは、さらに、石膏ボードを12.4%含む建設廃棄物を詰めた1.2mのライシメーターを、5本連結したものと、1本のものとの浸出水を365日分析した。硫酸塩はどちらにおいても当初1,000 mg/Lを超える濃度であったが50日の間に急速に減少し、150日以降から再度増加した。1本のライシメーターでの平均は225 mg/L、5本連結したものの平均は794 mg/Lであった。また、溶解性硫化物は、1本のライシメーターでは80日目頃にピークを迎えた後減少し、ほぼ一定値となった。5本連結したものでは110日目頃から減少したが、1本のものほど減少は顕著ではない。定常値は1本ものでは約7 mg/L、5本連結したものでは

約20 mg/Lであり、強い臭気が発生したと述べている。

なお、焼却灰（一般廃棄物、ストーカ炉、機械化バッチ焼却式）が、約1,600 g/tの硫酸塩を含むことが報告されている¹³⁾。

2) 硫酸塩還元菌が存在

硫化水素が発生している安定型処分場について、硫化水素濃度と硫酸塩還元菌数が測定された。

筑紫野市では、ボーリング吐出孔における硫化水素濃度が1,400 ppm（試料数6の算術平均）のとき、ボーリング調査による埋立層中の硫酸塩還元菌数は 2.6×10^4 個/mL（試料数18の幾何平均）、ボーリング孔内水中の硫酸塩還元菌数は 3.3×10^5 個/mL（試料数6の幾何平均）であった。

村田町では、ガス抜き管における硫化水素濃度が87 ppm（試料数5の算術平均）のとき、ボーリング調査に

表 2.2.3 模擬実験による硫化水素の発生

実験の内容	有機物濃度 (mg/L)	有機酸の蓄積 (mg/L)	硫酸塩濃度 (mg/L) 温度条件	硫酸塩還元反応の程度	文献
硫酸イオン添加 有機物はチップ、 段ボール	①チップ 1% : 88 TOC	なし	100~140 Temp: 30°C	2 *	徳江ら ⁶⁾
	②チップ 5% : 170 TOC	なし		13 *	
	③ダンボール1% : 231 TOC	200-1000		8 *	
	④ダンボール2% : 397 TOC	400→3000		10 *	
焼却灰溶出液を数 段階に希釈を行い 硫酸塩還元実験	溶出液希釈倍率 (1, 2, 10, 20, 0) のTOC(390, 195, 39, 20, 0)		約500, 250, 50, 25, 0 Temp: 35°C	TOCが195 以上で硫化 水素発生	宮脇ら ⁷⁾
	溶出液希釈倍率(1, 1.25, 1.4, 2.5, 5, 0)のTOC(510, 408, 306, 204, 102, 0)		約500, 400, 350, 125, 100, 0)	TOCが204 以上で硫化 水素発生	
石膏ボード	乳酸Na 1g + ブドウ糖2g + 酵母抽出物乾燥粉末1g を300mL → 6日目乳酸 2mL添加		飽和濃度 約1300mg/L Temp: 36°C	10日後 1600ppm	菊池 ⁸⁾
石膏	乳酸Na 3.5g + 酵母抽出物 乾燥粉末1gを300mL → 3日目に1.5mL, 6日目に 2mL乳酸添加(TOC 2730 mg/L)		飽和濃度 約1300mg/L Temp: 36°C	5日後 6000ppm 10日後 9000ppm	

*注) 硫酸塩還元反応速度: (mg SO₄²⁻/L/日)

よる埋立層中の硫酸塩還元菌数は 1.0×10^2 個/mL (試料数 17 の幾何平均)、ボーリング孔内水中の硫酸塩還元菌数は 1.3×10^4 個/mL (試料数 2 の幾何平均) であった。

O市では、ボーリング吐出孔における硫化水素濃度が 2800 ppm (試料数 6 の算術平均) のとき、ボーリング調査による埋立層中の硫酸塩還元菌数は 8.4×10^3 個/mL (試料数 4 の幾何平均)、ボーリング孔内水中の硫酸塩還元菌数は 2.7×10^2 個/mL (試料数 3 の幾何平均) であった。

以上から、埋立層から硫化水素が 100 ~ 1,000 ppm で発生している場合の硫酸塩還元菌の数は、埋立物の溶出液では 10^4 個/mL 程度、埋立層の浸透水中では 10^2 ~ 10^5 個/mL であった。

なお、大阪湾の北港最終処分場パイプ内の浸出水を培養した結果からは、硫酸塩還元菌が 210 ~ 2,100 MPN/mL (1996年6月11日採取、50 で1週間培養)、15 ~ 2,400 MPN/mL (1996年11月11日採取、30 または 50 で1週間培養) 測定されている¹⁴⁾。

福岡大²¹⁾が大型実験槽に充填する廃棄物中の硫酸塩還元菌を分析した結果によると、コンクリート塊(再生用材)中に 3 MPN/g、木屑中 13 MPN/g、廃プラスチック中 1 MPN/g、解体廃棄物中 79 MPN/g、土砂(真砂土)中 33 MPN/g と、解体廃棄物と土砂中に多く含まれていた。なお、充填廃棄物中の平均は 13 MPN/g であった。

3) 硫酸塩還元菌の基質となる有機物の存在

表 2.2.3 に示した実験結果において、徳江ら⁶⁾および宮脇ら⁷⁾に共通していることは、いずれも TOC 濃度が約 200 mg/L 以上でなければ硫化水素の発生が起これないということである。一方、菊池⁸⁾によると高濃度の硫化水素が生じる有機物濃度は、TOC で 2,000 mg/L 以上になると結論づけている。これらの結果は、有機物の濃度の差はあれ、高濃度の有機物が存在しなければ高濃度の硫化水素の発生が起これないことを示したものである。

実際の処分場では、表 2.2.2 に示したように唐津市の場合の浸透水の BOD が 5 ~ 570 mg/L および筑紫野市の 100 mg/L と非常に高いものがある。また筑紫野市の層内水(ボーリング孔内水)の BOD も 46 ~ 210 mg/L と高い。一方、筑紫野市および栗東町のボーリングコアサンプルの溶出有機物濃度は、筑紫野が 2 ~ 47 mg/L BOD、栗東町が 7.3 ~ 25 mg/L TOC と高くない。ボーリングコアはボーリング時にスムーズな作業を行うために、注水がおこなわれたり、ボーリングの過程で脱水が起こっている可能性があり、正しい溶出値を反映しない可能性も考えられる。以上のように実際の安定型処分場において埋立層内で硫酸塩を還元し、高濃度の硫化水素を発生させるには、硫酸塩還元菌の基質となる高濃度の有機物を含有している必要があることが推察される。

硫酸塩還元菌の基質としては表 2.1.2 に示したように

水溶性の低分子有機物であることが必要である。乳酸や酢酸などはその典型である。徳江ら⁶⁾の実験(表 2.2.3 参照)によっても 1,000 ~ 3,000 mg/L の有機酸が検出された。安定型廃棄物に混入して処分場に搬入された有機物は、そのままでは硫酸塩還元菌にはほとんど利用されない。好気性あるいは嫌気性雰囲気の下で微生物によって分解され、低分子の有機物になって初めて利用される。有機物の低分子化の過程は一般に図 2.2.1 のように示される。有機物の分解は好気的な分解と嫌気的な分解に分けられる。有機物の嫌気生分解は、一般に好気生分

解に比べて遅い。そのため埋立層内での水溶性の低分子有機物の生成は、分解速度の大きな好気生分解によることが考えられる。降雨の後に晴天が続き、気温が上がったところで硫化水素の発生が観測されることが多いことが経験的に示されているが、この好気生分解による低分子有機物の供給によるものと推測される。即ち、図 2.2.2 に示すように 降雨による不飽和水の埋立層内下方への移動によって大気が埋立層内に引き込まれ酸素が供給されることにより、あるいは 降雨が少ない時期に比較的乾燥し、また大気が浸透している埋立廃棄物層

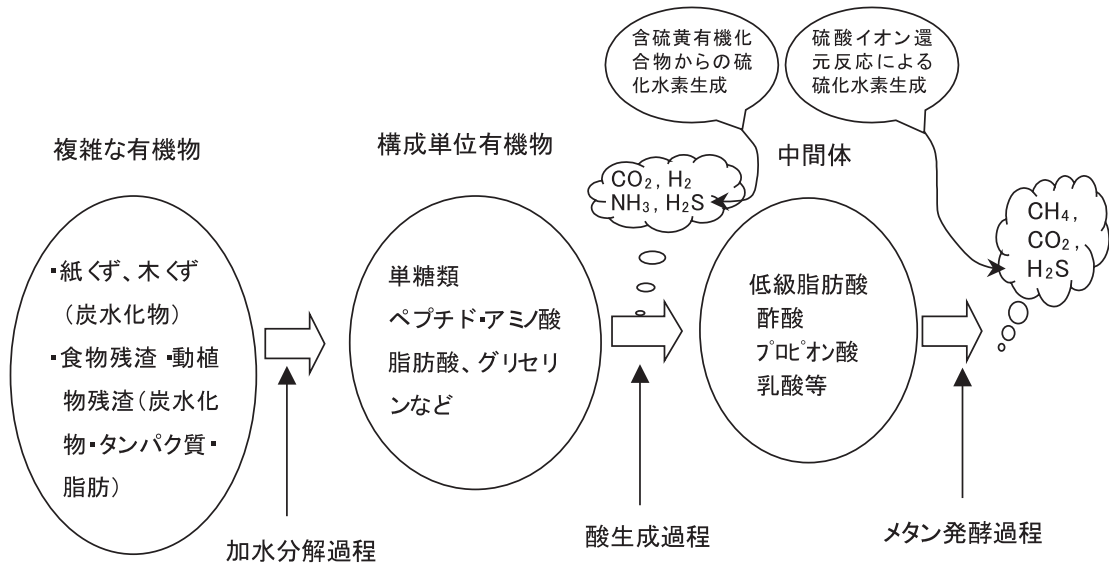


図 2.2.1 有機物の分解過程と硫化水素生成

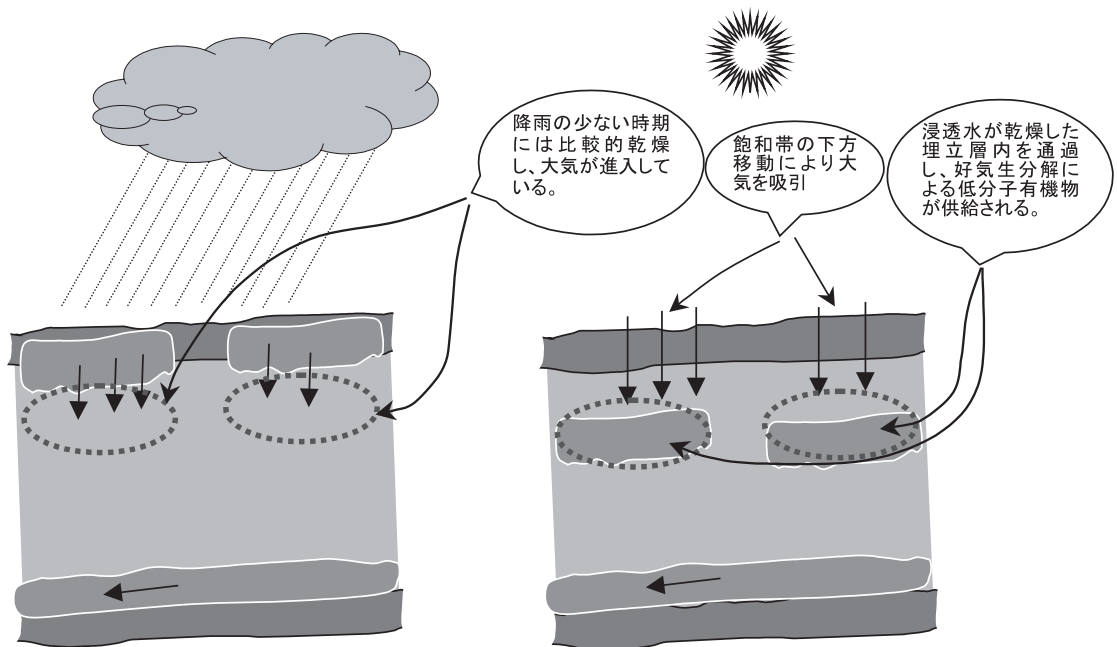


図 2.2.2 埋立層内での不飽和水分移動による大気の進入の模式図

に、降雨により浸透水が浸潤して部分的な飽和水帯が生じ、好気生分解が促進されるものと考えられる。

また、カナダのプリティッシュ・コロンビア州の硫化水素発生制御プロジェクトの報告書¹⁵⁾においては、廃石膏ボードに重量で0.5%のデンプン糊が含有していることが示されていた。

なお、栗東町の処分場では、大量の木片があった深さで硫化水素の発生が抑えられていたことが報告されている¹⁶⁾。上田¹⁷⁾は、硫酸塩還元菌はpH6より低くなると活動が低下することが一般に知られているとしており、徳江ら⁶⁾の実験でもおがくずの場合、硫酸イオンの還元速度が小さいことが観察されたが、おがくずからの大量の含フェノール様化合物の溶出および揮発性脂肪酸の生成に伴うpH低下のためとしている。栗東町の処分場においても、木片の生物分解物の存在により、pHが低下し、嫌気性菌の活動が抑えられたとしている。

武下ら¹⁸⁾は、安定型処分場に搬入される廃棄物のうち、有機物を大量に含む解体コンクリート片、廃プラスチック、ゴムくずに含まれる化学物質を調査し、そのうち試薬として購入可能なもの20mgを浸出水200mLに添加し、硫化水素の発生実験を行った。その結果、グルコン酸ナトリウム、酢酸ビニルモノマー、キシロース、フタル酸ジブチルを添加した場合、約50日後に1,000ppm～10,000ppmの硫化水素が発生した。アラビアゴム粉末、カルボキシメチルセルロースナトリウムでは10～100ppm発生し、一方、溶性デンプンでは実験開始後1,000ppmまで発生したものが30日を過ぎるとほぼ発生がみられなくなった。これは、廃棄物に含まれる有機物が他の微生物（特に好気性微生物）の代謝産物などとして間接的に硫酸塩還元菌の基質となっている可能性を示唆しているとしているが、溶性デンプンの場合は、有機酸生成によるpH低下による阻害が考えられる。

4) 滞留水の存在

安定型最終処分場については、搬入可能な廃棄物の化学的性状から遮水シート等を設置する必要がないので、場合によっては地下水位が埋立層底面より上部になることも考えられる。調査された筑紫野市および栗東町の処分場では埋立層底面より上に地下水位を有しているところもあり、またそれ以下になっているところもあった。一方、安定型処分場には層内に浸透してきた雨水や処分場外部から侵入してくる地下水を排除する集水管やガス抜き管（縦坑）は、法的には設置の義務がない。したが

って埋め立てられる廃棄物の種類や深度、あるいは埋立方法によっては層内の透水係数が小さくなり、埋立層内に湛水を起こす場所が生じる。このような状況は埋立層内をよりいっそう嫌気的な環境を作ることになり、硫酸塩還元反応を加速させる原因ともなる。

カナダのプリティッシュ・コロンビア州でも、最終処分場における臭気の問題が発生したが、問題となった処分場では、降雨量が多くて地下水位が高い状況にあったことが指摘されている^{12), 19)}。また、地方によっては、都市ごみ処分場は石膏ボードを受け入れていたものの、硫化水素の発生問題は報告されていないが、これらの処分場では水分量が少なく、また、石膏ボードの量が少ないためとしている¹²⁾。

5) 嫌気性の環境

微生物が息する環境や化学物質が存在している環境の酸化度や還元度を表す指標に酸化還元電位（ORP）が利用される。特に嫌気性微生物の培養には酸化還元試薬や電位計によりそのレベルをコントロールすることによって微生物の増殖を保證することができる。菊池ら⁸⁾は硫化水素の大量の発生したときのORPが-350mV程度になることを示した。また、里内ら²⁰⁾は都市ごみ焼却施設灰だし汚水を用いた硫化水素発生実験で、-200mV付近から硫酸塩の還元が開始されたと報告し、嫌気性の強い環境でしか大量の硫化水素の発生がないことを示した。Jangら¹²⁾の1本もののライシメーターの実験では、時間の経過と共に急激に低下した後、-270～-380mVで推移した。一方、実際の最終処分場の層内のORPは、筑紫野市の場合、ボーリング孔内水において-67～-154mVとなっていた。ORPは孔内水を取り出して測定されているので、埋立層内ではこれらの値よりももっと低くなっているものと考えられる。以上のように埋立層内では硫酸塩還元菌が硫酸塩の還元を活性に行うのに十分に嫌気的な環境が整っているものと推察される。

2.2.2 まとめ

前項で述べた文献考察を踏まえると、現在、想定される発生機構ならびに条件は次のように考えられている。

埋立処分された廃棄物に含まれる硫酸塩化合物等や土壌中の硫酸塩が、最終処分場内に棲息する硫酸塩還元菌による有機物の代謝過程で、硫化物イオン（S²⁻）に還元される。

この硫化物イオンが他の物質と結合することなく、埋立物中の間隙水に溶解していき、濃度が高まり飽和すると、液相から気相へと硫化水素（ H_2S ）ガスとして放出される。

上記の現象が発生するには、次のような条件が必要である。そして、これらの条件が全て整った場合に、高濃度硫化水素が発生すると考えられる。

最終処分場内に硫酸塩還元菌が存在する

最終処分場内に硫酸塩（S）源が存在する

硫酸塩還元菌が増殖するに足る有機物源が存在する

硫酸塩還元菌が増殖するのに適当な温度・水分・嫌気的狀態が保持されている

発生した硫化水素と化合する物質が少ない

したがって、これらの条件が整わないようにすることで、高濃度硫化水素問題を抑制することが可能と考えられる。

第3章 最終処分場における高濃度硫化水素発生対策に関する文献考察

前章でまとめたとおり、最終処分場埋立層内で硫化水素の発生を抑制するには、以下の条件のうちのいずれか一つをとり除けば達成可能である。

最終処分場内に硫酸塩還元菌が存在する

最終処分場内に硫酸塩(S)源が存在する

硫酸塩還元菌が増殖するに足る有機物源が存在する

硫酸塩還元菌が増殖するのに適当な温度・水分・嫌氣的状態が保持されている

発生した硫化水素と化合する物質が少ない

なお、硫酸塩還元菌は、環境常在菌であり、その存在を回避することはできない。そのため、本説では ~ の切除が文献考察の対象となる。

3.1 高濃度硫化水素発生条件

1) 硫黄源(S)

(1) 廃棄物からの硫化水素発生ポテンシャルの評価

硫酸塩源を含有する廃棄物の埋立を未然防止する目的で安定型廃棄物の硫化水素発生ポテンシャルを評価する方法についての検討がなされている^{21), 22)}。国立環境研究所によるこの研究では、硫化水素迅速測定法および簡易硫化水素発生判定(目視判定)法の開発を目的として、建設系破碎分別残さおよび解体系廃石膏ボードに、6種類の鉄塩(硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸第二鉄アンモニウム)をそれぞれ濃度レベルを3段階に変え(0.01、0.005、0.001 mol/L) 35℃ 恒温培養し黒色変化を観察した。3~7日にて黒色変化が観察され、バイアル内の空気相を窒素ガスに置換する培養法が迅速判定法として有効な方法であることを示した。さらに、硫化水素発生の目視判定が可能であること、第一鉄塩が優れていること、添加濃度では0.005 mol/Lが最も適切な濃度であることが示された。

また、建設系破碎分別残さ、紙を分離していない廃石膏ボード、紙を分離した廃石膏ボードを、湯浴(50、75、90℃) 沸騰水注水、超音波抽出(25、50℃) 。

オートクレーブの4つの抽出方法により、抽出特性を検討した。その結果、オートクレーブ抽出法が最も抽出量が大きいことを明らかにした。抽出のための要件とし

て、微生物分解性有機物が抽出されること、抽出が時間や温度条件により変動を生じないこと、本評価法が安定型廃棄物が硫化水素を発生するかどうかの判定法として利用されることを考えて簡便な方法であること、を考慮し、精密抽出法としてオートクレーブ抽出法、簡易抽出法として沸騰水注入法が提案された。

(2) 廃石膏ボード由来硫酸塩による硫化水素発生模擬埋立実験

樋口ら²²⁾は、安定型最終処分場を模擬した大型埋立実験槽(幅10m、長さ10m、深さ2.5m)に廃石膏ボードを含む廃棄物(計63.7t)を充填し、硫化水素発生実験を行った。実験槽内部は嫌気条件が保たれていた。実験開始後72日においても、硫化水素の発生はみられなかったが、138日目に大型埋立実験槽上部を密閉すると、埋立層内で数ppm~50ppm程度の硫化水素の発生がみられた。槽内滞留水中の硫酸イオンは、1,500mg/L程度と高濃度を維持しており、埋立ごみから十分な量の硫酸塩が供給されていた。なお、埋立ごみの組成分析ならびに内部滞留水の分析から、充填した廃棄物から溶出した硫酸塩の大部分は廃石膏ボードと解体系建設廃棄物に起因すると思われた。

Townsendら²³⁾は、実験室で模擬実験槽を設け、石膏ボードを含む廃棄物を埋め立てた場合の硫化水素発生実験を行った。廃石膏ボードを詰めた模擬埋立槽の上部を砂、粘土、石灰調整砂(lime-amended sand)、粗いコンクリート(coarse concrete)および細かいコンクリート(fine concrete)で覆い、内部の硫化水素発生量や上部への放出量を測定した。この実験は、硫酸塩含有廃棄物が主要原因と思われる硫化水素発生を実証的に行った実験報告である。

2) 有機物源

樋口らの大型埋立実験槽における模擬実験²²⁾において、実験槽上部を密閉してから後の、硫化水素濃度は経過日数と共に減少する傾向が見られた。また、TOC、BODが減少した。これは硫酸塩還元反応による有機物の消費と推測している。以上より、この実験系での硫酸塩還元反応は、有機物量律速と結論づけている。

一方、小野ら²⁴⁾は建設混合廃棄物選別物(新築系および解体系)および廃石膏ボードによる硫化水素生成実験を行い、高濃度硫化水素発生の原因を検討した。彼ら

は、急性毒性が現れるレベル（1,000 ppm）を限界濃度と位置づけ、安定型最終処分場搬入廃棄物を「建設混合廃棄物選別物の埋立に関しては熱しゃく減量 20 % 以下、廃石膏ボードの埋立に関しては熱しゃく減量 4 % 以下」に規制することを提案した。また、廃棄物溶出試験の溶出液中の TOC 濃度を 30 mg/L 以下であれば、埋立層内硫化水素濃度が 1,000 ppm を越えることはない結論づけた。

3) 硫酸塩還元菌の増殖に適切な環境

樋口らおよび Townsend らの研究から、硫化水素の発生あるいは高濃度発生には、覆土の難透気性が強く示唆された。また、樋口らは、非滞水層における硫化水素の発生を否定した。

滞水状態が硫酸塩還元活性を高めることは、カナダのバンクーバー周辺で問題となった処分場における降雨が多くて地下水位が高い状況からも指摘された²⁵⁾。この現場では酸化カルシウムを添加することにより、硫化水素発生防止対策がとられた。これは、高 pH を保持することにより、微生物の酵素活性を阻害することによるものである。また、逆に pH 6.0 以下でも硫酸塩還元菌の生育が阻害されることが知られている。

4) 硫化水素と反応（捕捉）する物質

渡辺ら²⁶⁾は、硫化水素が溶存して黒色化した悪臭を放つ埋立地浸透水に対して吸着除去のための実験を行った。実験は関東ロームに代表される活性な遊離酸化鉄を大量に含む火山灰土壌の硫化物イオンの吸着除去能力を明らかにするものである。その結果、火山灰土壌で処理することにより、硫化物イオンが極めて効果的に除去できることを明らかにした。また、含鉄量の増加により除去効率が向上することも示された。

また、わが国に存在する含鉄土壌 18 種の硫化物イオン除去性能も検討された。その結果、阿蘇黒ボク土や阿蘇黄土が、捕捉効率の良い土壌であることが分かった。硫化物イオンの土壌への捕捉量が最大となる pH 値は、土壌により異なるが、中性付近となることを示した。また、阿蘇黄土や阿蘇黒ボク土は、他の土壌と比較すると数倍の硫化物イオン捕捉能力を持っていることを明らかにした。また、硫化物イオン捕捉土質資材として以下の条件を示した。

- 必要条件 : (1) 土壌が還元性でないこと
(2) 鉄含量が多いこと
(3) 土壌が利用可能な範囲に分布していること

最適土壌種：アロフェン質の火山灰土壌であり、赤色土・黄色土（赤黄色土）、黒ボク土・淡色黒ボク土、粗粒黒ボク土

また、添加土壌 pH と硫化物捕捉量の関係²⁸⁾を検討し、高 pH の有効性を示した。さらに、含鉄廃棄物であるグラインダーダストやショットブラストの硫化水素捕捉性能を検討し、添加資材として非常に有効であることも示した。

Reinhart ら^{29), 30)}は、覆土資材（0.3 m 厚さの砂、微細コンクリート、コンポスト、石灰添加土壌（1, 3 %））の硫化水素の除去性能を検討し、石灰添加が有効なことを示した。

一方、武下ら³¹⁾は、酸化剤添加（過酸化水素水およびさらし粉（有効塩素 60 %））による硫化水素の分解特性を調べ、その有効性を示した。

3.2 まとめ

1) 硫酸塩源（S）

福岡大およびフロリダ大において廃石膏ボードを含む廃棄物を用いた模擬埋立実験が行われ、埋立層内から高濃度の硫酸塩および硫化水素が検出された。したがって、最終処分場内の硫酸塩源を削減する必要がある。国立環境研究所で研究開発が進められた硫化水素発生ポテンシャル評価法では、1 週間程度の培養で目視判定が可能となった。有用な評価ツールであるが、さらに検討を行い、手法を確立することが望まれる。

2) 有機物源

樋口らの模擬埋立実験系での硫酸塩還元反応は、有機物量が律速になっていたと考えられた。また、小野らにより、廃棄物溶出試験の溶出液中の TOC 濃度を 30 mg/L 未満にすれば、埋立層内の気相中の硫化水素ガス濃度を急性中毒濃度レベル 1,000 ppm 未満に抑えられことが示された。

3) 増殖に適切な環境

有機物の削減、嫌気性状態の改善、雨水排除が必要である。

なお、カナダのバンクーバー地域地方での対策の研究では、酸化カルシウムの添加が効果的であることが示された。

4) 硫化水素と反応（捕捉）する物質の存在

硫化水素の捕捉資材として、自然土壌や含鉄廃棄物資材の有効性が確かめられた。

第4章 硫化水素発生ポテンシャルに関する実験的研究

本章では安定型最終処分場からの硫化水素発生メカニズムを検証するとともに、硫化水素の発生抑制対策を提案するための硫化水素発生ポテンシャルに関する実験的研究に関して報告する。

4.1 実験目的と概要

最終処分場における高濃度硫化水素の発生要因は前章で述べたとおりであり、5つの条件が揃ったときに硫化水素が発生する。そのため、これらの5つの条件のいずれかを、構造面または維持管理面で断ち切ることで高濃度硫化水素の発生を抑えることができる。

高濃度硫化水素の発生に必要な条件のうち、「最終処分場に硫酸塩還元菌が存在すること」については、自然界には硫酸塩還元菌はどこにでも存在することから、防ぐことは非常に困難である。

一方、「発生した硫化水素と化合する物質が少ない」という条件に関しては、硫化水素と化合する物質を多く含む覆土を用いることで、高濃度硫化水素が発生したとしても最終処分場の系外への排出を防ぐことができることが小野ら^{26), 27), 28)}によって報告された。これは硫化水素が発生した場合の事後的な対応や、硫化水素の発生を前提とした上での対策としては非常に有効である。

高濃度硫化水素の発生そのものを抑制するためには、「最終処分場内に硫酸塩源が存在する」とことと「硫酸塩還元菌が増殖するに足る有機物源が存在する」ことが根元的な対策となる。すなわち、このような硫化水素発生ポテンシャルを有する廃棄物の埋立を行わないという維持管理面での対策が重要であり、実際の埋立処分の現場では埋立ごみの搬入前検査で対応可能である。安定型最終処分場への埋立物の品目については、安定五品目の指定に加えて、建設混合廃棄物に関する熱しゃく減量基準(5%以下)によって適正処分が担保されているが、これらを満たしたとしても硫化水素の発生ポテンシャルを予測することはできない。そこで、本章では廃棄物の硫化水素発生ポテンシャルを迅速かつ簡易に把握する手法の開発を目的として、硫化水素発生ポテンシャルを評価する手法を開発する(4.3)。また、このような硫化水素発生ポテンシャルを有する廃棄物としては、廃石膏ボードが該当することが既存の文献等から示唆されている

が、他の安定型廃棄物に付着物として存在する紙や木くずなどからの有機物の供給がなくても石膏ボード自体が持っている有機物により、高濃度の硫化水素が発生することを埋立処分シミュレータを用いたライシメータ実験により実証する(4.4)。

「硫酸塩還元菌が増殖するのに適当な温度・水分・嫌気の状態が保持されている」状態を回避するためには、雨水排水によって内部への雨水の浸透を防ぐことや埋立層内に浸透した雨水等を貯留させない埋立構造とすることが重要となる。一方、これらの構造が適切に機能するよう点検・保守を行うなど適正な維持管理が必要となる。また、これまでの悪臭発生の事例調査や文献調査では、地下水位が高いことや大雨の後に高濃度硫化水素の発生がしばしば報告されている。そこで、本章では含水率と高濃度硫化水素発生との関係を明らかにする(4.5)。

以上の実験を効率よく進めるために、予備実験としてバイアル反応容器中での硫酸塩還元反応に関する基礎的研究を行った(4.2)。表4.1.1に高濃度硫化水素の発生要因と対策、そして本章で行った研究の対応関係をまとめた。

4.2 微生物による硫酸塩還元反応に関する基礎的研究

4.2.1 実験目的

安定廃棄物の硫化水素発生ポテンシャル評価の基礎的研究として、安定型廃棄物、特に建設廃棄物によるバイアルを用いた高濃度硫化水素発生に関する抽出液の性状や培養条件、硫化水素の発生特性について基礎的な要件を把握することを目的とする。

4.2.2 実験方法

建設系廃棄物の破碎選別施設から採取したがれき類や廃石膏ボード類などの廃棄物の抽出液を用いて、培養実験を行った。

具体的には、10種類の試料から有機成分や無機成分を温水、もしくは硫酸塩還元菌が繁殖しやすいように栄養液等を添加し加温した培養液を用いて抽出し、密閉状態で培養実験を行った。各培養実験に用いた建設廃棄物の調整およびその他設定条件を表4.2.1に示す。

表 4.1.1 高濃度硫化水素発生の必要条件をとり除くための対応と課題

高濃度硫化水素発生に必要な条件	構造面での対応	維持管理面での対応	課題および本実験での対応
①埋立層内に硫酸塩還元菌が存在する	硫酸塩還元菌は自然界の常在菌であるからその存在をなくすことは不可能		—
②埋立層内に硫酸イオン源が存在する	構造面での対応は不可能	一定以上の硫酸塩含有廃棄物は埋め立てない	埋立廃棄物の硫化水素発生ポテンシャルの把握方法が確立していない。 ⇒「4.3 高濃度硫化水素発生評価手法に関する研究」 石膏ボードの埋立による高濃度硫化水素の発生が実証されていない ⇒「4.4 ライシメータ実験（模擬埋立実験）」
③硫酸塩還元菌が増殖するに足る有機物源が存在する	有機物の少ない原地盤に立地する	一定以上の有機物を含む廃棄物は埋め立てない	
④硫酸塩還元菌が増殖するのに適当な温度・水分・嫌気の状態が保持されている	浸透水集排水管などによって浸透水を内部貯留させない構造とする。雨水排水によって内部への雨水の浸透を防ぐ	浸透水集排水や雨水排水設備が適切に機能するよう点検・保守を行う	「4.2 微生物による硫酸塩還元反応に関する基礎的研究」 体積含水率による硫化水素の発生機構が未解明。 ⇒「4.5 バイアルを用いた高濃度硫化水素発生機構解明」
⑤発生した硫化水素と化合する物質が少ない	硫化水素と化合する物質を含む材質の覆土を行う		高濃度硫化水素が発生した場合の事後的な対応として非常に有効であるが、硫化水素自体は埋立地内部で発生する

1) 試料調製

実験試料は、破碎選別施設から採取した建築系廃棄物の選別物を用いた。破碎選別施設の基本フローは図 4.2.1 のような施設で、破碎機や篩の種類および数は施設により異なっていた。これらの破碎選別施設から 61 検体の試料を採取し、建築系混合廃棄物と廃石膏ボード類の選別物に大別した。また、これらの試料の組成により、それぞれ次の 5 種類に細分した。

建築系混合廃棄物の選別物は、採取した 43 検体の熱しゃく減量の範囲ごとに、0 - 5 %、5 - 10 %、10 - 30 %、30 - 50 %、> 50 %の 5 段階に分類し、複数の試料の同じ熱しゃく減量のものを等量混合して実験試料とした。これら試料の特徴をあげると、熱しゃく減量が 10 %未満までの選別物は砂・砂利・残土に少量の紙くず・木くず・廃プラ類の混入があり、熱しゃく減量が 10 %以上の選別物は小片可燃物から粗大可燃物へと変

化していた。

次に、廃石膏ボード類の選別物は主に石膏部分と紙部分に選別され、また、施設によってはダストが分別されていたので、18 検体の試料を採取した。これらの試料についても 5 段階に分類した。まず石膏部分については、溶出試験における BOD 成分が 30 mg/L 未満のものと 30 mg/L 以上のものに分類し、さらに、硫酸塩還元菌の適性 pH 値である 3.4 - 9.5 程度を超える強アルカリ性の廃石膏ボードの 3 種類に分類して実験試料とした。さらに、ダストと紙類に分類し、5 段階の分類ごとにそれぞれ等量混合した。

これらの試料は、原則として粉碎又は破碎して 2 mm 以下に篩別した。ただし、石膏ボードの紙部分は粉碎して繊維状とし、建築系混合廃棄物選別物の紙くず・廃プラ類等は、5 mm 四方程度に破碎して実験に供した。

表 4.2.1 培養実験に用いた建設系廃棄物の種類

RUN	廃棄物の種類	混合検体数	バクテリアスパイク 1 mL	栄養パック※	pH調整	各検体数
1	混合廃棄物 (ig.Loss 0-5%)	12検体	添加	無添加	pH 7.4	50mL×5
				①添加	pH 7.3	50mL×5
				②添加	pH 7.3	50mL×5
2	混合廃棄物 (ig.Loss 5-10%)	9検体	添加	無添加	pH 7.5	50mL×5
				①添加	pH 7.1	50mL×5
				②添加	pH 7.3	50mL×5
3	混合廃棄物 (ig.Loss 10-30%)	9検体	添加	無添加	pH 7.4	50mL×5
				①添加	pH 7.1	50mL×5
				②添加	pH 7.4	50mL×5
4	混合廃棄物 (ig.Loss 30-50%)	5検体	添加	無添加	pH 7.2	50mL×5
				①添加	pH 7.2	50mL×5
				②添加	pH 7.4	50mL×5
5	混合廃棄物 (ig.Loss >50%)	8検体	添加	無添加	pH 7.2	50mL×5
				①添加	pH 7.4	50mL×5
				②添加	pH 7.3	50mL×5
6	廃石膏ボード (石膏部分)BOD<30	2検体	添加	無添加	pH 7.4	50mL×5
				①添加	pH 7.3	50mL×5
				②添加	pH 7.5	50mL×5
7	廃石膏ボード (石膏部分) BOD>30	6検体	添加	無添加	pH 7.4	50mL×5
				①添加	pH 7.2	50mL×5
				②添加	pH 7.4	50mL×5
8	廃石膏ボード (石膏部分) pH>10	1検体	添加	無添加	pH 7.3	50mL×5
				①添加	pH 7.4	50mL×5
				②添加	pH 7.2	50mL×5
9	廃石膏ボード (ガスト部分)	2検体	添加	無添加	pH 7.4	50mL×5
				①添加	pH 7.3	50mL×5
				②添加	pH 7.3	50mL×5
10	廃石膏ボード (紙部分)	7検体	添加	無添加	pH 7.2	50mL×5
				①添加	pH 7.5	50mL×5
				②添加	pH 7.5	50mL×4

※栄養パックの成分は表4.2.2を参照

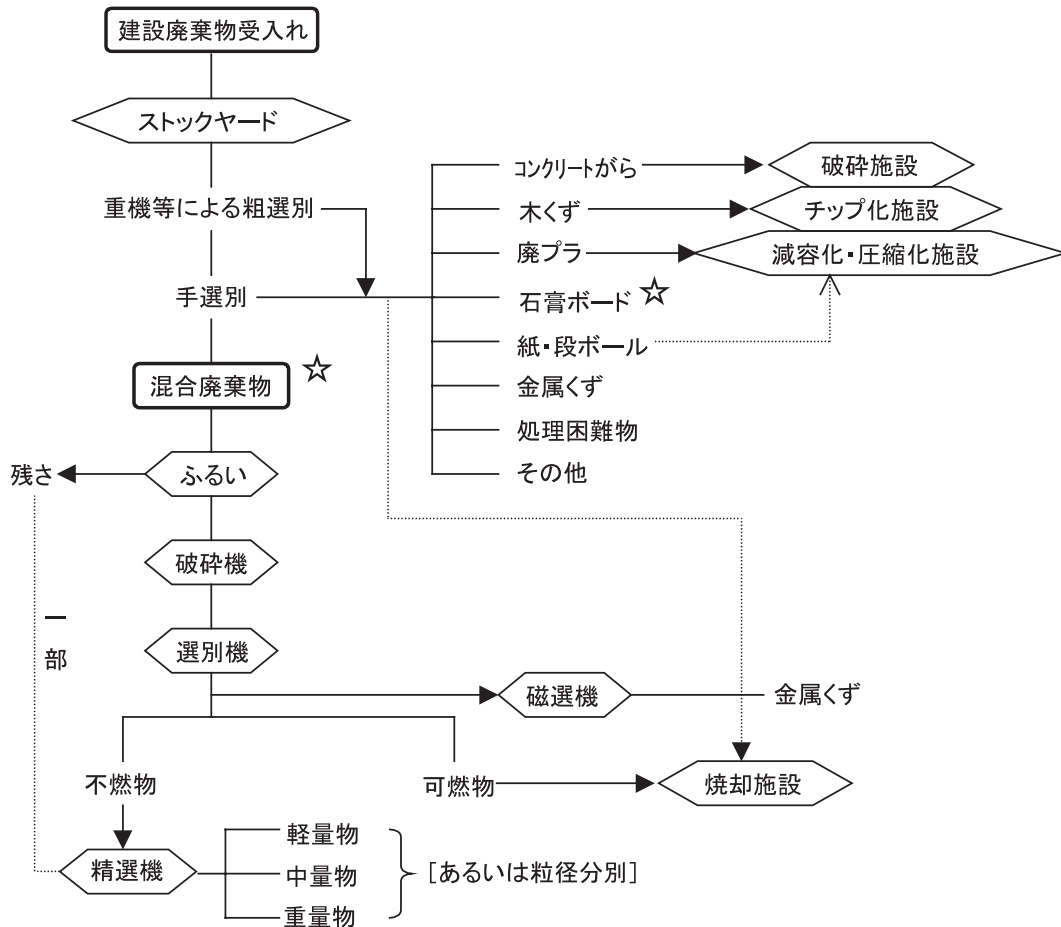


図 4.2.1 建設廃棄物総合処理施設フロー (: 試料採取箇所)

2) 培養液の調整

実験試料と 50 に加温した蒸留水を固液比 1 : 5 の割合で添加して 50 の恒温槽に入れ、30 分に 1 回程度空気が入らないように軽く振とうしながら 3 時間程度抽出を行った。このような抽出方法をとったのは次の理由からである。建設系廃棄物の硫化水素発生ポテンシャルを把握するための試験法としては、固形物を入れたままの液体を用いた培養試験法が最も現実と近い方法であるが、操作が煩雑で結果の解釈も非常に複雑になる。そこで本調査では、抽出液だけを用いた簡易に評価できる試験法を検討した。ただし硫酸塩還元反応の定性試験法としては、本方法は現在のところ公定の試験法として定まったものではない。その抽出液の上澄み液を、1 μm の GFP (アドバンテック GA100 90 mm) で吸引ろ過し、ろ液を増加させないように pH 7 ~ 7.5 に調整した。

同様に、表 4.2.2 に示す 2 種類の微生物培養用の栄養パックを添加して調整した培養液を用いて同様の抽出操作を行い、抽出液を作成した。すなわち、試験建設系廃棄物として混合廃棄物と廃石膏ボードの 2 種類の温水抽出液に対して、栄養パック無添加系 (以下、無添加系)、栄養パック添加系 (以下、栄養パック系) および栄養パック添加系 (以下、栄養パック系) の 3 シリーズの抽出液を作成した。

3) 培養法

各培養実験系の抽出液を 100 mL バイアルに 50 mL ずつ分取して、バクテリア (硫酸塩還元菌) 植種用溶液を各バイアルに 1 mL ずつ添加した。バクテリア植種用溶液は、不法投棄現場から採取した黒色で硫黄臭のする浸出液を用いた。バクテリア植種後、バイアルを密閉して 35 の恒温槽で培養した。

各培養実験系における同一培養系のバイアルは原則として 5 本ずつ用意し、培養液成分とバイアルヘッドガス成分について 4) に示す分析項目について分析を行った。

4) 検体採取時期

硫化水素は鉄と反応して黒色の沈殿を生成するため、黒色沈殿を硫化水素発生の指標とできる。検体採取時期は抽出液中に黒色沈殿の発生が認められたときを基準として以下の 5 回とし、各段階でバイアルを 1 本採取して分析に供した。

1 回目 : 0 日目 (試験開始 1 時間後とした)

2 回目 : 黒色 1 日前 (仕込み日を 1 日遅らせ、黒色日と同時採取した)

3 回目 : 黒色日

4 回目 : 黒色日から 5 日後

5 回目 : 黒色日から 15 日後

ただし、10 日目になっても黒色沈殿が認められない場合は、この時点でバイアルを 1 本採取し分析を行うことにした。この場合は、以降 10 日毎にバイアルの分析を行うことにした。

5) 分析方法

(ア) ガス分析

バイアルヘッドガスをガスタイトシリンジを用いて採取し分析した。分析項目および分析方法を表 4.2.3 に示す。

(イ) 培養液の分析

培養液の採取にあつたては、硫化物イオンなどは酸化しやすいため図 4.2.2 の要領で Ar ガスを充填したサンプル保存ビンにろ過して流し入れ、無酸素状態を保てる液を保存した。分析項目および方法を表 4.2.4 に示す。

表 4.2.2 栄養パックの成分

Component	Nutrient Package ① (g/L)	Nutrient Package ② (g/L)
CH ₃ CH(OH)COONH ₄ (40%)	5.25	—
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.392	—
KH ₂ PO ₄	—	0.5
NH ₄ Cl	—	1.0
Na ₂ SO ₄	—	3.0
MgSO ₄ ·7H ₂ O	—	2.0
CaCl ₂ ·2H ₂ O	—	0.1
MgCl ₂	—	1.6
FeSO ₄ ·7H ₂ O	—	0.5

表 4.2.3 ガス分析

分析項目	単位	分析方法	下限値
硫化水素	vol ppm	ガスクロマトグラフ(FPD)法	0.1
メタン	vol %	ガスクロマトグラフ(TCD)法	0.1
窒素	vol %	ガスクロマトグラフ(TCD)法	0.1
酸素	vol %	ガスクロマトグラフ(TCD)法	0.1
一酸化炭素	vol %	ガスクロマトグラフ(TCD)法	0.1
二酸化炭素	vol %	ガスクロマトグラフ(TCD)法	0.1

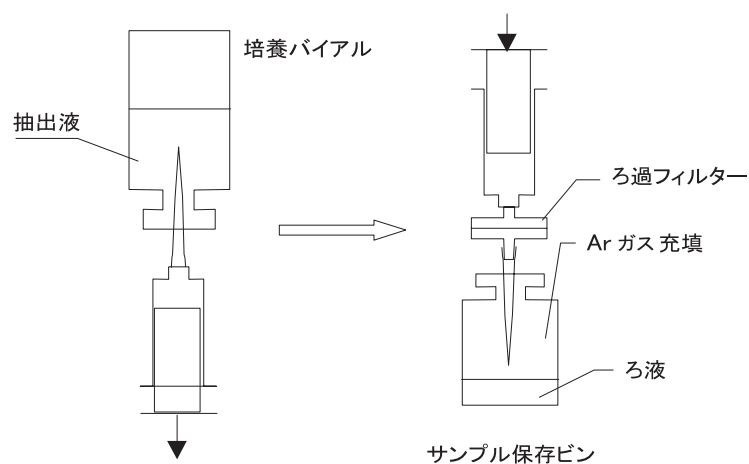


図 4.2.2 ろ液の採取方法

表 4.2.4 培養液（ろ液）の分析

分析項目	単位	分析方法	下限値
pH	—	ガラス電極法	—
EC	$\mu S/cm$	白金電極法	1
Eh (ORP)	mV	白金電極法	1
TOC	mg/L	燃焼酸化赤外線分析法	0.5(0.1)
SO_4^{2-}	mg/L	イオンクロマトグラフ法	0.1
S^{2-}	mg/L	吸光光度法	1
溶解性T-S	mg/L	計算法 ($S^{2-} + SO_4^{2-}$)	—
鉄	mg/L	ICP発光分光分析法	0.01
硫酸還元菌群数	CFU/mL	平板法	—

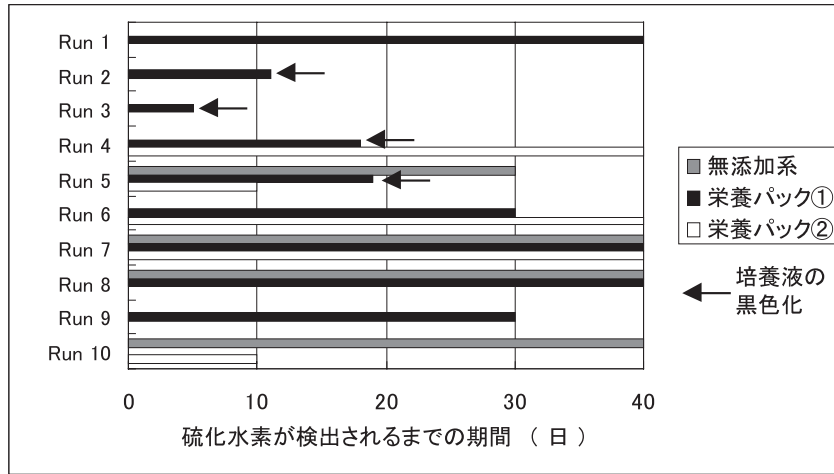
ろ過には、MILLIPORE 製メンブレンフィルター (0.45 μm , White Nylon, HNWP 47 mm) を用いた。

4.2.3 実験結果

表 4.2.1 の培養条件にしたがい、35 °C の恒温条件で培養を開始した結果、10 日以内に培養液が黒色化した培養系は Run3 のみであった。そこで他の培養系については 10 日毎の定時サンプリングとした。40 日の培養期間内に硫化水素を発生した培養系は、無添加系が 4 / 10 シリーズ、栄養パック 系が 9 / 10 シリーズ、そして栄養パック 系 (SRB 標準培地塩) が 5 / 10 シリーズとなった。すなわち、無添加系では、建設混合系

Run1-5 (RunA-B の A は無添加 : 1、栄養パック : 2、栄養パック : 3 を表し、B は廃棄物の種類 : 1 ~ 10 を表す) 廃石膏ボード系 Run1-7、1-8、1-10、栄養パック 系 (乳酸、鉄塩) の Run2-10 を除いて全ての培養系、そして栄養パック 系では混合廃棄物系の Run3-4、3-5、廃石膏ボード系の Run3-6、3-7、3-10 となった。栄養パック 系で 1 培養系を除く全てで硫化水素が発生したので、実験に使用した廃棄物中に硫酸塩還元菌の増殖を阻害する有害物質は含まれていなかったと考えられる。

硫化水素発生に要した期間を図 4.2.3 に示す。培養液が黒色化した培養系は硫化水素の発生を日単位でモニタリングできたが、そのほかは 10 日目毎の分析でしか確



- ・棒グラフのないものは40日目までに検出されなかった培養系。
- ・黒色化された培養系は正確な日数が黙視により確認されたが、それ以外は10日目ごとの分析により検出確認

図 4.2.3 硫化水素発生までの日数

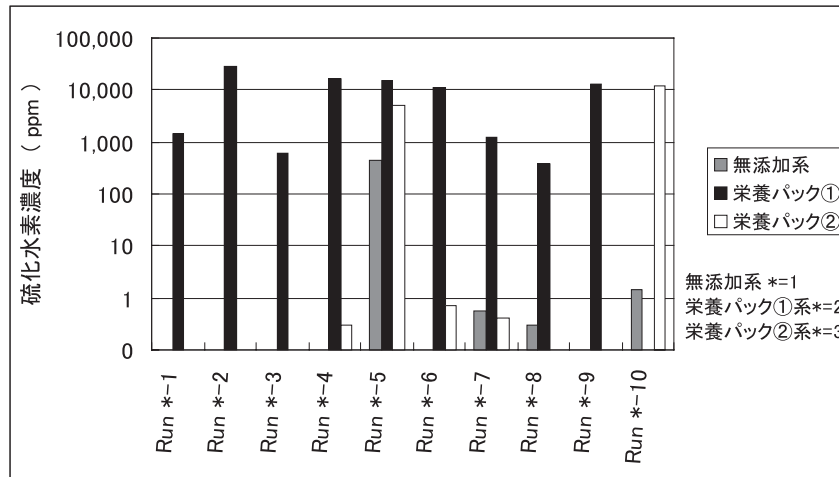


図 4.2.4 培養実験系ごとの硫化水素発生の状況

認できなかった。このように、当初予想した培養期間での硫化水素の発生を観察することはできなかった原因は、バイアルの気相部分に酸素が残っており、硫酸塩還元菌のために好都合な還元雰囲気を作成するのに時間がかかったためであると考えられる。

黒色化が一番早かった培養系は栄養パック系 Run2-3 で5日目、次が栄養パック系 Run3-5 と 3-10 の10日目、続いて栄養パック系 Run2-2 の11日目、Run2-4 の18日目、Run2-5 の19日目、そして30日目が無添加系 Run1-5、栄養パック系 Run2-6、2-9、40日目が無添加系 Run1-7、1-8、1-10、栄養パック系 Run2-1、2-8、2-9、栄養パック系 Run3-4、3-6、3-7となった。以上のように10日以内に硫化水素が発生した培養系は乳酸を添加した栄養パック系の Run2-3 および塩類を

添加した栄養パック系の Run3-5 および 3-10 のみで、30日を越えるものが多数を占めた。なお、発生した硫化水素の最高濃度は図 4.2.4 のように、培養系によって著しく違った。乳酸を添加した栄養パック系では20,000 ppm を越える高濃度の硫化水素を発生する培養系もあった。また、Run2-3 のように早く発生し始めるからといって高濃度になるとは限らなかった。また、無添加系と栄養パック系との比較から、栄養塩類に炭素源が含まれていなくても、これを添加することによって硫酸塩還元菌の増殖が活性化し、より判定が迅速となることが示された。

なお、乳酸を添加しない系においても、無添加系 Run1-5 で440 ppm、栄養パック系 Run3-5 で5,100 ppm、Run3-10 で12,000 ppm のように、乳酸添加系と同

様な高濃度の硫化水素を発生するものもあった。これらは、抽出液のDOCが比較的高いことが共通しており、硫化水素発生のためには有機物が必要であることを示唆している。

以上のように当初予想した培養期間での硫化水素の発生を観察することはできなかったが、有機物の無添加系でも硫化水素の発生を確認することができた。

4.2.4 考察

1) 抽出方法と抽出液の性状

本実験の目的の1つは、廃棄物からの硫化水素発生の判定方法の可能性を評価することである。固形廃棄物を用いた培養実験(全量培養法)では実験装置が複雑となり、また固形物があるために硫化鉄による黒色化の判定も困難になることもある。そこで温水抽出法による抽出液の培養実験(抽出培養法)により硫化水素発生の簡易・迅速判定法を開発し、廃棄物の安定型処分場への搬入許可の迅速判定法として位置づけようとするものである。ただし、重要なポイントは、全量培養法と抽出培養法の判定結果が一致するかどうかであるが、この点については今後検討することとし、ここでは抽出液の培養実験結果を検討するととどめる。最初に廃棄物の種類と抽出液の性状と抽出廃棄物の特性を論じる。表4.2.5は硫化水素発生試験に用いた建設系廃棄物の抽出方法と抽出液の性状を示したものである。また、これらの関係を図4.2.5に示した。有機物含量の指標となる熱しゃく減量と抽出液の有機物濃度には一定の関係が予想されるが、用いた建設系廃棄物の種類や由来が異なるため、全てに相関は得られなかった。これは、一般的には温水による抽出が室温水による抽出に比べて有機物濃度が高くなるが、室温水と温水(50℃)による抽出傾向も一定ではなかった。一方、温水抽出の方が熱しゃく減量との

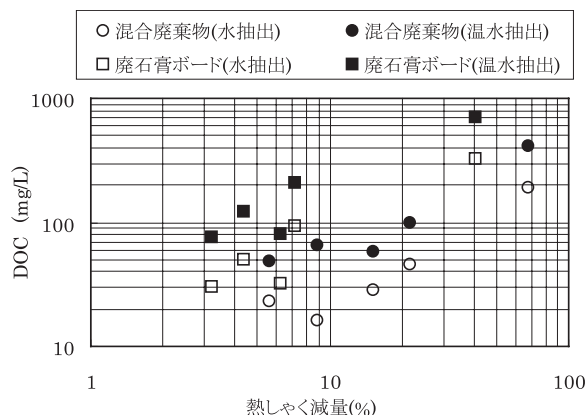


図 4.2.5 抽出廃棄物の熱しゃく減量と抽出液のDOC

相関があった。今後、さらにデータを蓄積し、熱しゃく減量と温水抽出水の有機物濃度の相関について検討をする必要がある。

2) 硫化水素発生の遅れと培養条件

本培養実験では培養方法として100 mLバイアルに抽出調整培養液50 mLおよび植種液1 mLを入れ、バイアル内の気相をそのまま(空気)にして培養実験を行った。その結果、バイアル内の酸素を消費するのに有機物を使うことになり、結果的には硫酸塩還元菌の増殖に適するORPに達するのに時間を要した。表4.2.6はバイアル内の酸素を消費するのにどの程度有機物が使われたかを計算したものである。バイアル内の気相中の20%の酸素は、BODとして約350 mg/L、DOCでは170 mg/Lの有機物を分解することができる。抽出液の有機物濃度が低い培養系ではこの酸素のためにほとんどの有機物が消費され、硫酸塩還元のために必要な有機物は残らなかったと考えられる。したがって、適切な硫化水素発生判定法を確立するためには、バイアル内の気相部分は、窒素ガスなどで置換する必要がある。

硫化水素が発生したシリーズの中でも栄養バック系

表 4.2.5 抽出廃棄物の特性と抽出液の性状

	混合廃棄物					廃石膏ボード					
	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4	RUN5	RUN6	RUN7	RUN8	RUN9	RUN10	
熱しゃく減量 %	5.6	8.9	15.3	21.7	68.5	3.2	4.4	6.3	7.2	41.2	
DOC mg/L	水抽出	23	16	28	45	188	30	50	32	92	325
	温水抽出	49	65	58	100	410	76	120	79	210	700

水抽出：室温蒸留水を固液比1：10で試料を添加し、30分に1回程度空気が入らないように3時間程度軽く振とうし、遠心分離後1μmガラス繊維ろ紙でろ過

温水抽出：50℃に加温した蒸留水を固液比1：5の割合で添加して50℃の恒温槽に入れ、30分に1回程度空気が入らないように3時間程度軽く振とうした後、遠心分離後1μmガラス繊維ろ紙でろ過

表 4.2.6 バイアル内酸素量と酸素収支について

バイアル	100 mL
液量	50 mL
気相	50 mL
O ₂	21 %
培養温度	35 °C
バイアル内酸素量	溶存酸素量+気相酸素量
溶存酸素量	0.352 mg/L
気相酸素量	16.9 mg/L
バイアル内酸素量	17.3 mg/L
BOD	346 mg/Lに相当
生物分解性DOC	173 mg/Lに相当

は、硫酸塩還元菌の標準培地に利用される乳酸を添加し、有機物を十分に与えた。したがって、この培養系では硫酸塩還元菌が増殖する際に必要な元素が欠乏していない限り、全ての系で硫化水素が発生するはずである。発生するまでの時間の違いはあるが、Run2-10を除いて全ての系で硫化水素が発生した。Run2-10に関しては同系の無添加系 Run1-10 および栄養パック 系 Run3-10 については硫化水素が発生していること、また後述するように CO₂ の発生、DOC の分解および乳酸以外の有機酸の生成が見られることから、微生物反応が起こっていることが伺えるので、単に硫酸塩還元菌の増殖が遅れたものと考えられる。一方、乳酸が添加されていない培養系は、抽出された有機物を利用した硫酸塩還元・硫化水素の発生を評価しようとしたものである。本実験では培養バイアル内の気相を無酸素ガスで置換しなかったため、硫化水素を発生するまでに時間を要した。培養実験を停止した 40 日頃になってようやく硫化水素の発生が見られたものが 7 シリーズ見られた。本培養実験のように 40 日もかけて硫化水素発生の有無を判定するには、問題が残

る。実際、40 日目には全ての培養系について硫酸塩還元菌数が増加しており、硫化水素が未発生の培養系についても今後、発生が起こる可能性がある。しかし、これらの系では 40 日目で有機物の濃度が約 20 mg/L まで低下しており、また有機酸もほとんど生成されていないことから、今後急激な硫化水素発生は起こらないものと考えられる。

3) 抽出液の性状と硫化水素発生

第 2 章で硫化水素発生と有機物濃度の間に密接な関係があることが報告された^{32), 33)}。これらの報告では DOC が 200 mg/L 以上になると硫化水素の発生が起こると結論づけた。これは、固形廃棄物を培養ビン中に投入した培養条件での溶出液の DOC を評価したものであるが、本培養法では温水抽出液培養法を採用した。したがって、固形廃棄物そのものを用いた培養法とは、硫化水素発生に対する溶存有機物の最低濃度も異なると考えられる。図 4.2.6 は硫化水素の最大濃度と初期 DOC の関係を示したものである。この評価では栄養パック 系の乳酸添加の実験結果については考慮しなかった。その理由は DOC が約 700 ~ 1,300 mg/L と溶存有機物の条件からは十分な培養条件が与えられたにもかかわらず、硫酸塩還元菌の増殖が遅れ硫化水素発生の正しい評価が難しかったからである。そこで評価培養系として無添加系と栄養パック 系を選んだ。また、高濃度硫化水素レベルとして、1,000 ppm (矢印の範囲)として、この範囲に対応した培養液の初期 DOC 濃度を求めた。その結果、バイアル内に 1,000 ppm の硫化水素を発生させる初期有機物濃度は DOC 350 mg/L 程度であった。この値は図 4.2.5 から熱しゃく減量が約 10 %となる。ただし、今回の培

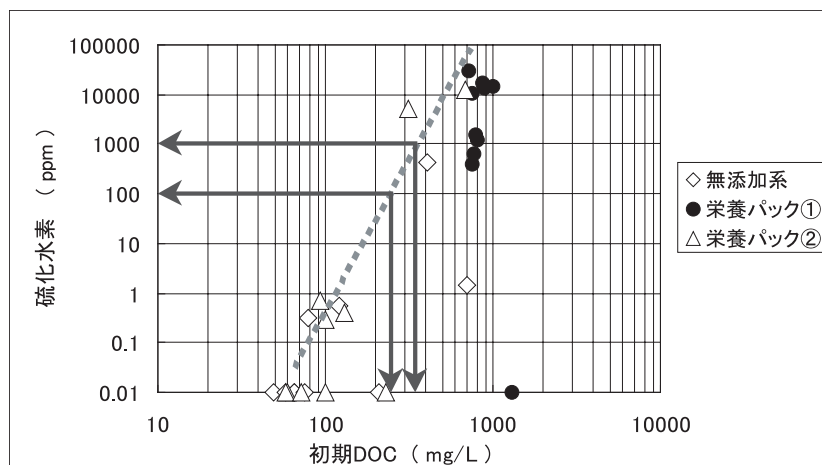


図 4.2.6 培養液の初期有機物 (DOC) 濃度と最大硫化水素濃度の関係

養実験では気相中の残存酸素が、約 170 mg/L の DOC を分解する可能性がある。

律速となる物質が有機炭素以外であった場合、硫酸塩還元反応が停止することも考えられる。本培養系でも有機物がまだ数百 ppm 残っているのに反応が停止した系があり、それは、栄養パック系の Run2-2、2-3、2-4、2-5 である（残留 DOC は 600 mg/L 程度）。また、栄養パック系の Run3-10 および無添加系の Run1-5 は DOC 400 mg/L 残存していた。これらの培養系では硫化水素濃度の高い系では硫化水素による障害、低い系では微量元素による障害も考えられる。

4) 硫酸塩還元菌数と H₂S の発生量および生成速度

バイアル実験の結果から、一つの硫酸塩還元菌（以下、SRB）1 個あたりの H₂S の発生量を考察する。サンプリングと測定は 10 日ごとに行っているため、一日あたりの H₂S の発生量を計算し、生成速度の概略値を求めた。

液相中の SRB 群数は、ほとんどの実験系において、実験開始時（実験試料作成後 1 時間経過したサンプル）に比べて日数経過によって一時的に減少している。これはバイアル内の気相を空気としたために、液相が好気的な条件になり、SRB の生育に障害が起きたものと考えられる。またこれは、0-10 日目までの期間で起っている（例えば、Run1-5、Run2-5 など）ので、この間のデータは計算に用いないこととする。

また、気相中の H₂S の検出下限値が 0.1 ppm であり、この付近は精度に問題があるので、10 倍の 1 ppm 以下の H₂S は計算に用いないこととする。

まず、ガス中 H₂S 濃度と SRB 群数の範囲について考察する。ガス中 H₂S 濃度が 10² ~ 10³ ppm のとき SRB 群

数は 5.2 × 10¹ 個-SRB/mL（試料数 8 の幾何平均）であり、10³ ppm 以上のとき SRB 群数は 1.5 × 10¹ 個-SRB/mL（試料数 16 の幾何平均）であった。2.2.1 節で示した実際の安定型処分場における報告では、H₂S が 100 ~ 1,000 ppm で発生している場合の SRB 群数は、埋立層の浸透水中には 10¹ ~ 10³ 個/mL であり、バイアル実験のほうが菌数が 1 ~ 3 桁少なかった。これは、バイアル実験は密閉系であり発生したガスの損失がないことや、発生したガスを補足する鉄分が少ないために、このようにより少ない菌数でも H₂S が高濃度であったと考えられる。

H₂S 生成速度の計算方法は、ある 10 日間（T_n ~ T_{n+1}）における、バイアル中で増加した H₂S（液相中の S²⁻ と気相中の H₂S の合計）を、T_n と T_{n+1} 日目の SRB 数の幾何平均で除し、さらに期間日数の 10 で除して一日あたりの H₂S の発生量 r_{H₂S}（nmol-S/（個-SRB・日））とした。また H₂S 生成のための反応物である SO₄²⁻ は、発生する H₂S に比べて十分にあるので、考慮に入れていない。

表 4.2.7 に、r_{H₂S} の計算結果を示す。数値の幅が非常に大きく、10³ から 10² のオーダーを示した。特に大きな値を示したのは栄養パック添加の RUN6 および 9 の 1.6 × 10² および 4.9 × 10² nmol-S/（個-SRB・日）であった。これらは、T_n 日目において SBR が検出されなかったが、T_{n+1} 日目で下限値の 1 CFU/mL であり、またこの期間で ORP が 200 程度から 0 mV 以下まで大きく減少していることが共通している。r_{H₂S} の最大値である 4.9 × 10² nmol-S/（個-SRB・日）は、1 個の SRB が一日あたり、最大 11 μL の H₂S を発生できることを示している。ただしこれは本実験の最大値であり、菌数が多

表 4.2.7 硫酸還元菌あたりの硫化水素発生速度

	無添加			培養日数の期間(日) 栄養パック①			栄養パック②		
	10-20	20-30	30-40	10-20	20-30	30-40	10-20	20-30	30-40
RUN1						1.1E+00			
RUN2				2.0E-01	4.2E+00	2.5E+00			
RUN3				1.3E-02	1.1E-02				
RUN4				1.1E-02	5.0E+00	4.6E-02			
RUN5			3.7E-02	1.1E+01	4.3E+00	5.0E-01	1.0E-03	5.7E-02	5.8E-02
RUN6						1.6E+02			
RUN7						1.8E+00			
RUN8						6.9E-01			
RUN9					7.8E-03	4.9E+02			
RUN10			6.8E-03	5.9E-03		6.8E+01	2.8E+01	1.2E+01	
最小値		6.8E-03			7.8E-03			1.0E-03	
幾何平均		1.6E-02			1.0E+00			2.6E-01	
最大値		3.7E-02			4.9E+02			2.8E+01	

単位: nmol-H₂S/(個-SRB・日)

○E±△は、○×10^{±△}を表す

く、かつ ORP が低くても、 H_2S の発生量がより少ない場合も見られる（栄養パック 添加の RUN2、4 など）。これは、 T_0 日目で既に発生した H_2S の抵抗をうけて新しい H_2S を生成できないことや、その他 SBR に対する環境条件などが要因であると考えられ、この究明が今後の課題である。

無添加、栄養パック および 添加系の、 r_{H_2S} の最小値、幾何平均および最大値が表 4.2.7 に併記してある。幾何平均の値も $1.6 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^0$ nmol-S/（個-SRB・日）と幅がある。しかし、非常に H_2S を発生しやすい条件で 1.0×10^0 nmol-S/（個-SRB・日）比較的生産しにくい条件で $1.6 \times 10^{-2} \sim 2.6 \times 10^{-1}$ nmol-S/（個-SRB・日）程度の生成速度になると推定される。

4.2.5 まとめ

破碎選別施設から採取した建築系廃棄物の選別物 - 混合廃棄物と廃石膏ボードについて熱しゃく減量によって分類した廃棄物の高濃度硫化水素発生判定法を評価するために、温水抽出液を用いた硫酸塩還元菌を植種して培養実験を行った。これは最終的には廃棄物自体をバイアルに入れた培養実験に代わる簡易・迅速硫化水素発生判定法を開発し、安定型最終処分場の高濃度硫化水素発生防止対策を行うことにつながる。得られた結果を以下にまとめる。

建設系混合廃棄物の選別物の温水抽出水の有機物濃度は、有機物含量の指標とされている熱しゃく減量との間に一定の関係があることが示された。

建設系混合廃棄物および廃石膏ボードの温水抽出水は、本実験で採用した培養バイアル内気相部の無酸素ガスによる置換を行わない培養条件では、培養液の初期 DOC 濃度が 250 ~ 350 mg/L 以上で高濃度（1000 mg/L 以上）の硫化水素を発生した。これは熱しゃく減量 10 % 以上の建設系混合廃棄物に対応した。

培養バイアル内気相中に酸素があるために、培養液の ORP が低下せず、硫酸塩還元菌の適正な増殖環境ができないために、硫化水素発生が非常に遅れた。

廃棄物の温水抽出水による高濃度硫化水素発生判定法は、安定廃棄物の高濃度硫化水素発生防止の対策として有効な方法であることが示唆された。判定法としての信頼性を高めるためには、さらに次の課題を解決する必要があると考えられるため、これらについては 4.3 節で詳細に検討する。

- (1) 温水抽出法による有機物溶出と熱しゃく減量の関係を明らかにする。
- (2) 温水抽出水による培養試験（抽出水培養法）による硫酸塩還元ポテンシャルと廃棄物の固形物をバイアルに入れた全量培養法の整合性を図る。
- (3) 無酸素ガス置換による迅速判定法の検討を行う。
- (4) 目視判定のための適切な鉄塩の種類、および濃度を検討する。

4.3 高濃度硫化水素発生評価手法に関する研究

4.3.1 実験の目的

本研究では、安定型廃棄物の高濃度硫化水素発生能を把握する手法の開発を目的として行う。

廃棄物に硫化水素発生判定剤を混合して恒温培養を行い、硫酸塩還元菌の増殖によって発生した硫化水素が、培養液内に存在する鉄塩と反応し、硫化鉄となる黒色変化を観察することで、廃棄物および判定剤の種類による黒色変化の傾向を把握し、硫化水素発生迅速かつ簡易に判定する方法を提案する。

本手法により、実際の埋立処分の現場で、埋立ごみの搬入前検査の段階で、硫化水素発生能を推し量ることができ、それによって高濃度硫化水素発生能が高い廃棄物の埋立を回避することが可能となる。

4.3.2 実験の全体構成

本実験は、大きく分けて次の 3 つの内容から構成されている。まず、複数の廃棄物試料の中から抽出実験用の試料を選択し、次に、硫化水素発生原因となる成分をより多く抽出できる抽出方法の検討を行い、その結果、最適と思われる抽出方法にもとづいて他の試料についても抽出量を求めた。そして、採択した廃棄物および抽出方法を用いて、硫化水素発生ポテンシャルの簡易判定実験を行った。判定実験は、まず 2 試料について行い、最適であると考えられる判定剤および判定方法にもとづいて、6 種類の試料を用いた判定実験を行い、適用性を確認した。

4.3.3 廃棄物試料の調整および選定

実験に用いる廃棄物試料は、3 つの建設系廃棄物破碎選別施設から採取した建設系混合廃棄物（7 検体）と廃石膏ボード類（7 検体）の合計 14 検体の試料を用意し、これらの試料について含有量分析を行い、後に行う抽出

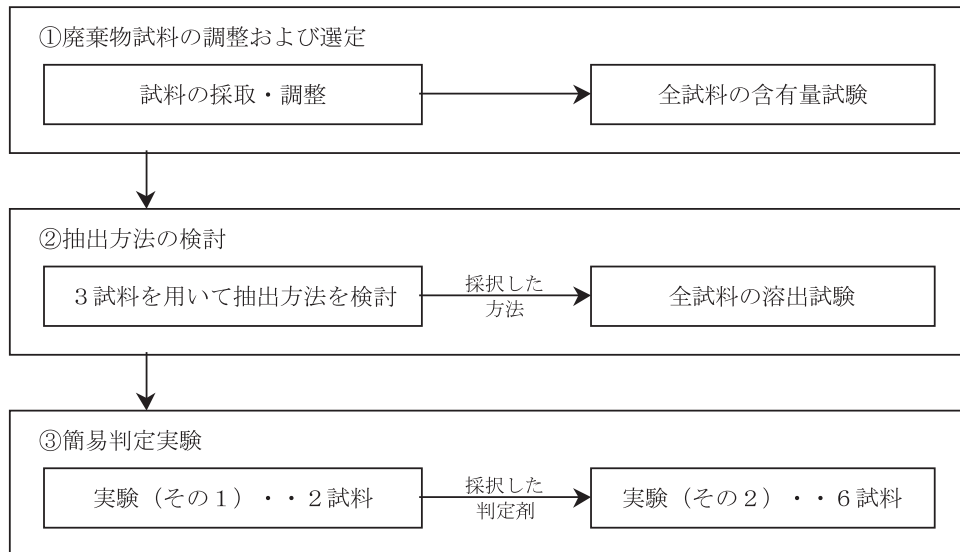


図 4.3.1 硫化水素発生ポテンシャル実験のフロー

方法の検討および硫化水素発生ポテンシャルの簡易判定実験のそれぞれに適した廃棄物試料を選定した。

破碎選別施設の基本フローは図 4.2.1 に示すとおりであり、破碎機や篩の種類および数は施設により異なっていた。採取した建設廃棄物は、いずれも中間処理（破碎選別）を行っている M、K、T の事業者により、破碎選別されている廃棄物、あるいは試験的に分別されているものである。

各試料は、原則として粉碎または破碎して 2 mm 以下に篩別し、試料を作成した。ただし、石膏ボードの紙部分は粉碎して繊維状とし、建設系混合廃棄物選別物の紙くず・廃プラスチック類等は、5 mm 四方程度に破碎して実験に供した。

表 4.3.1 に採取した検体の種類と前処理方法を示す。また、後に行う抽出方法の検討および硫化水素発生ポテンシャルの簡易判定実験のそれぞれの検討にどの試料を採用したかについてもあわせて示す。

4.3.4 抽出方法の検討実験

1) 実験の目的（抽出方法検討実験 1）

高濃度硫化水素発生量の簡易判定法は、埋め立てられる廃棄物の硫化水素ポテンシャルを埋立ごみの溶出液で評価するものである。そのため、本抽出実験では、硫酸塩還元菌（SRB）が利用可能な化合物の抽出条件を見出すことを目的とする。

2) 実験方法（抽出方法検討実験 1）

複数の抽出条件を設定して、溶出物の抽出状況の比較

を行った。

(ア) 廃棄物試料

本実験において対象とする廃棄物は、安定型廃棄物の搬入実績から以下の 2 種類 3 試料を用いた。

建設系破碎分別残さ（K1）

紙を分離していない廃石膏ボード（T1）

紙を分離した廃石膏ボード（破碎）（T3）

(イ) 実験条件

4.2 で行った硫酸塩還元反応の基礎的研究においては、実験試料を 50 に加温した蒸留水を固液比 1 : 5 の割合で添加して 50 の恒温槽に入れ、30 分に 1 回程度空気が入らないように軽く振とうしながら 3 時間程度の抽出作業を行った。

しかし、抽出される成分は抽出方法、温度や時間等によって変化することが考えられた。そこで本実験においては上記 3 種類の試料について、湯浴（50、75、90）、沸騰水注水（100）、超音波抽出（25、50）、オートクレーブ（121）の 4 つの方法により抽出時間をパラメータにして抽出特性を調べた。抽出条件を表 4.3.2 に示す。

(ウ) 抽出液分析項目および分析方法

表 4.3.3 に抽出液の分析項目と方法を示す。

3) 実験結果

基本的には 4.2 と同様な抽出液の性状を示したが、廃石膏ボードや破碎選別残さの細粒分の pH が「硫化水素対策調査」での結果ほど高くないという結果を得た。また、石膏ボードに含有されているグルコース糊（デンプ

表 4.3.1 検体の種類と試料の前処理方法および各検討における試料の採用状況

試料 No.	サンプルの種類	前処理方法	各検討における 廃棄物試料の採用状況			
			抽出方法 の検討 1	抽出方法 の検討 2	簡易判定 実験 1	簡易判定 実験 2
建設系 混合 廃棄物	M1	建設系破砕分別残さ コンクリート片(石膏含む)		○		○
	M2	建設系破砕分別残さ 廃プラ、スレト、断熱材				
	K1	建設系破砕分別残さ 5mm以下	○			○
	K2	同上残さ 最微粒子		○		○
	K3	同上残さ 中微粒子		○		
	K4	同上残さ 粗微粒子		○		
	K5	同上残さ 軽比重粗微粒子		○	○	
廃石膏 ボード 類	T1	廃石膏ボード 6mm	○			○
	T2	紙付き破砕廃石膏ボード 6mm以下		○		
	T3	解体系廃石膏ボード	○		○	○
	T4	新築系廃石膏ボード		○		○
	T5	廃石膏ボード分離紙 (解体系)		○		
	T6	廃石膏ボード分離紙 (新築系)		○		
	T7	混合残さ	粒度調整 (破砕、篩い分級 →5mm以下)		○	

ン)が硫化水素発生に大きく関与していることが示唆されることから、糖類を分析した。これらの3つのサンプルの抽出液の分析結果では無機物については抽出条件により大きな差異はなかったが、有機性炭素や溶存糖類については抽出条件や時間により大きな違いが見られた。

4) 抽出方法に関する考察

実験結果で述べたように4つの抽出方法と温度、抽出時間を変化させ、抽出特性を検討した。無機化合物に関しては条件による変化はほとんど見あたらなかった。しかし、有機物に関しては抽出方法や時間により特徴的な傾向を示した。

湯浴抽出の抽出時間の違いによる抽出特性の違いより、湯浴抽出、超音波抽出、オートクレーブ抽出の抽出

方法の違いによる差の方が大きかった。特にオートクレーブ抽出法が最も抽出量が大きくかつ安定していた。一方、超音波抽出法では湯浴(50)と同程度となり、優れた抽出法にはならなかった。

湯浴抽出法の結果からは、有機炭素と糖類では抽出時間特性が異なることや抽出量が異なった。有機炭素では90分程度の抽出時間でほぼ平衡になるが、糖類はいつまでも抽出される傾向にあった。特に70においてはその傾向が著しかった。これは含有している有機物により熱加水分解の特性が異なるからである。一方、抽出時間による変動を見ると湯浴法に比べて沸騰水抽出法が非常に安定していた。

ところで、表 4.3.4 に示すように有機炭素と糖類の抽

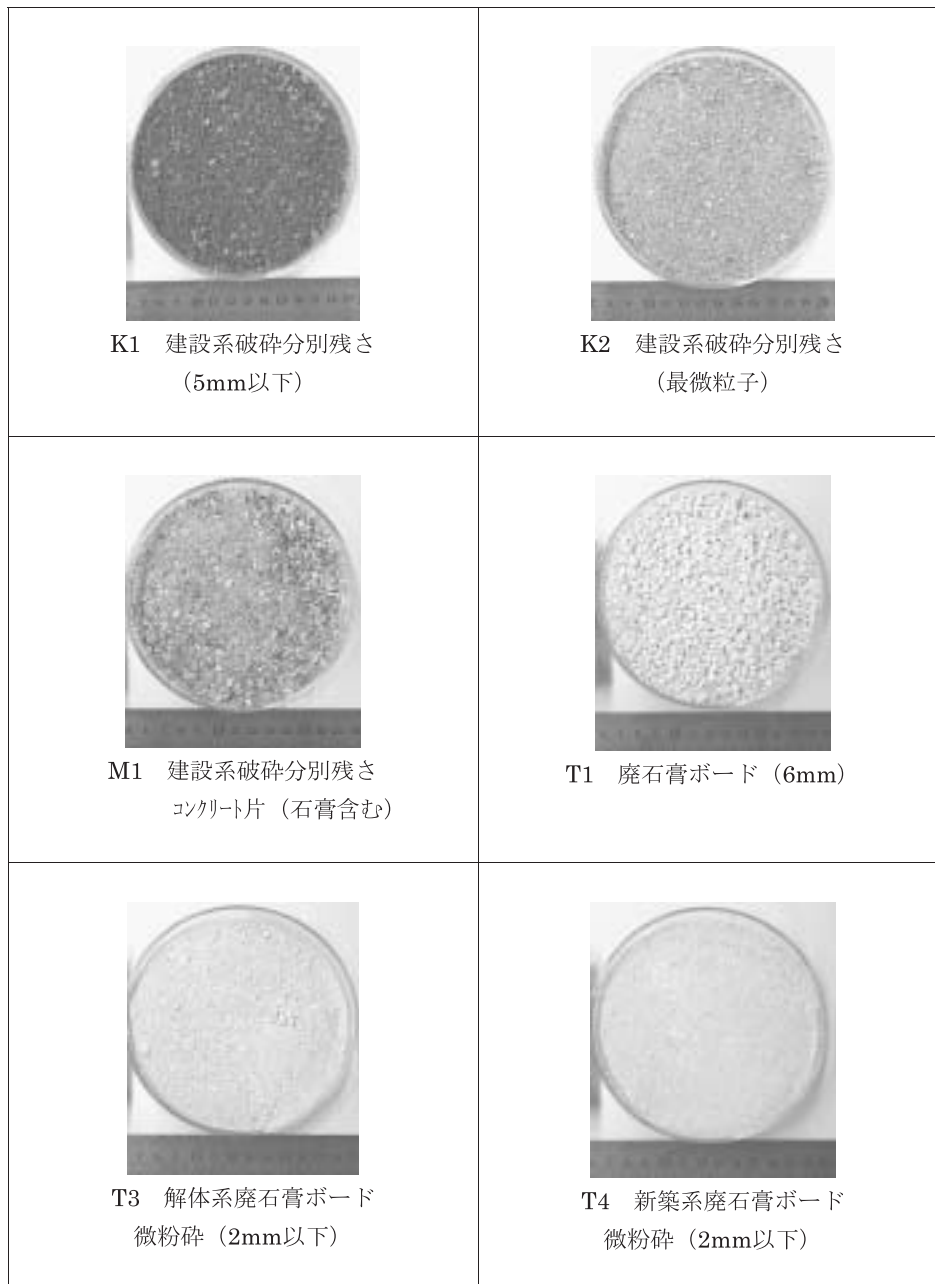


写真 4.3.1 簡易判定実験 2 に使用した廃棄物試料

出量の比が廃棄物により著しく異なった。すなわち、廃石膏ボード系の抽出液は有機性炭素に占める糖類の割合が 0.5 ~ 0.7 と高いのに対して、建設系破碎分別残さは糖類の割合が少ない。しかも有機炭素が高いのが特徴である。特にオートクレーブ抽出においてはその傾向が著しい。

前述のように、可溶性糖類は嫌気的環境で容易に有機酸に分解されるので、また硫酸還元菌が直接可溶性糖類を資化できる(表 2.1.2 参照)ことから、硫酸還元菌が好む基質である。したがって、廃棄物中の容易に加水分解できる糖類の存在は、硫化水素発生ポテンシャルの極

めてよい指標となる。

抽出条件の選定要件としては、微生物分解性有機物が抽出されること、安定型廃棄物が硫化水素を発生するかどうかの判定法として利用しやすいように簡便な方法であること、を挙げることができる。以上より、精密抽出法としてはオートクレーブ抽出法、簡易抽出法としては沸騰水抽出法が選定された。

さらに、本実験で抽出実験に用いた試料は 3 種類のみであるが、同じ試料でもう一度、また、その他の試料についてもオートクレーブ抽出法および沸騰水抽出法を用いた抽出試験(抽出方法検討実験 2)を行った。抽出試

表 4.3.2 抽出方法の検討実験で比較した抽出条件

抽出方法	温度 (°C)	時間 (hr)	振とう条件	備考
湯浴	50	0.5	30分に1回の割合で 緩やかに攪拌	100mLネジ付き試料ビン を用い、試料10gに対して 蒸留水50mLを湯浴に入れ る。
		1		
		1.5		
		2		
	70	0.5		
		1		
		1.5		
		2		
	90	0.5		
	1			
沸騰水による 直接抽出	100~	0.5 1	ガラス棒で時々攪拌	沸騰水を発泡スチロール 保温箱内の試料入りビー カーに直接注ぐ。 試料10g+蒸留水50mL
超音波抽出	25	5	なし	試料10g+蒸留水50mL ビーカー利用
		10		
		20		
	50	5		
		10		
		20		
オートクレーブ 抽出	121	0.5	なし	ネジ付き試料ビン 試料10g+蒸留水50mL

※固液比： 試料（湿潤）／水 = 1／5

※抽出後： 自然放冷

廃棄物試料は3種類（K1、T1、T3）を用いた。

表 4.3.3 分析項目と方法

分析項目	単位	分析方法	下限値
pH	—	ガラス電極法	—
電気伝導度 (EC)	μ S/cm	白金電極法	1
酸化還元電位 (Eh)	mV	白金電極法	1
溶解性有機炭素 (DOC)	mg/L	燃焼酸化赤外線分析法	0.5
SO_4^{2-}	mg/L	イオンクロマトグラフ法	0.1
S^{2-}	mg/L	吸光光度法	0.1
Cl^-	mg/L	イオンクロマトグラフ法	0.1
糖類	mg/L	フェノール硫酸法	10

験結果の一部を表 4.3.4 に示した。

次に各種抽出法による溶出成分の相関について考察する。

4.2 節で用いた 10 種類の廃棄物試料について、環境省告示 13 号（以下、告示法）による溶出試験と、簡易溶出法（50 の蒸留水を固液比 1 : 5 の割合で添加して

50 の恒温槽に入れ、30 分に 1 回程度、3 時間程度まで空気が入らないように軽く振とうし、1 μ m の GFP での過)による溶出試験の結果 (TOC、 SO_4^{2-} および Ca^{2+}) を、表 4.3.5 に示す。表には、二つの溶出試験の結果の比も併記してある。二つの溶出試験による無機イオン (SO_4^{2-} および Ca^{2+}) 濃度には、前述と同じく大きな差は

表 4.3.4 廃棄物の抽出特性

抽出方法	抽出法					
	オートクレーブ30min			沸騰水30min		
	DOC mg/L	糖類 mg/L	糖類TOC* /DOC比	DOC mg/L	糖類 mg/L	糖類TOC* /DOC比
廃石膏ボード(6mm以下) T1	120	220	0.73	65	90	0.55
解体系廃石膏ボード T3	200	360	0.72	100	190	0.76
廃石膏ボード T1	69	125	0.72	87	66	0.30
廃石膏ボード T3	160	300	0.75	96	154	0.64
廃石膏ボード T4	69	78	0.45	59	74.5	0.51
建設系破碎分別残渣K1	210	52	0.10	130	43	0.13
建設系破碎 M1	42	7	0.07	35	9	0.10
建設系破碎選別残渣K1	130	69	0.21	69	63	0.37
建設系破碎選別残渣K2	220	114	0.21	120	36	0.12

*) 糖類TOC[mg/L] = 0.4 × 糖類[mg/L] (グルコース換算)

表 4.3.5 環境省告示 13 号および簡易溶出法による溶出試験の結果

抽出方法			試料・実験番号									
			Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 8	Run 9	Run 10
環境省告示 A 13号溶出	TOC	mg/L	23	16	28	45	188	30	50	32	92	325
	SO ₄ ²⁻	mg/L	1475	1588	1612	1533	1476	1468	1490	1511	1610	1691
	Ca ²⁺	mg/L	543	696	710	721	725	725	733	766	787	734
簡易溶出 B (50°C,3時間)	TOC	mg/L	49	65	58	100	410	76	120	79	210	700
	SO ₄ ²⁻	mg/L	1470	1590	1770	1590	1640	1590	1540	1550	1730	2040
	Ca ²⁺	mg/L	670	620	630	650	660	640	650	640	680	620
B/A	TOC	-	2.1	4.1	2.1	2.2	2.2	2.5	2.4	2.5	2.3	2.2
	SO ₄ ²⁻	-	1.0	1.0	1.1	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.1	1.2
	Ca ²⁺	-	1.2	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8

※環境省告示13号溶出データは、小野・田中(以下)より抜粋
 小野雄策, 田中信壽: 建設廃棄物埋立における硫化水素発生の可能性と管理法に関する考察,
 廃棄物学会論文集, 第14巻, 第5号, pp.248-257 (2003)

見られなかった。しかし、TOC は簡易溶出法の方が2倍以上の値となることが分かった。これは、TOC の中でも糊などの糖類が高温の方が溶出しやすい性質があるためと考えられる。このように、無機イオンと TOC では、抽出方法による溶出の特性が異なった。また、二つの溶出試験による TOC の関係を図 4.3.2 に示す。二つの溶出試験の TOC の結果には、非常に高い相関が見られる。したがって、簡易溶出法の TOC の値は告示法と同様に信頼できる上に、温水によってより多くの TOC を抽出できることが分かった。

さらに、本節で用いた廃棄物試料 (T-1、T-3 および K-1) において、湯浴法 (50 °C、2 時間) 沸騰水注入法 (100 °C、1 時間) およびオートクレーブ法 (121 °C、0.5 時間) による溶出試験の結果 (TOC、SO₄²⁻ および Ca²⁺) を、表 4.3.6 に示す。湯浴法は、前述の簡易溶出法とは溶出時間が異なるが、結果は大きく変わらないと考えた。

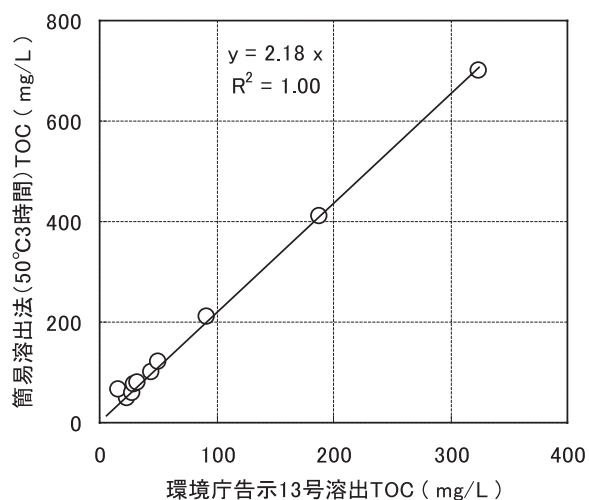


図 4.3.2 環境省告示 13 号および簡易溶出法による TOC の関係

表 4.3.6 温水、沸騰水およびオートクレーブ法による溶出試験の結果

抽出方法			試料		
			T-1	T-3	K-1
A	50°C	TOC	64	89	100
		SO ₄ ²⁻	1830	1600	1500
		Ca ²⁺	1.8	16	0.2
B	沸騰水	TOC	68	110	120
		SO ₄ ²⁻	1620	1750	1580
		Ca ²⁺	0.3	23	0.16
C	オートクレーブ	TOC	120	200	210
		SO ₄ ²⁻	3170	2830	1620
		Ca ²⁺	2.3	28	0.05
B/A		TOC	1.1	1.2	1.2
		SO ₄ ²⁻	0.9	1.1	1.1
		Ca ²⁺	0.2	1.4	0.8
C/A		TOC	1.9	2.2	2.1
		SO ₄ ²⁻	1.7	1.8	1.1
		Ca ²⁺	1.3	1.8	0.3
C/B		TOC	1.8	1.8	1.8
		SO ₄ ²⁻	2.0	1.6	1.0
		Ca ²⁺	7.7	1.2	0.3

表には、三つの溶出試験の結果の比も併記してある。抽出方法によって無機イオン（SO₄²⁻およびCa²⁺）濃度には、0.2 ~ 7.7 倍もの変動が見られた。これは、三つの溶出試験では振とう条件が異なるため、固液の接触に差があるためと考えられる。TOC の値は、オートクレーブ > 沸騰水注入法 > 湯浴法となった。これは前述のように、糊などの糖分が高温の方が溶出しやすい性質があることを裏付けている。また、湯浴法と、沸騰水およびオートクレーブ法による TOC の関係を図 4.3.3 に示す。データは3つずつしか得られていないが、沸騰水およびオートクレーブ法には、相関があることがうかがえる。したがって、沸騰水とオートクレーブ法の TOC の値は、湯浴法と同様に信頼できる上に、高温によってより多く

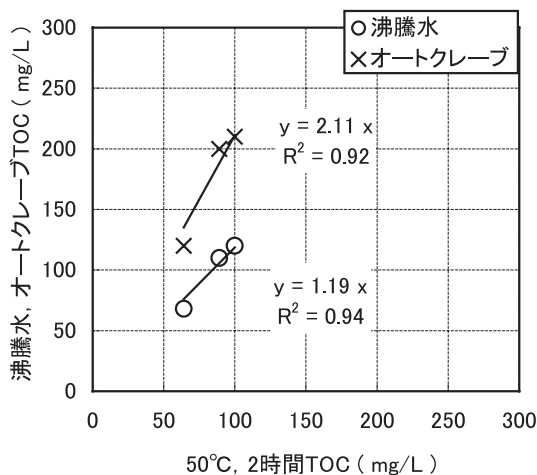


図 4.3.3 温水、沸騰水およびオートクレーブ法による TOC の関係

の TOC を抽出できることが分かった。今後はデータを増やし、相関を確かめることが課題である。

以上から、沸騰水およびオートクレーブ法による TOC の値は、告示法と同様に信頼できることが示唆され、またより多くの TOC を抽出できることが分かった。さらに、無機イオンは抽出温度よりも振とう条件に、有機物は振とう条件よりも抽出温度に影響されやすいことが分かった。

4.3.5 高濃度硫化水素発生簡易判定実験（その1）

1) 実験の目的（簡易判定実験 - 1）

廃棄物試料に硫化水素発生判定剤を混合して抽出液を作成し、恒温培養を行い、黒色変化を観察することで、高濃度硫化水素発生の有無を迅速に判定する方法を検討する。特に、窒素パージによる効果の検証と、黒色変化の観測に最適な判定剤の選定を目的とする。

2) 実験方法（簡易判定実験 - 1）

(ア) 廃棄物試料

迅速判定の検討実験においては、対象とする廃棄物試料は建設系破砕分別残さ（軽比重粗微粒子）(K5) および解体系廃石膏ボード (T3) の2試料とした。

(イ) 高濃度硫化水素発生判定剤

高濃度硫化水素発生の判定剤としては、硫化水素と反応して黒色（硫化鉄）に変化する鉄塩を用いた。使用した鉄塩としては、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸第二鉄アンモニウムの6種類を用い、それぞれの鉄塩の濃度を0.01、0.005、0.001 mol/Lの3種類として、6種類×3濃度 = 18種類の判定剤を用いて比較を行った。

(ウ) 実験条件

培養実験は、各濃度の鉄塩を入れた培養液を固液比 1 : 5 の割合で各試料に添加し、50 で3時間抽出操作を行った。その後1 μm GFP でろ過し、ろ液を培養試料とした。各培養試料を100 ml バイアルに50 ml ずつ分取し、植種液（実際の安定型処分場の浸出水）を1 ml 添加後、窒素でバイアル内の空気を置換した後密栓し、35 の恒温器で1週間培養を行った。各バイアル内の培養液の変化を目視で観察し、どの種類・濃度の鉄塩をいれた培養液が早く黒色化するのかを判定した。

(エ) 実験期間

平成 14 年 3 月 20 日 ~ 3 月 27 日 (7 日間)

表 4.3.7 硫化水素発生ポテンシャルの簡易判定実験（その１）の結果

鉄塩の種類	mol/L	K-5			T-3		
		黒色化 日数	pH -	硫化水素 ppm	黒色化 日数	pH -	硫化水素 ppm
硫酸第一鉄	0.01	3日間	7.1	0.48		6.5	<0.01
	0.005	4日間	7.1	460	6日間	7.3	0.27
	0.001	4日間	7.6	460	5日間	4.2	76
硫酸第二鉄	0.01	4日間	7.2	180	7日間	6.7	0.18
	0.005	4日間	7.2	54		6.7	<0.01
	0.001	4日間	7.2	290		6.9	800
塩化第一鉄	0.01	3日間	7.1	0.68	7日間	6.6	<0.01
	0.005	4日間	7.1	400	7日間	7.1	26
	0.001	4日間	7.5	400	6日間	4.2	790
塩化第二鉄	0.01	5日間	7.2	390	7日間	6.5	<0.01
	0.005	5日間	7.2	300		6.5	61
	0.001	5日間	7.1	150		6.9	790
硫酸第一鉄 アンモニウム	0.01	5日間	7.1	290		6.7	<0.01
	0.005	5日間	7.1	440	7日間	7.1	23
	0.001	4日間	7.0	450	6日間	4.3	810
硫酸第二鉄 アンモニウム	0.01	5日間	7.0	2200		6.5	<0.01
	0.005	5日間	7.2	350		6.8	55
	0.001	5日間	7.3	380		6.8	100

3) 実験結果（簡易判定実験 - 1）

表 4.3.7 に培養液が黒色化または黒色の浮遊物が確認されるまでの日数を、また写真 4.3.2 および 4.3.3 に黒色化の程度を示す。ただし、写真撮影は試験最終日に行ったので、数日で黒色化したものはその後若干の色呈の変化も見られた。

(ア) 迅速判定性

4.2 で採用された培養法（バイアル中の気相部分が空気があったために、比較的好気的になり、硫酸塩還元菌の増殖を阻害）の問題点を解消し、迅速化するために、容器の気相を窒素ガスに置換した。表から分かるように試料 K5 については最短 3 日で黒色化が起こり、全ての培養液で 5 日以内に黒色化が起こった。

(イ) 簡易硫化水素発生（黒色化目視判定）結果

本実験は、鉄塩の種類と濃度を変え、最も黒色化が生じる条件を検討するために行われた。ここで特徴的に現れた現象をまとめると、以下ようになる。

- ・建設廃棄物の破砕分別残さ（K-5）からの抽出液では 5 日目で鉄濃度 0.01、0.005、0.001 mol/L の全てで目視判定できる黒色化が生じた。
- ・解体系石膏ボード抽出液では判定可能な黒色化は 50%（9 / 18）であった。また、その内訳は第一鉄塩では約 80%（7 / 9）、第二鉄塩では 10%（1 / 9）と鉄塩の価数により大きく異なった。
- ・目視判定が最も明瞭な条件は、第一鉄塩で添加濃度が 0.005 mol/L となった。
- ・高濃度硫化水素の発生は 10 日間の培養において、黒

色化に至っていないものも含めて全てのバイアルで起こっていることが示唆された。なお、黒色化が起っていないバイアルについては、ヘッドスペースの硫化水素が 0.01 ppm 以下のものがあるが、これは、鉄塩濃度が高いために、硫化水素が吸収されたためと考えられる。

- ・気相中硫化水素濃度は鉄塩の添加濃度が高いほど低くなる傾向を示した。

4.3.6 高濃度硫化水素発生簡易判定実験（その 2）

1) 実験の目的（簡易判定実験 - 2）

前述した「4.3.5 高濃度硫化水素発生簡易判定実験（その 1）」において、硫酸第一鉄を用いることで高濃度硫化水素発生能を簡易かつ迅速に判定できることが示された。本実験では、試料数を増やして判定実験を行うことにより、判定方法の適用性を検証することを目的とする。

2) 実験方法（簡易判定実験 - 2）

(ア) 廃棄物試料

廃棄物試料は建設系混合廃棄物および廃石膏ボードとし、表 4.3.1 の M-1、K-1、K-2、T-1、T-3、T-4 の 6 種類とした。

(イ) 硫化水素発生ポテンシャル判定剤

硫化水素発生ポテンシャルの判定剤として、硫酸第一鉄（0.005 mol/L）を用いた。

(ウ) 実験条件

培養実験は、硫酸第一鉄の濃度を 0.005 mol/L に調整

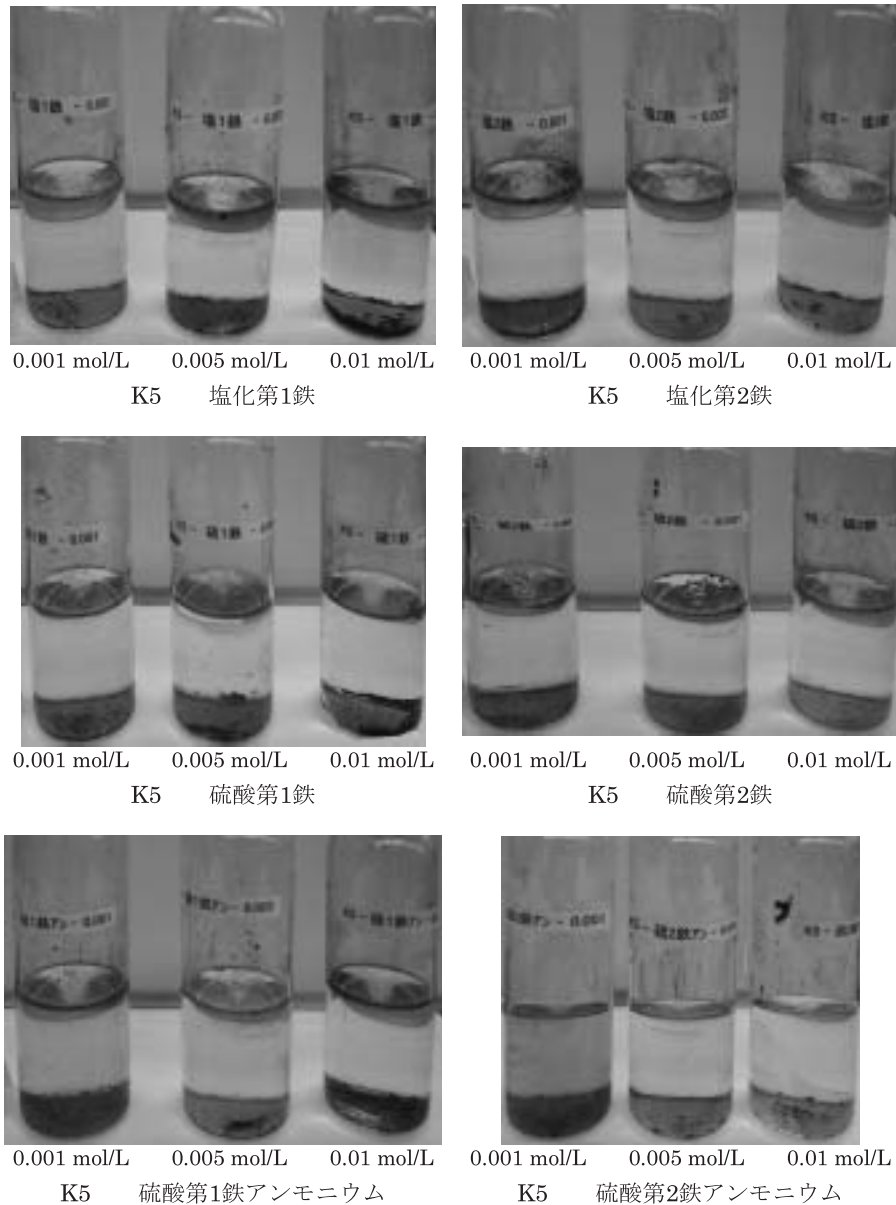


写真 4.3.2 硫化水素発生ポテンシャルの簡易判定実験（その 1）
建設系混合廃棄物分別残渣（軽比重粗粒子選別）K5 抽出液

した表 4.3.8 の栄養パックを入れ培養液を固液比 1 : 5 の割合で各廃棄物試料に添加し、表 4.3.9 の抽出条件に従い抽出操作を行った。

その後 1 μmGFP にてろ過し、ろ液を培養液試料とした。各培養液試料を 100 ml バイアルビンに 50 ml ずつ分取し、植種液（埼玉県環境整備センター（寄居）7 - 3 処分場浸出水）を 1 ml 添加後、窒素にてバイアル内の空気を置換したのち密栓し、35 の恒温器にて培養を行った。また、コントロール試験として K1・T3・T4 において、窒素置換無しの試験を同時に行った。

（エ）検体採取時期

検体採取時期は培養液中に黒色沈殿の発生が認められ

たときを基準として以下の 4 回とし、各段階でバイアルを 1 本採取して分析に供した。

- 1 回目：0 日目（試験開始 1 時間後）
- 2 回目：黒色 1 日前（仕込み日を 1 日遅らせ、黒色日と同時採取）
- 3 回目：黒色日
- 4 回目：黒色日から 5 日後

ただし、10 日目になっても黒色沈殿が認められない場合は、この時点でバイアルを 2 本採取し（黒色 1 日前、黒色日分）分析を行うことにした。この場合は、5 日後に残りのバイアルを採取し、分析を行うこととした。

（オ）試験期間

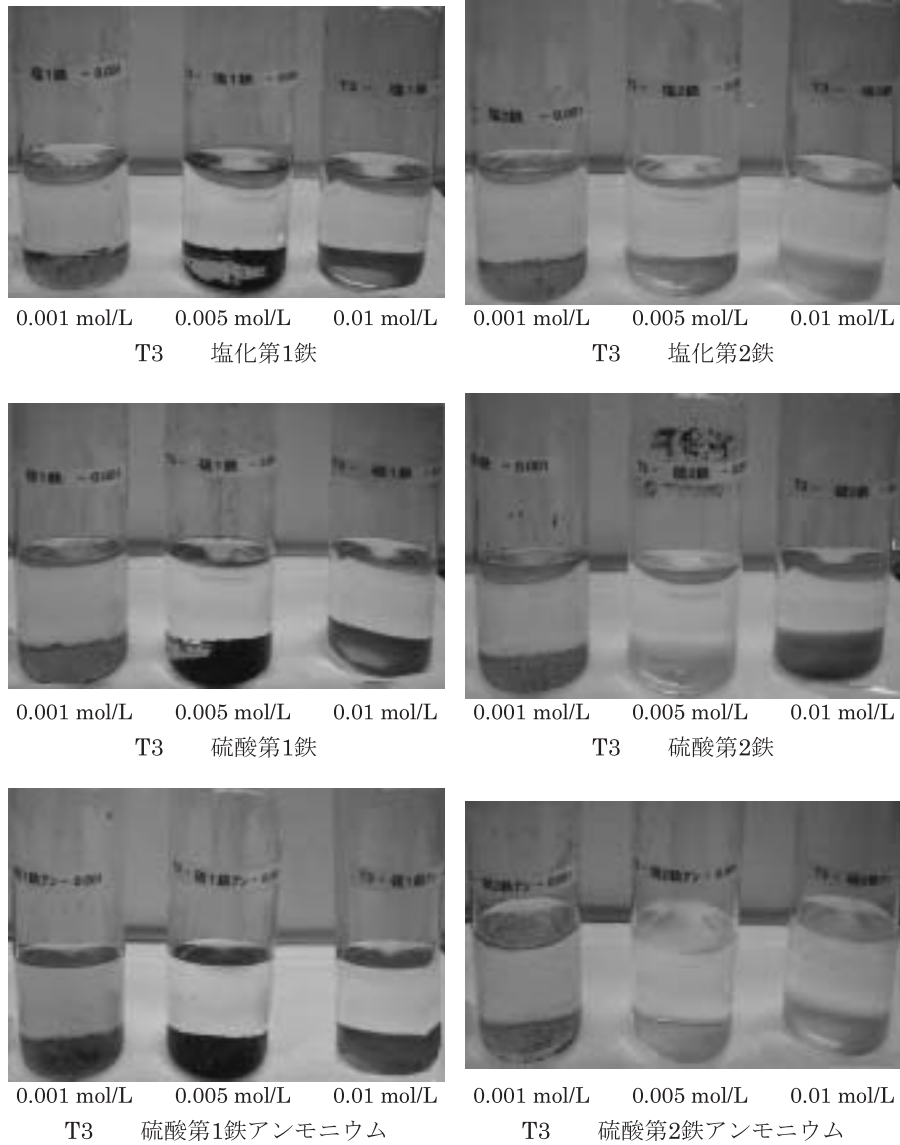


写真 4.3.3 硫化水素発生ポテンシャルの簡易判定実験（その1）
 解体系石膏ボード T3 抽出液

表 4.3.8 栄養パックの成分

Component	Nutrient Package (g/L)
KH_2PO_4	0.5
NH_4Cl	1.0
Na_2SO_4	3.0
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.0
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1
MgCl_2	1.6
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.4

表 4.3.9 抽出条件

抽出方法	温度℃	時間hr	振盪条件	備考
沸騰水による 直接抽出	100	0.5	ガラス棒で 時々攪拌	沸騰水を発泡スチロール保温箱内の試料 入りビーカーに直接注ぐ。 試料10g+蒸留水50mL
オートクレーブ 抽出	121	0.5		ネジ蓋付き試料ビン 試料10g+蒸留水50mL

※固液比：試料（湿潤）／水＝1／5

※抽出後：自然放冷

表 4.3.10 ガスの分析

分析項目	単位	分析方法	下限値
酸素	vol %	ガスクロマトグラフ (TCD) 法	0.1
窒素	vol %	ガスクロマトグラフ (TCD) 法	0.1
メタン	vol %	ガスクロマトグラフ (TCD) 法	0.1
一酸化炭素	vol %	ガスクロマトグラフ (TCD) 法	0.1
二酸化炭素	vol %	ガスクロマトグラフ (TCD) 法	0.1
硫化水素	vol ppm	ガスクロマトグラフ (FPD) 法	0.1

表 4.3.11 培養液（ろ液）の分析

分析項目	単位	分析方法	下限値
pH	—	ガラス電極法	—
EC	μS/cm	白金電極法	1
Eh(ORP)	mV	白金電極法	1
DOC	mg/L	燃焼酸化赤外線分析法	0.5
SO ₄ ²⁻	mg/L	イオンクロマトグラフ法	0.1
S ²⁻	mg/L	吸光光度法	0.01
Cl ⁻	mg/L	イオンクロマトグラフ法	0.1
糖	mg/L	フェノール硫酸法	10

平成 15 年 2 月 17 日(月)から 3 月 4 日(火) 16 日間
(カ) 測定項目および分析方法

ガス分析

バイアルのヘッドガスをガスタイトシリンジにて採取し分析した。ガスの測定項目および分析方法を表 4.3.10 に示した。

培養液の分析

培養液の採取にあたっては、ガス分析後、硫化物イオンなどは酸化しやすいため、培養液をできる限り空気と接触させないように注意しながら、N₂ ガスを充填した受側バイアルにろ過して入れ、出来る限り無酸素状態でろ液を保存した(図 4.2.2 参照)。ろ液の分析項目および方法を表 4.3.11 に示す。

3) 実験結果(簡易判定実験 - 2)

表 4.3.12 に試験期間中にバイアル内の溶液が黒色化

または黒色の浮遊物が確認されるまでの日数を、写真 4.3.4 に黒色化の程度を示す。

窒素パージ無しの試料はいずれも黒色変化が確認されなかったのに対し、窒素パージを行った試料は 5 試料において、沸騰水抽出の場合もオートクレーブ抽出の場合も黒色変化が確認された。ただし、M-1 試料については、黒色変化が確認されなかった。

4.3.7 考察

1) 窒素パージについて

簡易判定実験(その 2)の結果、沸騰水抽出(100)においてもオートクレーブ抽出(121)においても、窒素パージを行わない 3 試料(K-1、T-3 および T-4)については黒色変化は観測されず、硫化水素の発生も確認されなかった。(K-1 の沸騰水抽出の 15 日目で 0.33

表 4.3.12 黒色化に要した日数

	沸騰水-100°C-0.5h		オートクレーブ-121°C-0.5h	
	N ₂ パージ有り	N ₂ パージ無し	N ₂ パージ有り	N ₂ パージ無し
M-1	<注2	—注1	<	—
K-1	7日間	<	9日間注3	<
K-2	5日間	—	8日間	—
T-1	5日間	—	5日間	—
T-3	6日間	<	5日間	<
T-4	4日間	<	4日間	<

注1：表中「—」は、未測定。

注2：表中「<」は、期間中に黒色しなかったもの。

注3：液は黒色化しなかったが、黒色の浮遊物ができた。

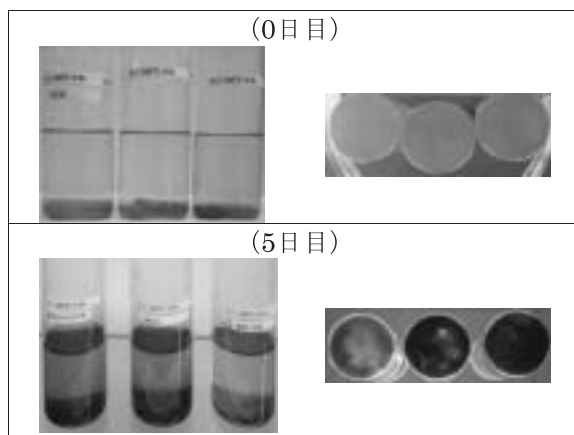


写真 4.3.4 黒色化の例

T-1、窒素パージ有り、100

0日目は液相が懸濁しているが、5日目には左2本に黒色の沈殿ができており、右の1本は仕込み日が1日遅いため、黒色化に至っていない。

ppm の硫化水素が確認されているが、これはごくわずかな量である。)

これらの試料はいずれも窒素パージを行うと4～9日間で黒色変化が確認され、また、硫化水素の発生も確認された。

以上のことから、硫化水素発生の判定にあたっては、窒素パージを行うことが有効であることが確認された。

2) 判定の迅速性について

簡易判定実験(その2)の結果、窒素パージを行った試料のうち、K-1、K-2、T-1、T-3、T-4の5試料については、沸騰水抽出の場合では4～7日間で黒色変化が確認され、オートクレーブ抽出の場合では4～9日間で黒色変化が確認された。黒色変化までの日数は、T-3についてはオートクレーブ抽出の方が短かったが、その他の4試料については沸騰水抽出の方が短いあるいは同程

度であった。沸騰水抽出の方がやや迅速に判定できることが確認された。

なお、判定に要する日数は平均5日程度であり、最短で3日、長くとも7～10日程度と考えられる。

3) 判定の確実性について

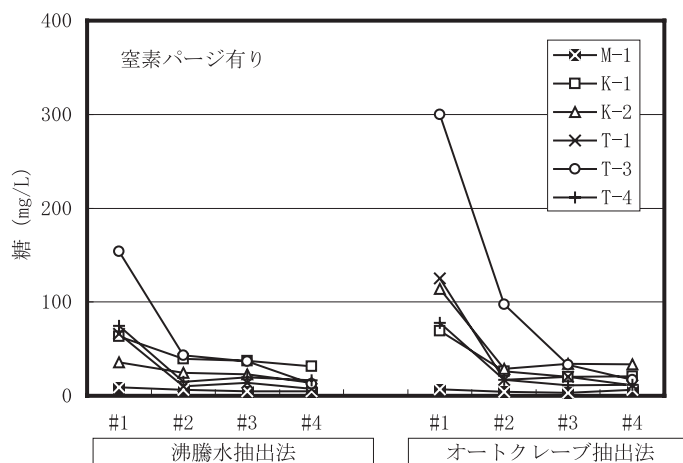
簡易判定実験(その2)の結果、沸騰水抽出法においてもオートクレーブ抽出法においても、黒色変化が確認された試料については、いずれも硫化水素の発生が確認された。ただし、K-1およびK-2において、沸騰水抽出法では数十ppm程度しか硫化水素が発生しなかったのに対し、オートクレーブ抽出法の場合は1000ppmを超える高濃度硫化水素が確認された。そのため、オートクレーブ抽出法の方が硫化水素発生ポテンシャルをより正確に把握できているものと考えられる。このことは抽出方法の検討実験においても示されたので、精密抽出法としてはオートクレーブ抽出法が、簡易抽出法としては沸騰水抽出法を提案する。

4) 高濃度硫化水素発生の主要な原因

6種類の試料のうちM-1のみ黒色変化が確認されなかった。図4.3.4に抽出液の糖の濃度の変化を示すが、M-1の抽出液中の糖の初期濃度が他の試料と比較して1/10程度と低かったために、硫酸塩還元菌が十分に活動できなかったためと考えられる。

また、オートクレーブ抽出法による抽出液の方が、糖の初期濃度が高くなっており、沸騰水抽出法と比較して、硫酸塩還元菌の栄養分となる糖を効率的に抽出していることがわかる。

糖の由来については、廃棄物の付着物と、石膏ボード自身が持つ糖が考えられる。写真4.3.5に示すとおり、廃石膏ボードのヨウ素デンプン反応(iodine blue color-



M-1については、#1=0日目、#2=9日目、#3=10日目、#4=15日目、
その他の試料については、#1=0日目、#2=黒色1日前、#3=黒色日、#4=黒色5日後

図 4.3.4 抽出水の糖濃度の変化

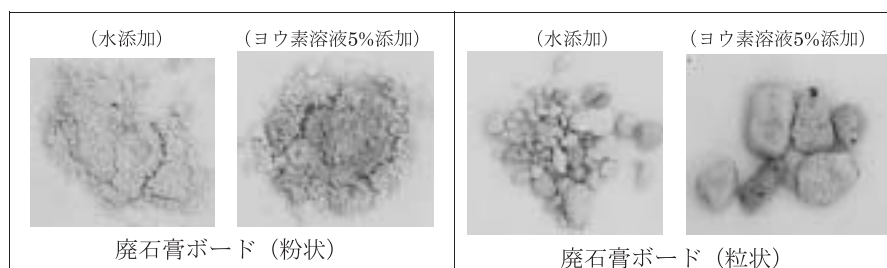


写真 4.3.5 廃石膏ボードのヨウ素デンプン反応

ing)を見ると、廃石膏ボードにはデンプンが含まれていることがわかった。デンプンは糖に容易に加水分解され、硫酸塩還元菌の栄養分となると考えられる。

なお、「4.3.4 抽出方法の検討実験」の表 4.3.4 に廃棄物試料の溶出試験結果を示しているが、建設系混合廃棄物よりも廃石膏ボード類の方が抽出液中の糖の濃度が高くなる傾向が見られる。

M-1は、建設系破碎分別残渣であり、そのうち「石膏を含むコンクリート片」であるため、有機物の混入の可能性がさらに少ないために溶出する糖も少なかったと考えられる。

4.4 ライシメータ実験（模擬埋立実験槽）による廃石膏ボードからの高濃度硫化水素の発生およびその機構に関する研究

4.4.1 実験の目的

硫化水素発生ポテンシャルが高い廃棄物としては、廃石膏ボードが該当することが既存の文献等からも示唆されている。また、廃石膏ボードは硫化水素発生の可能性

が高いこと、そしてその原因が石膏ボードに含有しているグルコース糊に原因があることを前節で述べたが、石膏ボード単体を埋め立てた状態で、実際に高濃度の硫化水素が発生するかどうか検証する必要がある。そこで、（有機物の溶出がない）プラスチックと石膏ボード（およびそれ自体が持っている有機物）のみから、他の安定



図 4.4.1 ライシメータ（模擬埋立層）全景

型廃棄物に付着物として存在する紙や木くずなどからの有機物の供給がなくても、高濃度の硫化水素が発生することを実証することを目的として、ライシメータ実験（模擬埋立実験）を行った。同時に、槽内の水分やガスの深さ方向の分布等から硫化水素の発生メカニズムを明らかにした。

4.4.2 実験方法

1) 廃棄物試料

ライシメータ実験に用いる廃棄物試料を調整するために、表 4.4.1 に示す 5 種類の埋立材料を用意した。埋立材料の性状分析結果を表 4.4.2、表 4.4.3 に示す。

表 4.4.1 ライシメータの廃棄物試料の調整に用いた埋立材料

埋立材料	概要	写真
①廃石膏ボード（粉状）	建設廃棄物中間処理施設で採取	1
②廃石膏ボード（粒状）	建設廃棄物中間処理施設で採取	2
③廃プラスチック	建築解体廃棄物、破碎、未洗浄	3
④難燃性プラスチックペレット	non-deca 臭素化難燃剤使用HIPS	4
⑤覆土用土壌	珪砂	




写真 4.4.1 廃石膏ボード（粉状）




写真 4.4.2 廃石膏ボード（粒状）




写真 4.4.3 廃プラスチック

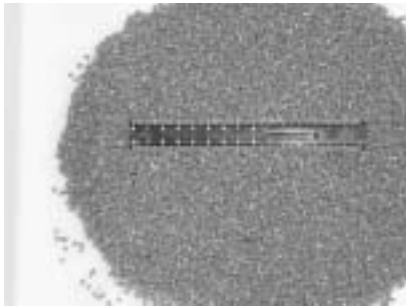


写真 4.4.4 難燃性プラスチックペレット

表 4.4.2 埋立材料の性状分析結果

測定項目	検体名称	廃石膏ボード（粉末）	廃石膏ボード（粒状）	廃プラスチック	定量下限値
水分含有量（含水率）	(wt %)	18.1	18.5	7.9	0.1
紙類比率（湿式換算）	(wt %)	<0.1	1.3	—	0.1
カルシウム	(%)	27.9	28.2	0.67	0.01
硫酸イオン	(%)	68.7	63.9	0.28	0.005
有機炭素	(%)	0.61	1.04	—	0.01
* 糖類（ブドウ糖換算）	(%)	0.6	1.2	—	0.2
硫酸還元菌	(個/g)	0	0	1	—

「—」は、未測定。

結果の表示：乾燥固型物当りの測定値（但し含水率は有姿状態における測定値）

表 4.4.3 埋立材料からの抽出液の分析結果

検体名称 測定項目	廃石膏ボード (粉末)			廃石膏ボード (粒状)			廃プラスチック	定量下限値
	オートクレーブ 0.5h抽出	100℃ 0.5h抽出	50℃ 2h抽出	オートクレーブ 0.5h抽出	100℃ 0.5h抽出	50℃ 2h抽出	50℃ 2h抽出	
ナトリウム (mg/L)	2.7	<0.1	0.7	2.7	<0.1	<0.1	0.8	0.1
カリウム (mg/L)	4.5	4.2	4.3	5.3	4.9	5	3.5	0.5
カルシウム (mg/L)	567	74.8	74.9	583	22.7	73.5	2.8	0.1
マグネシウム (mg/L)	2.1	0.7	1.6	2.3	0.1	0.2	0.2	0.1
塩化物イオン (mg/L)	4.6	0.8	1.3	12.3	0.9	1.3	2.5	0.1
硫酸イオン (mg/L)	1260	1460	1410	1290	1460	1460	67	1
亜硝酸イオン (mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
硝酸イオン (mg/L)	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	9.8	0.1
りん酸性りん (mg/L)	0.036	0.01	0.013	0.033	0.007	0.008	0.077	0.005
臭化物イオン (mg/L)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.5
鉄 (mg/L)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02
マンガン (mg/L)	0.13	0.1	0.11	0.15	0.13	0.13	<0.01	0.01
有機炭素 (TOC) (mg/L)	23	15	15	27	22	19	22	0.5
炭水化物* (%)	分析中	<0.02	<0.02	分析中	<0.02	<0.02	<0.02	0.2 (検出下限値)
生物化学的酸素要求量 (BOD) (mg/L)	31	22	20	39	30	23	16	0.5

1.*については加水分解条件：72%硫酸、20℃、4時間放置後8%硫酸、沸騰浴中、2時間。ブドウ糖換算

2) 充填条件

埋立材料を、2本のライシメータ（50 cm、埋立高さ1.4 m、カラム段数3段）に充填した。このときライシメータ1（LM1）は廃石膏ボードと廃プラスチックを混合し、ライシメータ2（LM2）は廃石膏ボードと難燃性プラスチックペレットを混合した。ライシメータへの廃棄物の充填条件を表4.4.4に示す。なお、混合は、廃石膏ボード、廃プラスチックおよびプラスチックペレットの一定重量を測定して充填用のバケツに入れて混合し、充填した。混合および充填状況を写真4.4.5に示す。

埋立試料の混合割合の基本的条件として、充填する石膏ボードの重量は、LM1、LM2共に同じとし、混合するプラスチックの種類を変えることとした。すなわち、LM1には廃プラスチックを、LM2にはプラスチックペレットをそれぞれ混合した。また、あらかじめ廃プラスチックと難燃性プラスチックペレットの真密度を測定し、充填密度が同程度になるように、混合状態を観察しながら混合割合を決定した。

プラスチックを混合した意味は、次のとおりである。実験の目的で示したように、廃石膏ボードのみでの硫化水素の発生を検証するため、それ自体での充填実験を行うが、廃石膏ボードのみでは閉塞の恐れがあると考えら

れるために、有機物の溶出がないと思われる難燃性プラスチックを混合して埋立材料とした（LM2）。一方、硫化水素の発生が必ず起こる条件（コントロール）として、食物の残りが付着していると思われる廃プラスチックを混合して、埋立材料とした（LM1）。

3) ライシメータの構造

ライシメータの構造およびセンサー・サンプリング孔の位置は、図4.4.2および図4.4.3に示すとおりである。

ライシメータは、直径50 cm、高さ1.5 mであり、廃棄物試料を約90 cm、覆土試料を約50 cm充填した。ライシメータは保温および加温が可能な構造であり、埋立層内の温度をある程度コントロールすることができる。ライシメータの上部空間は散水可能な構造となっており、浸透水はライシメータ下部から集水できる構造となっている。ライシメータの上部空間および下部は、空気を吹き込むことができる。また、温度計（～）水分系（M～M）ガス採取口（G0～G6）および層内水採取口を備えており、層内の状況を観測できるようになっている。

4) 実験条件

(ア) 埋立シミュレータの運転条件

ライシメータを設置した埋立シミュレータの運転条件

表 4.4.4 ライシメータへの廃棄物試料充填条件

ライシメータ充填仕様	単位	LM1	LM2	備考
ライシメータ充填最終総重量	kg	1423.78	1442.54	
覆土後の添加水分量	kg	82.52	55.68	
覆土重量	kg	173.84	174.58	覆土充填中の水分添加量を含む
珪砂	kg	150.00	150.58	
水分添加量	kg	23.84	24.00	
充填厚さ	cm	52	52	
覆土含水率	%	13.7	13.7	
充填容積	cm ³	102050	102050	
充填密度 (dry)	kg-dry/m ³	1.396	1.402	
ごみ充填量	kg	161.86	159.20	ごみ充填中の水分添加量を含む
埋立材料	kg	117.86	140.40	
廃石膏ボード (粒状)	kg	68.04	60.00	含水率 18.1%
廃石膏ボード (粉状)	kg	22.68	20.40	含水率 18.5%
難燃性 [®] プラスチック [®] レット	kg	—	60.00	含水率 2.0%
廃 [®] プラスチック (5×5cm)	kg	27.14	—	含水率 7.9%
水分添加量	kg	44.00	18.80	
充填厚さ	cm	92	93	
充填ごみ含水率	%	38.7	21.8	
充填容積	cm ³	180550	182513	
充填密度 (dry)	t-dry/m ³	0.55	0.68	
充填密度 (wet)	t-wet/m ³	0.90	0.87	
ガラスビーズ重量	kg	20.00	19.94	
容器重量	kg	985.56	1033.14	センサー、シリコン栓等含む
		廃石膏ボード+ 廃 [®] プラスチック(建築 解体廃棄物)	廃石膏ボード+ [®] プラスチックレット	

は表 4.4.5 のとおりとした。

なお、ライシメータの重量および水位の推移、降水および採水の状況を図 4.4.4 ~ 4.4.6 に示す。

(イ) 硫酸塩還元菌の植種

初期条件として、浸出水の植種および栄養塩の添加は表 4.4.6 のとおりとした。

5) 分析項目

分析項目は表 4.4.7 のとおりとした。

4.4.3 実験結果

1) 埋立物温度

ライシメータ内部の埋立物温度の推移を図 4.4.7、図 4.4.8 に示す。途中、6月13日前後に室温上昇による温度上昇が、7月2日には空気を通気したことによる温度上昇がそれぞれ見られた。ライシメータ2については、通気による温度上昇はごくわずかしか見られない。また、7月29日からは微生物活動を意図的に活性化させるために温度上昇を行った。

埋立物温度の垂直分布を図 4.4.9 に示す。図は、それ

ぞれのライシメータについて、温度センサー毎に、記録された全データの平均と温度が安定している5月の平均をプロットしている。廃棄物試料が充填されているセンサー、
、
、
付近の温度が微生物活動によって最も高くなっており、覆土部分からエアチャンバーにかけて徐々に温度が低下している。この部分のLM1とLM2の温度を比較すると、最大で1程度LM1が高く、微生物活性が高いと考えられる。また、水没することが多いセンサー
付近の温度は下がっている。

2) 水分(体積含水率)

体積含水率の推移を図 4.4.10、図 4.4.11 に示す。センサーM
、
は充填ごみ層中に、センサーM
は覆土中に設置され、それぞれ充填ごみ底部から8.5、58.5、108.5cmの高さにある。最も低い位置に設置されているセンサーM
付近では、浸出水のサンプリングによるライシメータ内部の水位の変動によって水分も大きく変動している。体積含水率78および54%は、水没つまり飽和状態である。充填ごみの中央付近に位置するセンサーM
では、LM1では23%、LM2では8%であり、

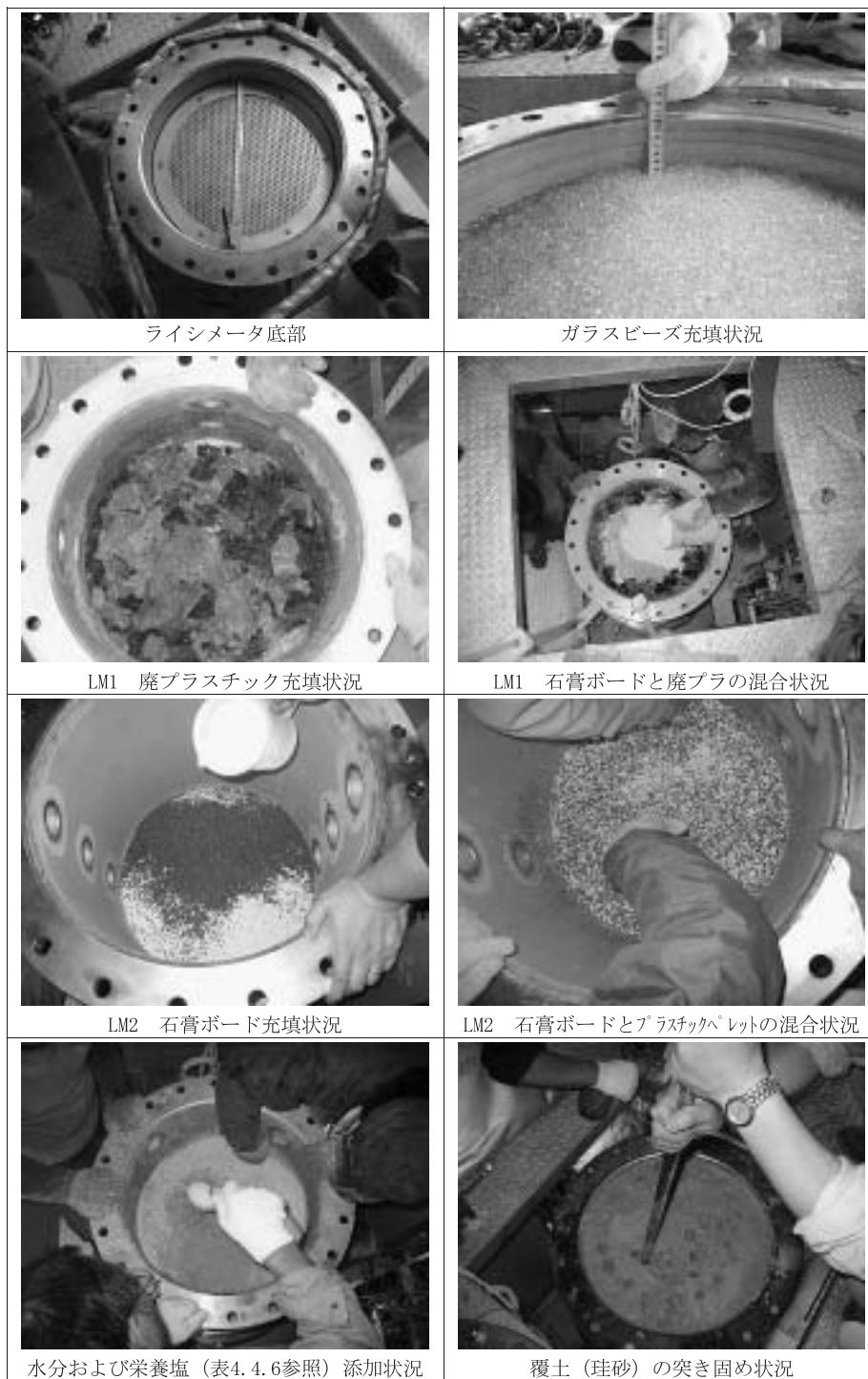


写真 4.4.5 ライシメータへの廃棄物試料充填状況

この差は、充填ごみの物性の違いの影響を受けているためと考えられる。最も高い位置に設置されているセンサー M（覆土層）では、LM1 では 66 %、LM2 では 39 % で長く推移しており、これも下部の充填ごみの物性の違いの影響を受けているためと考えられる。

3) カラム廃棄物層および上部換気空気のガス濃度
カラム廃棄物層および上部換気空気のガス濃度および

その垂直分布を図 4.4.12 ~ 4.4.21 に示す。なお、垂直分布の図は、それぞれのライシメータについて、深さ毎に記録された全データの平均と濃度が安定している 5 月の平均をプロットしている。

CO₂ 濃度の推移を見ると、ライシメータ 1、2 ともに、30 % 前後で推移しながら徐々に減少していたが、通気を行った 7 月 2 日に CO₂ 濃度が急激に低下し、その後

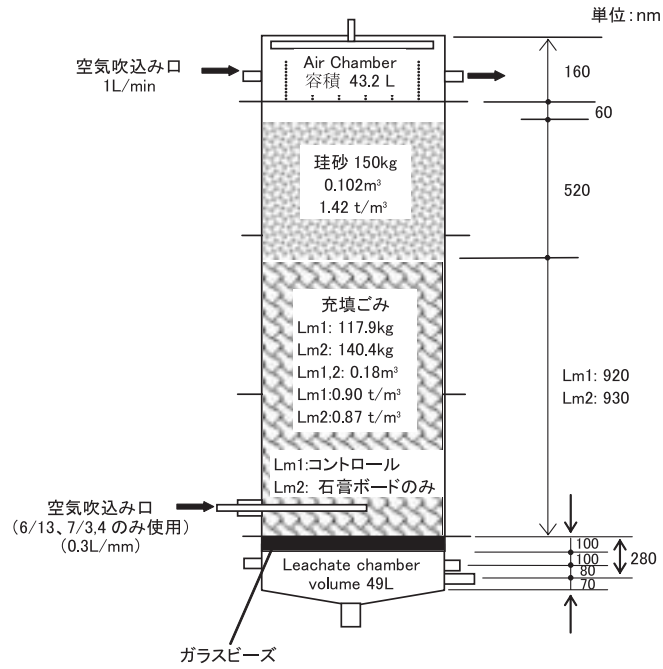


図 4.4.2 ライシメータの構造

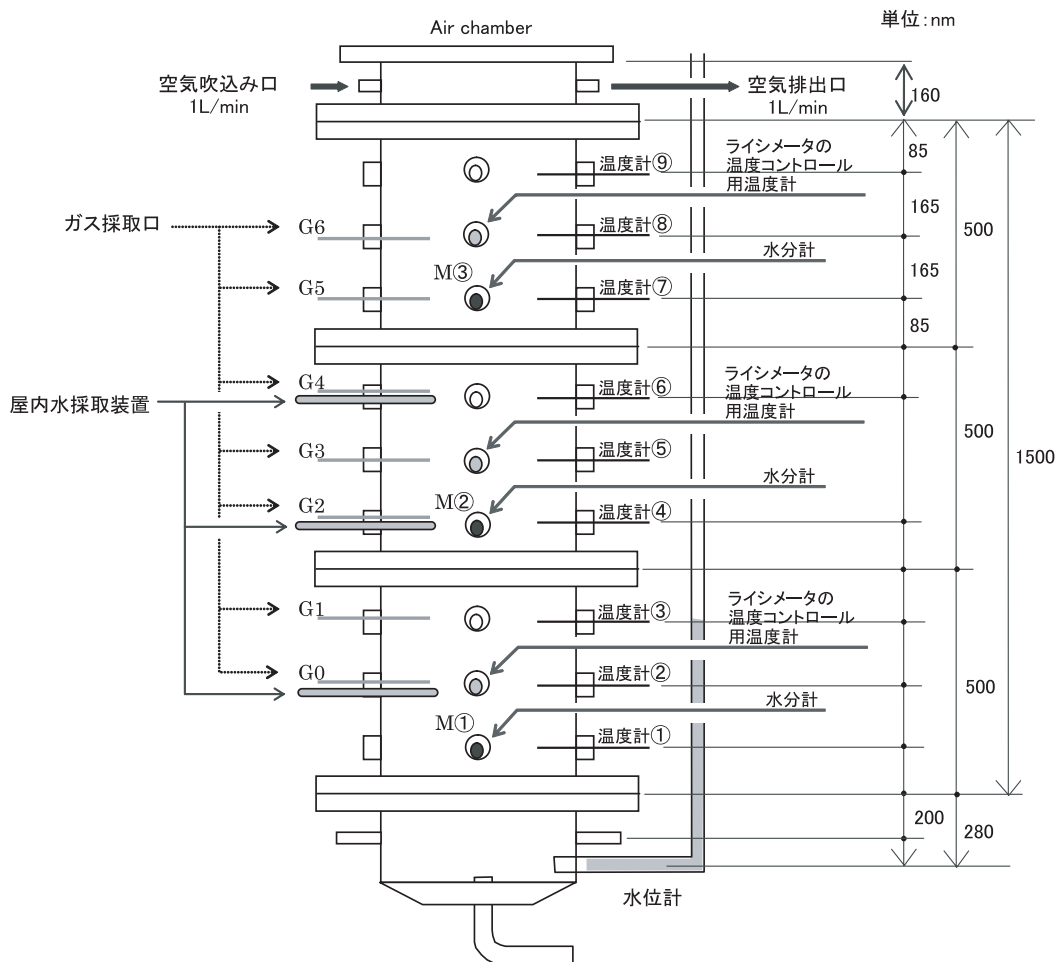


図 4.4.3 センサーおよびサンプリング孔の位置

表 4.4.5 埋立シミュレータの運転条件

運転項目	運転条件														
トップ未充填部	通気 (1 L/min)														
下部浸出水集水部	初期の埋立条件と同様、airの入った状態を再現する→初期に好気性分解→発熱→反応速度の上昇→強い嫌気性環境を作る														
水没条件	LM1、LM2ともに廃棄物高さ約30cmまで水没														
温度条件	常温(室内温度)で開始、その後は内部温度の上昇に合わせてコラム外部から保温し、等温として断熱を行う。 →本実験では装置性能を確かめる実験ともなるので、内部温度の測定には別途センサーを使用する														
降水条件	蒸留水1.4L(降水7mm相当)の降水を隔日で行う。 1回あたりの降水時間は約4分間とする。														
実験の流れ	<table border="0"> <tr> <td>2/10</td> <td>温度コントロール開始</td> </tr> <tr> <td>2/27</td> <td>換気開始</td> </tr> <tr> <td>2/28</td> <td>ヒーター電源がoff→温度コントロール開始</td> </tr> <tr> <td>3/3</td> <td>降雨開始</td> </tr> <tr> <td>5/16</td> <td>N₂ガス注入</td> </tr> <tr> <td>7/2、3</td> <td>air 0.3L/min</td> </tr> <tr> <td>7/3</td> <td>栄養塩補給</td> </tr> </table>	2/10	温度コントロール開始	2/27	換気開始	2/28	ヒーター電源がoff→温度コントロール開始	3/3	降雨開始	5/16	N ₂ ガス注入	7/2、3	air 0.3L/min	7/3	栄養塩補給
2/10	温度コントロール開始														
2/27	換気開始														
2/28	ヒーター電源がoff→温度コントロール開始														
3/3	降雨開始														
5/16	N ₂ ガス注入														
7/2、3	air 0.3L/min														
7/3	栄養塩補給														

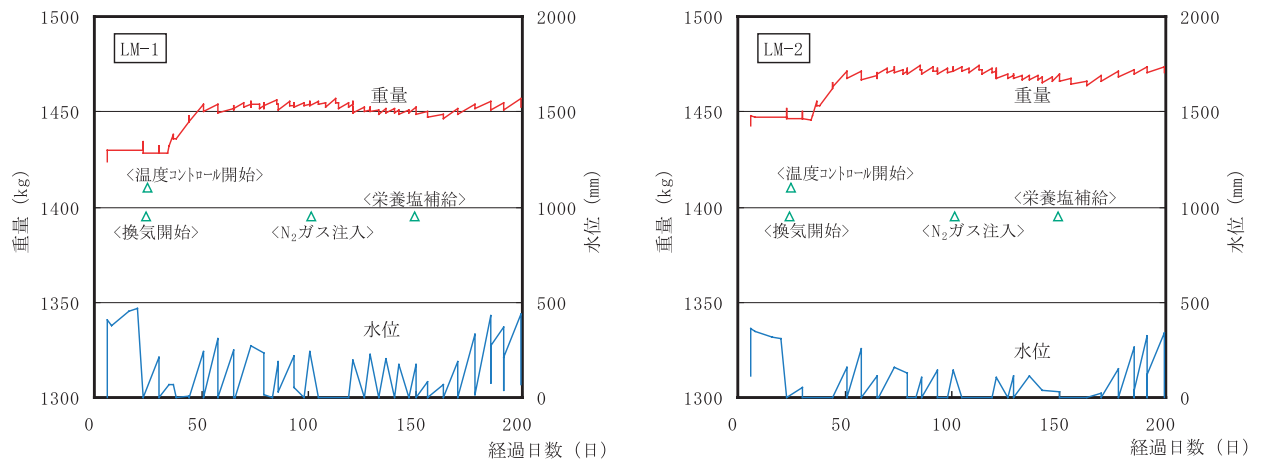


図 4.4.4 ライシメータの重量および水位の推移 (図中 〇は運転条件の変更)

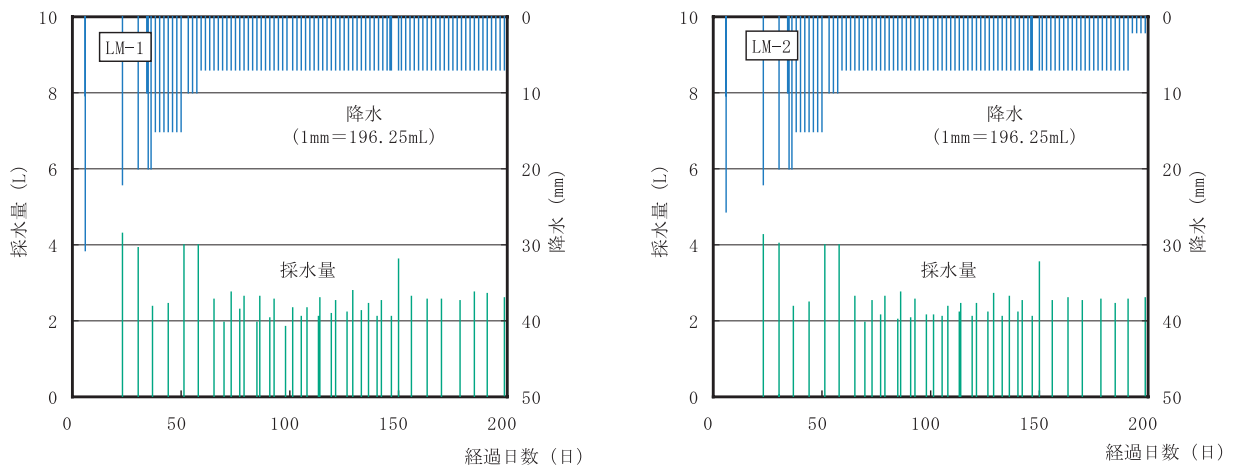


図 4.4.5 ライシメータへの降水および採水の状況

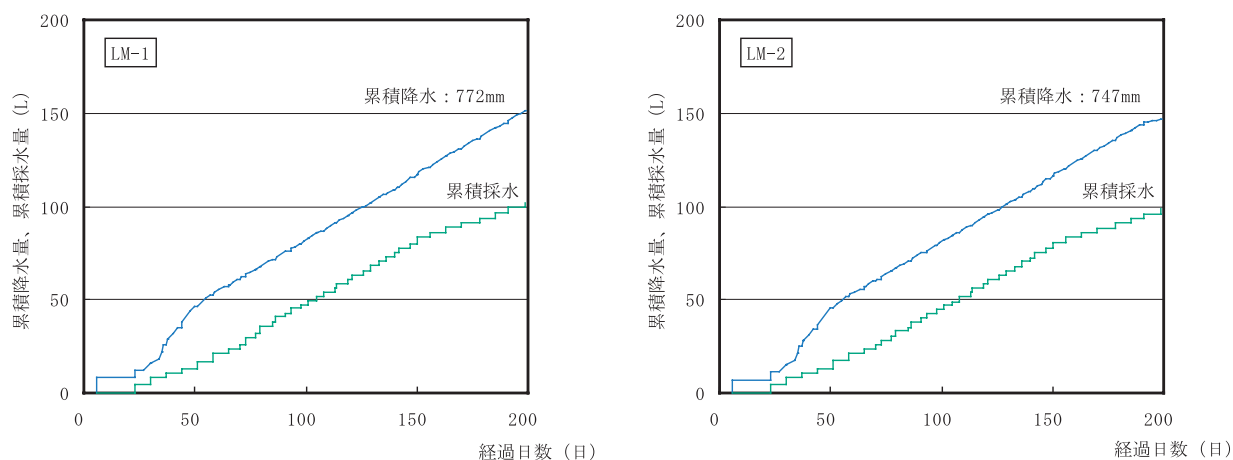


図 4.4.6 ライシメータへの累積降水

表 4.4.6 浸出水の植種および栄養塩の添加条件

項目	適用												
植種液	埼玉県環境整備センター（寄居）7-3 処分場浸出水												
植種液量	1 L												
植種方法	充填時の水分添加時に上記浸出液約330mLを混合し、30cm 充填ごとに3回に分け、なるべく均等に振りかける（水分添加量は表4.4.4を参照）。												
栄養塩溶液	<table border="1"> <thead> <tr> <th><化学物質名></th> <th><濃度 g/L></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>K₂HPO₄</td> <td>10.7</td> </tr> <tr> <td>Na₂HPO₄·12H₂O</td> <td>22.3</td> </tr> <tr> <td>NH₄Cl</td> <td>17</td> </tr> <tr> <td>MgSO₄</td> <td>11.3</td> </tr> <tr> <td>FeCl₃</td> <td>2.5</td> </tr> </tbody> </table>	<化学物質名>	<濃度 g/L>	K ₂ HPO ₄	10.7	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	22.3	NH ₄ Cl	17	MgSO ₄	11.3	FeCl ₃	2.5
<化学物質名>	<濃度 g/L>												
K ₂ HPO ₄	10.7												
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	22.3												
NH ₄ Cl	17												
MgSO ₄	11.3												
FeCl ₃	2.5												
栄養塩添加方法	<ul style="list-style-type: none"> ・LM1では、栄養塩溶液480 mLを蒸留水29 Lと混合して、充填時に3回に分けて上部から添加した。 ・LM2では、栄養塩溶液500 mLを蒸留水24 Lと混合して、充填終了時に上部から添加した。 ・LM1および2では、充填物を水没させるために底部から蒸留水をそれぞれ82.5および55.7 Lを加えているが、この中に栄養塩溶液をそれぞれ500 mL加えた。 												

表 4.4.7 ライシメータ実験の分析項目

対象	分析項目
カラム廃棄物層	ガス、水分、温度、上部換気空気中のガス分析
層内水	pH、DOC、H ₂ S、イオン、酸化還元電位、温度、EC、TOC、IC
浸透水	pH、BOD、DOC、硫化物、イオン、酸化還元電位
カラム廃棄物試料	化合物含有量、溶出液の水質

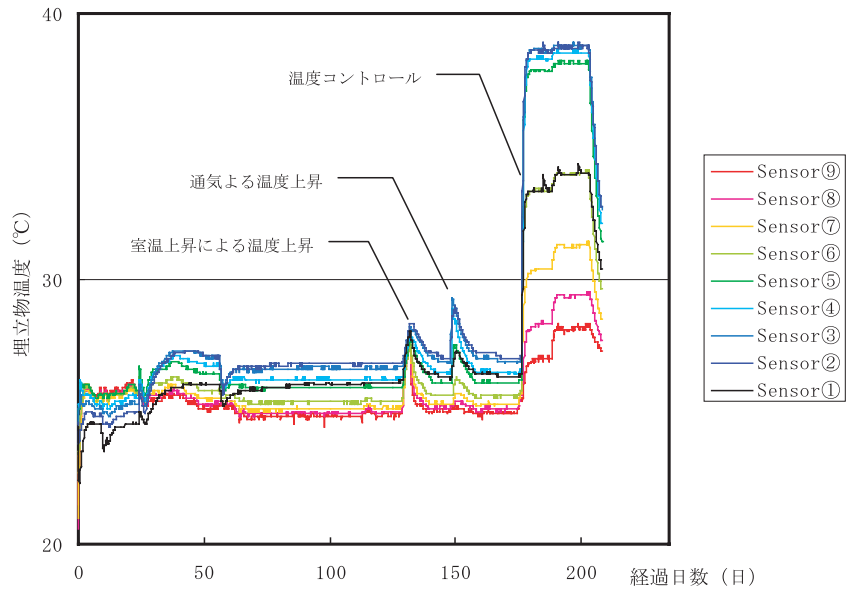


図 4.4.7 埋立物温度 (LM1)

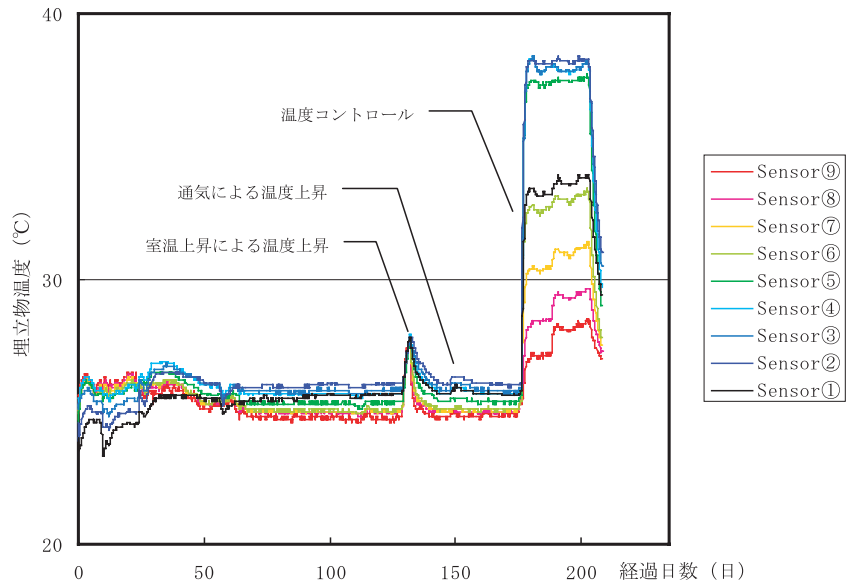


図 4.4.8 埋立物温度 (LM2)

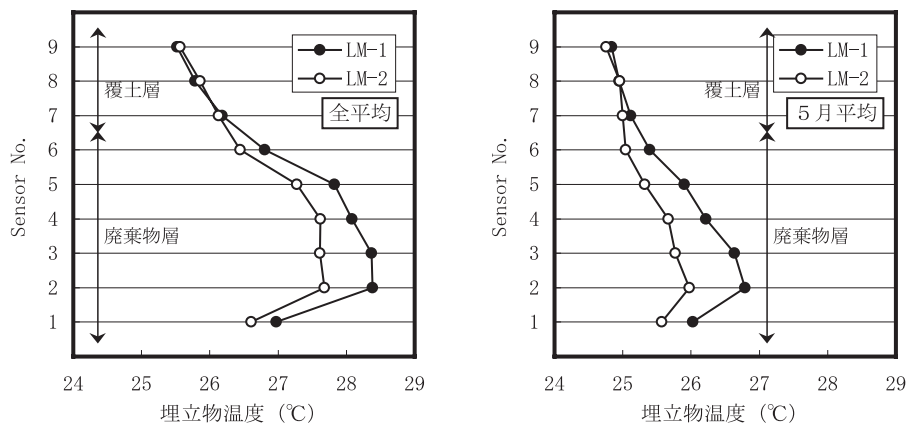


図 4.4.9 埋立物温度 (垂直分布)

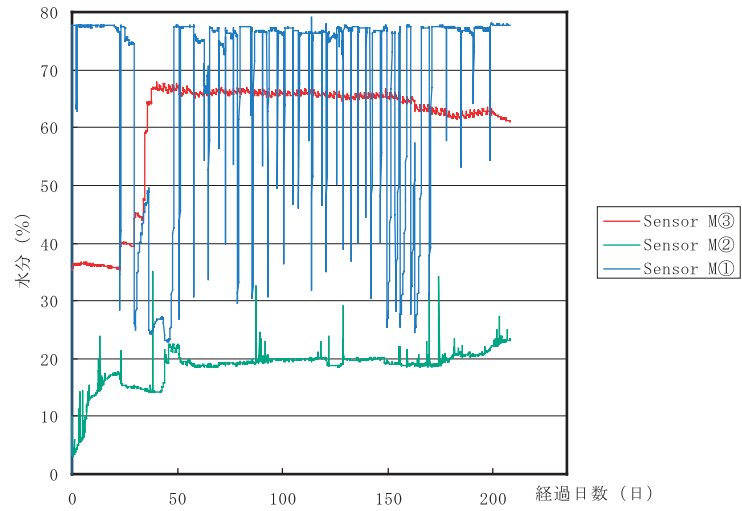


図 4.4.10 水分 (体積含水率)(LM1)

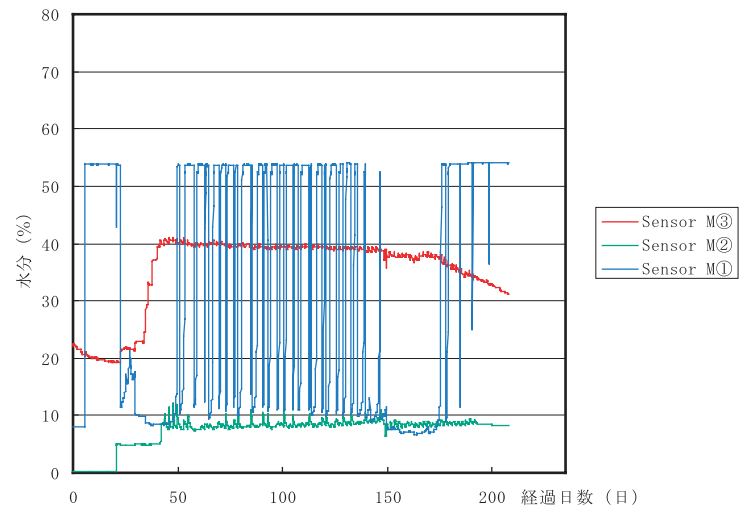


図 4.4.11 水分 (体積含水率)(LM2)

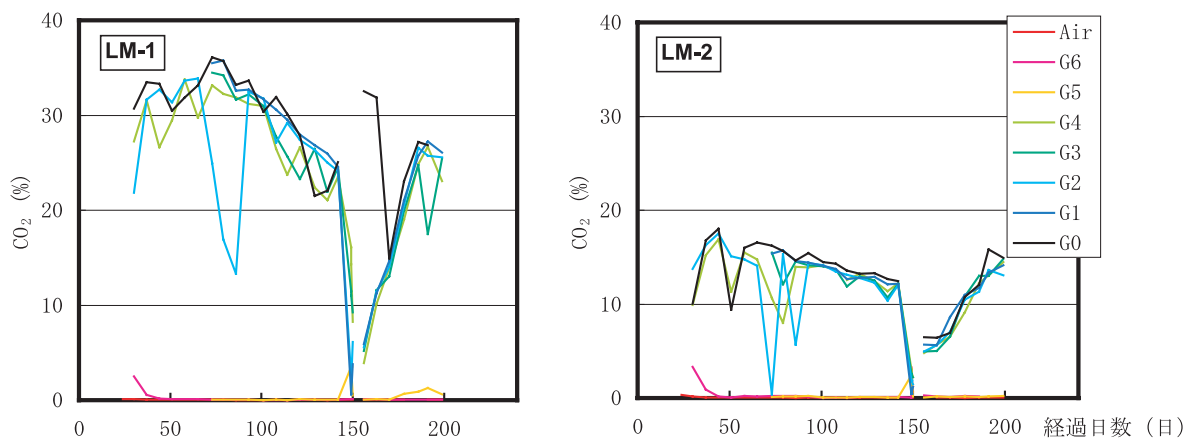


図 4.4.12 カラム廃棄物層および上部換気空気の CO₂ 濃度

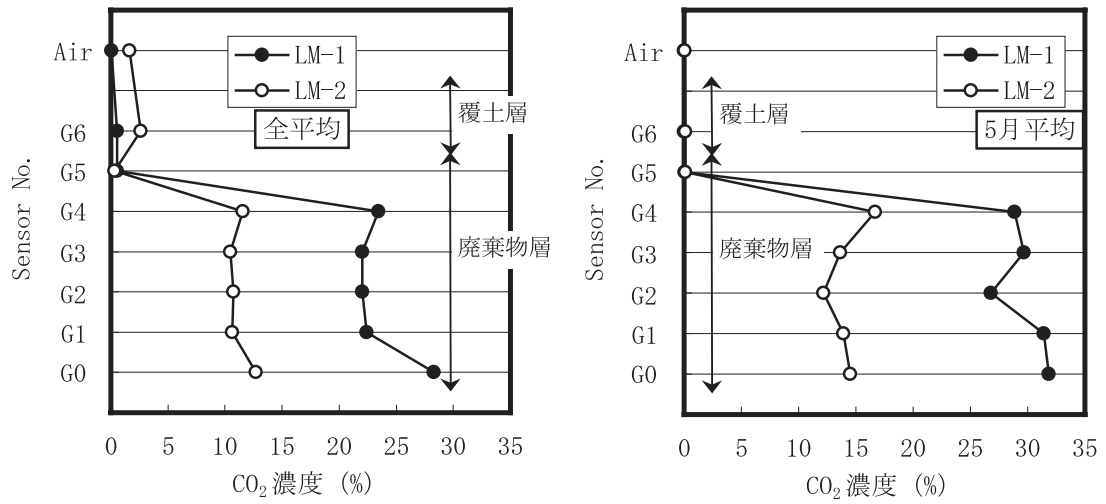


図 4.4.13 カラム廃棄物層の CO₂ 濃度 (垂直分布)

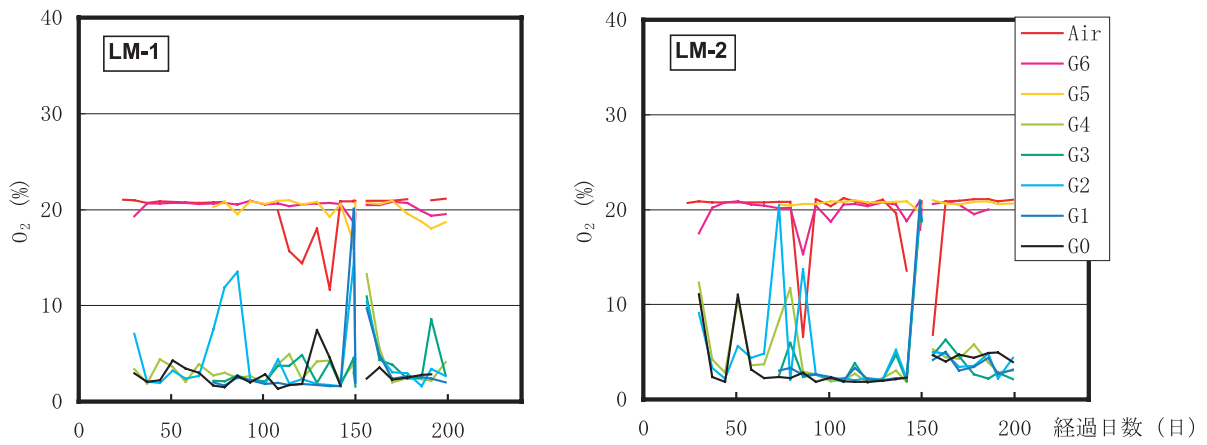


図 4.4.14 カラム廃棄物層および上部換気空気中の O₂ 濃度

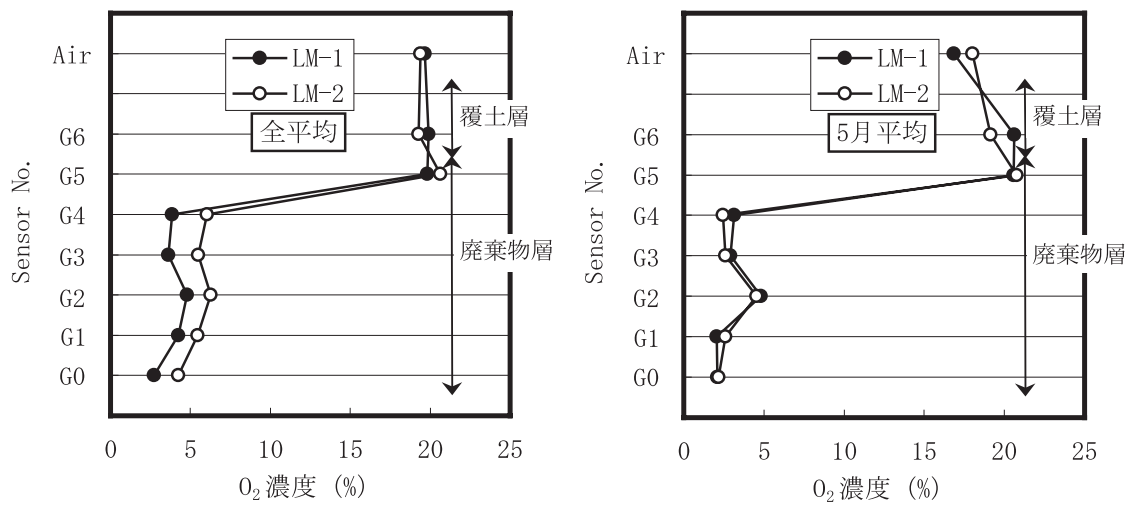


図 4.4.15 カラム廃棄物層の O₂ 濃度 (垂直分布)

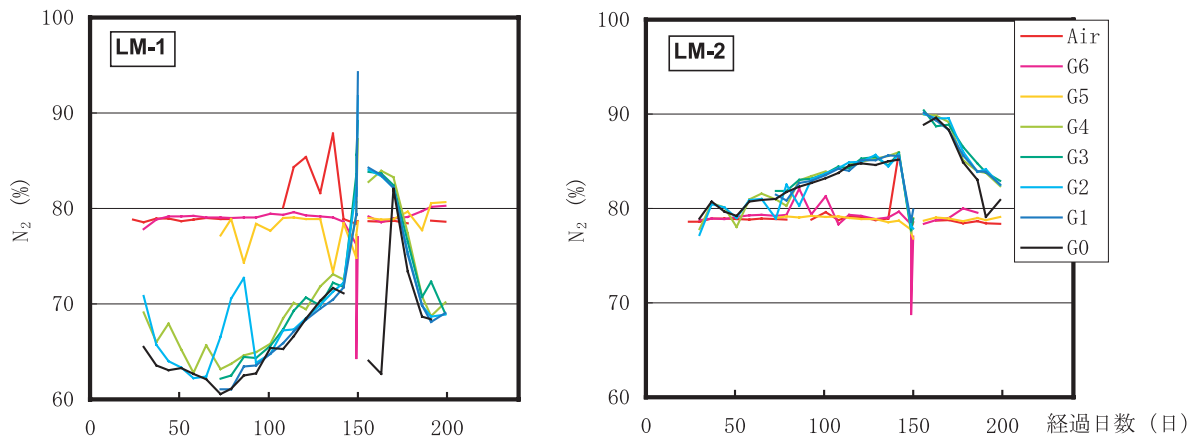


図 4.4.16 カラム廃棄物層および上部換気空気の N_2 濃度

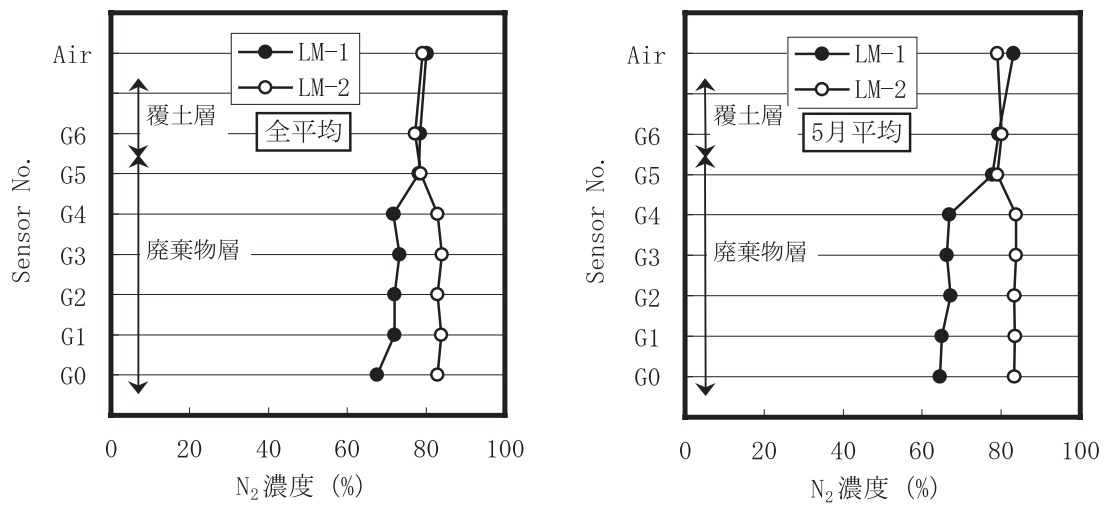


図 4.4.17 カラム廃棄物層の N_2 濃度（垂直分布）

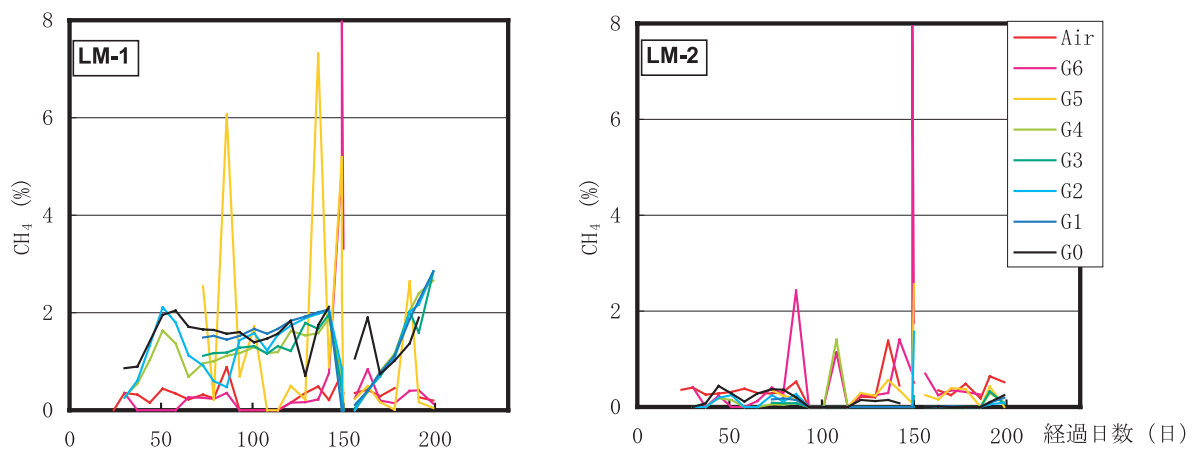


図 4.4.18 カラム廃棄物層および上部換気空気の CH_4 濃度

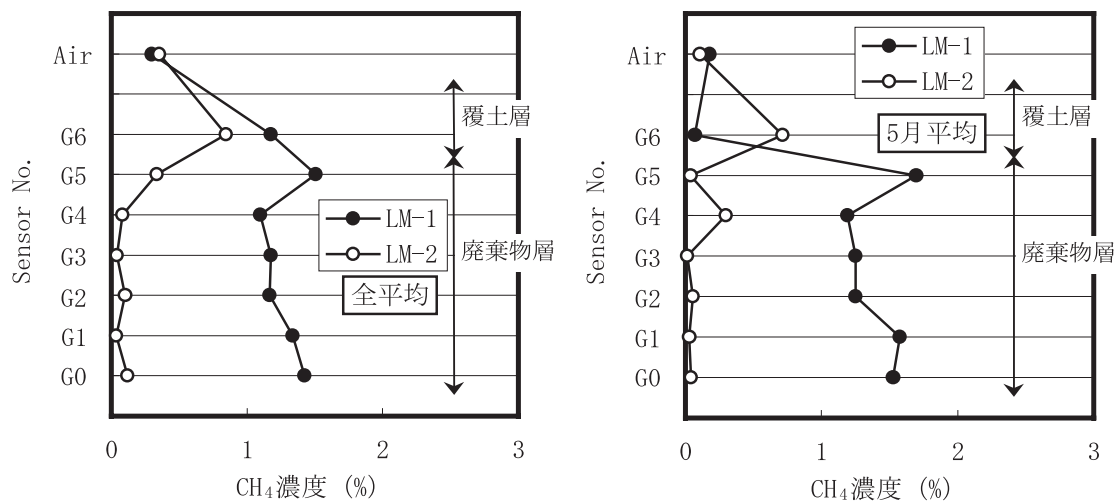


図 4.4.19 カラム廃棄物層の CH₄ 濃度 (垂直分布)

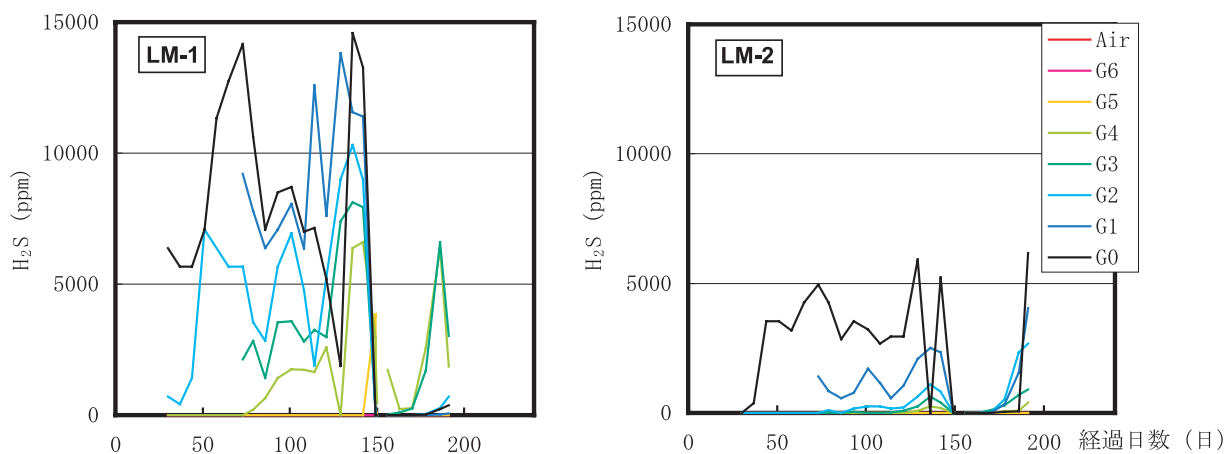


図 4.4.20 カラム廃棄物層および上部換気空気中の H₂S 濃度

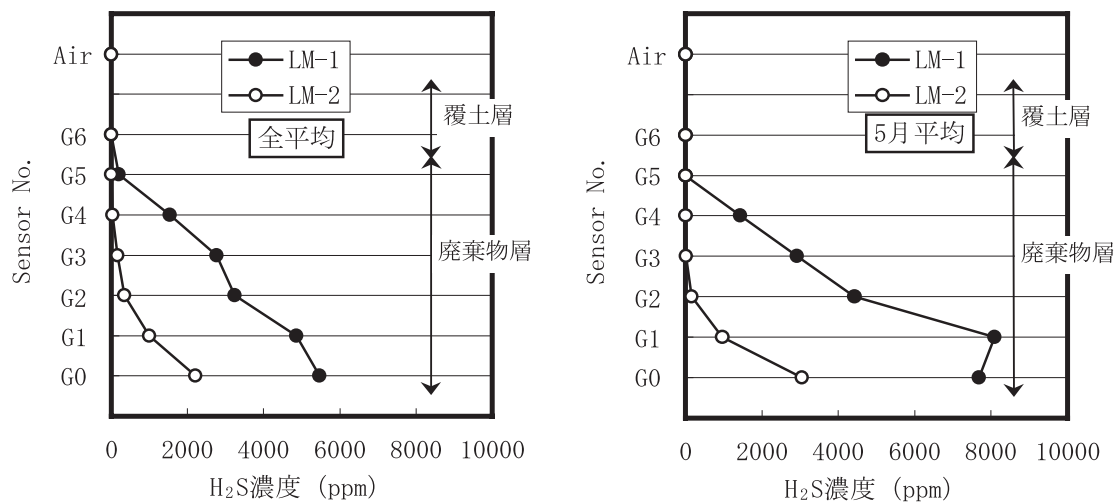


図 4.4.21 カラム廃棄物層の H₂S 濃度 (垂直分布)

再び濃度が上昇している。センサー G5 から上部については、CO₂ 濃度はほぼ 0 %（大気中は 0.03 % 程度である）で推移している。

酸素濃度は、センサー G5 から上部については大気中濃度とほぼ同程度で推移しているものの、それより下の部分（廃棄物層内）は 3 ~ 5 % 程度で推移している。また、通気を行った 7 月 2 日には酸素濃度が急激に上昇している。

窒素濃度は、ライシメータ 1 とライシメータ 2 で傾向が異なっている。ライシメータ 1、2 ともに、センサー G5 から上部については大気中濃度とほぼ同程度の濃度で推移しているが、それより下の部分（廃棄物層内）では、ライシメータ 1 は大気中の窒素濃度よりも低い濃度から徐々に上昇して大気中濃度に近づく傾向になるのに対し、ライシメータ 2 では大気中の窒素濃度と同程度の濃度からさらに高くなってゆく傾向が見られる。窒素は反応性の低いガスであるので、窒素濃度の変化は、総量の変化というよりも、酸素および CO₂ の濃度に左右されている結果であると考えられる。

メタン濃度は、ほとんどが 2 % 以下の濃度で推移しており、ライシメータ 1 の方がライシメータ 2 よりも高くなる傾向が見られる。これは、ライシメータ 1 の方が廃棄物層の有機物が多いためであると考えられる。また、ライシメータ 1 においては、温度コントロール（温度上昇）を行った 7 月 29 日以降、メタンガス濃度の上昇が見られる。

硫化水素濃度について見ると、センサー G4 より下の部分（廃棄物層）において、ライシメータ 1 では 10,000ppm を超える高濃度の硫化水素が、ライシメータ

2 においても 5,000ppm 程度の硫化水素がそれぞれ見られている（ライシメータ 1、2 ともに、センサー G5 から上部についてはほとんど検出されていない）。また、通気を行った 7 月 2 日に硫化水素濃度が急激に低下し、その後、再び濃度が上昇し始め、温度コントロールを始めた 7 月 29 日以降に急速な濃度上昇が見られる。

垂直分布を見ると、CO₂ や CH₄ の濃度については廃棄物層の中は比較的一定で覆土層で急激に低下する傾向が見られるが、硫化水素の濃度では、廃棄物層の中で濃度勾配が明確に確認でき、下部に行くほど硫化水素濃度が高くなる傾向が見られる。また、ライシメータ 1 の方が、CO₂、CH₄、硫化水素濃度のいずれも高くなっており、有機物の活動が盛んであると言える。

4) 浸出水

ライシメータからの浸出水の分析結果を図 4.4.22 ~ 図 4.4.29 に示す。

ORP の推移を見ると、実験開始当初はライシメータ 1 がやや酸化状態、ライシメータ 2 がやや還元状態であるものの、その後はライシメータ 1、2 ともに徐々に低下し始め、-100 ~ 150 mV 程度の還元状態で推移している。

電気伝導度は、ライシメータ 1、2 ともに、廃棄物の洗い出しに伴い徐々に増加し、400 ~ 500 mS/m 程度で推移している。ライシメータ 1 の方がやや高くなる傾向を示している。

有機物濃度の推移を見ると、ライシメータ 1、2 で BOD の挙動が異なる。ライシメータ 1 では、初期の段階で BOD が低下し非常に低い値で推移するのに対し、ライシメータ 2 においては、初期の段階で一度上昇し、

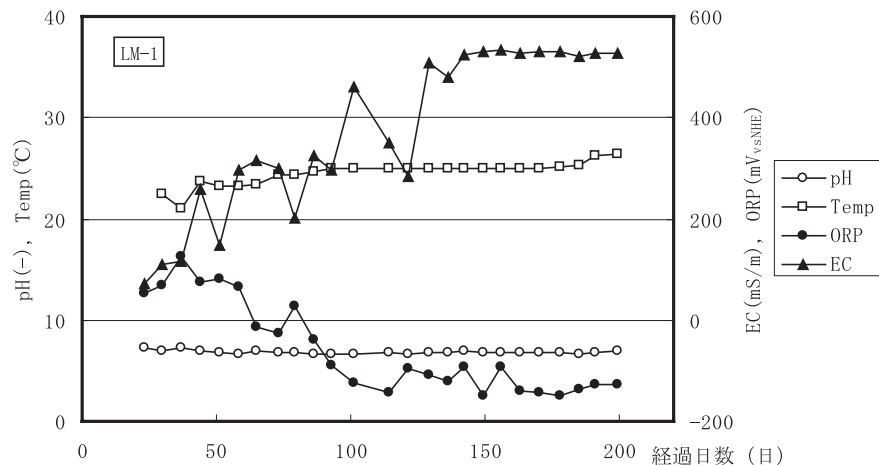


図 4.4.22 浸出水の pH、温度、電気伝導率、酸化還元電位（ライシメータ 1）

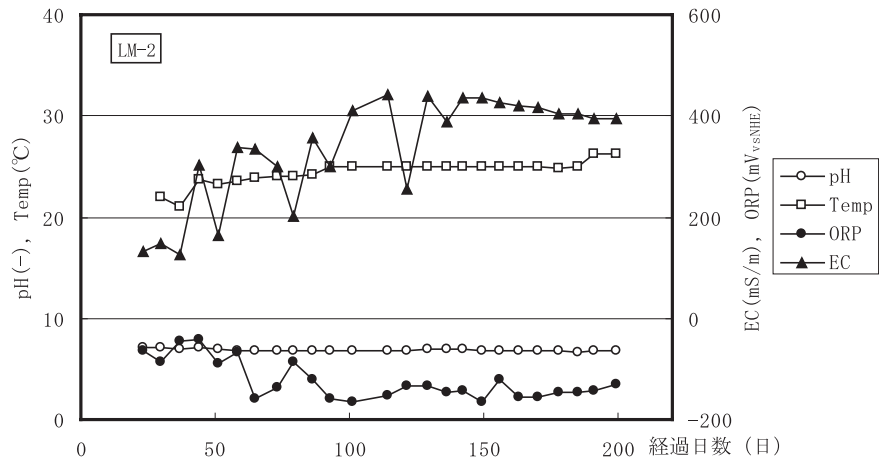


図 4.4.23 浸出水の pH、温度、電気伝導率、酸化還元電位（ライシメータ 2）

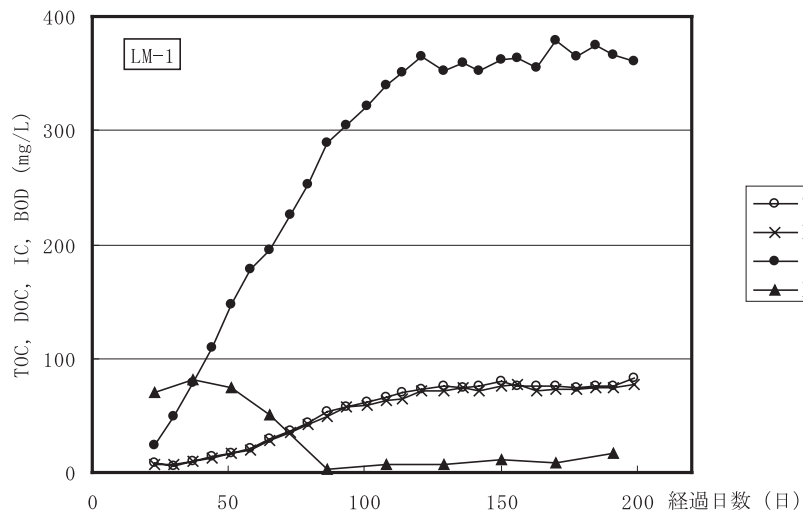


図 4.4.24 浸出水の有機物濃度および IC（ライシメータ 1）

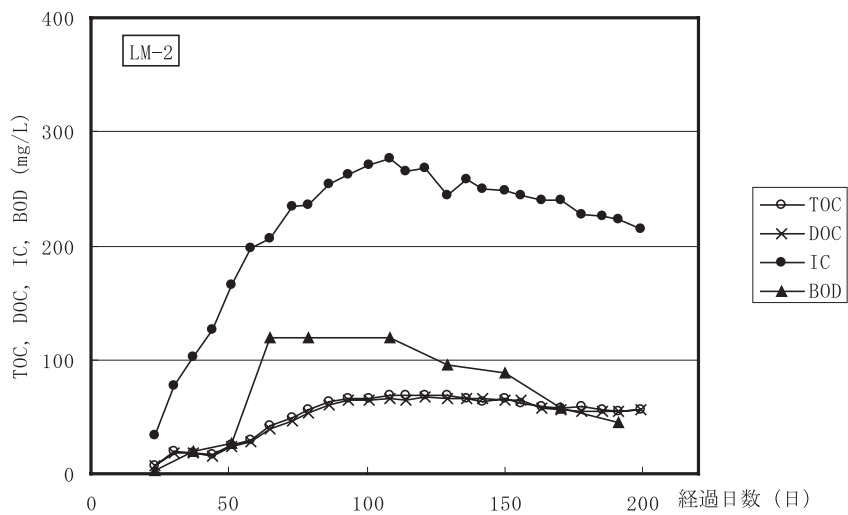


図 4.4.25 浸出水の有機物濃度および IC（ライシメータ 2）

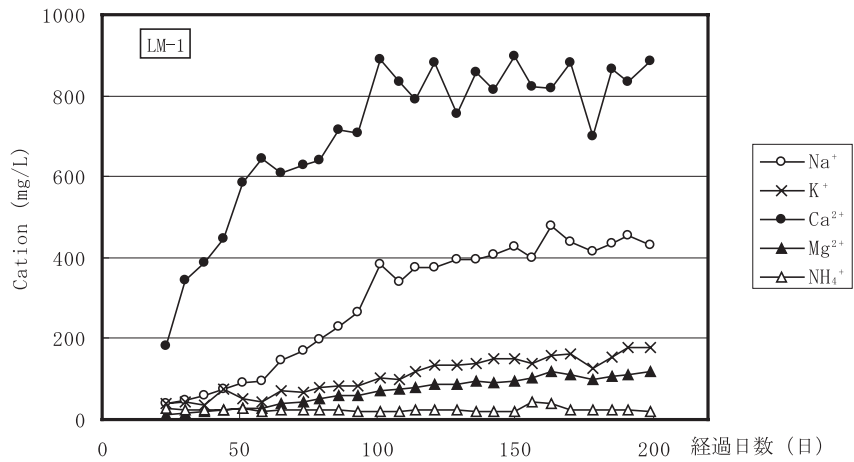


図 4.4.26 浸出水の陽イオン濃度 (ライシメータ 1)

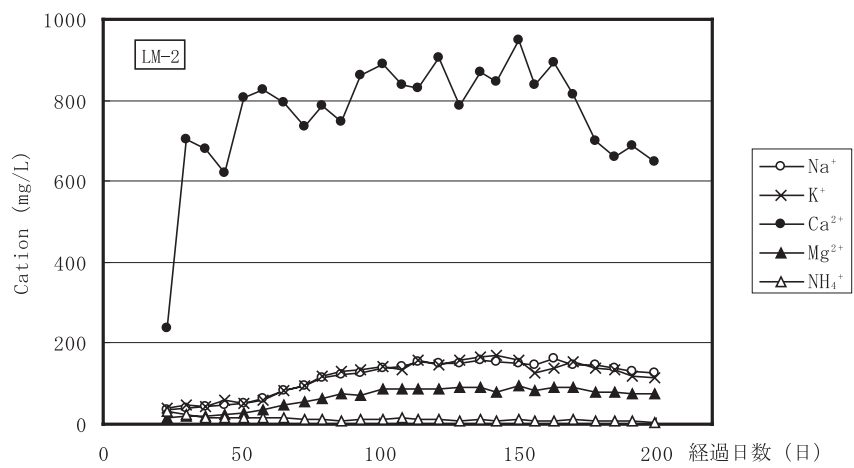


図 4.4.27 浸出水の陽イオン濃度 (ライシメータ 2)

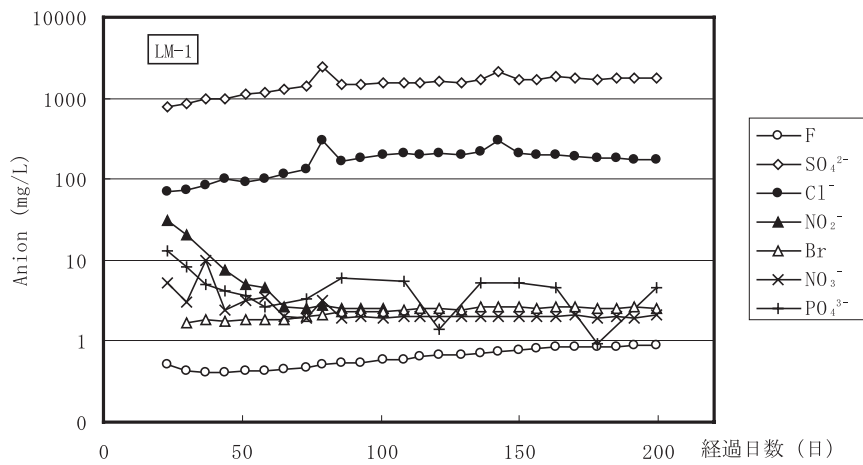


図 4.4.28 浸出水の陰イオン濃度 (ライシメータ 1)

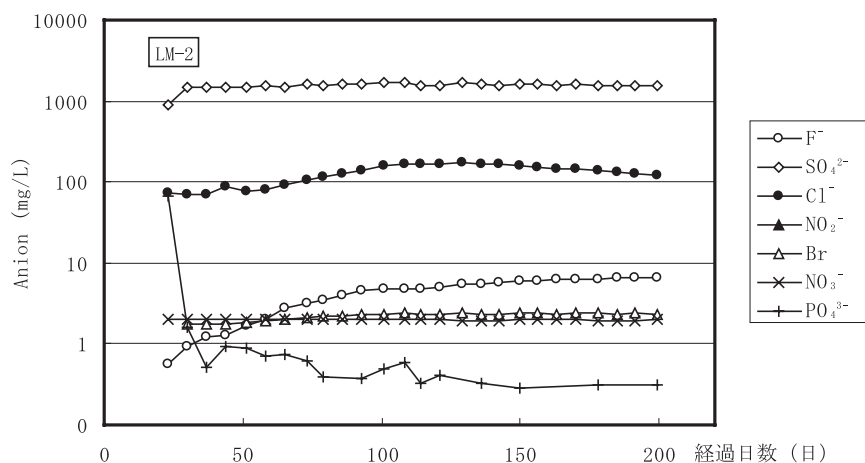


図 4.4.29 浸出水の陰イオン濃度 (ライシメータ 2)

その後徐々に減少するものの 50 mg/L 以上の濃度で推移している。TOC について、有機物含有量の多いライシメータ 1 に対し、含有量の少ないと考えられるライシメータ 2 でも、TOC は同じような挙動をしている。これは廃石膏ボードから有機物が流出しているものと考えられる。また、IC は、ライシメータ 1 で 350 mg/L、ライシメータ 2 で 280 mg/L 程度になっている。IC は生物活性の指標であり、ライシメータ 1 は有機物の分解活性が高いことを示している。

陽イオン濃度を見ると、ライシメータ 1、2 とともに、廃棄物の洗い出しに伴い陽イオンの増加が認められる。ライシメータ 1 では Na^+ がやや高くなっているがそれ以外は、ライシメータ 1、2 とともに、ほぼ同じ傾向を示している。

陰イオン濃度の推移を見ると、ライシメータ 1、2 とともに硫酸イオンが 1000 mg/L を超える高い濃度で推移

しており、石膏ボードから硫酸イオンが浸出水中に溶解しているものと考えられる。

なお、図 4.4.30 ~ 4.4.33 に塩素イオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、硫酸イオンの累積流出量を示す。実験期間中に、ライシメータ 1 から塩素イオンが 17 g、ナトリウムイオンが 28 g、カルシウムイオンが 70 g、硫酸イオンが 150 g、ライシメータ 2 からは塩素イオンが 13 g、ナトリウムイオンが 12 g、カルシウムイオンが 77 g、硫酸イオンが 150 g それぞれ浸出水として累積で流出している。

5) 槽内水質

ライシメータ槽内の水質を図 4.4.34 ~ 4.4.40 に示す。

温度コントロール (温度上昇) を行った 7 月 29 日以降に、槽内温度をはじめ、IC、塩素イオンの上昇が認められる。

また、pH について見ると、廃棄物層の最上部付近に

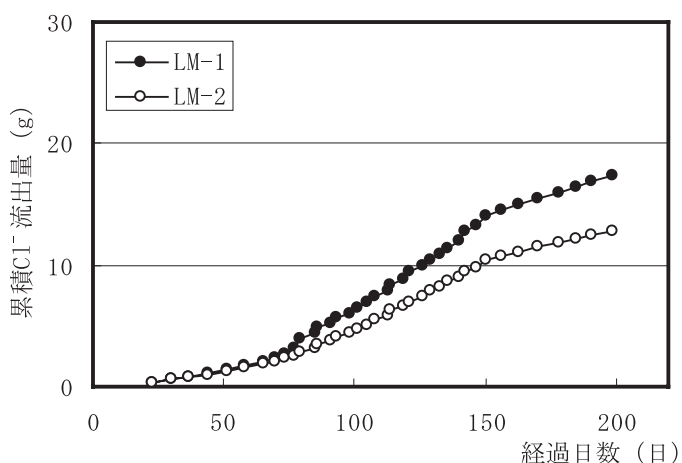


図 4.4.30 塩素イオンの累積流出量

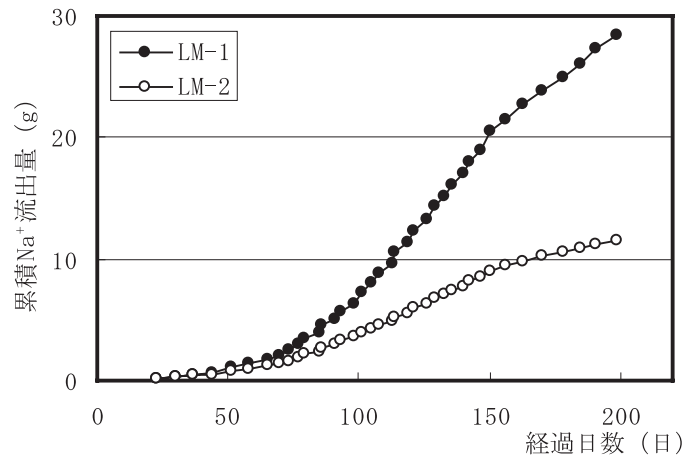


図 4.4.31 ナトリウムイオンの累積流出量

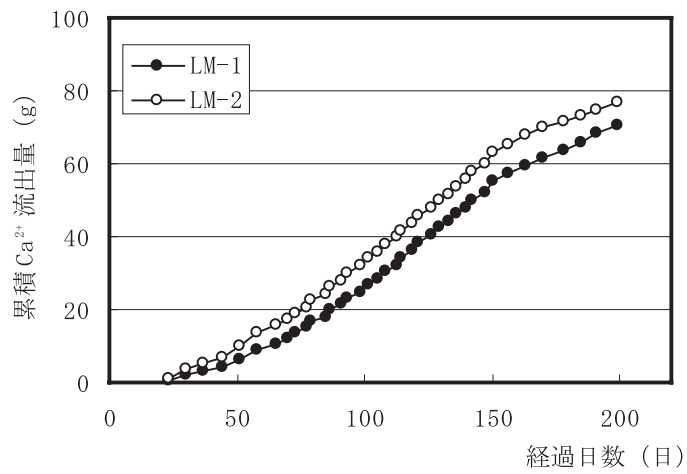


図 4.4.32 カルシウムイオンの累積流出量

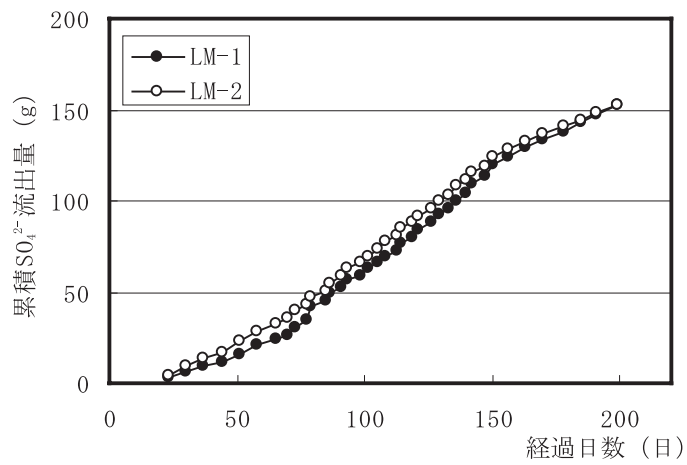


図 4.4.33 硫酸イオンの累積流出量

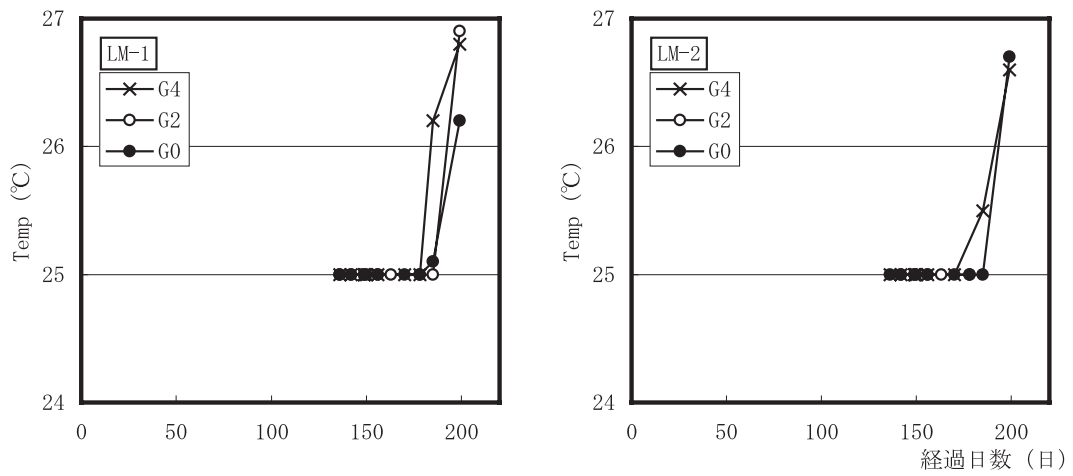


図 4.4.34 槽内水質 (温度)

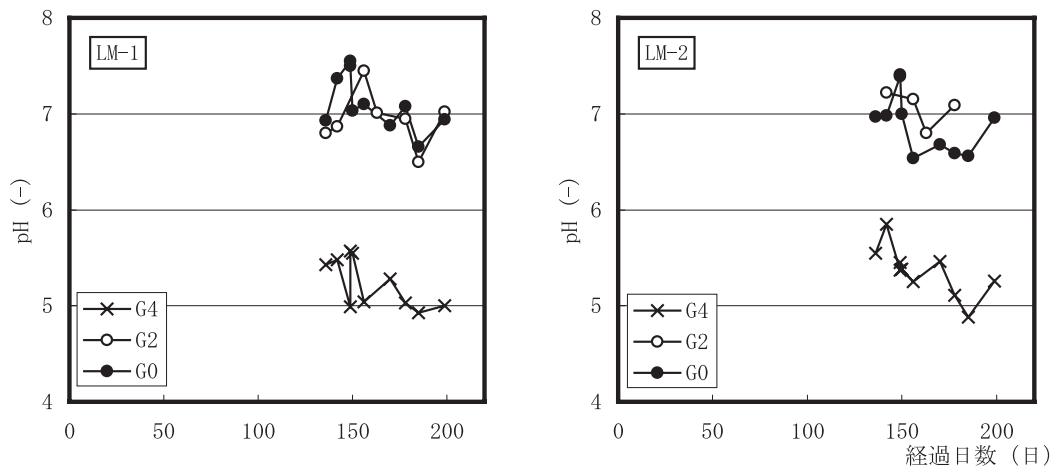


図 4.4.35 槽内水質 (pH)

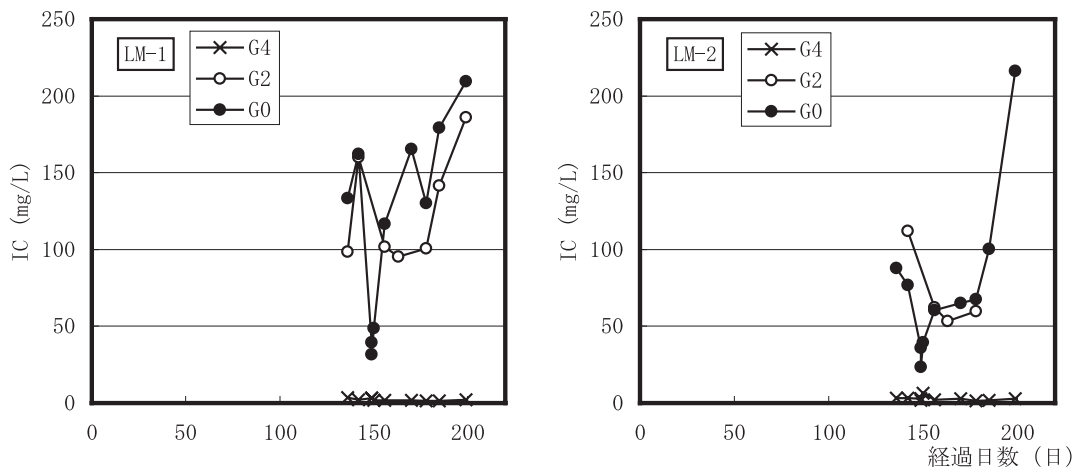


図 4.4.36 槽内水質 (IC)

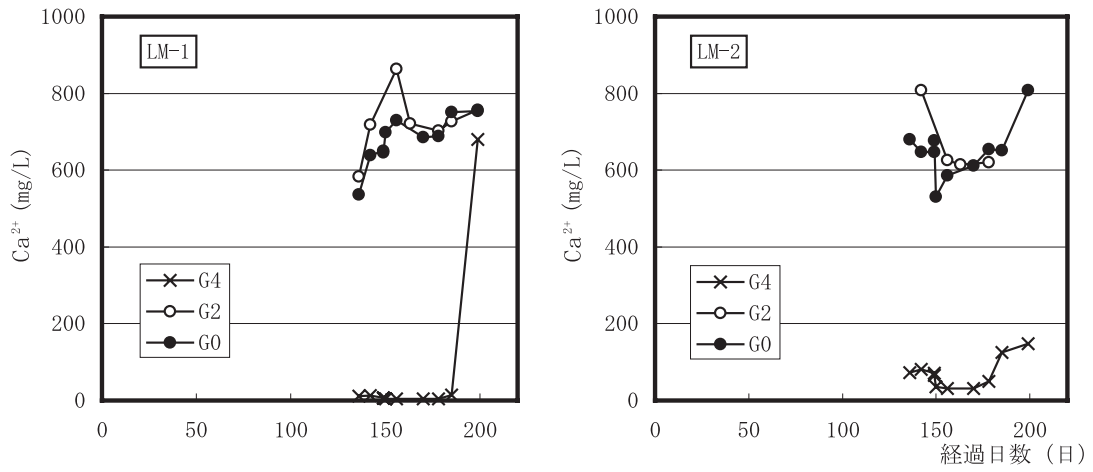


図 4.4.37 槽内水質 (Ca^{2+})

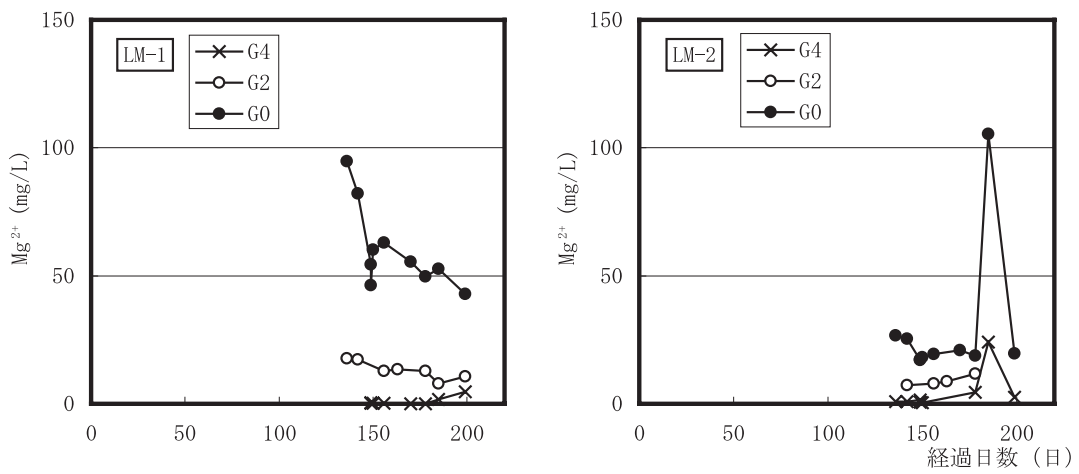


図 4.4.38 槽内水質 (Mg^{2+})

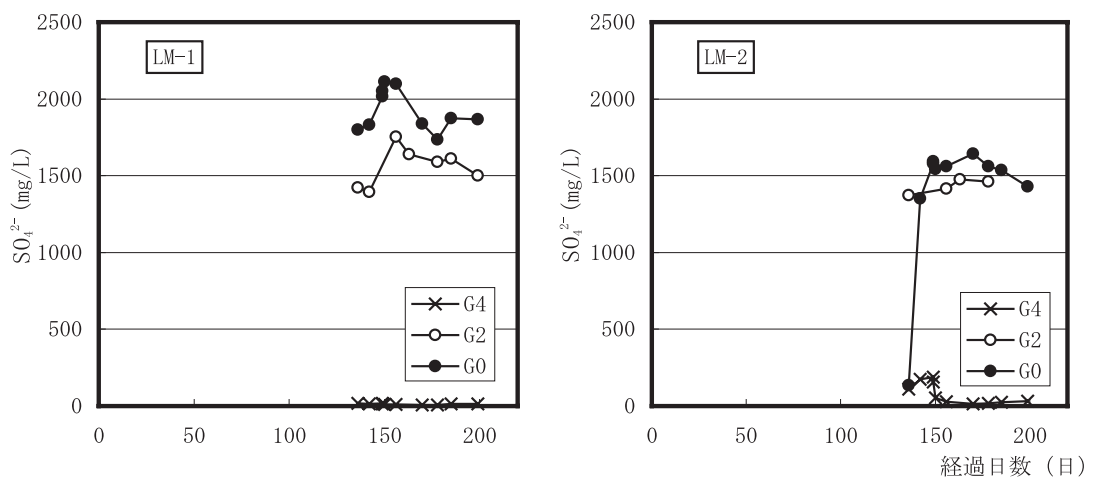


図 4.4.39 槽内水質 (SO_4^{2-})

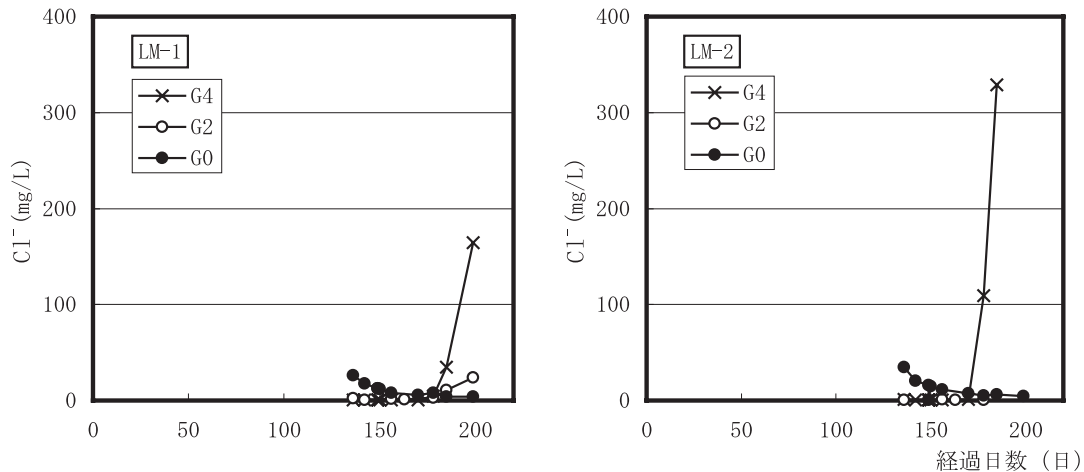


図 4.4.40 槽内水質 (Cl⁻)

位置する G4 において pH が低くなっているのが特徴である。

4.4.4 考察

1) 温度

ライシメータ 1、ライシメータ 2 とともに、最下層のカラム部分 (底部から 50 cm まで) が最も温度が高くなっており、最下層部分において微生物分解が最も活発であると考えられる。5 月の平均値で見るとライシメータ上部空間よりも充填廃棄物中は 1 ~ 2 程度高くなっている。

ライシメータ 1 とライシメータ 2 で比較すると、充填廃棄物中の温度はライシメータ 1 の方がライシメータ 2 より 0.5 ~ 1 程度高くなっている。ライシメータ 1 の方が有機物分が多いため、充填廃棄物中での嫌気性微生物による有機物分解が生じているものと考えられる。

また、7 月 29 日から温度コントロールを行った結果、ライシメータ上部空間と最下層部分の温度差は 10 程度にまで広がっており、微生物活動が非常に活発化していると考えられる。

なお、水分の項でも示すが、充填廃棄物中の滞水面は、充填廃棄物の底部からライシメータ 1 で 25 cm 程度、ライシメータ 2 で 20 cm 程度となっており、温度センサー 1 のみが水没することが多いために他のセンサーと比較して温度センサー 1 の部分 1 程度低くなっている。

2) 水分

充填廃棄物中の体積含水率、ライシメータ 1 では底部の水没状態の部分では 58 %、その上の水没していない廃棄物中では 23 %、ライシメータ 2 では底部の水没状

態の部分では 54 %、その上の水没していない廃棄物中では 8 % で推移している。水没している状態での水位は充填廃棄物の底部からライシメータ 1 で 25 cm 程度、ライシメータ 2 で 20 cm 程度となっている。ライシメータ 1 とライシメータ 2 で滞水面の高さがやや異なるものの、ライシメータの高さ方向について水没状態にあるかどうかによって微生物活性が大きく変化しているものと推察される。

3) ガス

ライシメータ実験の結果、廃石膏ボードに廃プラスチックを混合・充填したライシメータ 1 において、10,000 ppm を超える高濃度の硫化水素が発生した。浸出水の分析結果から 1,000 mg/L 以上の硫酸イオン濃度が溶出し、これに廃プラスチックに付着している有機物が栄養源となって硫酸塩還元菌が働き、高濃度硫化水素が発生したのと考えられる。

一方、廃石膏ボードと難燃性プラスチックペレットを混合・充填したライシメータ 2 においても、5,000 ppm を超える高濃度の硫化水素が発生した。この濃度はライシメータ 1 から発生した硫化水素の濃度よりは低いものの、ヒトの致死濃度 (700 ppm) を十分に上回る濃度である。プラスチックペレットには有機物が付着していないことから硫酸塩還元菌の栄養源となる有機物は石膏ボード自身から供給されたものと考えられる。前述したように、石膏ボード自身がデンプンを含んでおり、これが溶出して硫酸塩還元菌の栄養源となったものと考えられる。

充填廃棄物中の硫化水素の濃度は底部ほど高く、上部に行くほど濃度が低下しており、直線的な濃度勾配が見

られる。一方、硫化水素以外の CO_2 や CH_4 では充填廃棄物中の濃度勾配は見られず廃棄物層のすべての部分で反応がほぼ均質に起こっているものと考えられる。すなわち、硫化水素は充填廃棄物の最下部すなわち滞水している部分で発生し、廃棄物層内を拡散して広がるために直線的な濃度勾配になって現れるものと考えられる。

硫化水素以外のガスでライシメータ1とライシメータ2を比較すると、 CO_2 濃度ではライシメータ1はライシメータ2の約2倍の濃度が観測されているが、 CH_4 濃度ではライシメータ1はライシメータ2の10倍以上の濃度が観測されており、メタン生成の状況が異なっている。ライシメータ1、ライシメータ2ともに、充填廃棄物中の酸素濃度は2%以下と比較的嫌気的な状態に保たれており、また、カラム内水質のpHは7前後（廃棄物層の最上部付近はpH5～6）で推移しており、メタン菌のpH最適域であるpH6～7に近い状況にある。以上のように2つのライシメータとも嫌気的条件等はメタン生成の条件を満たしているが、充填廃棄物の質の違いによってメタン生成に差が生じたものと思われる。

図4.4.41に覆土層上部表面におけるガスフラックス(CO_2 および CH_4)を示す。硫化水素は、ライシメータ上部チャンバ中に検出されなかったことから、フラックスを算出できなかった。ただし、 H_2S の検出下限値0.1 ppm(vol)の値を用いると、 $7.6 \times 10^3 \text{ mL/m}^2/\text{h}$ であり、したがって、 H_2S のフラックスはこれ以下となる。 CO_2 は、初期に比較的大きなフラックスが見られたが、すぐに減少し、平均5.7(LM1)、2.0(LM2) $\text{mL/m}^2/\text{h}$ を示した。 CH_4 は、LM1およびLM2とも同じような上下の変動を示し、フラックスは平均181(LM1)、227(LM2) $\text{mL/m}^2/\text{h}$ であった。このように、廃棄物層内部でのガス発生に伴って、 CO_2 と CH_4 は上部覆土層から大気中

へのガス拡散が見られるが、硫化水素のガス拡散は非常に小さいことがわかった。

ところで、廃棄物層内部(G1～G5)の平均ガス濃度と、上部チャンバ中のガス濃度の比は、それぞれLM1： 5.4×10^2 (CO_2)、4.2 (CH_4)、 3.6×10^4 (H_2S)、LM2： 6.8 (CO_2)、 3.9×10^2 (CH_4)、 7.5×10^3 (H_2S)である。従って、硫化水素は、 CO_2 および CH_4 に比べても、埋立層内と上部チャンバの間に濃度の勾配があるにもかかわらず、フラックスは小さいことがわかった。この原因として、硫化水素が空気よりも密度が高いため、上方に移動しにくいことと、酸素によって酸化されている可能性が考えられる。

4) 微生物活性

ライシメータ1、2のいずれにおいても廃棄物充填層部分はほぼ嫌気的な状態になっており、硫化水素の発生条件である硫酸塩源の存在、十分な量の有機物源、適当な温度・水分・嫌気の状態が揃うことによって、高濃度の硫化水素が発生することが明らかにされた。特にライシメータ2においては、有機物の供給源が他になくとも廃石膏ボード自身が持つ有機物で十分に高濃度の硫化水素が発生することが示された。

硫化水素濃度の垂直分布を見ると、硫化水素は充填廃棄物層の最低部すなわち滞水している部分における濃度が最も高いことから、硫酸塩還元菌の活動は特に滞水している部分において活発になるものと考えられる。

5) 浸出水

ガスの項でも述べたが、ライシメータ1とライシメータ2の CH_4 濃度を比較すると、ライシメータ1はライシメータ2の10倍以上の濃度が観測されており、メタン生成の状況が異なっている。浸出水を見ると、ライシメータ1のBODは比較的早期に低下している。ライシ

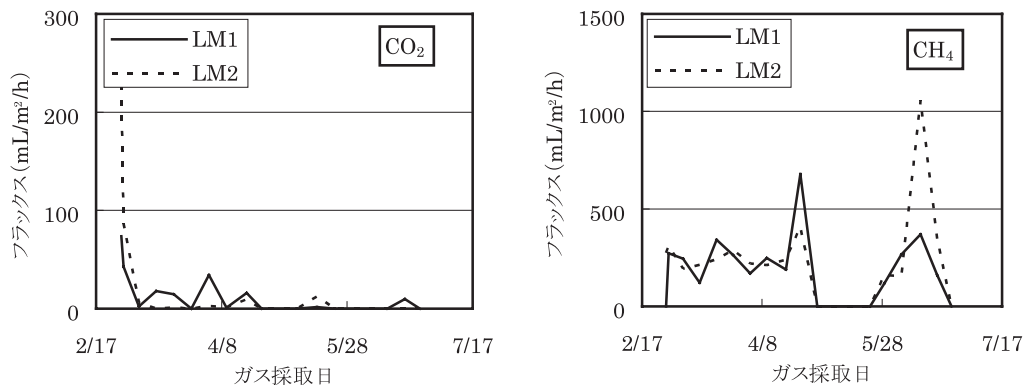


図4.4.41 覆土層上部表面におけるガスフラックス

メータ1には廃プラスチックを充填しているため、廃プラスチックに付着している易分解性有機物（BOD成分）がメタン生成によって消費されたものと考えられる。一方、ライシメータ2では、メタン生成反応が起こりにくく揮発性有機酸も消費されないことからBODの低下が遅れたものと考えられる。

4.5 バイアルを用いた高濃度硫化水素発生機構解明

4.5.1 実験の目的

4.4 ライシメータ実験では、ほぼ水で飽和された廃棄物充填層直上において、特に高濃度硫化水素が発生した。しかし、硫化水素だけが飽和水面から上部に離れるにしたがって急激に硫化水素の濃度が低下し、含水率の影響が示唆された。

そこで、充填物の性状と含水率の変化による硫化水素発生状況を把握することを目的として、バイアルによる硫化水素発生実験を行った。

4.5.2 実験方法

バイアル実験は、ライシメータ実験で用いた2つのライシメータの実験条件を想定し、充填ごみとしては廃石膏ボードに廃プラスチックを混合したものと、廃石膏ボードに難燃性プラスチックを混合したものを用意し、それぞれ含水率を変化させることによって表4.5.1に示す10種類の試料を用意した。さらに、10種類それぞれのバイアル内気相部に対し、窒素パージを行わないもの、酸素濃度が5%となるように窒素パージしたもの、

酸素濃度が0%となるように窒素パージしたものを用意し、計30種類の条件による硫化水素ガスの発生ポテンシャルを比較することとした。

実験は、7月24日～9月2日までの計40日間行い、その間に7回（7/28、7/30、8/1、8/5、8/16、8/22、9/2）バイアル内ガスを採取し、硫化水素ガス濃度を分析した。

4.5.3 実験結果

バイアル内硫化水素ガスの測定結果を図4.5.1に示す。体積含水率が大きいバイアル（水没状態）において、顕著に発生していた。

充填ごみの性状で比較すると、全体的な傾向としては、有機物が含まれている廃プラスチックを混合したバイアルの方が硫化水素濃度が高くなる傾向が見られる。一方、難燃性プラスチックを混合したバイアルにおいても体積含水率の高い2-4、2-5では高濃度の発生が確認された。また、廃プラスチックを混合したバイアルの方が、硫化水素の発生開始が速くなる傾向が見られた。

なお、窒素パージの状況で比較すると、窒素パージの方が、硫化水素濃度が高くなる例が多数見られた。

以上のことから、硫化水素は飽和含水率状況（水没状態）において発生しており、有機物が含まれている廃プラスチックを混合し、窒素パージすることによって硫化水素の発生は速くなることが明らかにされた。

図4.5.2に、体積含水率と発生硫化水素ガス濃度の関係を示す。窒素パージ（酸素：0%）、廃石膏ボード+

表 4.5.1 バイアルの種類

Vial No.	充填ごみ	体積含水率 (%)	添加水量 (mL)	蒸留水 (mL)	植種液量 (mL)	窒素パージ条件
1-1	◆廃石膏ボード+廃プラ	14	1.5	0.0	0.5	各バイアルに対し
1-2	石膏ボード [®] (粒状) : 18.2g	19	3.0	1.5	0.5	①ノーパージ(大気濃度)
1-3	石膏ボード [®] (粉末) : 6.1g	31	6.0	4.5	0.5	②窒素パージ(酸素: 5%)
1-4	廃プラスチック : 5.0g	49	10.5	9.0	0.5	③窒素パージ(酸素: 0%)
1-5	合計 : 29.3g	55	12.0	10.5	0.5	
2-1	◆廃石膏ボード+難燃性プラ	13	1.5	0.0	0.5	各バイアルに対し
2-2	石膏ボード [®] (粒状) : 17.4g	19	3.0	1.5	0.5	①ノーパージ(大気濃度)
2-3	石膏ボード [®] (粉末) : 5.8g	31	6.0	4.5	0.5	②窒素パージ(酸素: 5%)
2-4	難燃性プラスチック : 17.4g	48	10.5	9.0	0.5	③窒素パージ(酸素: 0%)
2-5	合計 : 40.6g	54	12.0	10.5	0.5	

○培養条件 : 35℃、気相部を窒素で置換、一部窒素で置換、置換しない、の3通り

○培養液の条件 : 植種液を入れる（埋立処分場浸出水）

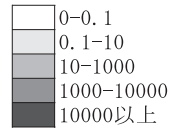
栄養塩を入れる（BOD測定用栄養塩溶液（HAC）1 mL）

○使用バイアル : ネジ蓋つき試料ビン（容積：約51mL φ40×75mm）

（ライシメータでの充填密度と同じ条件とした）

	含水率	N2パーセント							
1-1①	—	—	0	0	0	0	0	0	2
1-1②	14%	02:5%	0	0	0	0	0	0	2
1-1③		02:0%	0	0	0	0	0	0	3
1-2①	—	—	0	0	1	10	35	9	15
1-2②	19%	02:5%	0	0	17	26	27	18	7
1-2③		02:0%	0	0	0	0	0	4	4
1-3①	—	—	0	23	84	41	79	50	9
1-3②	31%	02:5%	2	91	278	121	77	71	39
1-3③		02:0%	0	0	32	76	61	45	25
1-4①	—	—	31	45	104	76	0	171	53
1-4②	49%	02:5%	140	106	84	132	248	369	74
1-4③		02:0%	0	84	149	165	252	649	135
1-5①	—	—	135	142	207	173	2329	3400	563
1-5②	55%	02:5%	186	177	320	19592	15443	28249	7218
1-5③		02:0%	83	129	667	1963	8089	30597	5621
2-1①	—	—	0	0	0	0	0	2	7
2-1②	13%	02:5%	0	0	0	0	0	0	2
2-1③		02:0%	0	0	0	0	0	1	1
2-2①	—	—	0	0	0	0	0	1	2
2-2②	19%	02:5%	0	0	0	0	0	6	9
2-2③		02:0%	0	0	0	0	0	1	9
2-3①	—	—	0	0	0	0	1	2	18
2-3②	31%	02:5%	0	0	0	0	0	2	33
2-3③		02:0%	0	0	0	0	0	0	1
2-4①	—	—	0	0	1	412	607	102	205
2-4②	48%	02:5%	0	0	0	173	944	645	2455
2-4③		02:0%	0	69	1252	2659	642	84	20
2-5①	—	—	0	13	559	597	897	615	11197
2-5②	54%	02:5%	2	601	1492	427	1600	3422	32708
2-5③		02:0%	21	1209	2305	482	1150	2677	15529

凡例



実験開始日
7月24日

図 4.5.1 バイアル内硫化水素ガス濃度 (単位: ppm)

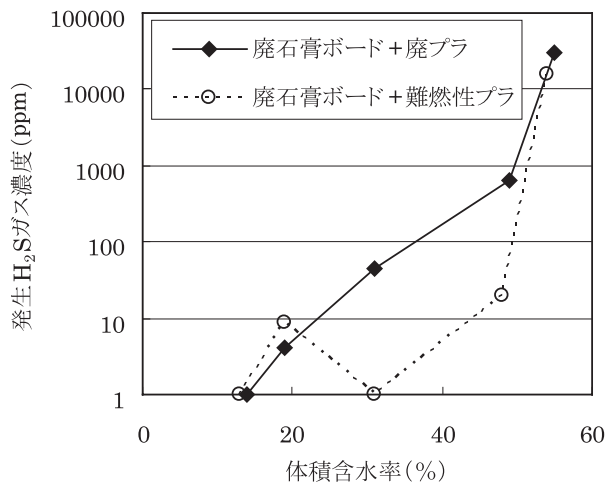


図 4.5.2 体積含水率と発生硫化水素ガス濃度 (単位: ppm) 窒素パーセント (酸素: 0%) 廃石膏ボード+廃プラは 8/22 のデータ、廃石膏ボード+難燃性プラは 9/2 のデータ

廃プラは 8/22 のデータ、廃石膏ボード+難燃性プラは 9/2 のデータである。含水率が高いほど高濃度の硫化水素が発生し、また逆に、飽和状態でなければ、硫化水素の高濃度 (1000 ppm 以上) は抑制されていた。

4.5.4 考察

バイアル実験の結果、高濃度の硫化水素の発生は、硫

酸塩還元菌の栄養素となる有機物が存在すること並びに嫌気状態であることに加えてさらに飽和含水率すなわち水没状態が必要なが明らかにされた。このことは、ライシメータ実験においても、水没している部分から高濃度の硫化水素が発生していることが明らかにされており、バイアル実験においてもこの現象が裏付けられたことになる。

有機物については、廃プラスチックに付着した有機物が硫酸塩還元菌の栄養素となり硫化水素の発生が促進されるものの、難燃性プラスチックを混合した場合 (有機物が混合されていない場合) においても石膏ボード自身が有する有機物が硫酸塩還元菌の基質となると考えられ、高濃度の硫化水素が発生することが 4.4 と同様改めて明らかにされた。

また、嫌気状態においては嫌気性微生物の活動によりメタンと硫化水素が発生することが一般に知られているが、メタンは不飽和状態においても活発に発生した。

一般に、管理型最終処分場においては浸出水集排水管を設置するなど内部保有水を貯留させないように設計・管理されることが多いが、安定型最終処分場においては内部保有水の集排水管を設置していない場合が多い。安定型最終処分場において内部保有水を制御することは、

内部環境をコントロールする上で非常に重要な問題となる。今回のバイアル実験によって、内部保有水を貯留させないことが硫化水素の発生抑制対策として極めて有効であるとの重要な結果を得ることができた。

4.6 まとめ

1) 硫化水素発生判定実験

- ・硫化水素発生の判定にあたっては、判定剤として硫酸第一鉄を用いて黒色変化を目視確認する目視判定法が有効である。
- ・目視判定にあたっては、窒素パージを行うことが有効である。
- ・抽出方法について精密抽出法としてはオートクレーブ抽出法が、簡易抽出法としては沸騰水抽出法が選定された。
- ・目視判定に要する日数は平均5日程度であり、最短で3日、長くとも7～10日程度である。

2) ライシメータ実験

- ・廃石膏ボードに廃プラスチック（有機物が付着）を混合・充填することによって、10,000 ppm を超える高濃度の硫化水素が発生した。

- ・廃石膏ボードと難燃性プラスチックペレット（有機物がない）を混合・充填した場合でも、5,000 ppm を超える高濃度の硫化水素が発生し、有機物の供給源が他になくとも廃石膏ボード自身が持つ有機物で十分に高濃度の硫化水素が発生することを明らかにした。

- ・硫化水素は充填廃棄物の最下部すなわち滞水している部分で高濃度で発生することが明らかになった。

3) バイアル実験

- ・高濃度の硫化水素の発生には、硫酸塩還元菌の栄養素となる有機物が存在することおよび嫌気性状態であることに加えて飽和含水条件が必要になることが明らかにされた。
- ・石膏ボード自身が有する有機物が硫酸塩還元菌の基質となって高濃度の硫化水素が発生することが明らかにされた。
- ・以上のことから、内部保有水を貯留させないことが硫化水素の発生抑制対策として有効であることが示唆された。

第5章 最終処分場における高濃度硫化水素による環境汚染防止対策

5.1 新規安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生防止対策

安定型最終処分場の新設にあたっては、第3章で示した高濃度硫化水素発生の各条件の制御を計画・設計段階から考慮することによって、高濃度硫化水素の発生を効果的に抑制することができると考えられる。すなわち、最終処分場からの高濃度硫化水素発生機構は、硫酸塩還元菌の存在のもとで、硫酸塩還元菌の栄養源となる、

硫酸塩源、および有機物が存在し、これに硫酸塩還元菌の増殖条件（水分・嫌気状態）が重なることで高濃度硫化水素が生成され、生成された硫化水素は、それと反応する物質が埋立層内部に存在しなければ環境中に放出される、こととなる。

については、硫酸塩還元菌は自然界の常在菌であるため、その存在をなくすことは不可能である。そのため、～ について制御を行うことによって高濃度硫化水素の生成を抑制することが可能であり、また、高濃度硫化水素が生成された場合においてもの対策によって環境中に硫化水素が放出されることを防ぐことができる。

その対策を表5.1.1に整理する。

一方、硫黄を高濃度に含む廃棄物は、埋立処分しないという方策が有効な抑制手段となりうる。第4章で明ら

かにしたように、廃石膏ボードは主要な硫酸塩源であるとともに、廃石膏ボード自身が有する有機物（グルコース糊）が硫酸塩還元菌の栄養源として十分な量であるため、石膏ボードだけで高濃度の硫化水素が発生する可能性が高い。そのため、廃石膏ボードについては、再使用・再生利用等に努め、安定型最終処分場への埋立処分を早急に禁止することが望ましい。

5.1.1 構造面での対策

1) 最終処分場内の水分・酸素の制御を通じた抑制対策
埋立層内部の水分量を少なくすること、特に、廃棄物を水没させないことが、高濃度硫化水素の発生抑制に効果的である。

そのため雨水を速やかに排除すること、および埋立層内部への浸透水の滞留を回避することが有効となる。構造面での具体的な対策としては、安定型最終処分場においても浸透水排除設備の設置により埋立層内部の浸透水を排除することと、および適切な覆土と雨水排水設備により雨水を速やかに排除し、埋立層内部への雨水の浸透を抑制することが必要となる。

一方、埋立層内部へ大気が導入され易くなるように通気設備を設置することも、嫌気状態の回避には効果的で

表 5.1.1 新規安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生防止対策

制御の対象	構造面での対応	維持管理面での対応
①硫酸塩還元菌	× 不可能（硫酸塩還元菌は自然界の常在菌であるため）	
②イオウ源	× 構造面では不可能	◎埋立物の搬入管理 ・展開検査（次を埋立回避する） －廃石膏ボードなどの硫酸塩源を高濃度に含むもの －有機物の混入量が多いもの
③有機物	○有機物の多い地盤への立地回避	・高濃度硫化水素発生評価 <黒色目視判定法>
④水分と酸素	◎内部貯留回避と雨水排除 ・浸透水排除設備 ・雨水排水設備 ・覆土 ○嫌気状態の改善 ・通気設備	○覆土の実施と管理 ○設備の点検・保守 ・左記の設備の機能維持
⑤硫化水素と反応しうる物質	◎硫化水素と反応しやすい物質の覆土利用 ・遊離鉄等が多い土材の利用	

ある。

2) 硫化水素を吸着除去する物質を利用した対策

現状の安定型最終処分場の基準では、雨水・浸透水排除設備、ガス抜き管および搬入される硫酸塩源の規制などの対策が決められていないため、硫化水素の発生を止めることはできない。そこで、硫化水素と反応しやすい遊離鉄等を多く含む土材を覆土や浸透水の透過層用充填材として利用することにより、発生した高濃度硫化水素の放出を緩和することが可能となる。そのため、最終処分場の計画・設計段階から、このような覆土の確保が望ましい。

なお、遊離鉄等が多い土材としては、関東ローム、リモナイトや転炉スラグ、鹿沼土等がある。

3) 有機物の多い地盤への立地回避

谷地や湿地など有機物を多く含む地盤があり、これらの地盤に処分場を設置すると原地盤から有機物が供給される可能性がある。そのため、有機物を多く含む地盤への処分場の立地は回避するか、あるいは有機物を多く含む地盤を掘削除去した後に処分場を設置するなどの対策が必要となる。

5.1.2 未然防止に向けた維持管理面での対応

浸透水排除や雨水排除などの構造面での対応を行ったとしても、埋立層内部の浸透水の流れは単純なものではなく、部分的に宙水として滞水して嫌気状態となる可能性が考えられる。また、雨水排除設備等を設置しても設備が適切に機能しなければ意味がない。

したがって、高濃度硫化水素の発生を防止するためには構造面の対応だけではなく、維持管理面においても適切に対応する必要がある。

1) 埋立物(搬入物)の受入管理

硫酸塩還元反応に必要な硫酸塩源と有機物を制御するためには、埋立物(搬入物)の受入管理を適切に行い、高濃度硫化水素の発生の原因となる物質の受入を回避することが重要である。そのためには、展開検査を行う、

予め搬入廃棄物の硫化水素発生ポテンシャルを評価する、の2つの方法が考えられる。

(ア) 展開検査

展開検査を徹底する。なお、1998年の改正共同命令により、安定型最終処分場への廃棄物の受け入れに際して埋立物の展開検査が義務づけられ、安定型廃棄物以外の混入物や付着物がないことを確認し、有機物等の混入

量が多い廃棄物の埋立処分を回避する仕組みが作られている。

搬入物の受け入れに当たっては、定期的に抜き取り調査等により、その遵守状況を監視する。また、定期的な写真撮影等により記録を残しておく。

(イ) 硫化水素発生評価(目視判定法)

埋立ごみの搬入前検査の段階で、埋立ごみの高濃度硫化水素発生の可能性を評価し、その可能性が高い廃棄物の埋立を回避することが必要である。

すなわち、4章で有効性が確認された温水抽出またはオートクレーブ抽出による目視判定法を用いて、事前検査を行い、高濃度硫化水素の発生が確認された(黒色化が判定された)埋立物は埋立処分しないという方策がある。

2) 覆土の実施と管理

遊離鉄等を多く含むなど硫化水素との反応性等に着目して選定した土質材料による覆土を実施する。一方、埋立作業が終了した部分については、早急に最終覆土を施工し、雨水の浸透を抑制する。また、覆土施工後も作業車輛の通行等によって生じた亀裂の監視・修復等を適切に行う必要がある。

3) 設備の点検・保守

浸透水や雨水の排除設備、ガス抜き管等の設備について、設備が適切に機能するように定期的に点検を行い、必要に応じて補修等を行う。

4) その他

日常の作業記録を日報として保存する。

5.2 既存安定型処分場における高濃度硫化水素発生による環境汚染に関する診断技術

5.2.1 高濃度硫化水素発生の可能性の判断について

5.1で整理したとおり、の硫酸塩還元菌の存在については、硫酸塩還元菌は自然界の常在菌であるコントロールは難しいので ~ について高濃度硫化水素発生の可能性を診断する。

1) 硫酸塩源の存在について

埋設廃棄物中の硫酸塩源の存在については、過去の搬入記録等によって確認することができる。特に石膏ボードなどの硫酸塩源を多く含むものが搬入されている場合は、の要件が満たされる。過去において解体系廃棄物を受け入れていた処分場においては、石膏ボードが搬入されている可能性が非常に高い。

また、黒い水が発生しているような処分場や、浸透水中に硫酸イオンが多量に含まれるような場合においてもの要件を満足している。

2) 有機物の存在

改正共同命令施行前の廃棄物受入については、搬入受入管理が十分でなかったものと考えられるため、ある程度の有機物は埋立られたと考えることが妥当であろう。

また、石膏ボード自身が硫酸塩還元菌の増殖に十分な有機物を含んでいるために、石膏ボードが搬入されている場合は、の要件が満たされている。

一方、谷地や湿地など有機物が多い地盤に最終処分場が立地している場合は、地盤から有機物が供給される可能性があるため、の要件が満足されている。

3) 硫酸塩還元菌の増殖環境

硫酸塩還元菌の環境増殖条件は、嫌気性であることおよび十分な水分があることが本研究で明らかにされた。特に埋立層内部に浸透水を貯留している環境においては、硫化水素が高濃度で発生することが示された。

内部貯留の条件としては、以下の3項目が考えられる。

- ・浸透水の排除設備がない。
- ・雨水排除を行っていない。
- ・覆土からの雨水浸透への対策を行っていない。

5.2.2 モニタリング

硫化水素問題に適切に対応するためには、当該最終処分場における硫化水素の発生状況や埋立層内部状況等を定期的に把握しておく必要がある。そのためには、定期的なモニタリングが必須である。概要を以下に整理する。

1) 調査対象

埋立層内部と発生しているガス・汚水

2) 調査項目

埋立層内部

観測用井戸がある場合：内部温度

発生ガス

観測用井戸あるいはガス排除設備がある場合、そこからガスを採取し、精密測定を実施する。精密測定のみでは十分な測定回数を得られない場合は、検知管による簡易測定により補うものとする。また、上記の設備がない場合には、覆土表面を1 m程度削孔して、ガスを採取する。

分析項目は、二酸化炭素、メタン、硫化水素、酸

素とする。可能であれば水素および一酸化炭素を測定しておくのもよい。

なお、調査地点数は2地点以上とする。また、試料採取に当たっては、ガス突出等に十分配慮する。

浸透水

浸透水採取用井より層内水試料を採取する。分析項目は、BOD、TOC、硫化物イオン、および硫酸イオンとする。

また、湧出している浸透水については、定期的にその外観や臭気の有無などを監視しておくことが望ましい。

3) 調査に当たっての留意点

硫化水素ガス等は、天候が不順あるいは低気圧が当該地区に近づいている時に発生し易いと言われている。そこで、上記の発生ガスの観測に当たっては、晴天の日ばかりではなく、雨天等の天候不順な日の観測データを取り入れることが望ましい。

5.3 高濃度硫化水素が発生している安定型処分場における環境汚染防止技術

最終処分場において高濃度硫化水素の発生が確認された場合は、まず緊急対策として現場作業員の安全確保と周辺住民等の健康被害防止を図り、次に高濃度硫化水素発生に対する改善対策を行う。

5.3.1 問題発生時の緊急対応

廃棄物最終処分場において、高濃度硫化水素問題が発生した場合の緊急対応の内容を以下に整理する。

1) 現場における緊急措置

問題発生時に即座に現場にて取るべき措置は以下のとおりである。

現場作業員の安全確保

硫化水素ガス発生状況の把握（ガス発生地点、濃度、ガスが及ぶ範囲等）

黒い水の発生状況の把握（発生地点、濃度、流出先等）

所管行政機関への報告（以下は行政機関による対応となると考えられる）

周辺住民への影響の把握

関連設備等への影響の検討

事態が深刻な場合の立入禁止措置

(ア) ガス発生状況の把握

発生地点の把握

ガス発生状況を把握するためには、まずガス発生地点を把握する必要がある。一般の管理状態においては、突発的にガスが発生することは考え難い。過去の事例からみても、一般管理業務の中での改変作業や偶発的な事故を契機として、埋立層内の状態が変化したため、ガスが突然発生することが多い。したがって、発生地点の把握に当たっては、問題発生前の作業内容ならびに作業地点を把握することが重要となる。

また、ガス突出のような重大な事態が発生した場合には、特に、～ の措置を緊急にとるとともに発生地点に近づくに当たっては、安全装備を装着した上で、複数の者による対応が望ましい。

ガス濃度の測定

労働安全衛生管理用に使用している携帯式ガス検知器は、酸素濃度や可燃性ガス濃度なども測定でき便利であるが、測定レンジが労働安全規則で定められている下限値近傍の低濃度に設定されており、硫化水素が大量に発生した場合にはその測定可能レンジが不相当である。また、これらの測定器に用いられている測定端子（電極）は、測定レンジよりも高濃度のガスに一度暴露すると、性能が低下し誤作動するようになる。その結果、以降の測定値は信頼できなくなり、硫化水素が発生していても検知できないなど、新たな危険を招くので、労働安全衛生管理用の携帯式ガス検知器は使用してはいけない。

作業現場にて硫化水素を測定するためには、検知管を利用すべきである。そのため、現場には、高濃度から低濃度までの幾つかの測定レンジに対応した検知管を用意しておくことが望ましい。

近年、硫化水素濃度測定範囲 0 ～ 5 % (50,000 ppm) 程度 (誤差 10 % FS) の高信頼性のポータブル計測装置が開発された。この種の装置は連続測定も可能であり、現場作業用だけでなく、以下の敷地境界等でのモニタリング装置としても有効である。

ガスの影響範囲

ガスの影響範囲を把握するためには、まず当該最終処分場の敷地境界のガス濃度を計測する。計測地点の方向としては、当該地区の東西南北の四方向を基本として設定する。

また、問題発生時の風向を把握し、その下流方向の

敷地境界部と近傍の住居あるいは道路、他の施設との間の地点にて測定を行う。

(イ) 黒い水の発生状況の把握

発生地点の特定

旧型の安定型最終処分場では、雨水等の排水設備が整備されておらず、埋立層の中で構造的に弱い部分に入った亀裂等から浸透水が流出することが多いので、下流側のえん堤については日頃から定期的に監視しておく必要がある。なお、流出地点についてはその高さを把握することにより、内部の汚水の滞留状況が推察されるので、その高さを把握できるように、埋立計画図面あるいは施設平面図・立面図を作業現場に用意しておくことが望ましい。

発生量と濃度

黒い水が流出した場合には、そのまま一般河川に放流することを回避するために、その下流部に一次的に貯留池を設けて貯留する。非常時のために、事前に貯留池を設置できるような緩衝地帯(バッファゾーン)を設けておくことが望ましい。

もしこのような用地がない場合には、隣接地の地権者の了解を得た上で、貯留池を設け、汚水を受ける。

緊急用貯留池への流入量から、おおよその発生量を把握するとともに、当該汚水を採水して分析業者に分析を依頼する。

(ウ) 周辺住民への影響の把握

問題発生時の風向に基づいて、最も近傍の住居等への影響を把握するために、風下側の地点でのガス濃度を測定する。また、当日および翌日の天気予報や当該地区の地勢風等を参考にして、ガスの移動先を予測する。なお、硫化水素は一般大気よりも重いので、谷部では谷筋に沿って流れ易いので、地形についても十分配慮する必要がある。

(エ) 関連設備等への影響の検討

硫化水素は、金属との反応性が高い物質であるので、最終処分場内にある他の設備、特に電気設備等については、端子等を腐蝕する可能性がある。これらの影響により、大切な観測機器や通信機器等に障害を招来する可能性があるため、事前にそのような影響がないかを検証しておくとともに、問題発生時には即座にその影響の有無、機能の点検を行う。

(オ) 行政への報告

周縁部にて高濃度のガスが観測された場合には、地元

自治体ならびに都道府県の環境担当部局に、問題が発生した時点でなるべく早く報告する。

2) 周辺住民に対する説明等の対応

硫化水素問題が発生した場合には、周辺住民に正しい情報を提供する必要がある。提供する情報の内容は以下を基本とする。

- ・発生した問題の概要
- ・問題が発生した時間
- ・敷地境界部での濃度
- ・風向と近傍での濃度
- ・河川に漏出した汚水量（おおよそ）
- ・これまでに実施した対応の内容
- ・この後の対応の内容

また、当該施設ならびに周辺部も含めた地図を用意して、観測地点や問題発生地点等を示すことが望ましい。

5.3.2 改善対策

1) 原因および対策のための詳細調査

産業廃棄物の安定型最終処分場における硫化水素問題に対処するためには、その発生機構についての解析が必要となる。

しかしながら、これまでの問題発生事例に即して考えると、安易・軽率な地質調査や掘削調査は避けるべきである。地質調査のためのボーリングや掘削により、埋立層内が攪乱されて、内部の微生物の活動を刺激して、硫化水素発生の問題をさらに悪化させる場合が見受けられる。そのため、地質・掘削調査は注意して行う必要がある。

(ア) 硫酸塩還元菌の存在と現地条件

採取したコア試料等を用いて、可能であれば硫酸塩還元菌数や酸化還元電位等の内部環境条件を調査する。また、当該最終処分場の廃棄物の分布なども把握する。

< 調査項目 >

- ・地下水位・最終処分場内滞留水の存在（排水）状況・埋立層厚さ・使用している覆土材・温度・酸化還元電位・pH・硫酸塩還元菌数、他（ボーリングを行わない場合）
- ・地形・汚水の漏出場所（高さ）・風向

(イ) 硫酸塩源の存在

高濃度硫化水素の発生抑制のためには、硫酸塩源の存在を明らかにする必要がある。そのためには、日常の廃棄物受け入れ管理業務の一環として、受け入れ物の展開

検査に加えて、写真撮影等により記録を残しておくことが望ましい。

なお、ボーリング掘削により試料を採取する場合には、併せて観測用井戸を設置することが望ましいが、当該井戸ならびに掘削地点からのガス湧出には十分配慮し、ガス移動を制御できるような構造とするような配慮が必要である。

< 調査項目 >

- ・埋立ごみ中の硫酸塩の分布

(ウ) 最終処分場内の有機物の所在

可能であれば、埋立物中の有機物量を把握する。

< 調査項目 >

- ・埋立層内の有機物量（熱しゃく減量・CHN分析）
- ・最終処分場基礎地盤土壌における有機物量（同上）

(エ) 硫化水素と反応しうる物質の所在

硫化水素と反応する物質として、覆土中の可溶性鉄量・遊離酸化鉄を分析する。

< 調査項目 >

- ・総鉄分量、酸性シュウ酸塩可溶鉄、ジチオナイト可溶鉄

2) 改善対策の実施

硫化水素問題が発生した最終処分場において採用可能な対応措置としては、以下の方法が考えられる。

覆土や汚水透過床の施工による発生ガス・汚水の負荷削減

薬剤散布・流入による内部環境条件の改善、汚濁成分の除去

排ガス処理設備ならびに浸透水排除設備の設置

(ア) 覆土や汚水透過床の施工

高濃度硫化水素が発生しないようにするためには、埋立地内部をなるべく好気的狀態に保持することが重要である。その第一の方策として、内部に汚水が長期的に滞留しないようにすることが考えられる。そのためには、埋立廃棄物層内部への雨水浸透を抑える必要があり、覆土を施工するとともに雨水排除溝等を設けて、地表面での雨水排除を適切に行うことが望ましい。

また、遊離鉄等が多い土砂を用意して、一般土と混合調製した上で、ガス発生地点に覆土を施工し、発生ガスを吸収する。また、同様の土砂を充てんした汚水透過床（層）を設置して、汚水中の硫化物イオンを除去する。

(イ) 薬剤散布等

酸化剤となる薬品類を埋立廃棄物層に散布あるいは浸透させて、嫌気性環境による還元雰囲気改善して高濃度硫化水素の発生を抑制する。また、鉄塩溶液を散布することによって硫化水素を硫化鉄として捕捉することもできる。このとき、硫酸第一鉄を用いると、この溶液は還元剤であることと、さらに硫黄源を供給することとなるので、硫化水素の発生を助長する可能性があるため望ましくない。実際、福岡県筑紫野市では、硫酸第一鉄が硫化水素発生を助長したとして散布を中止した。そのため、第二鉄塩溶液や、その他に硫酸塩還元菌の活動を阻害する薬剤が有効であると考えられる。また、発生した汚水に薬品を加えて、汚濁成分を除去する。なお、薬剤の使用に当たっては、事前に室内実験にて反応性等をチェックして、過激な反応による副次的影響を回避する。

ちなみに、内部が酸化されることにより、安定な錯体となっていた金属化合物等が溶解してくる可能性があるため、注意が必要である。

(ウ) 排ガス設備の設置

通常、高濃度硫化水素ガスが発生する際には、その発生地点が予測できず、ガスの吸着や処理等の対応が出来ないことが多い。逆に、そのガスの移動経路を何らかの手段により、特定の場所に放出するように制御することができれば、対策も当該地点に集約でき、有効な対応が可能となる。

そのような方法としては、最終処分場の最終覆土の下にガス収集層（ガス遮断用の合成シートあるいは低透水性土層とガス収集管（暗渠）から構成される）を設けて、

発生したガスを特定地点に収集する方法が考えられる。なお、収集されたガスは周辺環境に影響がないように、適切に処理する必要がある。処理方法としては、焼却処理あるいは吸着処理が考えられる。

(エ) 通気設備・浸透水排除設備の設置

埋立層内を好气的状態に保持するために、通気設備と浸透水排除設備を設ける。これらの設備により、内部への大気の流れ・浸透が進むとともに、内部の滞留汚水を排除することが可能となる。その結果、内部が好气的状態になり、硫酸塩還元菌の活動は低下する。また、通気設備はガス排除設備と併用することも可能である。

なお、この手法を採用した場合には、一時的にガス発生が活性化する場合がある。そこで、そのような場合に備えて、発生したガスを適切に収集・排除できるような設備を設計する必要がある。

(オ) その他

廃棄物を掘削撤去して外部にて処分する場合には、掘削作業により埋立層内をかく乱することによって一時的に好气的条件を生み出し、その後の微生物反応が加速され、強い嫌気状態に短時間で戻ると急激に高濃度硫化水素ガスや黒い水の発生を誘発する可能性があるため十分注意する必要がある。また、当該廃棄物の性状に十分配慮して、運搬・処分を行う必要がある。

また、硫酸塩源が除去されるわけではないので、新たな埋立処分先においても、また前述したような条件に置かれれば再びガス発生等の問題を招く可能性があり、そのような状態にならないような埋立処分を実施する必要がある。

第6章 総括

1) 高濃度硫化水素の発生機構

硫化水素は、埋立処分された廃棄物に含まれる硫酸塩が、最終処分場内に生息する硫酸塩還元菌による有機物の代謝過程で、硫化物イオン(S^{2-})に還元されることによって発生する。そして、次のような条件が全て整った場合には、周辺環境に悪影響を与えるほど埋立層内で高濃度の硫化水素が発生する可能性が非常に高くなる。

最終処分場内に硫酸塩還元菌が存在する

最終処分場内に硫酸塩(S)源が存在する

硫酸塩還元菌が増殖するに足る有機物源が存在する

硫酸塩還元菌が増殖するのに適当な温度・水分・嫌気の状態が保持されている

発生した硫化水素を捕捉除去する物質が少ない

2) 硫化水素発生ポテンシャルおよび硫酸塩還元菌の増殖条件

安定型最終処分場を模したライシメータ実験の結果、硫化水素の発生条件である硫酸塩源の存在、有機物源、適当な温度・水分・嫌気の状態が揃うことによって高濃度の硫化水素が発生することが確認された。特に、有機物については、廃プラスチック(建設系混合廃棄物由来)に付着した有機物が十分な栄養源となるとともに、石膏ボード自身が有する有機物だけでも十分な栄養源となって高濃度の硫化水素が発生することが明らかにされた。

また、バイアル実験の結果、硫酸塩還元菌の増殖条件としては、嫌気的条件であることに加えて水分の影響が大きいことがわかり、特に水没した状況において、硫化水素が顕著に発生することを明らかにした。

さらに、硫化水素発生簡易判定実験によって、試験対象物の硫化水素発生の有無を短期間で判定する方法(目視判定法)の有効性を明らかにした。すなわち、試験対象物に判定剤(硫酸第一鉄)を混合し、容器内の気相部を窒素パージして恒温培養を行うものである。試験対象物が硫化水素発生能を有する場合は、3~10日程度で黒色化するため、容易に目視判定が可能となる。

3) 最終処分場における硫化水素による環境汚染防止対策

1) で示した条件が満たされないようにすることで、最終処分場における硫化水素の発生を抑制することが可能と考えられる。

しかし、の硫酸塩還元菌は自然界の常在菌であることからその存在をなくすることは不可能である。の硫酸塩源およびの有機物に対しては、これらを含む廃棄物、すなわち硫化水素発生能の高い廃棄物を埋め立てないことが重要な対策となる。すなわち、展開検査によって、硫酸塩を高濃度を含むものや有機物の混入量が多いものの埋立を回避するとともに、バイアル培養による目視判定法によって事前に硫化水素発生ポテンシャルを評価することが有効な対策であると考えられる。特に、石膏ボードはそれ自身で硫化水素発生の原因となるため、埋立を回避することが必要である。

の硫酸塩還元菌の増殖条件については、特に水没した状況において、硫化水素が顕著に発生することが明らかにされたので、埋立地に浸透水が内部貯留しないようにすることが重要である。すなわち、浸透水排除や雨水排除、通気設備による嫌気状態の改善があげられる。また、これらの設備等の機能が保たれるように適切な維持管理を行うことも必要である。

の発生した硫化水素を捕捉除去する物質については、硫化水素と反応して捕捉しやすい遊離鉄等を多く含む土材を覆土材等として用いることが有効である。これらの土材は地域差はあるものの自然土壌に含まれているため、比較的低コストでの対策が可能と考えられる。

既存の安定型最終処分場については、石膏ボードやある程度の有機物が埋め立てられていることが多いと考えられる。これらの処分場で浸透水を内部貯留しているような場合や、すでに黒い水が発生しているような場合は、硫化水素の発生の可能性が高いものと考えられる。そのため、できるだけ水分の内部貯留を回避するように雨水排除等の対策を行うことが必要となる。

以上のような防止策を講じても硫化水素が発生した場合には、硫化水素は毒性の強いガスであることを念頭におき、まず作業員の安全確保を図るとともに、周辺住民等への健康被害防止を図る必要があり、その後に発生抑制対策を行う。発生抑制対策としては、できるだけ水分の内部貯留を回避するように雨水排除等の対策を行うとともに、硫化水素を捕捉除去し易い遊離鉄等を多く含む土材を覆土材等として用いることが有効である。

謝辞

本研究を進めるに当たり、東明興業株式会社には充填廃棄物の提供に、また終了に当たっては掘り出し廃棄物の持ち出しと処分に、快くご協力をいただいた。また、大成建設株式会社にはライシメーター実験に多大なご協力をいただいた。ここに記し、謝意を表するものである。

参考文献

- 1) 環境省廃棄物リサイクル部：廃棄物最終処分場における硫化水素対策検討会報告書(2000)
- 2) 長森正尚, 小野雄策, 山田正人, 石垣智基, 井上雄三：管理型最終処分場の廃止基準に関する考察(2), 第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集(2003)
- 3) 森浩二, 高見澤一裕：分子生物学的手法を用いた廃棄物埋立地浸出水中の硫酸塩還元菌とメタン生成菌の解析, 廃棄物学会論文誌, 13(3), pp.113-123 (2002)
- 4) 松井三郎, 立脇征弘：硫酸塩還元菌, 環境技術, 18, No.4, p.244 (1989)
- 5) 井上雄三：安定型最終処分場の諸問題, 都市清掃, Vol.56, No.255, pp.444-450 (2003)
- 6) 徳江敏夫, 小島一郎, 井上雄三, 大迫政浩, 田中勝：安定型埋立地における硫酸塩還元による硫化物の生成について, 第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集(1993)
- 7) 宮脇健太郎, 田中信寿, 松藤敏彦, 谷口英士：焼却灰中での硫酸塩還元細菌による硫化物生成とその環境因子, 第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集(1993)
- 8) 菊池憲次：硫化水素の発生実験(平成12年6月1日)
- 9) U.S.EPA：Construction and Demolition Waste Landfills (draft)(February 1995)
- 10) Townsend, T. G., Jang, Y., Thurn, L. G.: Simulation of construction and demolition waste leachate. J. Environ. Eng., 125 (11), pp.1071-1081 (1999)
- 11) Weber, W. J., Jang, Y.-C., Townsend, T. G., Laux, S.: Leachate from Land Disposed Residential Construction Waste, J. Environ. Eng., 128(3), pp.237-245 (2002)
- 12) Jang, Y.-C., Townsend, T. G.: Effect of Waste Depth on Leachate Quality from Laboratory Construction and Demolition Debris Landfills, Environ. Eng. Sci., 20(3), pp.183-196 (2003)
- 13) 菊池憲次, 里内勝, 上田邦夫：ゴミ焼却場の汚水処理施設における硫化水素発生に関する研究(第1報)-イオウ源について-, 環境技術, 11(6), pp.9-13 (1982)
- 14) 森浩二：廃棄物埋立地におけるメタン生成菌を中心とした嫌氣的微生物生態系の解析, 岐阜大学大学院連合農学研究科, 博士論文, pp.18-80 (2000)
- 15) Municipal Solid and Biomedical Waste Branch, Environmental Protection Division, B. C. Environment: A Strategic Analysis of Waste Gypsum Wallboard Reprocessing in British Columbia. (July 1991)
- 16) 菊池憲次, 岡谷卓司, 武田信生, 里内勝, 中村敏博, 平田慎二：安定型最終処分地における高濃度硫化水素発生機構, 日本化学会誌, No.12, pp.705-713 (2001)
- 17) 上田邦夫：土壌微生物の生産する有毒ガスに起因する死亡事故とその対策, 微生物と資源, 2, pp.47-59 (1982)
- 18) 武下俊宏, 樋口壯太郎, 花嶋正孝：最終処分場の硫化水素対策と発生原因物質の究明, 第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.951-953
- 19) Hardy Associates (1978), Ltd.:Control of Sulphate Production in Drywall Land-fill Operations (1984), (Gypsum Subcommittee of the Lower Mainland Refuse Projectへの報告書)
- 20) 里内勝, 菊池憲次, 上田邦夫：ごみ焼却場の汚水処理施設における硫化水素発生に関する研究, 環境技術, 11, No.8, pp.557-564 (1982)
- 21) 環境省廃棄物, リサイクル対策部：平成12年度安定型最終処分場に係る硫化水素等発生対策調査(平成13年3月)
- 22) 環境省廃棄物, リサイクル対策部：平成13年度廃棄物等による環境汚染修復技術実証調査(廃棄物関連環境保全対策調査)(平成14年3月)
- 23) Reinhart, D., Townsend, T.: Control of Odors from Construction and Demolition Debris Landfills, Technical Awareness Group Meeting 1 slides (<http://www.ees.ufl.edu/homepp/townsend/Research/CDODor/TAG1.htm>)
- 24) 小野雄策, 田中信寿：建設廃棄物埋立における硫化

- 水素ガス発生の可能性と管理法に関する考察，廃棄物学会論文誌，14(5)，pp.248-257 (2003)
- 25) Hardy Associates (1978) Ltd. : Control of Sulphate Production in Drywall Landfill Operations, Report to Gypsum Subcommittee of the Lower Mainland Refuse Project (1984)
- 26) 渡辺洋一，須貝敏英，小野雄策，増田武司，小林進：黒い水の生成過程と処理，埼玉県公害センター研究報告，16，pp.121-129 (1989)
- 27) 小野雄策，康躍恵，高橋清文，河村清史，松山道太，白石継生，佐藤茂夫：最終処分場における硫化水素対策 含鉄土壌による覆土，第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集，Pt.2，pp.954-956 (2002)
- 28) 成岡朋弘，康躍恵，小野雄策，松山道太，佐藤茂夫：最終処分場における硫化水素対策 (その2) - 鉄系廃棄物による混合処理 - ，第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集，Pt.2，pp.1058-1060 (2003)
- 29) Reinhart, D., Townsend, T.: Control of Odors from Construction and Demolition Debris Landfills, Quarterly Progress Report Sept 1,2003 - Nov 30, (2003)
(http://www.ees.ufl.edu/homepp/townsend/Research/CDODor/CDODor_Qtr_rep_Sep03_Nov03.pdf)
- 30) Reinhart, D., Townsend, T.: Control of Odors from Construction and Demolition Debris Landfills, Quarterly Progress Report Dec. 2003 - Feb. (2004)
(http://www.ees.ufl.edu/homepp/townsend/Research/CDODor/CDODor_Qtr_rep_Dec03_Feb04.pdf)
- 31) 武下俊宏，樋口壯太郎，花嶋正孝：最終処分場の硫化水素対策と発生原因物質の究明，第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.951-953
- 32) 徳江敏夫，小島一郎，井上雄三，大迫政浩，田中勝：安定型埋立地における硫酸塩還元による硫化物の生成について，第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集 (1993)
- 33) 宮脇健太郎，田中信寿，松藤敏彦，谷口英士：焼却灰中での硫酸塩還元細菌による硫化物生成とその環境因子，第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集 (1993)
- 34) 環境省：平成12年度安定型最終処分場に係る硫化水素等発生対策調査

表図写真のリスト

表一覧

- 表 1.1 硫化水素の物性値
- 表 1.2 硫化水素の毒性
- 表 1.3 硫化水素の許容濃度
- 表 1.4 プルーム式による、風下方向距離とガスの拡散希釈
 - 表 2.1.1 硫酸塩還元菌の分類
 - 表 2.1.2 硫酸塩還元菌の基質利用特性
 - 表 2.1.3 硫酸塩還元菌の一般的な生育環境
 - 表 2.2.1 硫化水素発生の条件
 - 表 2.2.2 安定型最終処分場の状況
 - 表 2.2.3 模擬実験による硫化水素の発生
- 表 4.1.1 高濃度硫化水素発生の必要条件を断ち切るための対応と課題
- 表 4.2.1 培養実験に用いた建設系廃棄物の種類
- 表 4.2.2 栄養バットの成分
- 表 4.2.3 ガス分析
- 表 4.2.4 培養液（ろ液）の分析
- 表 4.2.5 抽出廃棄物の特性と抽出液の性状
- 表 4.2.6 バイアル内酸素量と酸素収支について
- 表 4.2.7 硫酸還元菌あたりの硫化水素発生速度
- 表 4.3.1 検体の種類と試料の前処理方法および各検討における試料の採用状況
- 表 4.3.2 抽出方法の検討実験で比較した抽出条件
- 表 4.3.3 分析項目と方法
- 表 4.3.4 廃棄物の抽出特性
- 表 4.3.5 環境省告示 13 号および簡易溶出法による溶出試験の結果
- 表 4.3.6 温水、沸騰水およびオートクレーブ法による溶出試験の結果
- 表 4.3.7 硫化水素発生ポテンシャルの簡易判定実験（その 1）の結果
- 表 4.3.8 栄養バットの成分
- 表 4.3.9 抽出条件
- 表 4.3.10 ガスの分析
- 表 4.3.11 培養液（ろ液）の分析
- 表 4.3.12 黒色化に要した日数
- 表 4.4.1 ライシメータの廃棄物試料の調整に用いた埋立材料
- 表 4.4.2 埋立材料の性状分析結果
- 表 4.4.3 埋立材料からの抽出液の分析結果
- 表 4.4.4 ライシメータへの廃棄物試料充填条件
- 表 4.4.5 埋立シミュレータの運転条件
- 表 4.4.6 浸出水の植種および栄養塩の添加条件
- 表 4.4.7 ライシメータ実験の分析項目
- 表 4.5.1 バイアルの種類
- 表 5.1.1 新規安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生防止対策

図一覧

- 図 1.1 風下方向距離とガスの拡散希釈傾向（ガス発生流量 Q を固定）
- 図 1.2 風下方向距離とガスの拡散希釈傾向（有効煙突高さ H_e を固定）
- 図 2.2.1 有機物の分解過程と硫化水素生成
- 図 2.2.2 埋立層内での不飽和水分移動による大気の侵入の模式図
- 図 4.2.1 建設廃棄物総合処理施設フロー
- 図 4.2.2 ろ液の採取方法
- 図 4.2.3 硫化水素発生までの日数
- 図 4.2.4 培養実験系ごとの硫化水素発生の状況
- 図 4.2.5 抽出廃棄物の熱しゃく減量と抽出液の DOC
- 図 4.2.6 培養液の初期有機物（DOC）濃度と最大硫化水素濃度の関係
- 図 4.3.1 硫化水素発生ポテンシャル実験の全体フロー
- 図 4.3.2 環境省告示 13 号および簡易溶出法による TOC の関係
- 図 4.3.3 温水、沸騰水およびオートクレーブ法による TOC の関係
- 図 4.3.4 抽出水の糖濃度の変化
- 図 4.4.1 ライシメータ（模擬埋立層）全景
- 図 4.4.2 ライシメータの構造
- 図 4.4.3 センサーおよびサンプリング孔の位置
- 図 4.4.4 ライシメータの重量および水位の推移
- 図 4.4.5 ライシメータへの降水および採水の状況
- 図 4.4.6 ライシメータへの累積降水
- 図 4.4.7 埋立物温度（LM 1）
- 図 4.4.8 埋立物温度（LM 2）
- 図 4.4.9 埋立物温度（垂直分布）
- 図 4.4.10 水分（体積含水率）（LM 1）
- 図 4.4.11 水分（体積含水率）（LM 2）
- 図 4.4.12 カラム廃棄物層および上部換気空気の CO_2 濃度
- 図 4.4.13 カラム廃棄物層の CO_2 濃度（垂直分布）
- 図 4.4.14 カラム廃棄物層および上部換気空気の O_2 濃度
- 図 4.4.15 カラム廃棄物層の O_2 濃度（垂直分布）
- 図 4.4.16 カラム廃棄物層および上部換気空気の N_2 濃度
- 図 4.4.17 カラム廃棄物層の N_2 濃度（垂直分布）
- 図 4.4.18 カラム廃棄物層および上部換気空気の CH_4 濃度
- 図 4.4.19 カラム廃棄物層の CH_4 濃度（垂直分布）
- 図 4.4.20 カラム廃棄物層および上部換気空気の H_2S 濃度
- 図 4.4.21 カラム廃棄物層の H_2S 濃度（垂直分布）
- 図 4.4.22 浸出水の pH、温度、電気伝導率、酸化還元電位（ライシメータ 1）
- 図 4.4.23 浸出水の pH、温度、電気伝導率、酸化還元電位（ライシメータ 2）
- 図 4.4.24 浸出水の有機物濃度および IC（ライシメータ 1）
- 図 4.4.25 浸出水の有機物濃度および IC（ライシメータ 2）
- 図 4.4.26 浸出水の陽イオン濃度（ライシメータ 1）
- 図 4.4.27 浸出水の陽イオン濃度（ライシメータ 2）

- 図 4.4.28 浸出水の陰イオン濃度（ライシメータ 1）
- 図 4.4.29 浸出水の陰イオン濃度（ライシメータ 2）
- 図 4.4.30 塩素イオンの累積流出量
- 図 4.4.31 ナトリウムイオンの累積流出量
- 図 4.4.32 カルシウムイオンの累積流出量
- 図 4.4.33 硫酸イオンの累積流出量
- 図 4.4.34 槽内水質（温度）
- 図 4.4.35 槽内水質（pH）
- 図 4.4.36 槽内水質（IC）
- 図 4.4.37 槽内水質（ Ca^{2+} ）
- 図 4.4.38 槽内水質（ Mg^{2+} ）
- 図 4.4.39 槽内水質（ SO_4^{2-} ）
- 図 4.4.40 槽内水質（ Cl^- ）
- 図 4.4.41 覆土層上部表面におけるガスフラックス
- 図 4.5.1 バイアル内硫化水素ガス濃度（単位：ppm）
- 図 4.5.2 体積含水率と発生硫化水素ガス濃度（単位：ppm）

写真一覧

- 写真 4.3.1 簡易判定実験 2 に使用した廃棄物試料
- 写真 4.3.2 硫化水素発生ポテンシャルの簡易判定実験（その 1）
建設系混合廃棄物分別残渣（軽比重粗粒子選別）K 5 抽出液
- 写真 4.3.3 硫化水素発生ポテンシャルの簡易判定実験（その 1）
解体系石膏ボード T 3 抽出液
- 写真 4.3.4 黒色化の例
- 写真 4.3.5 廃石膏ボードのヨウ素デンプン反応
- 写真 4.4.1 廃石膏ボード（粉状）
- 写真 4.4.2 廃石膏ボード（粒状）
- 写真 4.4.3 廃プラスチック
- 写真 4.4.4 難燃性プラスチックペレット
- 写真 4.4.5 ライシメータへの廃棄物試料充填状況

研究の組織

井上 雄三（研究代表者）	国立環境研究所
朝倉 宏	国立環境研究所
山田 正人	国立環境研究所
ブレント イナンチ	国立環境研究所
石垣 智基	国立環境研究所
遠藤 和人	国立環境研究所
小野 雄策	埼玉県環境科学国際センター

研究成果発表一覧

1 誌上発表

- 1) 小野雄策, 田中信壽: 建設廃棄物埋立における硫化水素ガス発生の可能性と管理法に関する考察, 廃棄物学会論文誌別冊, Vol.14, No.5, pp.248-257, 2003

2 口頭発表

- 1) 小野雄策, 康躍恵, 高橋清文, 河村清史, 松山道太, 白石継生, 佐藤茂夫: 最終処分場における硫化水素対策 - 含鉄土壌による覆土 -, 第 13 回廃棄物学会研究発表会, 2002
- 2) Yusaku Ono, Takashi Ikeguchi: A fatal accident caused by H₂S generated at waste landfill sites, EPCOWM 2002, 2002
- 3) 成岡朋弘, 康躍恵, 小野雄策, 松山道太, 佐藤茂夫: 最終処分場における硫化水素対策 (その 2) - 鉄系廃棄物による混合処理 -, 第 14 回廃棄物学会研究発表会, 2003
- 4) 井上雄三, 朝倉宏, 山田正人: 廃石膏ボードからの高濃度硫化水素の発生機構とその対策, 第 15 回廃棄物学会研究発表会, 2004
- 5) 井上雄三, 朝倉宏, B.Inanc, 遠藤和人, 石垣智基, 山田正人: 安定型処分場における高濃度硫化水素の発生原因の解明と防止対策, 第 26 回全国都市清掃研究・事例発表会, 2005

3 示説発表

- 1) Yuzo Inoue, Hiroshi Asakura, B. Inanc, T. Ishigaki, M. Yamada: Formation of Strong Hydrogen Sulfide from Gypsum Board and its Countermeasures, The Third Intercontinental Landfill Research Symposium, 2004

RESEARCH REPORT FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

No.188

国立環境研究所研究報告 第188号

(R - 188 - 2005)

問い合わせ先：井上 雄三

電話 029-850-2836

【平成17年3月25日編集委員会受付】

【平成17年3月31日編集委員会受理】

平成17年3月発行

発行 独立行政法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川16番2

電話 029-850-2343 (ダイヤルイン)

印刷 前田印刷株式会社筑波支店

〒305-0033 茨城県つくば市東新井14-3

Published by the National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan

March 2005

無断転載を禁じます

