

【調査報告】

水質特性と硫化水素の発生ポテンシャル

Potential of Sulfide Formation and Water Quality Characteristics

林 正男^{*}、宗 清生^{**}、宇都宮 彬^{*}

Masao HAYASHI, Seio SO, Akira UTSUNOMIYA

【要約】 土壌-水環境中における硫化水素の発生メカニズムは、主に硫酸塩還元菌による嫌気性分解によることが知られている。旧産炭地域の埋立地において、硫化水素を含む水質が浸出したため調査を行った。その結果、当該地域の水質を特徴づけていると思われるボタ山（捨石(ボタ)の集積場、ズリ山とも呼ぶ）湧水の硫酸イオン濃度は高濃度(200~300mg/L)で、これが硫化水素（硫化物）発生の一因となっていると考えられた。

そこで、硫化物の発生要因について、バイアル培養バッチ実験により検討を行った。全硫化物の発生は、硫酸イオン濃度と BOD 濃度との間で、それぞれ一次の相関関係が見られ、その傾きは BOD 濃度の方が大きかった。また、培養 40 日後の全硫化物濃度と BOD 濃度及び硫酸イオン濃度との重回帰分析において、硫化物生成に対する寄与率も BOD 濃度の方が大きかった。

火山地域や海域および廃止鉱山地域など、硫酸イオンが高濃度である環境においては、仮に BOD 値が、安定型産業廃棄物処分場の排水基準の 20mg/L であっても、条件を整えば硫化水素が発生することが予想された。

キーワード：硫化水素、有機物量、硫酸イオン、発生ポテンシャル

1. はじめに

硫黄化合物は、環境中に広く分布し、火山地帯や温泉に含まれる硫酸イオンや硫化水素および単体硫黄、および石炭・石油の化石燃料を燃焼して発生する二酸化硫黄、工業製品に含まれる硫酸塩化合物などがあげられる。河川水や降水などの地表水に含まれる硫黄化合物は、通常、硫酸塩として存在している。日本の河川の硫酸イオン平均濃度は約 10mg/L とされているが、火山地域や鉱山地域など特殊な発生源の影響を受ける地点の湧水や河川水の硫酸イオンは、数百 mg/L から数千 mg/L の高濃度となることが知られている^{2,3)}。

硫黄は、土壌-水環境中で硫酸還元細菌や酸化硫黄細菌による酸化還元反応を受け、硫化水素の発生や硫酸イオンの生成により硫黄サイクルを形成している。これ等の硫酸塩還元菌は、嫌気性菌で、通常酸素の存在しない条件下で有機物の分解産物である有機酸（乳酸・プロピオン酸・酢酸等）を栄養源とし、硫酸イオン(SO₄²⁻)中の酸素を呼吸源として増殖する。この過程で、硫酸イオンが還元され、硫化水素が生成する。このよう

に硫化水素の発生要因^{4,5)}は、一般的に①硫酸塩還元菌の栄養源である有機物(有機酸)が存在し、②嫌気呼吸源である硫酸イオンが多量にあり、③水分を多く含み、ほぼ中性領域(pH6.5-8.0)であること、④嫌気性状態（酸化還元電位がマイナス）であることなどがあげられている。

このような硫化水素の発生例の一つとして、安定型産業廃棄物最終処分場に埋め立てられた石膏ボードが硫酸イオンの供給源となり、硫化水素ガスが発生し、悪臭や黒い水などの環境汚染を引き起こすことが知られている^{6,7)}。このため、硫酸イオンの供給源となる石膏ボードについては、平成 10 年の廃棄物処理法の改正により、安定型埋立処分場での処理方法が厳しくなり、平成 18 年に埋立は禁止された⁷⁾。

火山地域や鉱山地域など、バックグラウンドとしての硫酸イオン濃度の高い地域においては、自然環境から硫酸イオンが供給されるため、硫化水素の発生の潜在的なポテンシャルは高いと思われる。実際に、旧産炭地域において、土砂埋立地の下流から、硫化水素を含む水質が浸出したことから、当該地域の水質や硫化水素濃度などの現状把握と原因解明のための調査を行った。また、調査結果を基に、バイアル培養バッチ法による培養試験を行い、硫酸イオン及び有機物質の硫化水素生成能について検討を行った。

^{1*} (財)日本環境衛生センター 西日本支局 環境科学部
Dept. of Environmental Science,
West Branch, JESC

^{**} (財)日本環境衛生センター 西日本支局 環境工学部
Dept. of Environmental Engineering,
West Branch, JESC

2. 現地調査

今回調査対象とした地域は、ボタ山の下流側に位置する硫化水素ガスの発生が見られた土砂の埋立地で、埋立用の土砂は近傍の山を切り崩した山土（風化花崗岩）である。当該地域は土砂の埋立後約 1 ヶ月経過した頃から、硫黄臭を有する水が土砂埋立地の最下流から流出し始めた。浸出水量は約 20 m³/日で、流下する水路の河床は黒く変色し、臭気と河床の状態から硫化水素の発生が疑われたため、ボタ山湧水と浸出水の水質について調査を行った。

2.1 調査の概要

浸出水、湧水の採取を含む現地調査は、土砂の埋立後、約 3 ヶ月後から開始し、月に 1 回の頻度で、6 ヶ月後まで行った。浸出水と湧水の分析項目は、pH、酸化還元電位（ORP）、BOD、硫酸イオン、塩化物イオン、溶解性鉄、カルシウムイオン、硫化水素（水中硫化水素濃度）とした。硫化水素は水中の悪臭分析法に基づく方法で、溶液と平行状態にあるヘッドスペースの硫化水素ガスを測定して求めた。

調査地点周辺の水質は、ボタ山浸出水の影響を受けていると考えられるため、ボタ山の浸出水集水ピット（湧水集水ピット）からも採水した。また、土砂埋立地近傍においても地表水を採取し、対象地域の水質を把握した。

2.2 対象地域の水質

湧水集水ピットの硫酸イオン濃度は 310mg/L であった（表 1）。また、土砂埋立地近傍の地表水においても、硫酸イオン濃度は 200mg/L で、対象地域周辺の水質の特徴としては硫酸イオン濃度が比較的高い水質であった。その他、水質項目では、pH はほぼ中性で、塩化物イオン、カルシウムイオン濃度は低く、有機物質（BOD）濃度も低かった。

硫酸イオンが高濃度となる原因は、廃止石炭鉱山において見られる代表的な反応の一つで、硫化物が水と空気の共存下において酸化分解され、硫酸イオンと鉄気水（かなげ水）が発生する反応に類似したものと思われる。

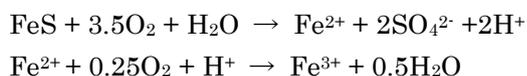


表 1 調査対象地域の水質

分析項目	単位	湧水 集水ピット	埋立地近傍 地表水
pH	—	8.7	6.6
BOD	mg/L	0.8	—
塩化物イオン	mg/L	32	25
硫酸イオン	mg/L	310	200
カルシウムイオン	mg/L	4.4	—
溶解性鉄	mg/L	0.22	—
硫化水素	mg/L	0.001	—

2.3 土砂埋立浸出水の水質

土砂埋立浸出水の特徴としては、BOD 濃度が高く、最高で 87mg/L であった。また、水中の硫化水素濃度が高かった（表 2）。土砂埋立地浸出水の塩化物イオン濃度及びカルシウムイオン濃度は、ボタ山湧水と比べて高く、時間の経過とともに減少する傾向が見られた。土砂埋立地浸出水の硫酸イオン濃度は、18mg/L から 280mg/L と時間の経過とともに濃度が高くなり、当該地域のバックグラウンド濃度に近くなった。また、溶解性鉄の濃度は、硫化水素濃度が大きく減少した 6 ヶ月後に高くなった。これは、水中の S²⁻が減少し、硫化鉄の生成が抑えられたためと思われる。

表 2 土砂埋立浸出水の水質

調査項目	単位	土砂埋立後 経過月			
		3 ヶ月	4 ヶ月	5 ヶ月	6 ヶ月
pH	—	6.7	6.7	6.8	6.6
BOD	mg/L	65	32	87	8.2
塩化物イオン	mg/L	78	85	80	43
硫酸イオン	mg/L	18	36	65	280
カルシウムイオン	mg/L	140	130	140	100
溶解性鉄	mg/L	0.84	0.51	0.75	3.3
硫化水素	mg/L	1.9	4.4	2.9	0.12
ORP	mV	-245	—	-316	-258

2.4 硫化水素の発生原因の推定

土砂埋立地浸出水の酸化還元電位は、全てマイナスを示す還元状態にあり、土砂埋立 3 ヶ月後の BOD は 65mg/L と高いことから、土砂埋立地層内は有機物が分解され、嫌気的狀態となっていると考えられた。

硫酸イオン濃度と硫化水素濃度の経時変化は、ほぼ逆の関係が見られた（図 1）。これは、硫酸塩

還元菌の活動と関連し、菌の活動が活発な時は水中の硫酸イオンが嫌氣的雰囲気中で硫化物に還元され、菌の活動が弱まるにつれて硫酸イオンの残存割合が増えたためと思われる。また、硫化水素濃度は、BOD 濃度の減少とともに低くなる傾向がみられ、BOD 濃度が 10mg/L 以下となる 6 ヶ月後は、硫化水素の発生は殆どなくなっている。

浸出水の性状は、①硫化水素濃度の高い時は BOD 濃度が 32mg/L~87mg/L と高く、②酸化還元電位は-316mV~-245mV と還元的雰囲気であり、③供給されるボタ山湧水は、硫酸イオン濃度が 310mg/L と高い。これらの条件は、硫化水素の発生要因に当てはまることから、調査対象地域に特徴的な高濃度の硫酸イオンを含有する湧水が土砂埋立地層内に連続的に供給され、有機物の存在量に比例して、硫化水素を含む浸出水が発生したと考えられる。

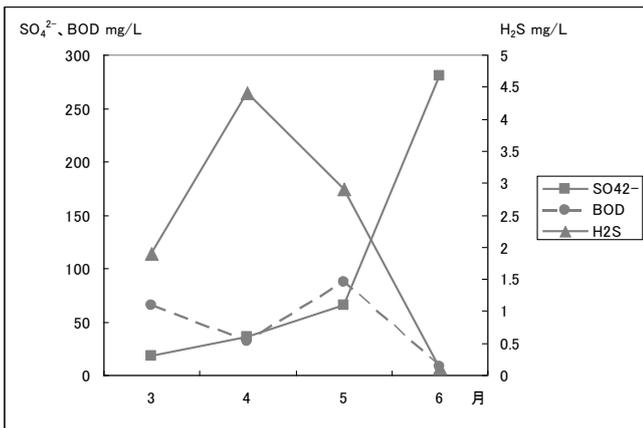


図 1 硫酸イオン及び BOD と硫化水素の経時変化

3. 硫化水素ガス発生確認実験

3.1 実験方法

硫酸イオンを含む水に、有機物、pH 緩衝液及び硫酸塩還元菌溶液（土壌抽出液）を加えてバイアル培養実験溶液を調製した。有機物質は下水汚泥堆肥を水に分散し、1 週間熟成した後、石英繊維ろ紙（1 μm）でろ過したろ液を用い、緩衝液は中性リン酸緩衝溶液を加え、硫酸塩還元菌溶液は深さ約 10cm の畑地土壌 50g に 200ml の純水を加えて振とうし、その上澄み溶液を用いた。

バイアル培養バッチ実験は、6 種類の培養溶液を調整し、pH、ORP、BOD、硫酸イオン濃度等の初期条件を測定した（表 3）。有機物質量の違いによる硫化水素発生割合を把握するため、硫酸イ

オンを約 300mg/L に調整して、BOD 濃度を 10mg/L~100mg/L に変化させて培養溶液を作成した（実験 No.1~No.4）。また、硫酸イオンが硫化水素の発生に及ぼす影響について検討するため、BOD 濃度を約 100mg/L に調整して、硫酸イオン濃度を 50mg/L~300mg/L に変化させて培養溶液を作成した（実験 No.4~No.6）。

調整した培養溶液を容量 150 ml のバイアル容器 4 本に空気が入らないように静かに入れ、満水にして密栓した。これを 30℃の恒温槽に入れ、7 日、14 日、21 日、40 日間培養した。培養後、バイアル瓶を開封して、pH、酸化還元電位（ORP）、BOD、全硫化物、硫酸イオン濃度を測定した。溶液中の全硫化物は、ヘドロテック（ガステック）と検知管を用いて測定し、硫酸イオンはイオンクロマトグラフ法を用いて測定した。

表 3 バイアル培養溶液の初期条件

実験No.	SO ₄ ²⁻ mg/L	BOD mg/L	T-S mg/L	pH	ORP mV	備考
1	304	11	<0.2	8.82	272	有機物を因子とした実験 硫酸イオンを因子とした実験
2	296	25	<0.2	8.95	224	
3	324	55	<0.2	8.94	225	
4	297	110	<0.2	8.96	217	
5	59	100	<0.2	8.54	219	
6	95	110	<0.2	8.87	207	

3.2 実験結果

BOD 濃度、硫酸イオン濃度を変化させて培養実験を行った結果を表 4 に示す。ORP（酸化還元電位）は、培養 7 日後に -200mV 以下になり、培養 40 日後に -400mV まで低下した。pH は初期条件から殆ど変化がなかった。

全ての培養条件で、培養時間の経過とともに硫酸イオンは減少し、全硫化物は増加する傾向を示した。BOD は、培養 7 日後は初期条件より高くなったが、徐々に減少する傾向が見られた。

表 4 培養試験結果

実験 No.	BOD mg/L				SO ₄ ²⁻ mg/L				T-S mg/L			
	培養期間				培養期間				培養期間			
	7日	14日	21日	40日	7日	14日	21日	40日	7日	14日	21日	40日
1	22	5.4	6.0	4.3	285	261	265	260	0.2	0.4	1.4	4
2	34	14	17	13	274	277	265	240	0.4	1.2	2.4	14
3	58	39	43	42	276	272	253	180	1.2	4	5	32
4	120	75	88	86	279	257	240	93	2.4	8	10	65
5	140	88	77	72	50	28	23	2	1.8	8	10	20
6	140	75	87	71	92	70	71	36	1.6	8	8	25

3.3 BOD濃度及び硫酸イオン濃度と硫化水素の発生

培養溶液の初期条件の BOD 濃度と 40 日培養後の全硫化物の関係を図 2 に示す。硫酸イオンが約 300mg/L で一定の場合は、全硫化物濃度と BOD 濃度との間で高い一次の相関 ($y=0.61x-1.95$ 、 $R^2=0.999$) が見られた。これは、有機物の存在で微生物の活動が活発に行われ、硫酸イオンが還元されるためと考えられる。また、有機物が少ない実験 No.1 のように BOD 濃度が約 10mg/L の低濃度の場合においても、培養溶液の電位は -200mV で嫌氣的雰囲気になり、低濃度であるが硫化物の生成が認められた。安定型産業廃棄物処分場の浸出水には、BOD 濃度 20mg/L の排水基準が設けられているが、この場合においても、硫酸イオンが供給される雰囲気においては、硫化物は生成すると思われる。

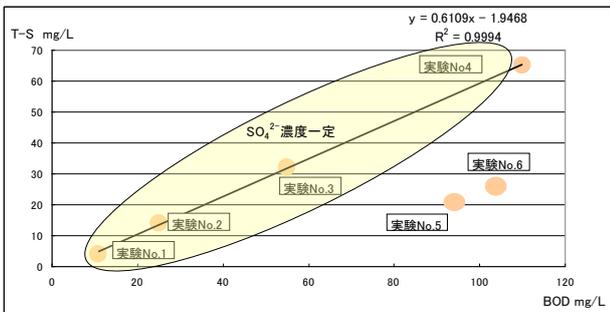


図 2 有機物質濃度と硫化物生成濃度

培養溶液の初期条件の硫酸イオン濃度と 40 日培養後の全硫化物濃度の関係を図 4 に示す。BOD 濃度を因子とする場合と同様に、全硫化物濃度と硫酸イオンとの間で高い一次の相関 ($y=0.19x+7.79$ 、 $R^2=0.999$) が見られた (図 3)。

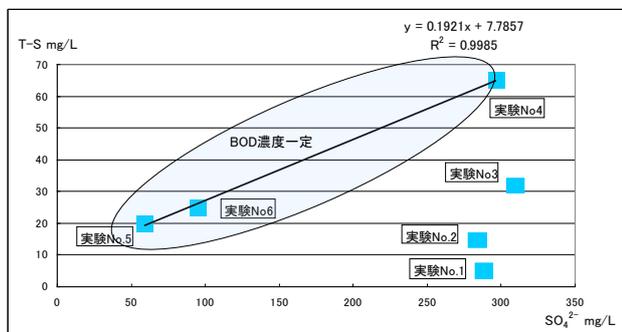


図 3 硫酸イオン濃度と硫化物生成濃度

BOD を因子とする全硫化物濃度の変化、及び硫酸イオンを因子とする全硫化物濃度の変化は、ともに良好な一次の直線関係が見られ、硫酸イオ

ンよりも BOD の傾きが大きく、有機物質濃度が硫化物の発生により大きな影響を及ぼすものと考えられた。しかし、硫化物の発生には、これら両者の寄与が複合されて、全硫化物濃度を決定すると思われる。

そこで、培養 40 日後の全硫化水素濃度を目的変数に、BOD 濃度と硫酸イオン濃度を説明変数とした重回帰分析 ($R=0.99$) を求めたところ、次に示す回帰式が得られた。

$$(T-S \text{ mg/L}) = 0.60 (\text{BOD mg/L}) + 0.17 (\text{SO}_4^{2-} \text{ mg/L}) - 52.9 \quad (\text{eq.1.})$$

BOD 濃度と硫酸イオン濃度の寄与率は、それぞれ、0.60 および 0.17 で、この回帰式からも、硫化物生成に対する寄与は有機物質の方が大きいことが分かる。

埋立地層内は温度や水分条件が一定でなく、また、降水や湧水などで水が連続的に供給される。バッチ培養実験とは条件が異なるが、環境汚染を引き起こす硫化水素を含む黒い水の発生は、埋立後数ヶ月経過後に発生していることから、埋立地層内で数十日から数ヶ月滞留し、微生物反応が定常的に進行した結果によりもたらされていると推測される。このため、上記で得られた (eq.1) を用いて、埋立地層内で生成する全硫化物濃度を予想した。硫酸イオン濃度を、ボタ山周辺湧水調査結果から 280mg/L とし、Case 1 および Case 2 は、本報告に示す土砂埋立 5 ヶ月後および埋立後 6 ヶ月後を想定し (表 2)、Case 3 および Case 4 はそれぞれ最終処分場の基準濃度に相当する BOD 濃度の場合を想定している。

Case 1 および Case 2 で予測した全硫化物濃度は、金属硫化物、硫化水素、硫化物イオンの総量で、土砂埋立地浸出水の硫化水素濃度は、全硫化物濃度の一部であるため、直接比較することは困難であるが、全硫化物濃度の予測濃度は、水中の硫化水素濃度を反映している。また、BOD 濃度が排水の基準レベルであっても、嫌氣的雰囲気の条件が整えば、硫化物が生成することが予想される (表 5)。

表 5 硫化水素の予測濃度

Case	想定条件	SO ₄ ²⁻ mg/L	BOD mg/L	予測濃度 T-S mg/L	実測濃度 H ₂ S mg/L
Case 1	土砂埋立地層内5ヶ月後	280	80	42	2.9
Case 2	土砂埋立地層内6ヶ月後	280	10	0.15	0.12
Case 3	安定型処分場基準	280	20	6	—
Case 4	管理型処分場基準	280	60	30	—

3.4 硫酸イオンの硫化水素転換率

硫化物は、硫酸塩還元菌の嫌気性分解によって硫酸イオンの酸素が消費され、その結果として生成される。バイアル培養バッチ実験は、密閉系で一定期間培養しているため、硫化水素が気体として系外に排出されず、系内の硫黄当量総量は一定となる。そこで、初期値の硫酸イオンと、培養40日後の全硫化物の当量濃度を求め、その濃度比（全硫化物当量濃度）／（初期条件硫酸イオン当量濃度）を硫黄転換率として算出した。

硫酸イオンを約 300mg/L の一定濃度にして有機物濃度を因子とした培養実験（実験 No.1～No.4）の40日培養後の硫黄転換率を図4に示す。BOD濃度が 55mg/L 以下の場合、硫黄転換率は約 4～30%と低かった。これは、硫酸イオン濃度が高いにもかかわらず、微生物の栄養源となる有機物が乏しかったためと考えられた。

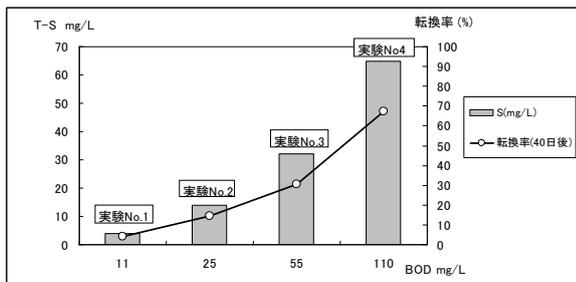


図4 硫黄転換率（有機物を因子とした場合）

次に、BOD濃度を約 110mg/L の一定にし、硫酸イオンを因子とした培養実験（実験 No.4～No.5）について、40日培養後の硫黄転換率を図5に示す。

有機物が十分に存在する場合、硫酸イオン濃度が 59mg/L の培養条件でその転換率は 100%で、硫酸イオンは全て消費されていた。初期濃度の硫酸イオン濃度が高くなるにつれて、硫黄転換率は小さくなり、硫酸イオン濃度が 297mg/L の硫黄転換率は約 67%であった。これは、培養期間が長くなると、さらに硫黄転換率は高くなると予想される。

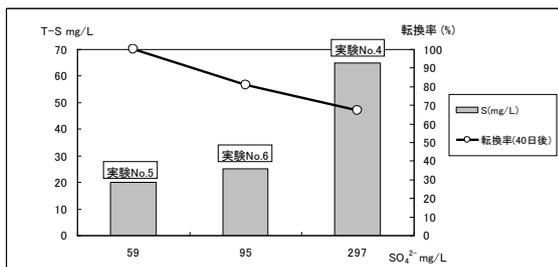


図5 硫黄転換率（硫酸イオンを因子とした場合）

硫化物の発生は、硫酸イオン濃度や有機物濃度に左右されるが、同時に微生物による有機物の分解時間に大きく関係する。40日の培養期間で硫黄転換率が 100%～67%に到達する培養実験（実験 No.4～No.6）について、硫黄転換率の時間変化を求めた（図6）。その結果、初期の硫酸イオン濃度が異なるものの、硫黄転換率は、14日から21日培養の間で小さく、時間軸に対しておおまかにS字状の曲線を描いている。硫化物の発生は、硫酸塩還元菌の活動に依存しているため、微生物の増殖に関係する成長曲線（ロジスティック曲線）に類似していると思われる。

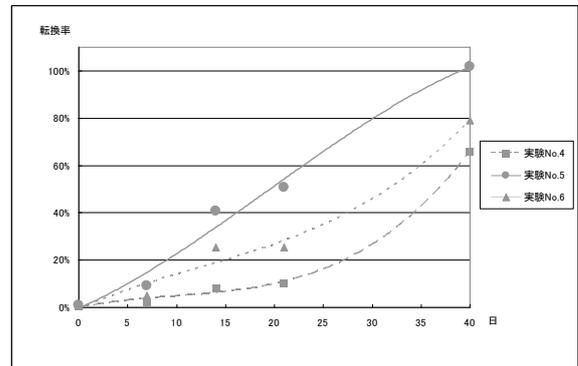


図6 硫黄転換率の時間変化

4. まとめ

ボタ山が立地する地域で、土砂埋立地の下流から、硫化水素を含む水質が浸出したため、湧水および浸出水の水質調査を行った。その結果、当該地域の水質を特徴づけていると思われるボタ山湧水の硫酸イオン濃度は 200mg/L から 300mg/L と高く、これが硫化水素（硫化物）発生の一因となっていると考えられた。また、浸出水の硫化水素濃度は、BOD濃度が低下するにつれて低くなり、逆に硫酸イオン濃度は周辺の環境濃度に近づいた。

硫化物の発生条件について、要因となる硫酸イオンと BOD の濃度を変えて、バイアル培養バッチ実験を行った。全硫化物の発生は、BOD濃度と硫酸イオン濃度との間で、それぞれ直線関係が見られ、直線の傾きは、BODの方が硫酸イオンよりも大きいことから、有機物濃度に大きく影響することが分かった。また、全硫化物濃度を目的変数とし、硫酸イオンと BOD を説明変数とした重回帰式を求め、全硫化物濃度を予想した。

培養溶液の硫酸イオンと、全硫化物濃度から硫黄転換率を求めたところ、転換率は BOD との関

連が大きいことが分かった。また、硫黄転換率の経時変化はおおまかに S 字曲線を示し、これは微生物の成長曲線に類似していた。

以上の結果から、硫化水素の発生ポテンシャルは、硫酸イオン濃度よりも有機物質濃度に依存することが分かった。このため、火山地域や海域および廃止鉱山地域など、硫酸イオンが数 100mg/L を超える環境においては、安定型産業廃棄物処分場の排水基準に相当とする BOD 濃度 20mg/L においても、条件を整えば硫化物が発生することが予想された。

埋立処分場においては、発生ガスのモニタリングが義務付けられているが、特に硫化水素ガスについては、黒い水の発生や不快な臭気などから環境汚染物質として、重要視されている。今回の実験結果からは、発生ガス中の硫化水素ガスと合わせて、硫化水素の発生要因である、BOD 及び硫酸イオンを連続モニタリングし、その増減や転換率を解析することで、埋立処分場における硫化水素の生成能を想定することが可能であると考えられた。

参考、引用文献等

- 1) 宗宮功(1990)：自然の浄化機構、技法堂出版株式会社、(東京)。
- 2) たとえば、入江敏勝(1976)：酸性河川蔵王川の地球科学的研究、Jap.J.Limnol、37、pp.108-117.
- 3) 松浦喜聰、他 (1976)：休廃止鉱山における坑排水処理の事例、公害と対策、12、pp.1121-1127.
- 4) 田中信壽(2000)：環境安全な廃棄物埋立処分場の建設と管理、技法堂出版株式会社 (東京)。
- 5) 小野雄策、田中信壽 (2003)：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、pp.248-257.
- 6) 環境省：廃石膏ボードから付着している紙を除去したものの取り扱いについて (通知)、環廃産発第 060601001 号。
http://www.env.go.jp/recycle/waste/nt_060601001.pdf
- 7) 旧厚生省：廃棄物最終処分場における硫化水素対策検討報告骨子、
http://www.env.go.jp/recycle/kosei_press/h000906a.html
- 8) 宇都宮彬、他 (1975)：西川における異常 pH 調査—休廃止石炭鉱山における坑水について—、福岡県衛生公害センター年報、7、pp. 98-100.

Summary

It is well known that hydrogen sulfide is generated from sulfate on the biodegradation of organic materials under reducing conditions. In our study, it has been found that the water eluted from the vicinity of an old slag heap contains highly concentrated sulfate. This characteristic water seems to cause the generation of hydrogen sulfide.

In order to presume the sulfide formation potential of this water, the generation factor of sulfide was examined under anaerobic conditions by a vial batch experiment method. The total amount of generated sulfide was proportional to BOD and sulfate concentration. The slope of the linear relationship between sulfide generation and the former was larger than that of the latter. Moreover, it has become apparent that the contribution rate of BOD to the sulfide generation was larger than that of sulfate by multiple regression analysis of the result of the vial batch experiment for 40 days. In the high sulfate concentration areas, such as volcanic areas, sea areas and the areas around abandoned mines, hydrogen sulfide is liable to be generated under anaerobic conditions if BOD goes up to about 20mg/L, which corresponds to the effluent standard of an inert type landfill site.