

発生ガス（硫化水素）の特性と事故事例・対策について

技術士（衛生工学・建設・環境）・第1種放射線取扱主任者等

環境計画センター 専任理事 ^{かぎや}鍵谷 ^{つかさ}司

はじめに

前回、環境施設142号（平成27年12月）では、廃棄物埋立跡地において発生するメタンガスの特性と事故・対策事例について紹介した。今回は予定を変えて、いずれ取り上げなければならない硫化水素に焦点を当てて紹介する。

跡地利用において硫化水素による大きな事故は報道されたことはないが、悪臭発生はしばしば問題になる。廃棄物埋立中には、内部が嫌気性状態になるとアンモニアや硫化水素などの悪臭が発生する。このような跡地に構造物、とくに地下構造物を設置した場合には硫化水素による事故、最悪の場合は、毒性が極めて強いので対応を誤ると人身事故を起こしかねない。

これまで廃棄物埋立処分場の硫化水素の発生事例を調べると、有機物を含む管理型廃棄物の処分場よりもこれらを含まない安定型廃棄物の処分場において発生している。つまり、これまで安全と信じられてきた安定型処分場跡地においても硫化水素に留意した利用が必要であることを示唆する。

このたび、廃止された管理型処分場跡地が住宅地として開発され、次々と住宅が建設する中で臭気問題が起った。住宅地の敷地内においてボーリング調査を行った結果、発生量は少ないが、高濃度の硫化水素が確認された事例に接し、急きょ硫化水素に焦点をあてて紹介する。

1. 廃棄物埋立地における硫化水素の発生について

1. 1 硫化水素による事故の現状について
1. 2 硫化水素の発生原因と対策について
1. 3 廃棄物埋立跡地における硫化水素の発生と対策について

生と対策について

2. 硫化水素の特性と安全基準等について

2. 1 硫化水素の特性について
2. 2 硫化水素に関する法令等について

【参考】酸素欠乏症について

1. 廃棄物埋立地における硫化水素の発生について

有機物を含む廃棄物を埋め立てることができる最終処分場は管理型処分場及び一般廃棄物処分場である。埋立中は準好気性状態なので、発生するガスは主に二酸化炭素である。しかし、埋立が終了して処分場が廃止されると、その跡地は嫌気性状態になるので、メタンや硫化水素等の悪臭成分が発生し、火災や周辺樹木の枯死等、安全上及び環境保全上の問題を引き起こすことがある。

一方、有害物や有機物（廃プラ、ゴム以外）等が付着しておらず、雨水等にさらされてもほとんど変化しない安定型廃棄物（廃プラ類、ゴムくず、金属くず、ガラス・コンクリート・陶磁器くず、がれき類）及びこれに準じる石綿溶融物は、埋め立ててもガスや汚水が発生しないので安定型処分場に埋め立てられる。安定型処分場の構造は嫌気性埋立構造であるが、有機物がほとんどないので、ガス発生は大きな問題にはなりにくい。

ところが、平成11年10月に有機物がほとんど含まれていないはずの安定型処分場において硫化水素による死亡事故が起こった。全国の安定型処分場において簡易調査が行われた結果、全体の1%に相当する処分場で硫化水素が検出され、社会問題になった。

ここでは酸素欠乏症及び硫化水素中毒による事故の発生状況及び埋立地における事故事例から跡地における事故発生の要因等について紹介する。

1. 1 硫化水素による事故の現状について

硫化水素による事故はほぼすべての業種で起きている。とくに硫黄分を取り扱う人為的な発生源、有機物の微生物分解あるいは自然由来の発生源がある。硫化水素はこれら発生源の硫黄の化学反応あるいは微生物反応により発生する。しかも、空気よりも重いので、発生濃度は低くても低部に移流して高濃度になり易い。つまり、たとえ大気中で安全濃度であっても予想できないような事故を引き起こすことになる。また、地下室など閉鎖性空間では、硫化水素の他に酸素濃度の低下に伴う酸素欠乏症による事故也多発している。

(1) 硫化水素等による事故の内容と件数^{*1)}

平成7年から平成26年の20年間の酸素欠乏症及び硫化水素中毒の発生状況を表1に示す。なお、温泉など自然界で起こった事故、入院4日以内のものは含まれていない。

最近20年間の被災者数の合計は240人であり、酸素欠乏症が170人で、硫化水素中毒は70人である。このうち、廃棄物を取り扱う清掃業では35人(約15%)であり、とくに清掃業では硫化水素中毒が多く、事故の36%を占める。その場所は下水道等のマンホール内、排水ビット、汚水のいったタンク・槽、し尿処理施設、汚水処理施設等が多く、とくに、微生物分解が活発な5月から7月にかけて多く発生している。マンホール内やビット内では有機物の腐敗や微生物の酸素の消費による

酸素欠乏症等も発生しやすい。また、被災した作業者を救出しようとして被災現場に入った他の作業者も被害を受ける二次災害の例も多い。

なお、これらの発生件数は、労働安全衛生法で定める酸素欠乏危険場所における作業で発生した事例で、休業が4日以上のものが対象である。労働災害に認定されないような軽度な事故や温泉地の自然由来の事故及び指定危険場所以外の事故を含むとはかなりの数であると予想される。

(2) 埋立処分場等における硫化水素事故の事例

準好気性埋立構造の管理型処分場では、埋立層厚が厚くなると内部が酸素不足になり、部分的に嫌気性状態になりやすい。このような場所では有機物の嫌気性発酵により発生するガスの組成は二酸化炭素からメタンになり、硫化水素が発生するようになる。

しかし、有機物が埋め立てられていないはずの安定型処分場において硫化水素による重大事故が発生して社会問題になった。以下に、安定型処分場で発生した硫化水素による事故事例及びこの事故を契機に安定型処分場の埋立処分基準が強化されたので概要を紹介する。

①福岡県下の安定型処分場における事故事例^{*2)}

平成11年10月、福岡県筑紫野市の安定型処分場において、浸透水の水質検査のためのサンプリング作業の際、送水槽内で硫化水素中毒と疑われる作業員3名の死亡事故が発生した。その後のボーリング調査により孔内から最高で15,000ppmの硫化水素ガスが検出された。

発生原因は、層厚が30mにも達し、層内は湿潤状態で嫌氣的性状を示していたこと、廃棄物層に

表1 業種別酸素欠乏症・硫化水素中毒の発生件数(平成7年から平成26年)

	製造業	建設業	運輸・ 貨物業	農林・ 水産業	商業・ 金融業	清掃業	その他	合計
酸素欠乏症	70	50	15	3	7	10	15	170
硫化水素中毒	23	14	0	3	0	25	5	70
合 計	93	64	15	6	7	35	20	240

※酸素欠乏症：濃度18%未満の空気を吸入すると目まいや意識喪失、さらには死に至る事がある。

※硫化水素中毒：低濃度でも嗅覚のまひ、呼吸障害、肺水腫、さらには死に至る事がある。

有機物が10%程度含まれていたこと等から有機物に含まれていた硫黄分の嫌気性分解により硫化水素が発生したものとされた。また、悪臭対策として散布していた硫酸第一鉄も硫黄分の補給源となり、硫化水素の発生を促進したものと推定された。

②滋賀県下の安定型処分場における事故事例^{*2)}

平成11年10月、滋賀県栗東町の安定型最終処分場の外周雨水排水マス付近から硫化水素臭がするとの住民の苦情により、同日、県の立会いのもと、消防及び町役場でマス内のガス濃度測定を行った結果、最大で50ppm程度の硫化水素ガスを検出し、その後の処分場内部のボーリング調査により、ボーリング孔内から最高で15,200ppm（その後、最高で22,000ppm）の硫化水素ガスを検出した。その後、ガス抜き及びガス処理（硫化水素の中和）を実施した。発生原因については、硫黄源については石膏ボードの可能性が高いとみられている。

③埋立処分以外の硫化水素事故の事例^{*1)}

埋立処分場以外にも様々な要因で硫化水素が発生あるいは酸素欠乏状態が発生して重大事故が起こっている。以下にいくつかの事故事例を示すが、発生源は汚泥、有機排水であり、場所は、マンホール内の下水道や雨水管、地下排水槽、ピットがキーワードである。

○平成8年1月；マンホール内の導水管の空気抜き孔の蓋を開ける作業のため内部の酸素、硫化水素、可燃性ガスの濃度を測定し、換気をした後、マンホール内で空気抜き孔の蓋を開けたところ、硫化水素、可燃性ガス等が噴出し、被災した。また、救出しようとした同僚も同様に被災した。

○平成8年10月；マンホール内で下水道の撮影をしていた1名の労働者が、汚水から発生していた硫化水素を吸入し被災した。また、救出しようとした2名も同様に被災した。

○平成9年9月；東京・清掃業。スーパー地下食料品売場にある排水槽の清掃を行うため、硫化水素濃度等を測定した後、槽内に立ち入った1名の労働者が、別の排水槽から導水管を通して流入してきた汚泥から発生した硫化水

素を吸引し被災した。また、救出しようとした1名の労働者も同様に被災した。

○平成14年3月；下水道（雨水管、直径1.65m）のマンホール底部及び管路内に堆積している汚泥等を除去するため、バキュームカーで泥を吸い取る作業を行っていたところ、内部で作業をしていた1名が出るときに落下したため、地上の作業員が救助のため中に入った。消防署が内部にいた5名を救助したが、5名とも死亡した。下水道マンホール内の汚泥の攪拌等により発生した硫化水素ガスを吸引した作業員が次々倒れたものと推定された。

○平成18年8月；汚水槽のマンホール内部で、2人が折り重なるように倒れているところを発見された。現場責任者である被災者は、マンホール内の電気設備のケーブルが内部で絡まって引き上げることができないため、電気設備の様子を見にマンホール内に入って被災し、もう1人の被災者は、その異変に気づいてマンホール内に入って同様に被災した。

○平成20年7月；被災者は、廃棄物処理施設における点検作業に従事していたが、施設のピット付近で倒れ、被災した。

○平成22年2月；被災者は、排水管路施設修繕工事において、マンホール内の洗浄等の作業に従事していたが、作業従事後に体調不良となり、その後休業した。汚泥の洗浄作業に伴い硫化水素が発生し、マンホール内の硫化水素濃度が高くなったものとされた。

○平成23年6月；被災者等は、下水処理施設にて、汚水ピットに1人が入ったところ、意識を失い汚水ピット内に転落。汚水ピット内を覗いたもう1人が、先に入った同僚を発見。救出に向かったところ、同様に意識を失い汚水ピット内に転落した。後で入った同僚が意識を取り戻し、自力で脱出して救急隊を呼んだ。汚水により硫化水素濃度が高くなったものとされた。

○平成24年3月；工業用污水管の洗浄及び調査を行う業務において、マンホールに入り、止

水栓の詰まりを解消したところ、溜まっていた汚水が流れ込み、発生していた硫化水素により被災した。また、救助に入って二次災害が発生した。

○平成25年5月；汚水槽に堆積した有機物を除去するため汚水槽に入って意識を失い倒れ、救助に入った者も倒れた。救助時の測定で汚水槽内には高濃度の硫化水素が含まれていた。

1. 2 硫化水素の発生原因と対策について

厚生省が全国の安定型最終処分場において悪臭の有無の調査を行った結果、回答施設数1,474施設に対し、悪臭が認められた施設数は11施設で約1%に相当した。硫化水素が発生している処分場の数は少ないものの、福岡、滋賀以外にも発生している状況が確認された。

(1) 硫化水素の発生条件について

埋立地における硫化水素発生条件が整理されており、嫌気性環境下で硫酸塩還元菌が硫酸塩を還元することにより硫化水素が発生するものと考えられている。

- ①硫酸イオンが高濃度で存在すること；自然の土壌、硫酸カルシウム（ CaSO_4 ）などの硫酸塩を含む廃棄物（廃石膏ボードなど）もその供給源となりうる。
- ②有機物（硫酸塩還元菌の炭素源）が存在すること；有機物は自然界の土壌等にも含まれているが、有機物が安定型廃棄物に付着・混入したことによって供給される。
- ③嫌気性の環境であること（酸素が存在しない）；酸化還元電位（ORP）が -100mV 以下の嫌気性状態では硫酸塩還元菌により硫化水素が発生しやすい。
- ④埋立層内に生物活動に必要な水分が存在；廃棄物に含まれる水分、雨水の浸透により供給。
- ⑤硫酸塩還元菌の存在；土壌中にも存在する。

ところで、その後、これらの処分場でのボーリング等による調査結果によると、地中温度はかなり高い地点が存在すること、あるいは浸透水（埋立地内の地下水）の水質はかなり悪く、有機物が

かなり多く混入していることが明らかにされている。つまり、安定型処分場ではあるが、かなり多くの有機物が混合していることを示唆する。

(2) 埋立処分場等の硫化水素対策について

安定型処分場は環境保全対策がほとんど必要なことから、有機物等の管理型廃棄物の付着・混入によって、周辺で悪臭問題や下流域の水質悪化など環境問題が起こしてきた。このため、従前からの規制に加えて、硫化水素事故を踏まえて規制が強化された。なお、違法な産業廃棄物処理に関する行政の対応は、平成17年8月「行政処分の指針について」により厳しい罰則、速やかな適用など強化された。さらに、その後も産業廃棄物の違法な処理が問題になったことから、平成25年3月に見直しが行われた。

【硫化水素の発生源対策】

- ①平成10年6月から安定型産業廃棄物以外の廃棄物の付着・混入防止措置により熱しゃく減量（有機物に該当）を5%以下とすることが義務づけられた
- ②維持管理基準において安定型以外の廃棄物の混入を防ぐための展開検査の実施
- ③埋立処分場内の浸透水の検査及び処分場周縁2ヵ所以上から採取した地下水の検査

ガス抜きで改善する場合には、ガス抜き管を設置して徐々にガス抜きを行い、換気による放散を行って改善を図る。なお、覆土を徹底する場合は急激な嫌気化を防止することも必要である。とくに、埋立物の掘削や移動、排水管等の設置等は、埋立層内を攪乱することによって一時的に好気的条件を生みだし、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な硫化水素発生を誘発する可能性があるとしている。

【現場における事故防止対策】

対策として、①作業開始前のマンホール内の酸素（酸欠定義：18%以下）及び硫化水素（管理濃度 10ppm 以下）の濃度測定徹底。とくに、硫化水素は汚泥の攪拌等によって多量に発生することがある。②換気の実施。③空気呼吸器、送気マスクの備え付け。④技能講習修了者からの作業主任

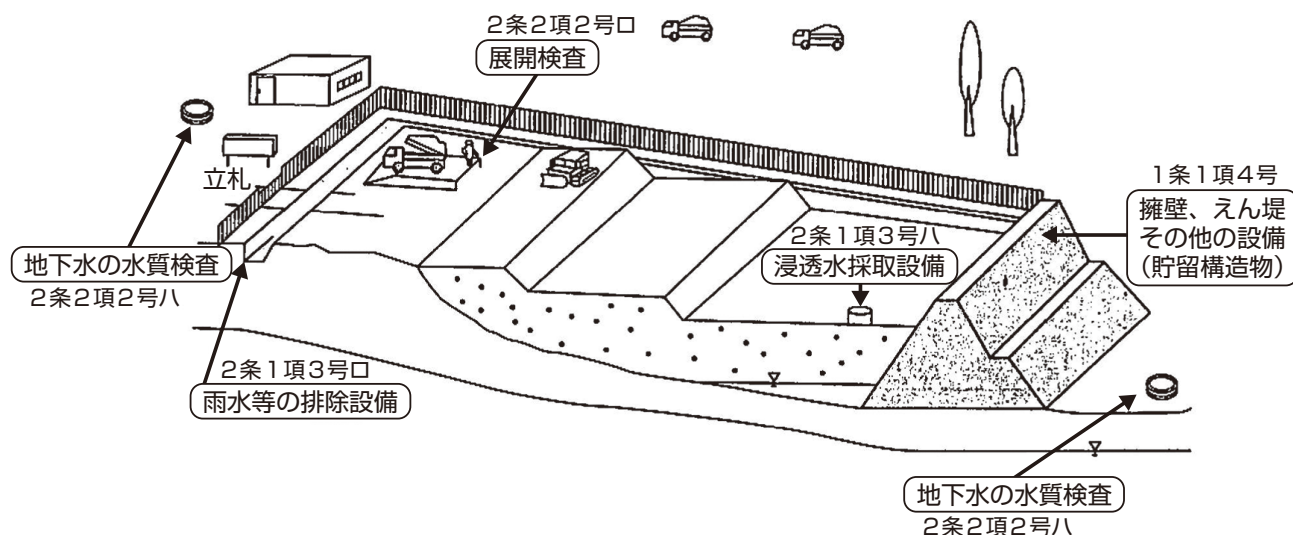


図1 安定型埋立処分場の模式図

者の選任・職務励行。⑤作業員一人ひとりの安全意識の向上や教育の実施などがマニュアル化されているが、無視されている事例が多い。

1. 3 廃棄物埋立跡地における硫化水素の発生と対策について

廃石膏ボードの埋立については、平成18年6月環境産発第06061001号通知により安定型処分場への埋立が禁止され、管理型処分場に埋め立てることになった。硫化水素の発生原因であると推定された廃石膏ボードが管理型処分場へ埋め立てられることは、その跡地において高濃度の硫化水素の発生が当然予想される。が、管理型埋立処分場において硫化水素による問題や事故事例は報道されていない。管理型処分場ではなぜ発生しないのであろうか？

(1) 安定型処分場で硫化水素が発生する理由とは！

安定型処分場の構造は図1に示したように嫌気性埋立構造であり、有機物（生物分解性有機物）や硫黄分があれば硫化水素の発生条件が満たされる。また、発生した硫化水素が低濃度であっても安定型処分場ではガス抜き設備が設置されていないので、埋立層内に貯留し、空気よりも重いので底部へと移流して濃縮されることが考えられる。このため、処分場周辺の地表で硫化水素が極低濃度で

あるにも関わらずボーリング孔内ではかなり高濃度ガスが検出されることが考えられる。

一方、管理型処分場の構造は図2に示すように底部集排水管、ガス抜き管が設置された準好気性埋立構造であり、有機物や硫黄分が存在しても硫化水素の発生は抑制される。また、部分的に嫌気性になったとしてもガス抜き管や底部集排水管からの空気の流出入があるので、埋立層内で硫化水素が濃縮されることはほとんどない。このため、硫化水素問題は起こらないと考えられる。

しかしながら、最終処分場が廃止された場合には最終覆土が行われ、堰堤や遮水工など主要設備以外は撤去される事例が多い。つまり、有機物が存在するにも関わらず嫌気性構造に転換するので、跡地利用時には硫化水素が発生する可能性が高くなる。

(2) 管理型処分場・跡地における硫化水素の発生と挙動について

管理型処分場は、50cm以上の最終覆土を施した上で廃止される。跡地利用の施工時には次の事態が生じない施工方法が求められる。管理型処分場の廃止後の横断面図をモデル化して図3に示す。

- ・遮水シートの破損等による浸出液や周辺部へのガスの漏出
- ・掘削工事による埋立地内の攪拌に伴い地中に滞

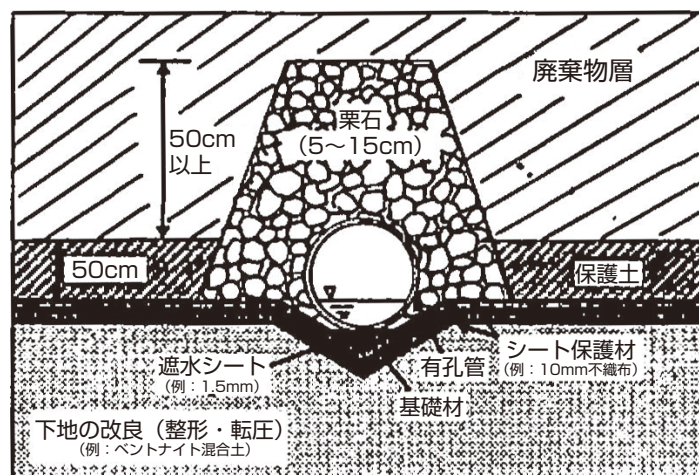


図4 底部集排水管の標準断面 (福岡大学工学部水理衛生実験室)

ものである。

跡地利用時に様々な不具合は利用後数年から十年以上も経たのちに起こることが多いので、その原因が過去に埋め立てられた廃棄物が原因であると疑う者は稀である。さて、どのような問題が起こるのであるのか！

【跡地の汚水及び発生ガスの挙動】

主に地盤沈下、発生ガス及び地下水汚染問題がある。とくに、図4に示すように底部に敷設された底部集排水管が目詰まりを起こすと浸透した雨水は溜り続けるので地下ダムが形成される。その場合には①硫化水素ガスが地下部で滞留、②硫化水素が地下水に溶存、③地下水の水質悪化が起こりうる。

底部集排水管は、空気流入機能を兼ねて余裕をもった大きなものであり、排水能力に問題はない。しかし、管の周辺を大きさ5～15cmの碎石やグリ石で囲んで目詰まり防止を施しているが、管の上部分は穴が開いた有孔管である。孔が大きいと管内に土粒子などが流入して詰まるし、小さいと目詰まりを起こしやすい。この孔やグリ石の被覆層が塞がれると集水が阻害され、埋立地内は堰堤で仕切られ、他に流出する仕組みがないのでダム状態になり、雨水の浸透水は溜り続ける。また、各所で発生した汚水が擁壁部に溜り、嫌気性状態では水質は次第に悪化し、排水基準を超える状況もありうる。埋立終了後の底部集排水管の修復や

清掃は至難である。少なくとも底部集排水管はいずれ詰まると想定して、処分場の廃止時に別途の自然排水の仕組みを導入すべきであろう。

地下ダムの水位が上昇すると硫化水素等の悪臭物質が溶存しているので、跡地の表層付近でも悪臭が発生、あるいは流下すると下流地帯でも臭気が漂う可能性が高い。また、地下水は様々な汚濁物質が溶存しているので、黄色や赤く濁った地下水が湧き出ることもある。

埋立地の廃止基準は、そのままの状態では周辺環境に影響がないことを確認したに過ぎない。土地ができることは必ず利用され、しかも構造物の設置もあることを前提に基準を作るべきである。廃止基準を厳しくすると、最終処分事業者は埋立終了後も長期間にわたって維持管理の義務を負うので、継続することは無理がある。管理型処分場の廃止を認めた上で、利用レベル別の廃止状態に応じて住宅等の高度な利用を認めることが適切ではないかと思う。

つまり、ガス発生や汚水が発生し、適切に対応しなければ掘削工事も困難な状態での跡地利用は認めるべきではない。それでも支障のない利用の仕方、例えば、グラウンドなどの低度利用、資材倉庫などの中度利用に限るべきである。人の健康と快適な生活環境を確保するための視点から考えるべきである。

なお、流出した硫化水素が水に溶けると溶存酸

素と反応して硫酸に変わるので、コンクリート等の構造物の腐食を引き起こす可能性が高い。跡地利用時には十分に留意する必要がある。

2. 硫化水素等の特性と安全基準等について

タンパク質を含む有機物、石膏などの無機物あるいは海成粘土などには硫黄分が含まれているので、嫌気性雰囲気、水分など還元性微生物の生育条件が整うと硫化水素が発生する。硫化水素による死亡事故は温泉地帯で多発しているが、埋立処分場でもしばしば事故を引き起こしている。

事故防止の基本は、硫化水素の特性を十分に理解し、事故を防止する上で講じられる様々な対応策がどのような意味・効果があるかについてきちんと理解しておくことが重要である。硫化水素の発生、拡散等による事故は、ほとんどフィールド（現場）で起こり、それぞれの条件が違うので、単なる基礎知識だけでは対応できないこともある。事故発生の事例に学び、直面する危機に適切に対応できる基礎知識と現場での安全対応能力が自身を守ることにしよう。

2. 1 硫化水素の特性について

（1）硫化水素による事故の特性

【硫化水素の発生特性】

硫化水素（ H_2S ）は最も簡単な硫黄化合物であるので、条件が揃えば簡単に発生し、しかも青酸ガスに匹敵する毒性を有する。発生条件は上述したが、第一は硫化水素の原料である硫黄分が存在することである。一般的に廃棄物中に含まれる硫黄分はメタンの原料である炭素分（約40～50%）と比べると極微量（0.1%程度）であり、焼却灰でもわずか0.3%程度である。これに比べると、上記の事故の原因とされる廃石膏ボードや硫酸第一鉄に含まれる硫黄分は20%以上であり、発生すると硫化水素は桁違いの高濃度になりうる。

ところで、嫌気性発酵など微生物反応は化学反応と比較して緩慢であり、ガス発生速度は遅い特徴がある。また、硫化水素は空気よりも重いので、発生濃度は低くても地形的に低い場所に溜って高

濃度になることがある。さらに、硫化水素は水に容易に溶け、水温が低いほどたくさん溶け、水温が上昇すると水中の硫化水素が揮散し、空気中の濃度が高くなるなどの特性がある。

これらの特性を熟慮すれば福岡県下における硫化水素事故事例は次の要因で発生するものと考えられる。

- ①発生した硫化水素ガスが、低い地点に設置された貯水槽に移流して高濃度になった。
- ②埋立地内部の浸透水に溶存して下流の貯水槽に貯水され、溶存したガスが採水時の攪拌により揮散した。
- ③硫化水素が溶存した貯水槽の水に過剰に硫化水素が溶け込んでいたため、攪拌時に一気に拡散した。

硫化水素は、水に溶けやすく、温度が低いほど多く溶ける。水温ごとの硫化水素の溶解量と大気への揮散あるいは攪拌を伴った場合の揮散の程度に関するデータを把握していないので、以下は推測である。処分場以外でも汚泥の攪拌で硫化水素が大量に発生したとする事故事例も多くあり、「攪拌」が事故発生のキーポイントになることを示す。【硫化水素検知器では感知できない；役に立たないのでは！】

人は硫化水素がわずか0.04ppmでも感知できるとされているにもかかわらず、貯水槽付近の採水時に臭気を感じないのであろうか？ 仮に感じなかったとしたらたとえアラーム付きの硫化水素測定器を持参しても安全基準（10ppm）を大きく下まわるはずであり、全く役に立たないことになる。硫化水素臭は、次第に慣れてくるので、濃度が高くなっても気が付きにくいこともあるが、硫化水素の飽和濃度以下の水溶液を攪拌した場合の大気への揮散について検証する必要がある。

例えば、次節の表2に示すように20℃における硫化水素の水溶解度は約0.5g/100mlであるので容積に換算すると約350mlに相当する。仮に1リットルを採水すると最大で約3,300mlの硫化水素が溶けることができる。わずかな攪拌により溶存した硫化水素が揮散すれば、発生源（水面）に近い

と拡散する前に高濃度で吸入することになり、死亡事故に到ることになる。

なお、事故後ではあるが、「産興」処分場の1.2km下流には筑紫野市等の水道水源、灌漑用水、災害予防のための多目的ダム（山神ダム）があり、関係者による水質汚濁に係る原因裁定を国の公害等調整委員会に申請したが、平成24年6月に却下された（公調委平成20年（ゲ）第1号 筑紫野市における産業廃棄物処分場による水質汚濁被害原因裁定申請事件）。

【過飽和水が原因ではないか？】

私見であるが、硫化水素が静置状態でゆっくりと溶存した場合には、本来なら溶けないはずの量が溶解し（過飽和状態）、わずかな刺激により一気に揮散したのではないかと考えている。この現象が起これると硫化水素臭を感じる間もなく、一呼吸で即死状態になりうる。たとえば、水は100℃で沸騰するが、静かにゆっくり加熱すると沸点以上の温度でも沸騰は起こらないが、刺激を加えると急激に沸騰（突沸）することはよく経験する現象である。なお、安全対策等については、事故の詳細を把握していないので割愛する。

（2）硫化水素の性質について

硫化水素の化学的及び物理的性質並びに埋立処

分場等における挙動を表2に示す。

硫化水素は可燃性の気体であるが、空気との混合物（4.5～45.5%）で燃焼や爆発するが、最終処分場や廃棄物埋立跡地では爆発限界範囲になるほどには濃度は高くないので、火災や爆発事故は報告されていない。

むしろ、その有毒性が問題であり、死亡事故を含む多くの被害が報告されている。わずか0.0005ppmの極微量で腐敗した卵に似た特徴的な強い刺激臭があり、目、皮膚、粘膜を刺激し不快な臭気である。が、臭気に慣れて感じなくなることや濃度が高いと体が麻痺あるいは即死するなど重大な人身事故が引き起こす。とくに、メタンと異なり空気より重く、かつ無色の有毒な気体であるので、地形に沿って底部に移動して高濃度で滞留することが重大事故を引き起こす要因となっている。

また、水溶性であり、20℃で水に0.5gが溶解するので、これを体積で示すと1リットル当たり約3,300mlも溶け、水温が低下するとさらに多くの硫化水素が溶存する。逆にいえば、気温の低い時期に溶存した硫化水素は水温の上昇とともに溶解度が小さくなるので、過剰に溶存（過飽和した状態）あるいは大気へ揮散するものと考えられる。

表2 硫化水素の化学的及び物理的性質

項 目	基本的性質	埋立地・跡地における発生時の特性等
概 要	○可燃性の無色の気体 ○悪臭成分；卵の腐った臭い	※極微量でも臭気を感知できる。 ※ごみ臭などの悪臭成分である。 ※反応性に富むので毒性が強い。
○化学的性質	・分子式；H ₂ S ・分子量は34.1 ・腐食性が強い ・水に溶解する	※水分の存在下で殆ど全ての金属と反応する。とくに銅、銅合金に対し腐食性が強い。 ※水中では硫化水素イオンで存在し、弱酸性。 ※金属イオンと反応して、金属硫化物として沈殿。
○物理的性質	・比重；1.19（空気；1.0） ・水溶解度；0.5 g /100ml（20℃） ・沸点；-161.5℃ ・爆発範囲；5.3～14% ・着火温度；537℃ ・発火温度；650℃	※空気より重いので底部へ移流し、滞留しやすい。 ※火災や爆発限界濃度には達しない。 ※20℃で水1ℓあたり約3,300mlの硫化水素が溶存できる。 攪拌時に揮散する硫化水素量は不明であるが、かなり高く成りうる。過飽和状態であれば致死量のガスが揮散すると予想される。 ※跡地では、ガス管、水道管の腐食が起これる。

※環境計画センター 鍵谷作成（平成28年1月）

※化学物質等安全データシート（NSDS）等より

表3 硫化水素の人体に与える影響

濃度 (単位：ppm；ml/m ³)	作 用
0.00041	臭いの閾値
0.02～0.2	悪臭防止法に基づく大気濃度規制値
0.41	不快臭
5	労働安全衛生法規制値（許容限界濃度）
50～100	症状：気道刺激、結膜炎
100～200	症状：嗅覚麻痺
200～300	約1時間で急性中毒
600	約1時間で致命的中毒
1,000～2,000 (0.1～0.2%)	ほぼ即死

（３）硫化水素の人体に対する影響

硫化水素の人体に対する影響を表3に示す。非常に微量濃度で感知できるが、しだいに臭いに慣れて感じなくなる。フィールド【現場】では、気が付くと頭がふらふらするなどの症状を自覚できるので、防毒マスクの着用や風上に移動するなど早めに対応することが事故防止に不可欠である。多くの死亡事故は地下に設置されたマンホールや地下ピットなど密閉空間で起こりやすく、700ppmを超えると即死するとされる。

目、喉、呼吸器系粘膜に作用を及ぼすとともに神経系に作用して窒息性を示す極めて取扱い難しい物質である。さらに、アラーム付き硫化水素検知管を携帯していても作業環境中の硫化水素の濃度は低くても、攪拌等の作業により硫化水素が揮散して高濃度になり、死亡事故を引き起こすことが多い。また、倒れた作業員を助けるために安易に救助に向かって二次災害も多数起こっている。

なお、このような閉鎖性空間では、硫化水素以外に酸素欠乏症が発生しやすい。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定められている。

2. 2 硫化水素に関する法令等について

廃棄物の埋立作業や跡地の掘削作業を伴う土地開発や建築工事をはじめ、硫化水素等が発生する可能性がある土地あるいはガスが移流する周辺地域において作業、活動及び生活するにあたり、次の法令等を参考にして安全性を確保することが望ましい。

安全な労働環境や快適な生活環境を確保するための参考基準でもある。

①労働安全衛生法は、職場における労働者の安全と健康を確保するとともに、快適な職場環境の形成と促進を目的とする法律である。労働安全衛生規則では「次の場所には、関係者以外の者が立ち入ることを禁止し、かつ、その旨を見やすい箇所に表示しなければならない。炭酸ガス濃度が1.5%を超える場所、酸素濃度が18%に満たない場所、または硫化水素濃度が10ppmを超える場所」と定めている。

②日本産業衛生学会の許容濃度等の勧告（2015年度）；日本産業衛生学会が勧告する有害物質の許容基準は、職場におけるこれらの環境要因による労働者の健康障害を予防するための手引きに用いられることを目的としたものである。硫化水素の許容濃度は5 ppmである。なお、許容濃度等の性格および利用上の注意

表4 6段階臭気強度表示法による臭気強度と規制基準の関係

臭気強度	内 容	臭気濃度 (ppm)	備 考
0	無臭		
1	やっと感知できるにおい	0.0005	※検知閾値濃度
2	何のにおいかわかる弱いにおい	0.006	※認知閾値濃度
3	らくに感知できるにおい	0.06	
4	強いにおい	0.7	
5	強烈なにおい	8	

事項を理解して引用することが求められている。例えば、

○人の有害物質等への感受性は個人毎に異なるので、許容濃度等以下の曝露であっても、不快、既存の健康異常の悪化、あるいは職業病の発生を防止できない場合がありうる。

○許容濃度等は、安全と危険の明らかな境界を示したものと考えてはならない。従って、労働者に何らかの健康異常がみられた場合に、許容濃度等を越えたことのみを理由として、その物質等による健康障害と判断してはならない。また逆に、許容濃度等を越えていないことのみを理由として、その物質等による健康障害ではないと判断してはならない。

○許容濃度等の数値を、労働の場以外での環境要因の許容限界値として用いてはならない。

…など。

③悪臭防止法：硫化水素は「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22物質の一つに指定されている。悪臭の程度は表4に示した臭気強度で示される。指定されると、都道府県知事の指定した地域では、これらの物質について敷地境界における濃度等が規制される。その濃度範囲は、指定地区により異なるが、6段階臭気強度表示法による臭気強度で「何の臭いかわかる弱い臭いかららくに感知できる臭い」の濃度

範囲で規制される。硫化水素の臭気強度が2.5～3.5の濃度範囲は0.02～0.2ppmである。

廃棄物埋立跡地に居住する人々の環境は、事業場でも職場環境でもない。悪臭については環境基準が設定されていないが、快適な住環境を求める権利を考えるならば、悪臭防止法で規定する検知閾値の濃度、できればごみ臭や硫化水素臭がないことを求めることは生活権のごく常識的な要請であろう。なお、臭気強度で設定すると悪臭物質以外の臭気も含むことに留意する必要がある。

おわりに

廃棄物埋立地における硫化水素による事故を事例にして、フィールドにおける硫化水素の発生メカニズム及びその物理的、化学的特性について述べた。とくに、硫化水素は空気より重いので、その発生濃度も重要であるが、たとえ低濃度であっても低い場所では濃縮され、死亡事故の原因になっている。

私が、最も気になっている事象は、様々な硫化水素による事故では警報付きガス測定器が役立っていないとの疑念である。人の嗅覚は検知器よりもはるかに感度がいいので、警報が鳴る前には濃度はともあれ存在自体は分かるはずである。分かっているながら硫化水素が底部に溜る性質に知識がないため、安易にそのような場所に入って事故になることもあろう！ が、埋立地下流に設置される貯水槽において採水時に起こったことに注目している。

静置状態では硫化水素は水にかなり多量に溶存、あるいは過飽和で溶存し、少し攪拌しただけで一気に揮散するために高濃度の硫化水素を吸引し、事故に至ったのではないかと考えている。

つまり、埋立跡地は遮水構造であり、地下水水位の変動は小さく、静置状態であり、水に溶けやすい硫化水素は溶存しやすい条件が揃っている。跡地でのボーリング孔から排出あるいは下流へ流出する地下水に溶存し、地域の悪臭発生の要因になるのではないかと考えている。

【参考】酸素欠乏症について

硫化水素による事故では密閉空間において起こ

りやすいがこのような場所では酸素欠乏による重大な事故也多発している。以下に酸素欠乏症について記載する（表5）。

酸素欠乏症の発生しやすい場所は、タンク、井戸、洞窟、地下・窪地などの周辺に比べ低地であり、二酸化炭素など空気より重いガスが下に溜まるため酸素欠乏の危険性が高い。とくに、マンホール内では好気性微生物が酸素を消費するため酸素濃度が低下することがある。また、屑鉄・屑アルミ等の金属倉庫金属が酸化する際に酸素を消費する。とくに錆びやすい上に表面積が大きくなっている屑鉄置場では発生しやすい。

表5 酸素欠乏症の症状

酸素濃度	症 状 等
18%	安全範囲の最下限。危険範囲と紙一重の状態なので、作業環境内の連続換気・酸素濃度測定・安全带等と呼吸用保護具の用意が必要
16～12%	脈拍・呼吸数増加、精神集中力低下、単純計算の間違い、精密作業性低下、筋力低下、頭痛、耳鳴り、悪心、吐き気動脈血中酸素飽和度85～80%でチアノーゼが現れる
14～9%	判断力低下、不安定な精神状態、異常な疲労感、酩酊状態、頭痛、耳鳴り、吐き気、嘔吐、当時の記憶無し、傷の痛みを感じない、全身脱力、体温上昇、チアノーゼ、意識朦朧階段やハシゴからの墜落死や溺死の危険性
10～6%	吐き気、嘔吐、行動の自由を失う、危険を感じても動けず叫べない、虚脱、チアノーゼ、幻覚、意識喪失、昏睡、中核神経障害、チェインストークス型の呼吸出現
6%	数回のあえぎ呼吸で失神・昏睡、呼吸停止、身体麻痺、心臓停止、死亡

※酸欠症教育資料 Ver.02（Adobe PDF）

〈参考・引用文献〉

- 1) 「平成26年に発生した酸素欠乏症等の労働災害発生状況について」、基安労基発0708第1号、平成27年7月8日、厚生労働省労働基準局安全衛生部労働衛生課長通知
- 2) 「廃棄物最終処分場における硫化水素対策検討会報告書骨子」、厚生省水道環境部産業廃棄物対策室（平成12年9月）
- 3) 井上雄三編；「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環境汚染防止対策に関する研究」、国立環境研究所布告研究報告 第188号、独立行政法人国立環境研究所（2005.3）
- 4) 小野雄策；廃棄物埋立地から発生する硫化水素とその対策；埼玉の環境と地域産業を見据えた埋立工法の開発に向けて；埼玉県