

# 災害調査報告書

農薬製造工場における中毒災害

(要約版)

労働安全衛生総合研究所

## 1. 災害調査の概要

石灰硫黄合剤製造工場の貯蔵タンク内で、硫化水素中毒と思われる労働災害が発生した。災害の発生場所より採取した試料(3種)および、別に硫化水素の発生機序を確認するために行った再現実験で使用した試料(2種)の分析を行い、再現実験の妥当性の確認および硫化水素発生原因を解析した。

結果の概要は以下の通りである。

- ① 再現実験に用いた液体試料は、当該災害発生事業所とは別の会社の製品だが、タンク内の液体試料とほぼ同じ成分であり、実験では、空気の酸素を消費して、硫化水素が発生したという結果より、タンク内でも硫化水素の発生があったものと推定できる。
- ② 再現実験試料・災害現場から取得したタンク内試料とも、固体試料の主成分は硫黄であり、これに加え、炭酸カルシウムおよび水酸化カルシウムが検出された。二酸化炭素は硫化水素に比べわずかだが、酸として強いため、二酸化炭素が酸として働き硫化水素の発生を促進した可能性が高く、実験で空気よりも呼気を吹き込んだ試料の方が目視で沈殿の発生が早かったことを裏付けている。一方、再現実験で想定した反応



が起きた場合に発生する硫酸カルシウム (CaSO<sub>4</sub>) は、実験試料では検出されなかった。ただし、タンク内では液体試料中に微量の硫酸イオンを検出し、底質の固体試料にも硫酸カルシウムと思われる測定結果を得ており、参考となる文献の記述通り、酸素、二酸化炭素と反応して最終的には硫黄と硫酸カルシウムとなる反応が進行し、硫化水素が発生したものと考えられる。実験では微量の一酸化炭素の反応が見られたが、炭酸カルシウムの存在から、硫化水素と当モル量の一酸化炭素の発生があった可能性は低いのではないかと考えられる。

- ③ タンク底から取り出した物質には相当量の鉄が含まれていた。鉄の化学状態を分析機器で決定することはできなかったが、ろ過により液体と分離したタンク底試料が、緑黒色から茶色に変化することを観測した。これは多硫化物イオンと共存状態にあるタンク底の鉄が還元状態にあったものが、液体と分離後空気によって酸化したものと推定できる。従って、タンク底には還元状態の鉄が相当量存在していることを示し、今回想定されている硫化水素中毒の他、酸素欠乏の可能性についても留意することが今後の同種災害の防止の観点から重要であると考えられる。

## 2. 発生状況の調査

農薬の一種である石灰硫黄合剤を製造している工場内の貯蔵タンク内で、作業中の作業者が倒れ、救出を試みた同僚ともども2名の死者をだす労働災害事故が発生した。

石灰硫黄合剤は、水に消石灰（水酸化カルシウム）と硫黄を加熱しながら溶かし込み、有効成分である多硫化カルシウムと副生成物であるチオ硫酸カルシウムを含む水溶液状の農薬であり、これを使用時希釈して使用する。強いアルカリ性であることと、誤って酸と混入すると毒性の高い硫化水素を発生することが知られている。石灰硫黄合剤は、その需要量が季節により偏りがあるため、当該災害発生事業所では石灰硫黄合剤を通年で製造してはいない。本災害は、貯蔵タンクを洗浄する作業中に発生した。

本災害は、発生場所に硫化水素を発生しうる物質が存在していたこと、地下埋設タンク内で発生したこと、事故態様および、救出時の消防隊の測定（硫化水素濃度、一酸化炭素濃度）等より、硫化水素中毒と考えられている。タンク内に硫化水素が致死濃度まで発生した理由として、別に、空気中の二酸化炭素と石灰硫黄合剤の反応を想定し、再現実験を行った。その際、災害が発生した工場で製造した製品が入手できなかったため、別の事業者が製造した石灰硫黄合剤を使用した。

当研究所では、当該災害発生事業所より採取した試料並びに再現実験に用いた試料・実験で発生した固体試料の分析を行い、再現実験の妥当性の検証を行うとともに、タンク内に硫化水素が発生した理由の推定を行うこととなった。ここではその結果を述べる。

## 3. 分析対象試料

今回分析を行った試料は以下の通りである。

### (ア) 石灰硫黄合剤保管タンク試料（災害発生場所）

#### ① 壁面固形試料

タンク壁面にこびりついていたものをシャベルでかき落とし、チャック付きポリエチレン袋に入れて研究所に持ち帰ったもの。

#### ② 底に溜まっていた液体試料

#### ③ 底に溜まっていた試料

上記2つの試料は、タンク底に数 cm の深さで堆積していた粥（スラリー）状のものを柄杓で汲み取り、50mL ポリエチレン瓶2本に、液と固体を分けずに、研究所に持ち帰り、分析直前にミリポア社製親水性テフロンメンブランフィルター(オムニポア 孔径 0.45 $\mu$ m)でろ過、固形物に関しては、純水で洗液の色が変わらなくなるまで洗浄したものを試料とした。

### (イ) 再現実験試料

#### ① 沈殿物試料

再現実験を行ったペットボトル内に残っていた沈殿物で、液体を含んだ粥状のものをポリエチレン瓶に入れ、研究所に持ち帰ったもの。タンク底試料と同様に、分析直前に、フィルターでろ過した上で純水を用い洗浄して用いた。

#### ② 液体試料

再現実験を行ったペットボトル内の液体をポリエチレン瓶に入れ研究所に持ち帰り、分析試料とした。

## 4. 分析方法

### (ア) 使用機器一覧

試料について事項以下に述べる各種の分析を行った。用いた機器について表 1 にまとめる。

表 1 分析に用いた機器

目的	機器名	略称	使用機器	備考
形状観察	光学顕微鏡			
	走査型電子顕微鏡	SEM	日立 S4700	一部試料の元素分析も行った。(SEM-EDS 法)
イオン分析	キャピラリー電気泳動	CE	Agilent G1600	沈殿発生のためイオンクロマト使用不可
液体元素分析	誘導結合プラズマ原子発光光度分析	ICP-AES	堀場ジョバンイボン JY-138	
固体元素分析	エネルギー分散蛍光 X 線分析	XRF	Panalytical MiniPAL2	
	レーザー気化誘導結合プラズマ質量分析	LA-ICP-MS	Newwave UP213+Agilent7500C	硫黄は検出できない
固体成分分析	粉末 X 線回折	XRD	リガク RINT	

### (イ) 試料形状観察

- ・ 光学顕微鏡
- ・ 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope:SEM)

試料は、肉眼で観察するとともに CCD カメラ付き顕微鏡で拡大像を観察した。さらに、走査電子顕微鏡撮影も行った。走査電子顕微鏡では、電子線を試料に照射した際に発生する X 線のエネルギーを計測することにより、試料中に含まれる元素の定性分析を行う SEM-EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy) 測定も行った。

### (ウ) 溶液中陰イオン分析

- ・ キャピラリー電気泳動法(Capillary Electrophoresis: CE)

石英ガラスでできた細管 (キャピラリー) に試料と pH 緩衝液 (バッファ) を満たし、細管の両端に高電圧を印加し、イオンの移動速度の違いで試料中のイオン成分 (この場合はチオ硫酸、硫酸等) を分離・分析する装置である。通常、液体試料中の陰イオン分析はイオン交換樹脂で分離した後電気伝導度を測定する「イオンクロマトグラフ法」が標準的な方法として用いられ、JIS でも規格化されている。イオンクロマトグラフを用いなかった理由は、イオンクロマトグラフでは、試料中に固形物が含まれると機器を損傷するが、今回の試料は不安定で容易に硫黄の沈殿を生じ、分析装置導入の直前にろ過を行ったとしても装置内で沈殿を生成する可能性が高いと判断したためである。そこで、固体夾雑物が混入した試料の分析が可能なキャピラリー電気泳動 (CE) 法を用いることとした。今回の CE 分析の分析条件は、表 2 の通りである。

表 2 CE 条件

装置		Agilent(アジレント) G1600
キャピラリー	内壁	無修飾溶融シリカ
	内径	50 $\mu$ m および 75 $\mu$ m
	全長※1	80.5cm
	有効長	72cm
泳動電圧		-30kV
泳動温度		25 $^{\circ}$ C
泳動バッファ		Agilent 無機陰イオン分析キット用バッファ

※1 全長は電気泳動の電極間の距離、有効長は、泳動開始点から検出器までの距離

## (エ) 溶液中金属元素分析

- ・ 誘導結合プラズマ発光分光分析法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: ICP-AES)

試料を高周波アルゴンプラズマ内に吹き込み、プラズマのエネルギーで発光する、試料元素特有の波長の光を測定する分析方法である。

表 3 ICP-AES 条件

装置	堀場ジョバンイボン JY-138
試料観察方向	横方向
高周波周波数	40MHz
試料導入装置	ガラス製同軸ネブライザー
	サイクロンチャンバー

(オ) 固形成分元素定性分析

・ 蛍光 X 線法(X-Ray Fluorescence spectrometry: XRF)

試料に X 線を照射することによって発する試料中成分元素特有の X 線(蛍光 X 線)を計測する装置である。今回は、蛍光 X 線を半導体検出器で検出しそのエネルギーで物質を同定するエネルギー分散型装置 (Panalytical MiniPal2) を用いた。条件を表 4 に示す。

表 4 XRF 条件

装置		Panalytical MiniPal2
X 線	ターゲット	ロジウム
	電圧	30kV
	電流	総カウント値による自動調整
	フィルター	カプトン膜
検出器		Si-PIN 検出器 エネルギー分散

・ レーザー気化誘導結合プラズマ質量分析法(Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: LA-ICP-MS)

試料にレーザー光線を照射して気化した後、高周波アルゴンプラズマで試料をイオン化し、質量分析計で測定する装置である。今回用いた装置は、Newwave research UP-213 と Agilent 7500c 型 ICP-MS を組み合わせて使用した。

表 5 LA-ICP-MS 条件

レーザー気化装置	装置名	Newwave research UP-213
	レーザー	NdYAG 5 倍高調波 波長:213nm
	照射周波数	20Hz
ICP-MS 装置	装置名	Agilent 7500c

(カ) 固形成分定性分析

・ 粉末 X 線回折(X-Ray Diffraction analysis: XRD)

結晶状態の固体物質に X 線を照射し、散乱した X 線の強度が強くなる角度が物質内の原子同士の距離に依存する性質を利用して、固体成分の定性を行う装置である。

表 6 粉末 X 線回折条件

装置名		リガク RINT2000
X 線源	ターゲット	銅
	管球電圧	30kV
検出器		シンチレーションカウンター
ゴニオメーター動作軸		$2\theta/\theta$

## 5. 分析結果

### (ア) 試料形状

試料 5 種のうち、2 種の液体試料はいずれも石灰硫黄合剤そのものと同じ多硫化物イオンの色と思われるオレンジ色の液体であった。これら試料の外観を図 1 に、光学顕微鏡写真を図 2 に、電子顕微鏡写真を図 3 に示す。

タンク壁面試料は硫黄と思われる黄色から無色の結晶に黒色の粒が混じっていた。タンク底質から採取したスラリー状の試料をろ過し、純水で洗浄した試料は黒緑色の土状の形状だった。これに白い結晶状の固体が混じっていた。大気中で数日放置すると、黒緑色から茶色に変化した。

再現試料は、橙黄色の結晶状の固体のようにも見えるが、色の原因は、オレンジ色の溶液試料を含んでいるためであり、純水で洗浄した後は、淡黄色から無色の結晶状の固体だった。図 7 にある SEM-EDS による元素分析の結果は後述する。

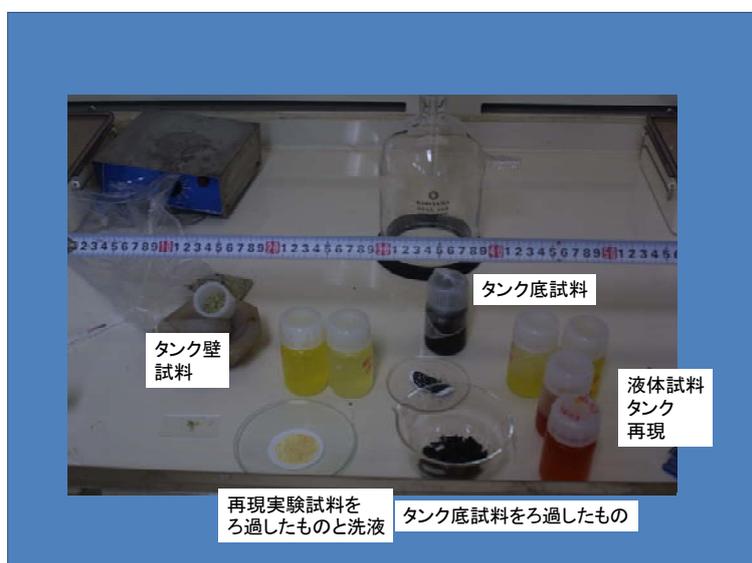


図 1 試料写真

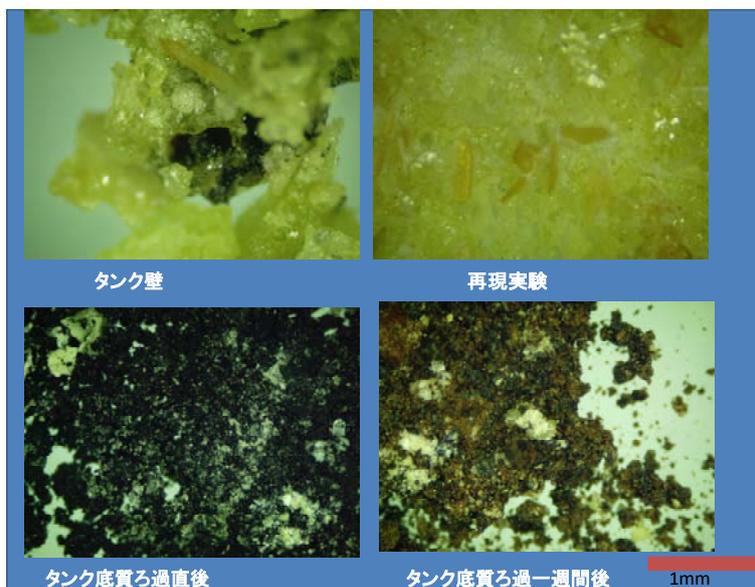


図 2 光学顕微鏡写真

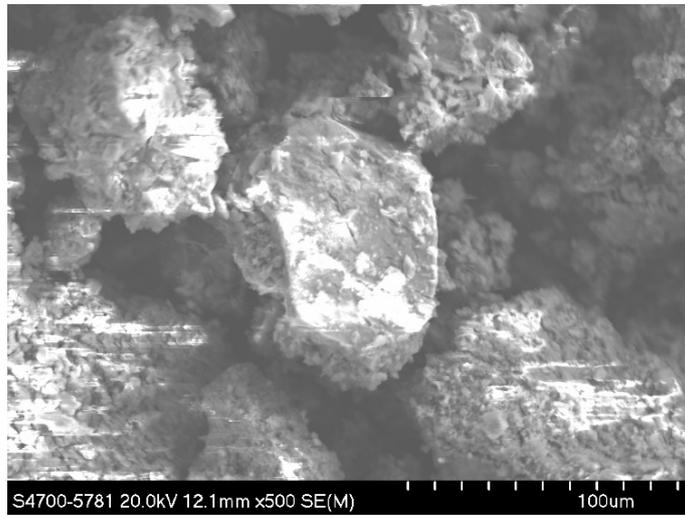
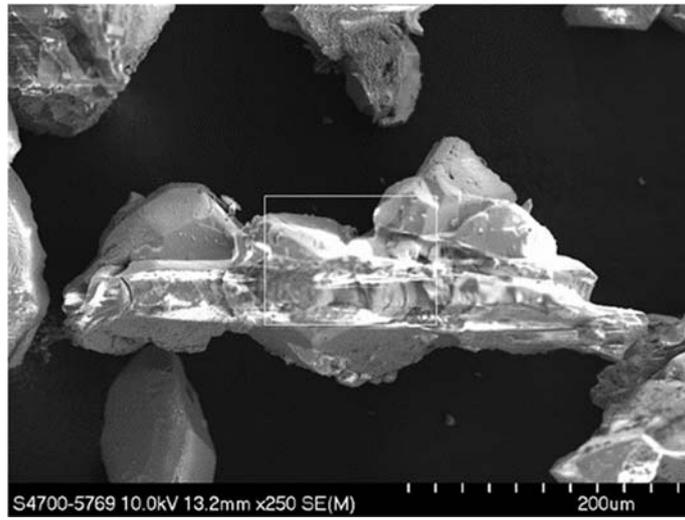


图 3 走査電子顕微鏡写真（上図 再現実験，下図 底質）

(イ) 溶液中陰イオン分析

2種の液体試料中に含まれる陰イオンの分析を行った。予備試験として、各試料溶液を超純水で500倍に希釈したものを試料として、内径75 $\mu\text{m}$ のキャピラリーを用いて泳動を行ったところ、チオ硫酸と思われる大きなピークのみが観察された、定量および、成分の確定をおこなうため、標準添加での測定を試みた。予備試験で75 $\mu\text{m}$ のキャピラリー2本は、いずれも条件調整中に内壁に硫黄が沈着したためと思われる不具合を生じたのと、濃度が非常に高いため、感度を少し下げするために、内径50 $\mu\text{m}$ のキャピラリーを使用した(※2)。

試料はまず、超純水で100倍に希釈したものをさらに泳動用バッファで10倍に希釈(1000倍希釈液)したものと、試料の100倍希釈液と10mMチオ硫酸ナトリウム(112.19ppm)を等量加え、泳動用バッファを8倍量加えて調製した1000倍希釈液(チオ硫酸添加)を試料溶液とした。これらの試料溶液は、硫黄と思われる沈殿を生じ、白濁するため、孔径0.45 $\mu\text{m}$ の親水性テフロンメンブランフィルター(ミリポア製)でろ過して用いた。ろ過したものの、装置内で、分析を待っている間に、沈殿を生じ、わずかではあるが白濁しているのが観測できた。

各試料および各試料にチオ硫酸ナトリウムを添加した試料のそれぞれのエレクトロフェログラムを図4に示す。泳動時間5.1-5.5分の位置に観測される大きなピークが主成分であるチオ硫酸イオンである。この他、それに引き続き小さなピークが2つ観測された。他の陰イオンを含む標準試料液を同じ泳動条件で分析し、チオ硫酸イオンの移動速度を1としたときの移動速度の比をもとめた結果より、この二つのピークは塩化物イオンと硫酸イオンであると判定した。もう一つのピークは、CE分析では、判定できなかったが、他の測定結果を総合的に判断して多硫化物イオンであると考えられる。

※2 CEはキャピラリー内を透過する光(可視光および紫外線)の量で検出するために、キャピラリーの内径が大きい(=光路長が長い)方が、感度が高くなる。

表7 陰イオン定性分析

標準試料	相対移動速度	タンク内溶液	相対移動速度	判定
チオ硫酸/ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1	
臭化物/ $\text{Br}^-$	0.965			
塩化物/ $\text{Cl}^-$	0.931	Unknown-1	0.946	$\text{Cl}^-$
硫酸/ $\text{SO}_4^{2-}$	0.886	Unknown-2	0.899	$\text{SO}_4^{2-}$
亜硝酸/ $\text{NO}_2^-$	0.868			
硝酸/ $\text{NO}_3^-$	0.842			
含まれていない	—	Unknown-3	0.67	標準試料には含まれていないピークのためCE分析では、判定できなかったが、別実験により多硫化物イオンの可能性が大きい
フッ化物/ $\text{F}^-$	0.569			
リン酸/ $\text{PO}_4^{3-}$				

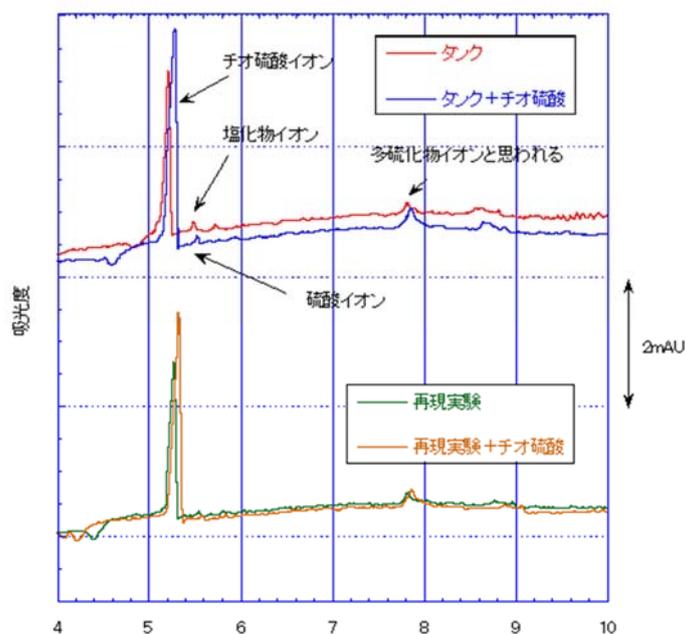


図 4 試料のエレクトロフェログラム

カルシウムイオンが存在するため硫酸イオンの大半は沈殿するが、硫酸カルシウムの溶解度積( $K_{sp}$ )は、文献値によれば  $K_{sp}=3\sim 5\times 10^{-5}$  であり、カルシウムイオンが 10 mol/L 程度存在する石灰硫黄合剤の中でも 100 ppm 程度までは存在可能である。このほか、7.5-8 分のあたりに鈍いピークを生じる。多硫化アンモニウムを同条件で泳動した際、7-9 分あたりにやはり鈍いピークを生じることから、このピークは多硫化物イオンで有る可能性が高い。しかしチオ硫酸イオン以外に関しては、確定実験を行っていないため、あくまでも推定である。

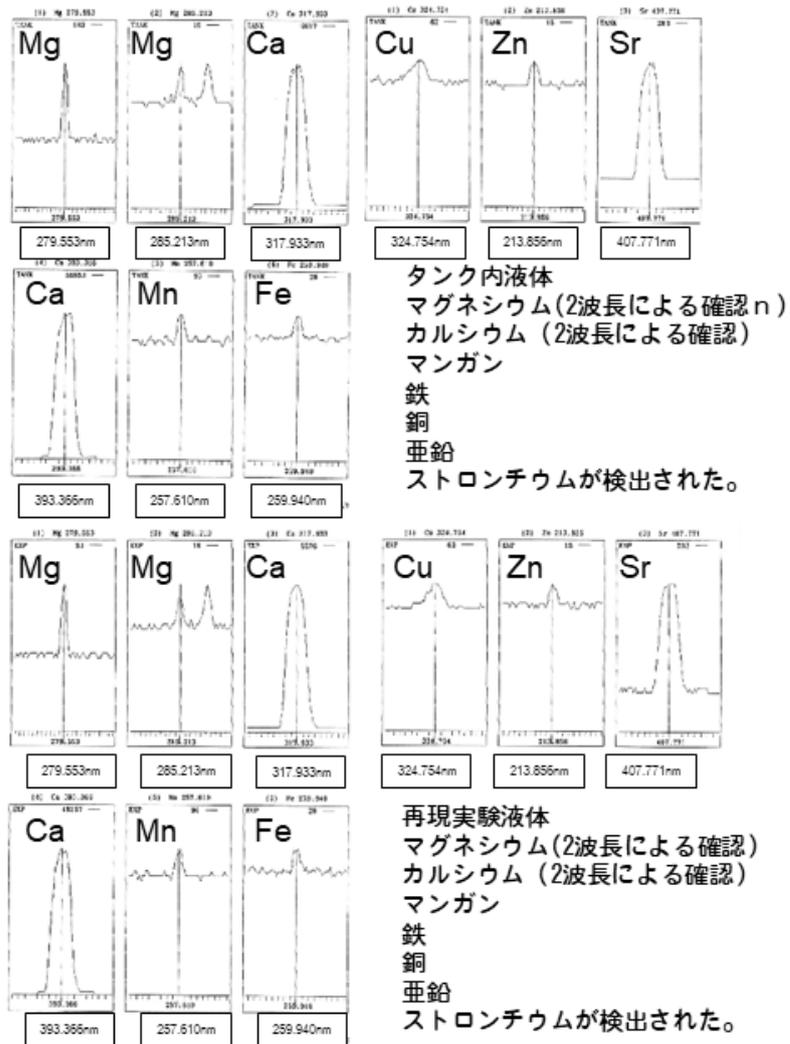
チオ硫酸イオンに関しては標準添加試料により、物質の確定と定量を行った。その結果を表 8 に示す。

表 8 チオ硫酸定量結果 (4 回測定 of 平均値)

試料	溶液中 $S_2O_3^{2-}$ 濃度
タンク	1.7%
再現実験	2.1%

#### (ウ) 溶液中金属元素分析

タンク内液体試料 (3.1.2) および再現実験液体試料 (3.2.2) 中の金属元素は誘導結合プラズマ原子発光分光分析法 (ICP-AES) によって行った。硫黄の沈殿による装置損傷を回避するため、試料を純水で 1/1000 に希釈し、孔径  $0.45\mu m$  の親水性テフロンメンブランフィルター (ミリポア製) でろ過した試料溶液を、堀場ジョバンイボン製 JY-138, シーケンシャル型 ICP-AES を用いて分析を行った。ICP-AES の定性/半定量プログラムにより液中金属元素の検出を試みたところ、双方の試料ともマグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、ストロンチウムをほぼ同程度の濃度含むことが確認できた。(図 5)。これらの元素を含む標準試料溶液を調製し、絶対検量線法で定量を試みたところ、カルシウムおよびストロンチウムについては定量することができたが、他の元素は定量下限以下であった。結果を表 9 に示す。



ピークの形状(高さ)が2つの試料で似通っていることから  
 各成分の含有率が似通っていると示唆された。

図 5 溶液試料の ICP-AES スペクトル  
 横軸は測定波長(数字はピーク波長)  
 縦軸は発光強度(相対値)

表 9 液体中金属元素濃度

	タンク	再現実験
カルシウム	12%	10%
ストロンチウム	400ppm	270ppm

## (エ) 固形成分元素定性分析

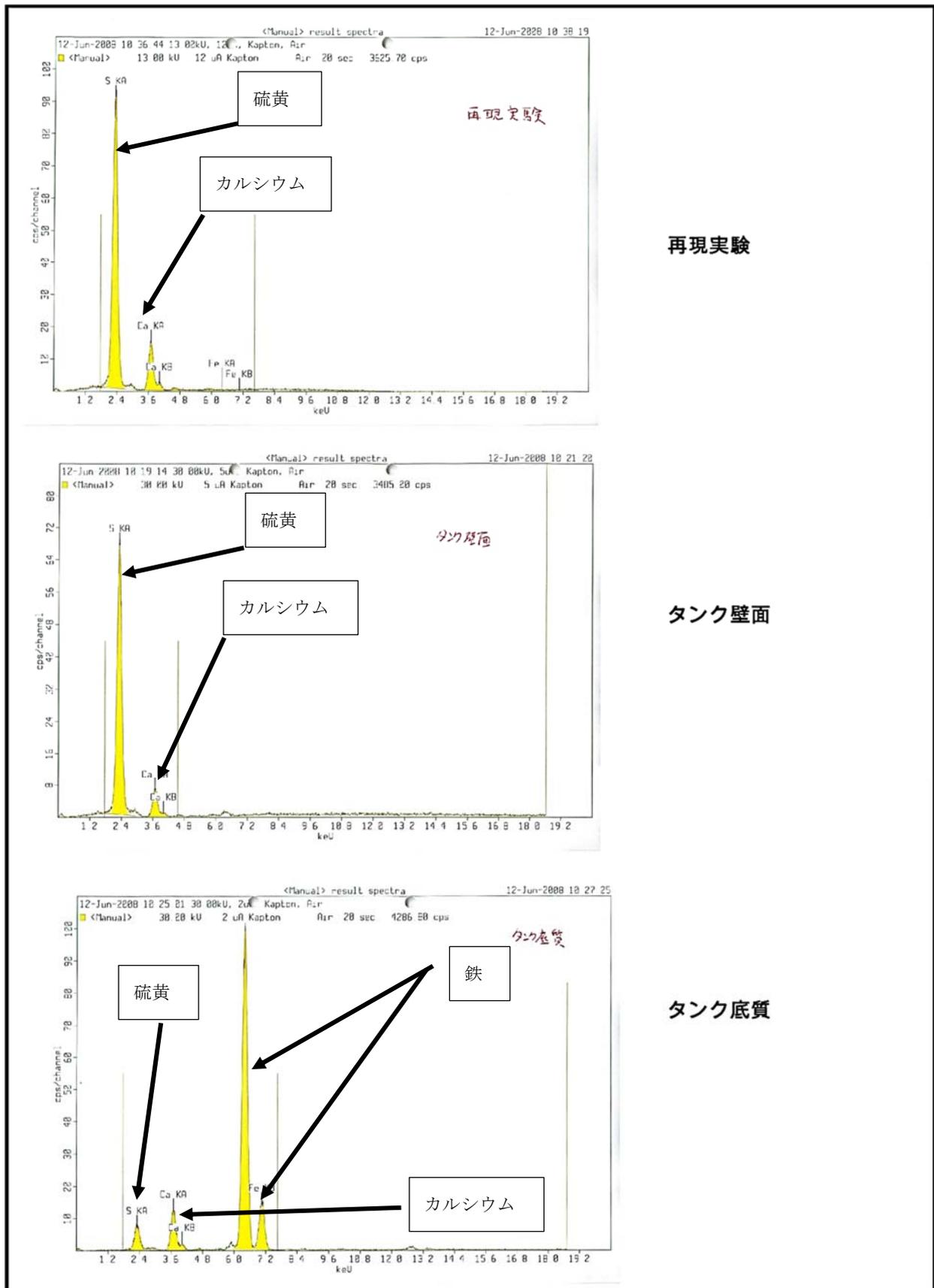
タンク内壁面沈着物，タンク底の泥状物質，再現実験の沈殿物の元素分析を用いた，用いた装置は Panalytical 製 MiniPAL2 エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (XRF) である．この装置はマグネシウムより原子番号の大きい元素の検出が可能であるが，試料形状によっては，軽元素の感度が不足し，検出されない可能性がある．このため，これらを補うために適宜 SEM に付属している元素分析装置を併用した．その結果を表 10 および図 6，図 7，図 8 に示す．XRF では，タンク内壁面沈着物 (3 (ア) ①)，再現実験 (3 (イ) ①) では，カルシウムと硫黄が，タンク底の泥状物質 (3 (イ) ③) では，これらに加え鉄が検出された．

SEM による分析結果，タンク内壁面沈着物 (3 (ア) ①)，再現実験 (3 (イ) ①) では，XRF と同じ硫黄およびカルシウムに加え，XRF では検出できない酸素が検出された (図 7)，この結果は，XRF の結果とは矛盾していない．一方，タンク底の泥状物質では，マンガン，マグネシウムなどが検出された．そこで，底質のみ，LA-ICP-MS 分析を行い，間違いなくマンガン，マグネシウムを含んでいることを確認した．マンガン，マグネシウムも SEM だけではなく，XRF でも検出可能な元素だが，いずれも感度不足のため XRF では検出されなかったものと推定される．マグネシウムに関しては，SEM を使い精査したところ試料中に観察される白い粒が，ほぼマグネシウムと酸素から構成されており，酸化マグネシウム，水酸化マグネシウムのいずれかだと推定される．

表 10 固体試料元素定性分析

試料\分析方法	XRF	SEM	LA-ICP-MS
タンク内壁面沈着物	硫黄, カルシウム	硫黄, カルシウム, 酸素	※3
タンク底の泥状物質	硫黄, カルシウム, 鉄	硫黄, カルシウム, 鉄マンガン, マグネシウム	硫黄, カルシウム, マグネシウム, 鉄, マンガン
再現実験	硫黄, カルシウム	硫黄, カルシウム, 酸素	※3

※3 LA-ICP-MS 測定は底質の分析のみ行った．

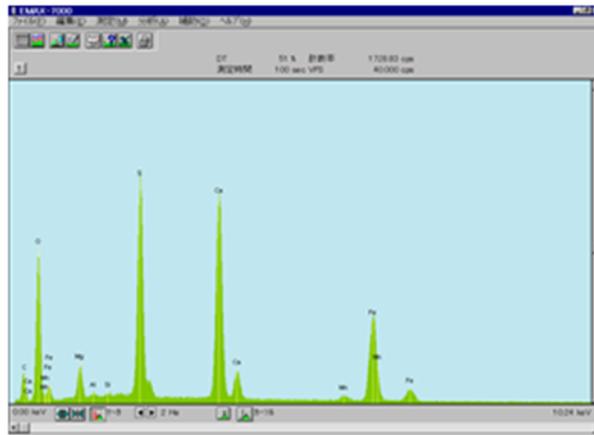


再現実験

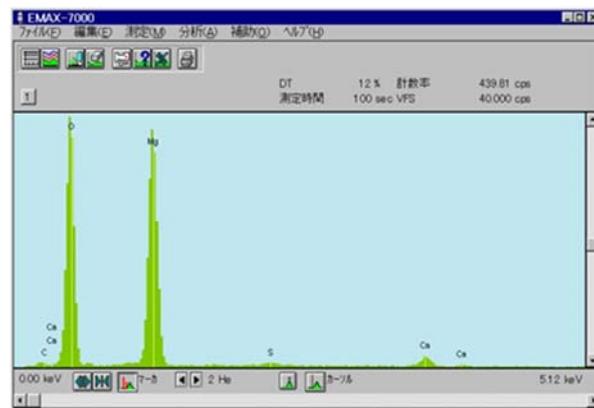
タンク壁面

タンク底質

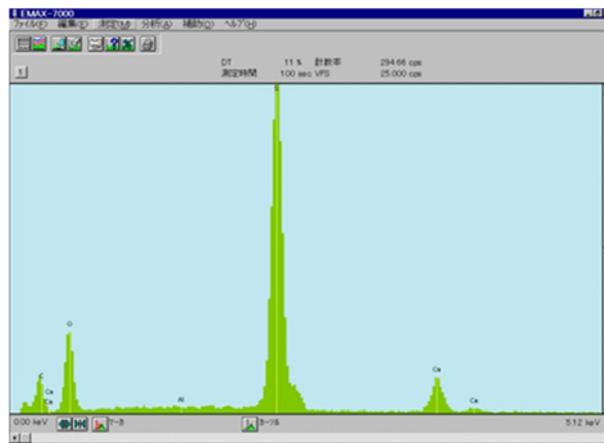
図 6 蛍光 X 線 (XRF) スペクトル  
 横軸 X 線のエネルギー単位キロエレクトロンボルト 元素の種類を示す  
 縦軸 X 線強度 元素の量を示す



(a) 底質



(b) 底質中の白い結晶



(c) 再現実験

図 7 SEM-EDS による元素分析結果

横軸 X 線のエネルギー単位キロエレクトロンボルト 元素の種類を示す

縦軸 X 線強度 元素の量を示す

(電子顕微鏡内の電子線で X 線が発生させている図 6 の蛍光 X 線と原理は似ているが、真空の電子顕微鏡内で測定するためより、エネルギーの弱い炭素や酸素といった原子番号が小さい物質の検出も可能である)

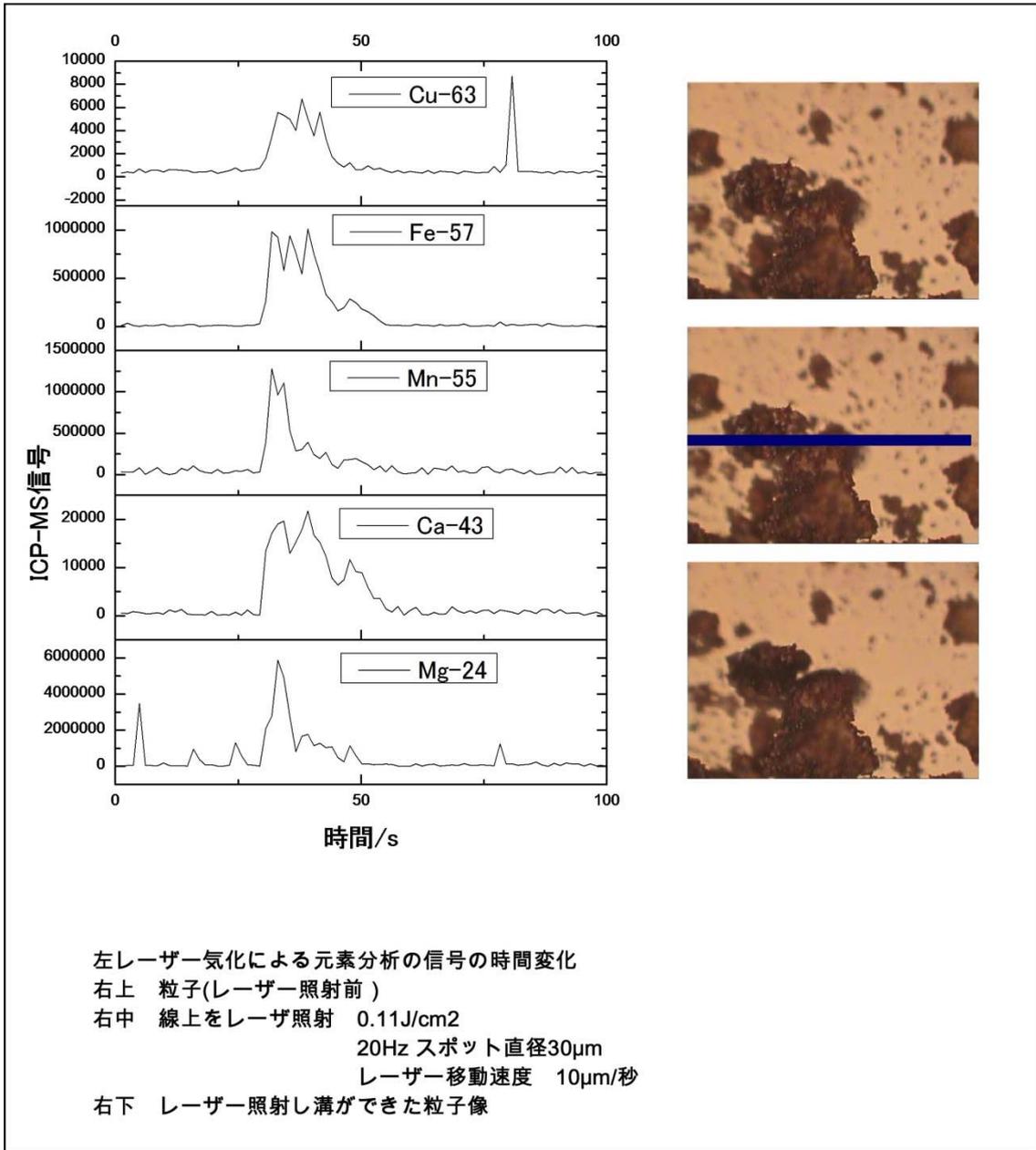


図 8 LA-ICP-MS 結果

### (オ) 固形成分定性分析

固体成分の化合物としての定性分析を粉末 X 線回折 (XRD) で行った。試料は少量の純水を加え、メノウ乳鉢ですりつぶした後、無反射シリコン板でできた試料ホルダーにタブレット状に押しつけ試料とした。この試料をリガク製 RINT 装置で、 $2^{\circ}$ ~ $70^{\circ}$ の範囲の X 線散乱強度を測定した。そのパターンを図 9 に示す。

タンク内壁面沈着物、再現実験は硫黄を主成分とし、それに炭酸カルシウムが混じっているものと推定された。このほか、水酸化カルシウムのピーク ( $18^{\circ}$ ) がいずれも観測され、特に再現実験 (3 (イ) ①) で比較的強いピークが観測された。

前述のように、タンク底質は、時間をおいて色が変わった。試料の色の変化の様子を図 10 に示す。成分の変化が疑われたため、ろ過直後とろ過後 1 週間経過した試料の測定を行った。色の違いは鉄が、空気で酸化したためと考えられる。XRD パターンは形状の変化はみられたが、どのような組成変化があったのかは、判定できなかった。XRD で検出できた成分の多くは硫黄と炭酸カルシウムであった。ろ過後一週間経過した試料では硫酸カルシウムの可能性があるピークがより明瞭に観測されるようになった。ただし、多数のピークをもつ硫黄が主成分であることもあり、確定的な結論を得るには至らなかった。

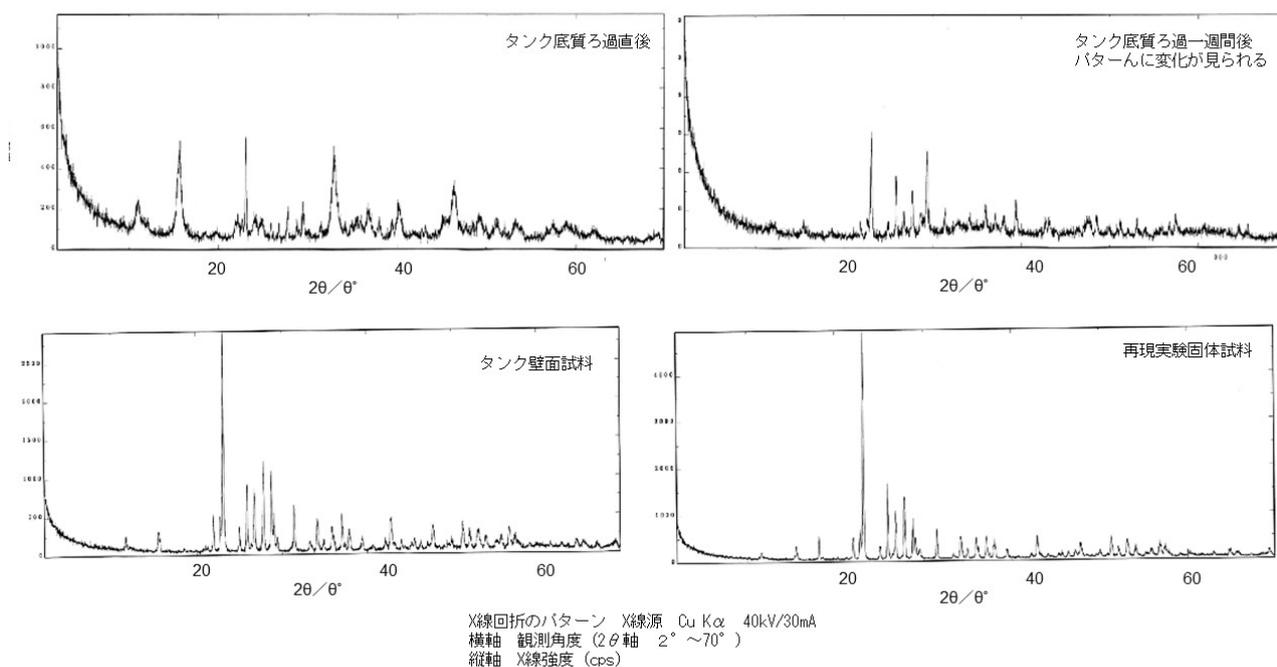


図 9 XRD 結果

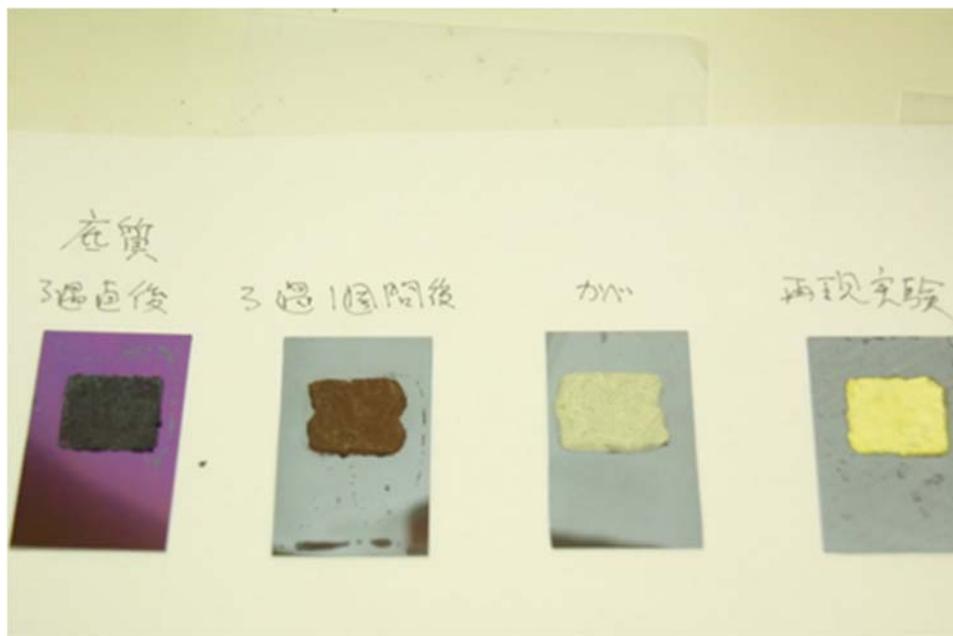


図 10 XRD 試料の外観

底質試料の色が変化（酸化によると思われる）した。  
基板の色が異なるのは写真撮影条件によるもの。

## 6. 考察

今回の再現実験では、製品と異なる銘柄の石灰硫黄合剤を用いている。石灰硫黄合剤は液体であり、固体のように、粒子の性状などが反応性に与える影響なども考慮する必要はなく、銘柄の違いによって反応性が違う可能性があるとするれば、製品の濃度および不純物の組成による。液体試料を分析した結果、副生成物であるチオ硫酸イオン濃度がほぼ同じであり、原料や反応容器に由来する不純物の組成も似通ったものであったため、今回使用した石灰硫黄合剤とタンク内に残留していた石灰硫黄反応剤の反応挙動に特に大きな違いはないと考えられる。

再現実験で想定した反応式



では、固形物は、硫黄と硫酸カルシウムとなるはずだが、実際にはほとんどが硫黄であり、一部炭酸カルシウムであった。

タンクの液体には微量の硫酸イオンが検出され、底質中にも硫酸カルシウムと思われる物質が存在していたため、タンク内では上記の反応が起きていた可能性も高いが、タンク、再現実験のいずれにおいても二酸化炭素は弱いながらも酸として働き、 $\text{H}_2\text{S}$  の発生を促進した可能性が高い。実際には再現実験での物質収支からみて、二酸化炭素と、当モル量ではなく、より多くの酸素が消費されているため、硫黄が最終的に硫酸まで酸化されるとしても、その酸素源として二酸化炭素や水の酸素を消費する反応機構を考える必要はないのではないかと考えられる。この点について、文献情報として、”calcium polysulfide”(多硫化カルシウム)、“lime sulfur”、“lime sulphur”(石灰硫黄合剤、前者が米、後者が英つづり)などを検索キーワードとして検索を行った。また、外国で発行されているものも含め、石灰硫黄合剤の MSDS (※4) などもいくつか検討した。その結果、米国で発行された英文の MSDS で、lime sulfur を燃焼した際に一酸化炭素が発生する可能性を指摘する記述は複数みられたが、二酸化炭素により一酸化炭素が発生する文献情報は得られなかった。

実際に救出時に消防が一酸化炭素を検出していること、再現実験でも微量の一酸化炭素の検出がなされていることから、上記の反応が起きる可能性を否定するものではないが、炭酸カルシウムの存在から見て、二酸化炭素の多くは、一酸化炭素になるよりも炭酸カルシウムとして沈殿していると考えるのが妥当だと考えられる。救出時の一酸化炭素の発生については、タンク内に鉄も共存し、他に木くずなどの有機物が発見されており、必ずしも上記の式によるものとは限らない。

従って、二酸化炭素の介在により硫化水素の発生が促進される可能性は再現実験の結果からも十分に予想されるが、必ずしも二酸化炭素と当モル量の硫化水素発生を想定する、即ち空气中二酸化炭素濃度にタンク中の硫化水素発生量が制限される、あるいは硫化水素と当モルの一酸化炭素が発生するという想定を行う必要はないものと考えられる。硫化カルシウムの加水分解で  $\text{H}_2\text{S}$  が発生することは知られており、底質、溶液中から原料の不純物、反応釜からの溶け出しと思われるマグネシウム、ストロンチウムのアルカリ土類金属、鉄、マンガン、銅などの遷移金属も検出されているため、タンク内では様々な化学反応が起きる可能性がある。

特に、タンクあるいは反応釜由来の鉄に関しては、注意を払う必要があると考えられる。分析結果の項でも述べたが、タンク底質から XRF により鉄が検出されたが、当初緑黒色の沈殿が、ろ過して、液

体，すなわち多硫化物イオンと分離し，かつ空気に触れる状態にすると2，3日で茶色く変化した．これは，水中で空気から遮断され，かつ還元力をもつ硫化水素共存下では，鉄が還元状態を保っていることを示すと考えられる．

このような場合，換気を行って硫化水素濃度，酸素濃度ともに問題がない状態で作業を始めたとしても，作業中に底質をかき混ぜているうちに，タンク内の酸素と鉄が反応して，酸素欠乏状態に至る可能性も否定できない．硫化水素に加えてタンク材の鉄がもたらす酸素欠乏にも注意を払う必要があるものと考えられる．

※4 報告書作成時はMSDSという名称を用いていたが現在はSDSとよばれる．

## 7. 結論

今回の分析結果から得られる結論としては，必ずしも当初予想したメカニズムではないものの，実験で得られた結果のとおり，空気特に二酸化炭素が介在することにより石灰硫黄合剤の分解は促進され，致死性をもつ硫化水素が発生する．また，鉄製タンクの場合は，タンク内のかくはん等により，タンク材の鉄と酸素が反応し，酸素欠乏の雰囲気が生じる可能性についても考える必要がある．