

室内の硫化水素自損行為事案における消防活動の 安全性の向上と活動時間短縮について

福岡市消防局（福岡） 宮崎 悟
宗 隆 士
森 本 新 平

1 はじめに

「もう本当に入っても大丈夫なんですか？」「私たちも同じように倒れたりしないんでしょうか？」「なんにもしてないけど、いつになったら家に入れるんですか？」私が出動した市民の声だった。火災現場と違い見えない物質への不安感は私たちが思う以上に大きなものであった。

要救助者の救出を主に考えていた私たちは、その居住者の声がきっかけになり、硫化水素事案における活動の問題点を以下の3点に絞り考察を行った。

- (1) 活動の安全性の向上
- (2) 安全な環境回復
- (3) 活動時間の短縮

2 発生状況と当市の対応

全国の自殺者数は、毎年3万人を超え増加の一途を辿っており、また当市の自殺者数も、平成10年から毎年300人を超えている。このような社会状況の中、硫化水素による自損行為は、近年急速に増加した事案であり、全国では、平成19年度に29人、20年度には1056人の自殺者が発生しており、本市においても硫化水素事案として、平成20年度は20件、平成21年度は19件発生し出動している。(疑いも含む)

当消防本部の対応として、室内の硫化水素事案における自損行為は、BC事故として捉え、NBC対応の専門指揮隊及び特務小隊が市内全域を管轄として出動している。

3 今までの現場活動状況

当消防本部において、当初硫化水素事案の想定は、救助酸素欠乏事故とし

て下水道、下水タンク等での「事故」としての対応であり、要救助者を救出して活動が終了する、通常自然発生的な「事故災害」としての認識であった。そのため、特殊な場所での事案として捉え、発生現場の安全を回復させるという概念はなかった。

しかし、近年、硫化水素を室内等の生活空間において発生させた自殺方法が流行りだし、居住者はもとより、近隣住民に対しての避難指示を行わなければならない状況となった。

その結果、室内における現場の安全回復を消防機関として、重要な活動と捉える必要性がでてきた。

初期の室内における硫化水素事案の硫化水素（気体）と未反応物質（液体）の処理について、室内の硫化水素（気体）は消防活動終了後、時間をおいて各室内に段階的に拡散させ、室内中の硫化水素（気体）の濃度が5 ppm以下であることを確認し、屋外に排出していた。また未反応物資は当初、警察機関が証拠品として押収していたため、消防機関での対応はしていなかった。

その後の室内における硫化水素事案の活動は、現在も使用している大阪式硫化水素除去装置を用いて、活性炭に付着させ濃度低下を行っている。しかし装置が大きく室内が狭い場合での活動や電源の確保が困難な場合は、設定ができない現状もあった。

また、この装置は硫化水素を除去するのではなく、活性炭に付着させるものであり、その後吸着させた活性炭の処理にあっても若干の危険性が残る。

現場到着時の未反応物質液体は、完全に混ぜ合わさっておらず、少量の硫化水素を発生している状態で放置されている。その結果、外的衝撃等により混ぜ合わさった場合は、再度硫化水素が発生し、現場付近は危険な状態にさらされることとなる。

警察機関は、当初未反応物質を押収していたが、複数事案の未反応硫化水素の処理に対応しきれず、その処理を消防機関に任せるようになった。

消防機関としては、活動中にその場にて大量の水で希釈し配水管に流していた。しかし安全に希釈するまでの行程は構築されておらず、また、環境問題や危険物の流出という観点からは活動に若干の不安が残っていた。

現場の環境回復までの活動時間は、1時間30分から2時間を要しており、長時間にわたる受動的な活動で、付近住民や活動隊員からは精神的な不安も

あった。

現場付近の市民や活動隊員の不安感が募るのは、危険な物質ではあるが、目に見えない、視覚では捉えられない物質だからである。

また、当初の活動においては、その見えない物質を見えないまま処理せざるをえなかったため、検知し安全が確認されても不安が募っていた。

4 改善案

以上のことから室内の硫化水素事案において、①消防活動における安全性の向上②現場の安全な環境回復③活動時間の短縮が課題となった。

今回提案する室内の硫化水素事案における消防活動は、見えない硫化水素の気体を活動現場において付加反応※①させ、安全に現場環境の回復を行い、また未反応物質の液体を完全に安全な物質として、中和反応※②を確認してから、下水道へ廃棄処理することで、上記の課題が可能となった。

(1) 大気中の硫化水素の処理

M株式会社の業務用消臭剤の原液を「1」と水「4」の割合で混合液を作り農薬散布用噴霧器を用いて、硫化水素がある室中に噴霧し、付加反応させることで、能動的に硫化水素の濃度低下を行うことが可能である。

当市環境局保健環境研究所の性状検査によりその効果が実証された。(別添、資料参照。)このことにより、確実にその室内の濃度低下を行うことで住民はもとより、隊員にも不安が残らない活動となる。

現在の使用方法は救助活動後、業務用消臭剤の原液500mlと水2ℓの混合液を農薬散布用噴霧器に入れ、居室内に噴霧放出し、硫化水素の濃度低下を行っている。

硫化水素の気体が、混合液と付着した後、付加反応を行い無毒化となる。

しかし、気体に対して噴霧状態の液体を付着させなければならないため、室内を閉鎖して大気の流入を抑え、各空間に散布する必要がある。その後、室内の濃度の確認を行い、適宜各空間において検知活動を行う。居室内の内壁に水滴となって付着した水溶液は、付加反応で別物質となっているため、体内に入らない限り危険性はない。

活動時間としては、大幅な時間短縮を行うことができ、また居住者や付近住民の不安解消にも貢献できている。

※① 付加反応（ふかはんのう）

原子同士の多重結合を解裂し、それぞれの端に別の原子団と新たな単結合を生成する反応である。業務用消臭剤の成分が多重結合しており、硫化水素に接触することで業務用消臭剤の成分が解除し、その原子の両端に硫化水素が分解結合し、別物質となる。

※② 中和反応（ちゅうわはんのう）

酸とアルカリが、反応してそれぞれの性質を打ち消す反応を中和反応という。物質の不安定電子が、安定電子団に入り安定した状態。

(2) 液体の未反応物質の処理

硫化水素を発生させた未反応物質（酸性物質）と消石灰を中和反応させることで、再発の防止と迅速な廃棄を行うことが可能になる。

現在の活動としては、500mlのペットボトル容器に約200mlの消石灰と水を入れた混合液※③の状態を車載しており、使用直前に消石灰と水を入れたペットボトル容器をよく振り（消石灰が粉末状態では、液体の酸性物質と反応に若干の時間を要するため、また時間経過と共に水と消石灰が分離するため）混合させ使用する。必要相当量の消石灰水溶液を未反応物質の液体に投入し攪拌（混ぜる）後、pH試験紙により中和反応を確認している。

未反応物質と消石灰水溶液「水酸化カルシウム Ca(OH)_2 」を中和反応させることで、未反応分の酸性物質に含まれる塩酸が中性以上となり、再度硫化水素を発生しない物質となる。

攪拌時の消石灰（水酸化カルシウム）の分量が、未反応物質よりも多量に投入した場合、アルカリ性になるが、消石灰のpH値は最大11であり、通常の洗濯洗剤とほぼ同じpH値であるため、体内に入らない限り危険ではない。

また、中和反応後に生成される塩化カルシウム※④と反応分以上の余分な消石灰は凝固しやすい性質であるが、廃棄する際に大量の水道水を流すことで凝固せず排水され、配水管を詰まらせることもなく下水道に流して

も問題はない。

現場活動として、危険な未反応物質を大量の水によって希釈するだけでは、完全な環境回復の確認ならず、不安要素が残る活動となっていたが、現場に放置された状態の未反応物質を完全に、安全な状態として廃棄することで、居住者の不安を取り除くことができる。

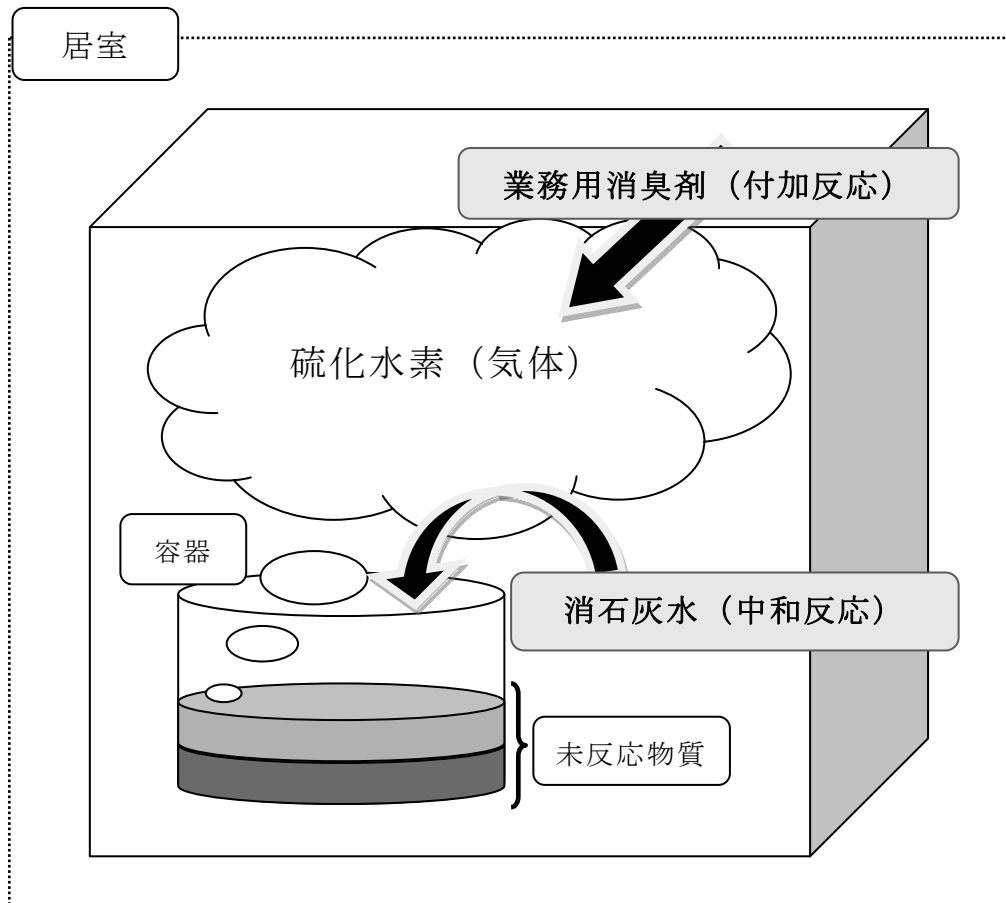
※③ 消石灰 200 ml で酸性液体 10 本（5 リットル）を中和反応することができることから、現場での携行も考慮して、500 ml のペットボトルに 200 ml の消石灰を活動資器材として、常時消防車に装備している。

※④ 塩化カルシウム

一般的に除湿剤、融雪剤、豆腐用凝固剤、家庭用の吸収剤などに使用される。また、道路の融雪、凍結防止目的で道路に散布される。

性質は、塩化カルシウム自体は海水など自然の中に多く存在し毒性は少ない物質である。

危険性としては、高濃度の塩化カルシウム水溶液が、固形のまま、または高濃度の溶液を誤飲した場合、脱水症状を起こす。目や鼻など粘膜に入った場合、または皮膚に付着した場合、浸透圧で粘膜が浸蝕・潰瘍を起こすので直ちに大量の水で洗う。



5 排水処理について

当市下水道局水質管理課の回答。

未反応物質を大量の水で希釈，または消石灰で中和反応後に下水道へ廃棄処理することは「下水道への廃棄基準」において，問題はないと回答を得る。

6 化学式と実験結果

業務用消臭剤と硫化水素の付加反応の化学式は，M株式会社の好意により，参考となる内容（化学式等）の回答を頂いたが，元々その化学式の公表は社外秘であり，非公開を条件としての回答であったため，手持ち資料のみで本文中の記載はできない。

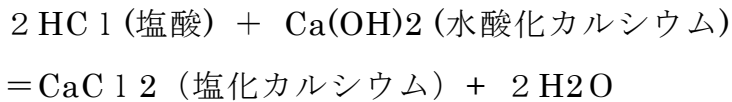
～硫化水素における業務用消臭剤の付加反応の実験～

上記の実験については，当市環境局保健環境研究所環境科学課大気担当が行い，その結果について，別添の資料に記載されている。

～酸性物質と消石灰との中和反応実験～

(当消防本部特務小隊の実験結果)

酸性物質と消石灰との中和反応化学式



(1) 実験日時

平成20年12月11日(木) 10時00分～12時00分

(2) 使用資器材

ビーカー, 共せんびん, スプーン, pH試験紙, GX2003ガス検知器

(3) 使用剤

- ① 酸性水溶液
- ② 消石灰65(土壌中和剤, アルカリ65%)

(4) 実験内容

- ① 実験1
酸性水溶液に消石灰水溶液を投入して反応を検証
- ② 実験2
酸性水溶液に消石灰粉末を投入して反応を検証

(5) 実験結果

① 実験1

ア 共せんびんに酸性水溶液40cc(pH2 強酸性)を入れ, 消石灰40ccの水溶液と消石灰80ccの水溶液(共にpH11 強アルカリ性)を投入した。

イ 消石灰40ccの水溶液では変化は認められなかったが, 消石灰80cc水溶液は薄緑色の泡立ちを確認, (pH11 強アルカリ性)を示した。ガス検知器に反応はなかった。

② 実験2

ア 共せんびんに酸性水溶液40cc(pH2 強酸性)を入れ, 消石灰粉末を投入し, 攪拌して1分後の反応を検証した。

- (ア) 小さじ1杯 (2 g)・・・(p H 2 酸性)
- (イ) 小さじ2杯 (4 g)・・・(p H 3 酸性)
- (ウ) 小さじ3杯 (6 g)・・・(p H 3 酸性)
- (エ) 小さじ4杯 (8 g)・・・(p H 3 酸性)
- (オ) 大さじ1杯 (10 g)・・・(p H 11 アルカリ性)

イ 以上のことから、酸性水溶液40ccに対して、消石灰8～10gを投入し攪拌させることによりアルカリ性になることが判明した。

なお、中性～弱アルカリ性にするには微細な量の投入が必要である。

攪拌中には薄緑色の微小な気泡及び若干の熱を発生させたが問題はなかった。またガス検知器の反応はなかった。

7 実験の検証結果

硫化水素（気体）に対して、業務用消臭剤を用いることで、付加反応を行い、安全な物質と変化させ、濃度低下を短時間に行うことが可能である。

硫化水素を発生させた未反応物質は、消石灰（水酸化カルシウム）を投入し中和反応させることで、無毒化することが可能である。

8 最後に

今回、現場で市民の声に耳を傾けることがきっかけとなり、より充実した消防活動の拡充を小隊全員で考察し、実験し結果を出すことができた。

今後これらの実験結果を基に、当市以外でも室内における硫化水素による自損行為への対応は、隊員の安全確保はもとより、危険の拡大防止、安全な現場環境への早期回復、市民への不安の排除の拡充が図れるよう、以上の消防活動を提案する。

様

環境局保健環境研究所
環境科学課長
(大気担当)

業務用消臭剤の性状検査等について(報告)

平成21年8月3日付消警第795号で依頼されました標記の件につきまして、下記のとおり報告します。

記

1. 検査物品散布による硫化水素除去の有効性について

- 1) 実験の結果、10m³の空間に、5倍希釈液を1L/分で噴霧した場合、約15分で硫化水素濃度を1/10に減少させることができた。
(詳細は別紙)

2. 検査物品と硫化水素の反応に伴う危険性の有無について

- 1) 対象品の成分が不明のため、反応生成物の危険性の判断はできない。
- 2) ただし、対象品の製品安全データシートによると製品そのものに毒性はないようである。しかし、「皮膚・粘膜の刺激、アレルギー性皮膚疾患のおそれがある。」ことから、処理後は噴霧したミスト(微小な液滴)が落下するまでは防護が必要と思われる。

3. 備考

- 1) 空間容積と噴霧量を比例関係で処理した場合、理論上処理効率は同じ。
- 2) 脱臭剤の濃度を2倍にしても、処理時間は半分になるとは限らない。硫化水素ガスの分子が脱臭剤の霧にぶつかなければならないから。
- 3) 逆に噴霧量を2倍にすれば理論上処理時間は半分になる。
- 4) 噴霧の液滴を小さくすれば理論上処理時間は短くなる。
- 5) 対象品の噴霧と活性炭処理を同時に行った場合、相互作用の影響は何とも言えない。予想されることは次の3つがあり、やってみなければ判らない。
 - ①送風機の風でよく混ざり脱臭剤の処理効率が上がる
 - ②脱臭剤が活性炭に付着し、処理剤が減少して処理効率が落ちる
 - ③脱臭剤が活性炭に付着し、活性炭の吸着効率が落ちる

以上



連絡先 保健環境研究所環境科学課
大気担当
電話
FAX

硫化水素の処理実験

1. 実験の概要

密閉した容器で硫化水素を発生させ、濃度変化の無いことを確認した後、消臭剤を噴霧し、硫化水素濃度を経時的に測定して、除去速度を算出する。

2. 実験方法

実験容器 容量約100Lのポリエチレン製フタ付タンク
内部に空気攪拌用ファンを2基設置
測定口および噴霧口を設けた

消臭剤 〃より提供を受けた「〃株式会社」
蒸留水で5倍希釈したもの(100mL→500mL)

噴霧速度 以下の条件を想定して決定した。
10m³のユニットバスの中で、噴霧速度1L/分の加圧式噴霧器で連続噴霧

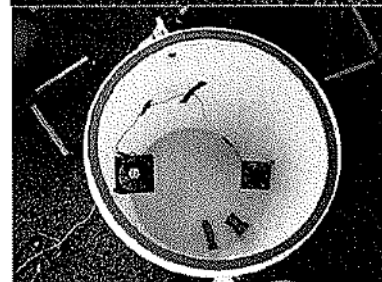
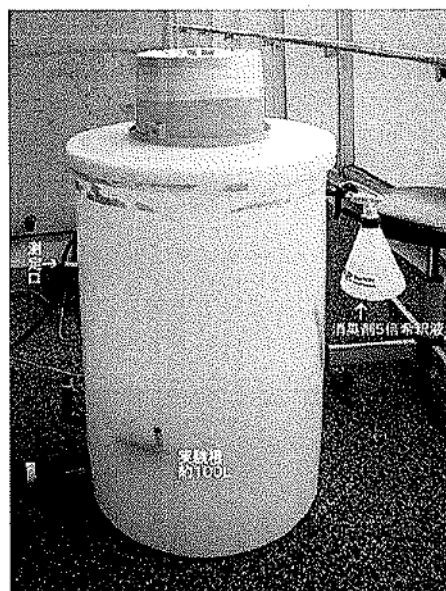
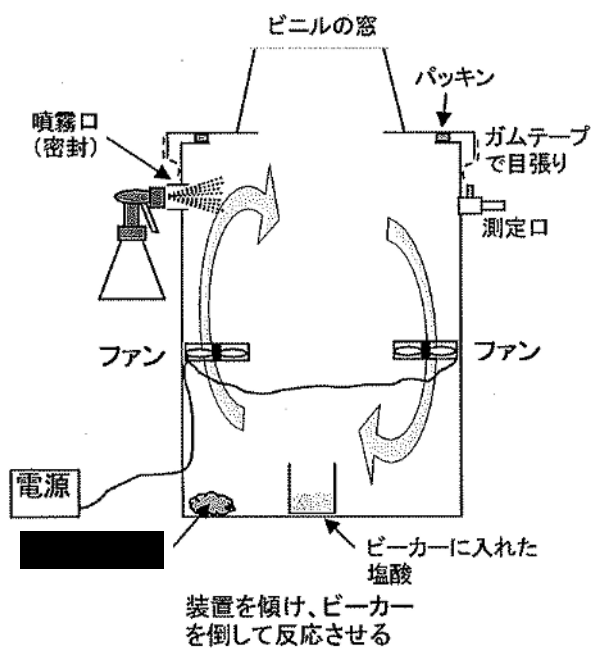
実験容器は、100Lなので、縮小率は1/100となる。

したがって、噴霧速度は10ml/分。

手動噴霧器は1回0.9mlなので、 $10 \div 0.9 = 11$ 回/分

判りやすさを考慮して、5秒毎に1回噴霧とした。

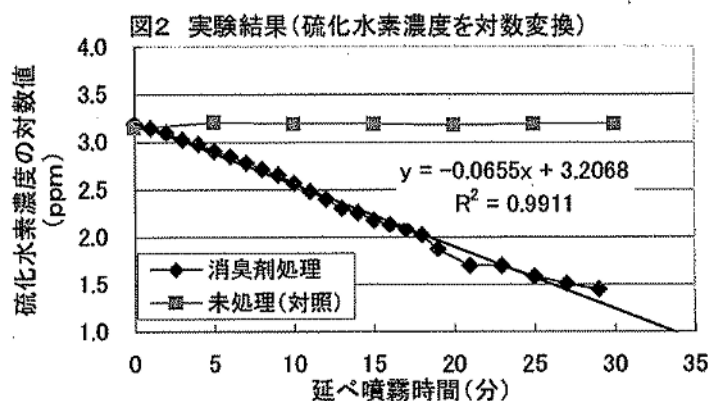
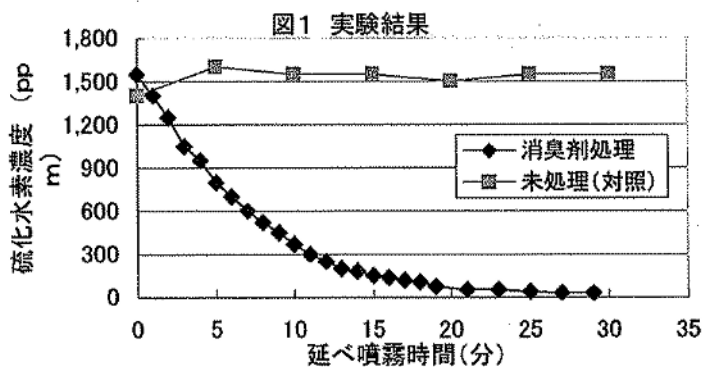
実験装置の図を示す。



3. 実験結果

処理実験結果を表及びグラフに示す。(噴霧前は省略)

延べ噴霧時間(分)	H ₂ S濃度(ppm)	
	測定値	対数変換
0	1,550	3.190
1	1,400	3.146
2	1,250	3.097
3	1,050	3.021
4	950	2.978
5	800	2.903
6	700	2.845
7	600	2.778
8	520	2.716
9	450	2.653
10	370	2.568
11	300	2.477
12	250	2.398
13	200	2.301
14	180	2.255
15	150	2.176
16	135	2.130
17	120	2.079
18	105	2.021
19	75	1.875
21	50	1.699
23	50	1.699
25	38	1.580
27	32	1.505
29	28	1.447



4. 実験結果の考察

硫化水素の発生濃度は1500ppmで30分間変化がなかった。

噴霧開始してから硫化水素は濃度が減少したが、図1のように減少率は次第に低下した。これは硫化水素の分子が消臭剤の液滴にぶつかる確率が減少するからであり、処理実験で一般的に見られる傾向である。

このような場合、濃度の対数をとれば、直線的に変化することが知られている。

対数変換したところ、図2の様にその変化は直線で近似できた。

その傾きは-0.0655であり、1減少するには、 $1 \div 0.0655 = 15.26$ (分)

すなわち、

10m³の空間に1L/分の割合で5倍希釈液を噴霧したとき、
液滴の大きさが今回の実験と同じならば、

15分間噴霧すれば、硫化水素濃度は対数で1減少=1/10に減少する。

30分噴霧すれば、1/100に減少する。