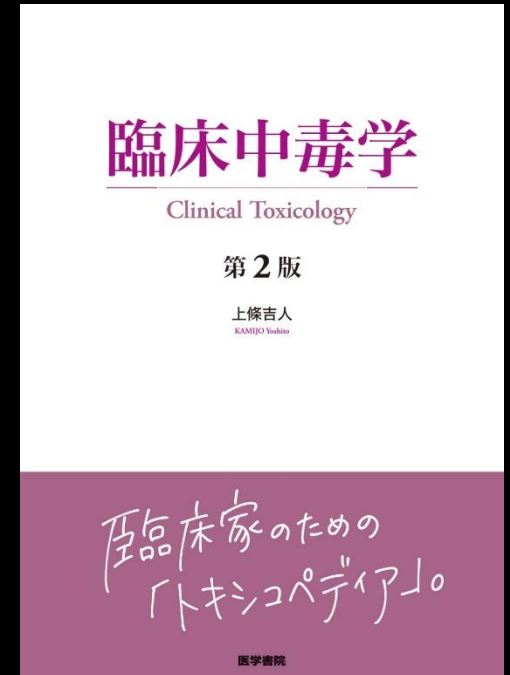


硫化水素とは？



上條吉人

埼玉医科大学医学部臨床中毒学
埼玉医科大学病院臨床中毒センター

硫化水素の発生源

＜自然界＞

火山、温泉、鉱山、原油や天然ガスの鉱床

＜各種産業の副産物＞

石油・天然ガス精製施設、染料工場、肥料工場

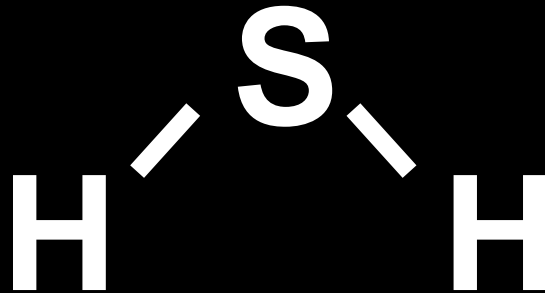
＜無機硫化物と酸の混合＞



＜Sを含む有機物が嫌気性細菌によって分解＞

下水処理場、ゴミ処理場、浄化槽など

硫化水素(H_2S)とは？



分子量: **34**

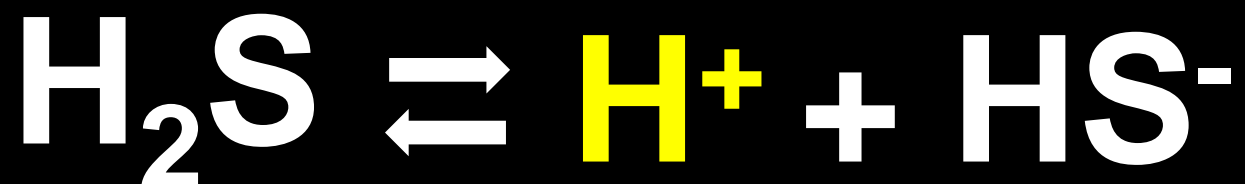
空気: 分子量32の酸素(O_2)が21%、分子量28の窒素(N_2)が79%

空気の平均分子量: $32 \times 0.21 + 28 \times 0.79 = \mathbf{28.8}$

硫化水素は空気より重い(**$34 > 28.8$**)！

低いところに溜まりやすい！

硫化水素(H₂S)は水に溶けやすい



水溶液は弱酸性

最初に怖い話

中～高濃度の H_2S への暴露
(硫化水素中毒)

中濃度 : > 50 ppm

高濃度 : > 200 ppm

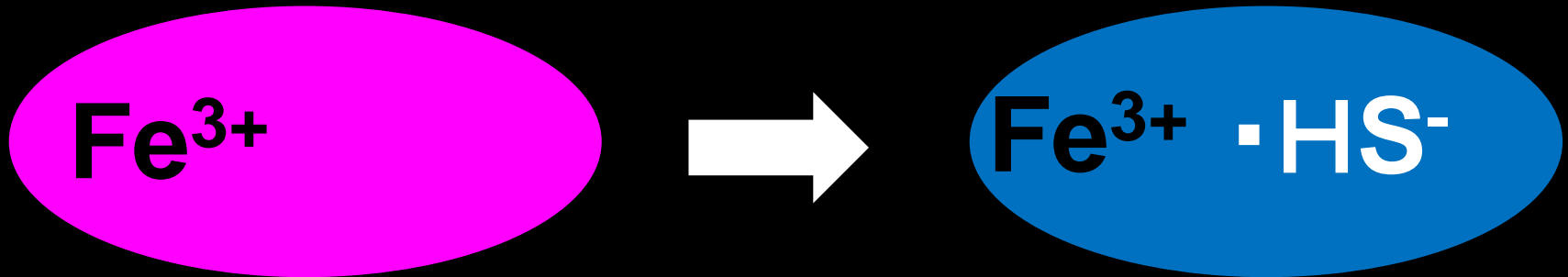
硫化水素(H_2S)は水に溶けやすい



中濃度(> 50 ppm)の暴露では
粘膜の水分に吸収されて粘膜刺激作用を発揮！

角結膜炎、鼻炎、咽頭炎、気管支炎、肺炎など！

硫化水素(H_2S)は Fe^{3+} に親和性が高い



チトクローム・オキシダーゼ

高濃度 H_2S (>200 ppm) の暴露では
細胞呼吸障害が生じる

硫化水素濃度と人体への影響の概要

本報告書 での分類	主な影響	硫化水素濃度 (ppm)	症状の内容	臭いの感じ方 (ppm)
高濃度	細胞呼吸障害による全身症状および強い粘膜刺激作用による肺障害	750～1000	ノックダウン現象：数回以内の呼吸で昏睡、呼吸停止、死	100～150で、嗅覚受容体が麻痺し、硫化水素臭を知覚できなくなる。
		500 <	痙攣発作、昏睡、呼吸停止、心筋障害、循環不全、死	
		300～500	急性呼吸促迫症候群（ARDS）	
		200 <	頭痛、悪心・嘔吐、健忘、失見当識、せん妄、錯乱、傾眠	
中濃度	粘膜刺激症状による局所症状	50～200	角結膜炎（gas eye）、鼻炎、咽頭炎、気管支炎、肺炎	
				0.025～100では、腐敗卵臭あり。
低濃度	人体への影響を示唆する報告	< 50	眼に軽度の刺激症状はあるものの、硫化水素は体内で解毒・排泄され、比較的無害	
極低濃度	不明	< 1	ヒトへのばく露に関する情報は乏しい	

出典：上條、臨床中毒学、医学書院、2009□

次にほっとする話

低濃度の H_2S への暴露

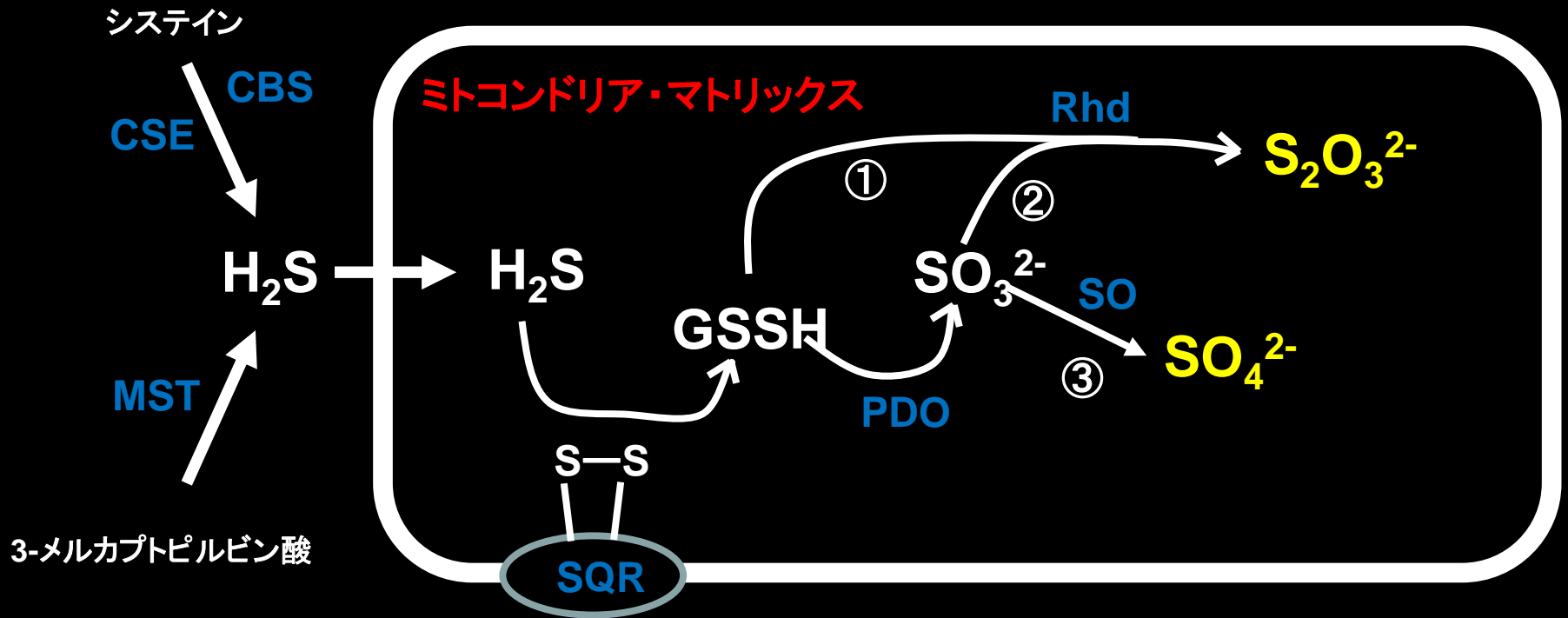
人の生体内

Sを含む酵素／タンパク質などの有機物の代謝の過程で H_2S などの硫化物が産生



生体はもともと H_2S に対する解毒能を有している！

生体内で産生された H_2S は $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ や SO_4^{2-} などになって尿中に排泄される！



CSE: シスタチオンγ-除去付加酵素 (リアーゼ)

CBS: シスタチオンβ-合成酵素 (シンターゼ)

MST: 3-メルカプトピルビン酸硫化物転移酵素 (スルフトランスフェラーゼ)

SQR: 膜結合型硫化物, キノン酸化還元酵素 (オキシドリダクターゼ)

PDO: 過硫化二酸素添加酵素 (ジオキシゲナーゼ)

Rhd: ロダナーゼ

SO: 亜硫酸酸化酵素 (オキシダーゼ)

GSSH: グルタチオン過硫化物

人体はもともと硫化水素に対して解毒能を有しており、肺を通して吸収された H_2S は速やかに代謝され毒性の低い物質に変化して尿中に排泄されるので (WHO IPCS, CICAD, 2002)、50 ppm未満の低濃度では比較的無害とされている。

これまでの定義

高濃度 : > 200 ppm

中濃度 : > 50 ppm

これからの定義

低濃度 : < 50 ppm、 > 1 ppm

(ヒトへの影響を示唆する報告のある濃度)

極低濃度 : < 1 ppm

(ヒトへの暴露に関する報告が乏しい濃度)

【低濃度:< 50 ppm、> 1 ppmにおける報告】

●眼への刺激については、LOAEL(最小毒性量)として約11 ppm(WHO AQGs,2000〔新RA51〕)、呼吸器系への影響については、LOAEL(最小毒性量)として約2 ppm(Jappinen et al., 1990〔新RA50〕)が報告されている。

●約5-50 ppmの濃度で角膜及び結膜への影響が報告されている(Lambert et al., 2006〔RA53〕; Nesswetha, 1969〔RA54〕; Elkins, 1950;〔RA56〕 Masure, 1950〔RA56〕; Barthelemy, 1939)〔RA57〕。

●米国産業衛生専門家会議(ACGIH,2010[RA61])によれば、人に対する約5.0 ppmの暴露に対し、24時間では急性影響(症状や臭気への反応)及び長期間に及ぶ神経行動学的後遺症は認められなかったことや(Woodall et al. ,2005[RA62])、2時間ばく露した健常者74名に不安症状の発生増加がみられた(Fiedler et al. ,2008[RA52])ことなどが報告されている。さらに、約2、5および10 ppmの濃度で運動負荷をかけながら15-30分間吸入ばく露した実験では、約2 ppmでは有意な影響は見られず、5 ppmでは血中乳酸濃度等の有意な増加が男性の被験者のみに確認されたものの、代謝、心血管系、知覚反応に影響はなかったことや、約10 ppmでは男女とも肺機能に影響はなかったものの、酸素取り込み(酸素消費量 VO_2)の有意な減少がみられた。

以上より、無毒性量(NOAE)は約2 ppm、最小毒性量(LOAE)は5 ppmと判断されたことが報告されている(Bhambhani and Singh, 1991, 1996等 [RA60])。

【極低濃度:< 1 ppmにおける報告】

健康被害に否定的な報告が多い。

その一方で、

1. 0.07 ppmの暴露後3～5日の抗喘息薬の処方が2%増加した。
2. 0.2～0.37 ppmの暴露で頭痛を訴える住民がいた。
3. 0.3 ppmの暴露で悪心、突然の目覚め、呼吸障害、頭痛を訴える住民がいた。

等の報告もあった。

いずれも科学的根拠は乏しい！

硫化水素濃度と人体への影響の概要

本報告書 での分類	主な影響	硫化水素濃度 (ppm)	症状の内容	臭いの感じ方 (ppm)
高濃度	細胞呼吸障害による全身症状および強い粘膜刺激作用による肺障害	750～1000	ノックダウン現象：数回以内の呼吸で昏睡、呼吸停止、死	100～150で、嗅覚受容体が麻痺し、硫化水素臭を知覚できなくなる。
		500＜	痙攣発作、昏睡、呼吸停止、心筋障害、循環不全、死	
		300～500	急性呼吸促迫症候群（ARDS）	
		200＜	頭痛、悪心・嘔吐、健忘、失見当識、せん妄、錯乱、傾眠	
中濃度	粘膜刺激症状による局所症状	50～200	角結膜炎（gas eye）、鼻炎、咽頭炎、気管支炎、肺炎	
				0.025～100では、腐敗卵臭あり。
低濃度	人体への影響を示唆する報告	＜50	眼に軽度の刺激症状はあるものの、硫化水素は体内で解毒・排泄され、比較的無害	
極低濃度	不明	＜1	ヒトへのばく露に関する情報は乏しい	

出典：上條、臨床中毒学、医学書院、2009□

極低濃度より腐敗卵臭がある！

腐敗卵臭があるうちはまだ比較的安全！

→安全サインかつ警告サイン

【近年の研究】

●H₂Sは**シグナル伝達物質** (signaling molecule) として機能している (Abe and Kimura, 1996)。

● H₂Sは**血管拡張作用、炎症反応の調節作用、酸化ストレス障害の減弱作用、抗炎症作用、抗線維化**などを有している (Gadalla MMら, 2010、Li PCら, 2008、Esechie Aら, 2008、Yang Gら, 2012)。

【健康増進、または治療への利用】

—低濃度の H_2S を吸入することによる効果の利用—

- Bad Wiessee(ドイツ)、Aix-les-Bains(フランス)などの温泉保養地で、 H_2S 吸入療法が呼吸器系の治療に使われている。
- Aix-les-Bains(フランス)では、低濃度の H_2S を含むミストを発生させる装置を設置した部屋にしばらくいると、たばこの臭いや味が不快に感じるようになることを断煙に利用している。

ただし、実際の吸入濃度は不明！

参考資料1

日本各地の硫化水素泉で測定された
 H_2S 濃度
(当日ご覧いただきます)

参考資料2

様々な基準値

世界の環境ガイドライン

組織/国/地域		濃度 (ppm)	濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均時間	基準の種類	出版年	文献
WHO		011	150	24時間	WHO大気質ガイドライン	1997	a
ニュー ジー ランド	国内全域	0.005	7	1時間	環境大気質ガイドラインの指針値	2002	b
		0.05	70	1時間	旧ガイドラインの悪臭基準	1994	c
	Bay of Plenty 広域自治体	0.025	35	1時間	悪臭の閾値	2012	d
	Waikato 広域自治体	0.026	37	1時間	環境大気質指針値		e,
アメ リカ	ハワイ州	0.025	35	1時間	州の基準		f, g
	カリフォルニア州	0.3	420	1時間	州の基準	1969	h
フィリピン		0.07	100	30分	特定排出源項目		i
インドネシア		0.03	42	30分	旧環境基準	1988	j
		25	35,000		固定発生源からの排出基準	1995	k

世界の労働環境ガイドライン

国	組織／基準値	濃度		条件	備考	文献
		ppm	mg/m			
アメリカ	NIOSH／REL 推奨ばく露限界	10	15	10分間の上限	作業環境での10分間値の上限。物質の健康影響を根拠とした許容値。法的拘束力はない。	a
	OSHA／PEL (一般産業) 許容ばく露限界	20	28	労働時のどの時点でも超過不可 1回のみ10分間までは許容	1日8時間、週40時間労働時のどの時点でも20 ppmを超えない、ただし、他のばく露がない場合は50 ppmまでのばく露が8時間に1回だけ10分間までは許容される。物質の健康影響のみでなく、行政的な考慮も加えた規制値。	b
	OSHA／PEL (建設業) 許容ばく露限界	10	15	8時間加重平均	時間加重平均値（1日8時間、週40時間労働時の8時間加重平均）。物質の健康影響のみでなく、行政的な考慮も加えた規制値	
	OSHA／PEL (海事:造船所) 許容ばく露限界	10	15	8時間加重平均	時間加重平均値（1日8時間、週40時間労働時の8時間加重平均）。物質の健康影響のみでなく、行政的な考慮も加えた規制値	
	ACGIH／TLV-TWA	1	1.4	8時間加重平均	時間加重平均値（毎日繰り返しばく露された際にほとんどの労働者に悪影響がみられないような大気中の物質濃度の時間加重平均値。ただし、労働時間が1日8時間、週40時間での値）	c
	ACGIH／TLV-STEL 短時間ばく露限界値	5	7	15分間の時間加重平均 15分を超えた継続は不可 60分以上の間隔で1日4回以内	労働者が作業中に任意の時間にこの値を超えてばく露されてはならない15分間の時間加重平均値。15分を超えて続いてはならず、また1日4回以内でそれぞれの間に60分以上の間隔がなければならない	
ドイツ	DFG／MAK (TWA) 最大職場濃度	5	7	8時間加重平均	1日8時間、1週40時間の労働環境における最高濃度。物質の健康影響を根拠とした許容値。	d
イギリス	HSE／WEL (TWA) 作業場所ばく露限界	5	7	8時間加重平均	時間加重平均値（1日8時間、週40時間労働時の8時間加重平均）。	e
		10	14	15分間の時間加重平均値。15分を超えた継続は不可 60分以上の間隔で1日4回以内	短時間ばく露限界値（労働者が作業中に任意の時間にこの値を超えてばく露されてはならない15分間の時間加重平均値。15分を超えて続いてはならず、また1日4回以内でそれぞれの間に60分以上の間隔がなければならない）	

我が国のガイドライン

根拠法・ 設定団体等	基準名称	濃度 (ppm)	内容
日本産業衛生学会	許容濃度	5	人へのばく露濃度（個人ばく露モニタリング） 労働者が1日8時間、週間40時間程度、肉体的に激しくない労働強度で有害物質にばく露される場合に、当該有害物質の平均ばく露濃度がこの数値以下であれば、ほとんどすべての労働者に健康上の悪い影響が見られないと判断される濃度
労働安全衛生法・労働安全衛生法施行令 特定化学物質障害予防規則 特定科学物質 第2類物質	抑制濃度	1	局排フードの外側の濃度（局所排気装置の性能検査） 局所排気装置の性能を表す値として、発散源の周囲の化学物質の濃度をその値以下に抑えることによって、作業者の呼吸域濃度を安全な範囲に保つように定めた濃度
労働安全衛生法 作業環境評価基準	管理濃度	1	労働の場の濃度 屋内作業環境の状態を評価 作業環境管理を進める上で、有害物質に関する作業環境の状態を評価するために、作業環境測定基準に従って実施した作業環境測定の結果から作業環境管理の良否を判断する際の管理区分を決定するための指標。 （個々の労働者のばく露濃度と対することを前提として設定されているばく露限界（日本産業衛生学会の「許容濃度」、米国産業衛生専門家会議（ACGIH）の「TLV」など）とは異なる。）
労働安全衛生法 屋外作業環境ガイドライン	管理濃度	1	労働の場の濃度 屋外作業環境の状態を評価（個人に対するばく露） 個人サンプラー（個人に装着することができる試料採取機器）を用いて作業環境の測定を行い、その結果を管理濃度の値を用いて評価する
温泉法 公共の浴用に供する場合の温泉利用施設の設備構造等に関する基準	浴槽湯面から 上方 10cm	20	温泉利用施設における硫化水素を原因とする事故の防止
	浴室床面から 上方 70cm	10	温泉利用施設における硫化水素を原因とする事故の防止
悪臭防止法	敷地境界 (1号基準)	0.2～0.02	規制地域内の工場・事業場の事業活動に伴って発生する悪臭について規制基準値が定められている
大気汚染防止法	—	—	特定物質に指定され、濃度の基準値は設定されていないが、事故時における措置が規定されている

今回、周辺住民の皆様に懸念される問題点

1. 健康被害

2. 臭気

1. 健康被害について

周辺での計測では、一時的にある程度の濃度
は出ているが、常時の濃度はほぼゼロのため、
健康への影響が懸念される状況とは言えないと
思われる。

2. 臭気について

においの感受性は人によって大きく異なり、敏感な人は0.0005 ppm 程度でも感じる場合があるため、臭気の基準をクリアする・しないはあくまで目安にしかない。

臭気調査データをみると濃度が検出されている場合があり、また、臭気強度や臭気指数も常時ゼロではないため、周辺で臭いが気になる方がいる可能性はある。

温泉地の場合は常に硫化水素臭がある中で観光客、住民、労働者などがいる。ただし、発生源が温泉で、温泉成分としての硫化水素の効能なども理解した上での吸引なので不安感が生じないと考えられる。

一方で、硫化水素臭がこれまで全く無かった地域では、わずかであっても不安を感じてしまうことは理解できる。

下水管の中の細菌による腐敗により発生していることは地域の方も報道で知っていると思われ、硫化水素に限らず「何か体に悪い物質が周辺に拡散されているのではないか」といった懸念が生じることはあり得る。

たとえ実際には影響がないレベルであって
も、臭気の嫌な感じが健康への悪影響を想
起させても仕方がないと思われるので、
行政側が住民の方に、丁寧に説明して、
相互に理解すべき問題だと思われる。