

箱根の造成温泉等の硫化水素

栗屋 徹, 平野富雄, 久保寺公正*

神奈川県温泉研究所**

Hydrogen Sulfide Contents in Hot Springs and Waters Heated
with Volcanic Steam, Hakone Volcano

by

Tōru AWAYA, Tomio HIRANO and Kōsei KUBODERA

Hot Spring Research Institute of Kanagawa Prefecture
Hakone, Kanagawa

(Abstract)

Thermal waters discharged from the Hakone volcano are estimated to be 19100 l/min, including waters heated with volcanic steam. Total volume of heated waters is 4930 l/min, which is 25.8% of the total discharge.

There are two types of heated waters for bath use, one is directly mixed with cold water and the other is indirectly heated through heat exchanger. The water-steam mixed type contains H_2S derived from volcanic gases more or less. Although no H_2S is contained in the heated waters of the latter type, H_2S gas can be concentrated in the exhausted gases passed through heat exchanger. When gases or waters contain considerable amounts of H_2S , H_2S toxic accident may possibly occur. H_2S contents in hot springs and heated waters collected systematically along pipe-line of the hot water delivery systems from heat source to bath rooms in hotel were determined. Flowing down through the pipe-line, H_2S content in the waters decreases, owing to the oxidation of H_2S as well as its escape into the air. The danger of H_2S toxic accident in a bath room will be prevented when the room is well ventilated. In case of heating of waters through heat exchanger, the exhausted gases should be carefully disposed, because of high concentration of H_2S in it.

*小田原保健所 神奈川県小田原市南町2-4-45 〒250

**神奈川県箱根町湯本997 〒250-03

神奈川県温泉研究所報告 第6巻, 第1号, 11—30, 1974

はじめに

草津白根の振子沢におけるスキヤーの硫化水素 (H_2S) による死亡事故や、 H_2S を含有する温泉に入浴中の H_2S 中毒事故が発生している (樋口他1973, 田所1973)。箱根においても昭和47年10月12日大涌谷の建築現場で H_2S 中毒による死亡事故が発生した (平賀他1973, 大木他1973)。温泉入浴中に H_2S 中毒事故が発生した湯ノ花沢の自然湧泉は現在使用されていない (岩田1972)。大涌谷や早雲山などの地熱地域では、火山蒸気を利用して温泉造成を大規模に行なっているが、これらの温泉には H_2S を含有しているものが多い。 H_2S による中毒事故対策の一環として蒸気造成温泉等の H_2S 濃度を測定した。

箱根温泉における蒸気造成泉の現況

箱根全山の温泉の総揚湯量は 19,100 ℓ/min (大木他1970) であり、蒸気造成泉の総給湯量は 4,930 ℓ/min であるので、その割合は約26%に達する。年々、温泉利用は増加しているが、温泉源の枯渇が問題となっているので、蒸気造成泉は今後も利用が多くなっていくであろう。蒸気より温泉造成するには直接蒸気に冷水を混合させて造成する方法と、熱交換器を利用して冷水を加熱する方法がある。

測定系列と給湯施設の状況

箱根の H_2S を含有すると思われる蒸気造成温泉等の H_2S 濃度を測定した。温泉の給湯配管図は図2, 図4に示す。それらの流路について次の5系列を調査した。(1) 芦ノ湯 (松坂屋) の系列, (2) 湯ノ花沢 (箱根町, 湯ノ花ホテル) の系列, (3) 大涌谷 (温泉供給) の系列, (4) 早雲山 (箱根登山) の系列, (5) 姥子 (仙石開発) の系列。それぞれの地域における給湯施設の状況は表1に示す。

表1 調査した系列の給湯施設の状況

供給元	供給地域	貯湯槽	分湯柙	施設数	浴槽数
温泉供給	温泉荘	1	1	48	109
	仙石原	1	3	80	202
	上湯, 下湯	1	1	6	31
	向山	2	3	62	184
箱根登山	強羅	2	1	71	266
仙石開発	高原, 仙石原	1	2	21	38
箱根町	元箱根	1	1	9	65
松坂屋	芦ノ湯	1	1	3	45
湯ノ花ホテル	湯ノ花	1	1	1	46
計		11	14	301	986

測定方法

温泉中に溶存している H_2S 濃度はメチレンブルー比色法によった。測定限界は 0.001mg/kg である。気相中の H_2S ガス濃度は中継槽のすきま等において北川式ガス検知器（真空法）を用いた。測定範囲はA型（高濃度用）が $100\sim 1,800\text{ cm}^3/\text{m}^3$ ，検知限度 $10\text{ cm}^3/\text{m}^3$ ，B型（低濃度用）が $5\sim 160\text{ cm}^3/\text{m}^3$ ，検知限度 $0.5\text{ cm}^3/\text{m}^3$ である。臭気を感じる最低濃度（臭覚閾値）は約 $0.025\sim 0.1\text{ cm}^3/\text{m}^3$ と低いので，検知器で検出されなくても H_2S のごく微量の存在が認められる事もある。pHは現地で比色測定した。

一般に温泉水中の H_2S 濃度(ppm)は重量比として水 1 kg 中の H_2S mg数であらわされ，気相中の H_2S ガス濃度(ppm)は容量比として空気 1 m^3 中の H_2S ガスの cm^3 数であらわされる。両者の単位は誤解されやすいので，ここでは水中 H_2S 濃度は mg/kg ，気相中 H_2S 濃度は cm^3/m^3 であらわした。

芦ノ湯（松坂屋旅館）の系列調査

調査結果を図1，表2に示す。番号は図2の調査位置に等しい。源泉はpH7の中性硫化水素泉で毎分 159 l をエアーリストポンプで揚湯している。箱根においてpH7の硫化水素泉は数少ない。源泉は水中 H_2S 濃度 $19\sim 20\text{ mg/kg}$ であり，それから約 0.2 km 離れた浴槽では水中 H_2S $17\sim 15\text{ mg/kg}$ とそれほど減少していないが，気相中 H_2S は $760\text{ cm}^3/\text{m}^3$ から $2\text{ cm}^3/\text{m}^3$ に低下している。

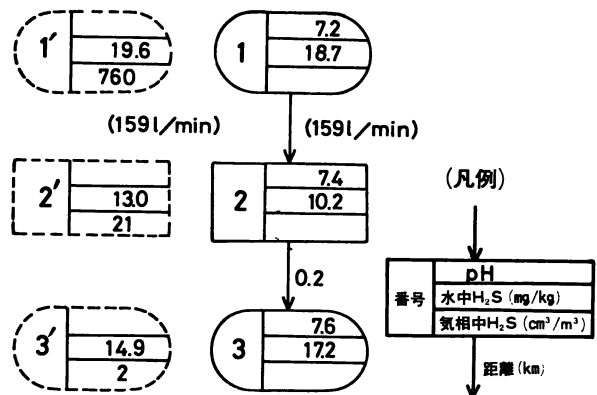


図1 芦ノ湯(松坂屋)の硫化水素
点線内は測定日が異なり，番号にダッシュを付した。
表2，図2の番号に等しい。

表2 芦ノ湯(松坂屋)の硫化水素

No.	名 称	測 定 日	泉 温 ($^{\circ}\text{C}$)	pH	流 量 (l/min)	水中 H_2S (mg/kg)	気相中 H_2S (cm^3/m^3)
1	源 泉	48. 1. 16.	58.9	7.2	159.	18.7	760.
1'	"	48. 1. 24.	58.3			19.6	
2	沈 澱 槽	48. 1. 16.	55.9	7.4		10.2	21.
2'	"	48. 1. 24.				13.0	
3	浴 槽	48. 1. 16.		7.6		17.2	2.
3'	"	48. 1. 24.	55.8			14.9	

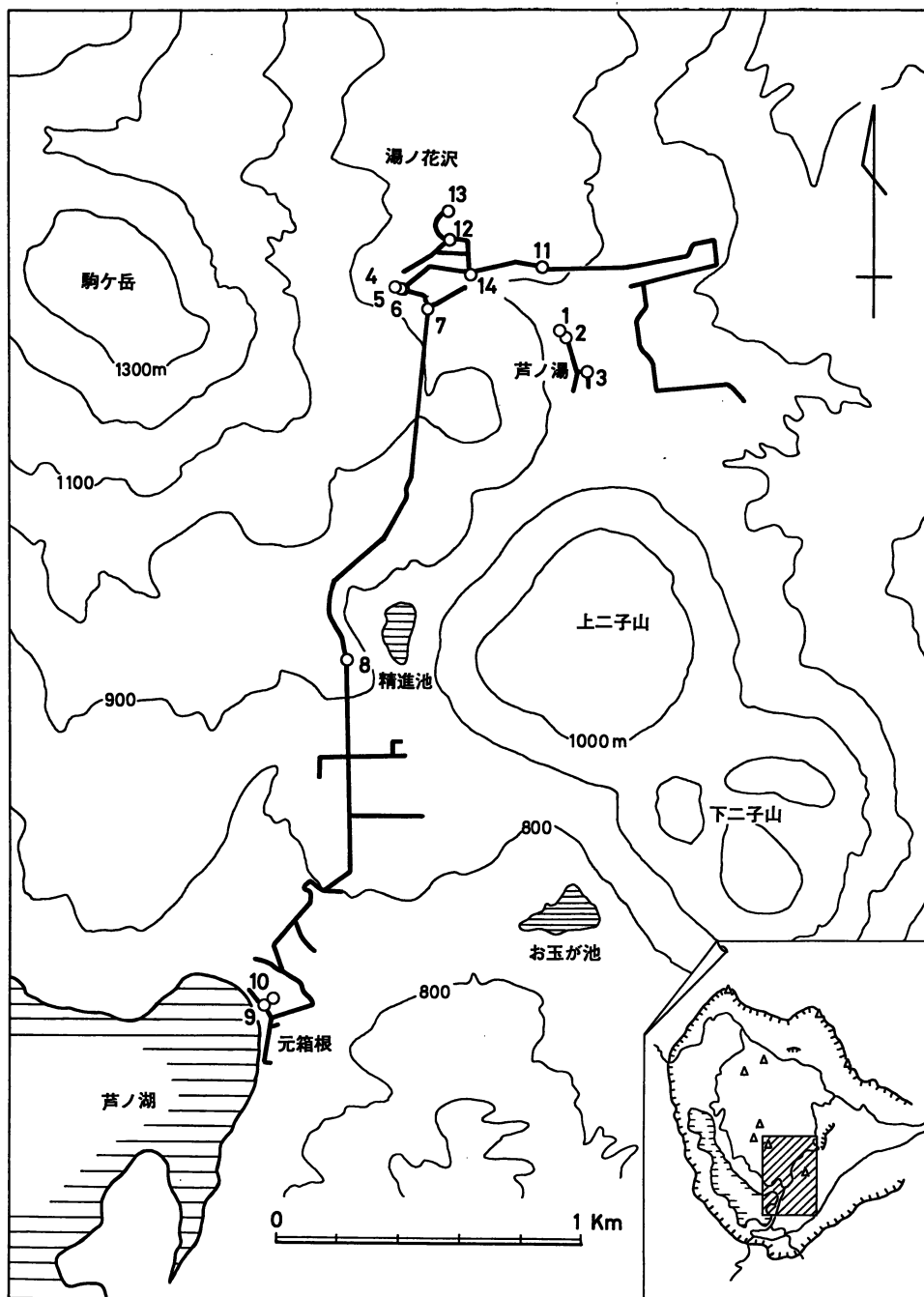


図2 箱根の硫化水素泉の給湯配管図(その1)
番号は測定地点を示す。

湯ノ花沢（箱根町、湯ノ花ホテル）の系列調査

箱根町営温泉：湯ノ花沢には現在、蒸気井が3本あり、箱根町は町営蒸気井に水道水を混合させて温泉造成し、それと宝蔵岳に湧出している温泉水を加えて元箱根、大芝、湯ノ花方面へ送湯している（図3-1、表3-1）。昭和48年1月19日の調査では造成泉 30 ℓ/min と温泉水 240 ℓ/min を混合させて送湯していた。造成槽ではかなり強い H₂S 臭がある（気相中 H₂S 1,400 cm³/m³）が、それから 1 m 離れた周囲では大気に稀釈されて、気相中 H₂S は 4 cm³/m³ に低下している。造成槽に隣接する湯畑（たて 2 m × 横 5 m で、交互に邪魔板が入っている）では空気との接触面積が広く、気相中 H₂S は 160 cm³/m³ になる。蒸気造成泉は約 0.1 km 離れた混合槽で温泉水と混合されるが、そこでは泉温 59.3 ℃、水中 H₂S 0.3 mg/kg、気相中 H₂S 8 cm³/m³ に低下する。さらに分湯枡を経て混合槽から約 1.6 km 流下した芦ノ湖畔の杉よし旅館の浴槽では H₂S は検出されなくなる。昭和48年2月23日の調査では造成泉 210 ℓ/min のみを送湯し、温泉水を加えないで測定した。混合槽で気相中 H₂S は湯畑出口よりも多いが、これは水中 H₂S の減少量（14.6 - 7.8 = 6.8 mg/kg）が気相中 H₂S の増加量に反映しているのかも知れない。なお、この造成泉を利用してアルミニウムブロックが沈澱する問題が起こったが、それについては平野他（1973, 1974）に詳しい。

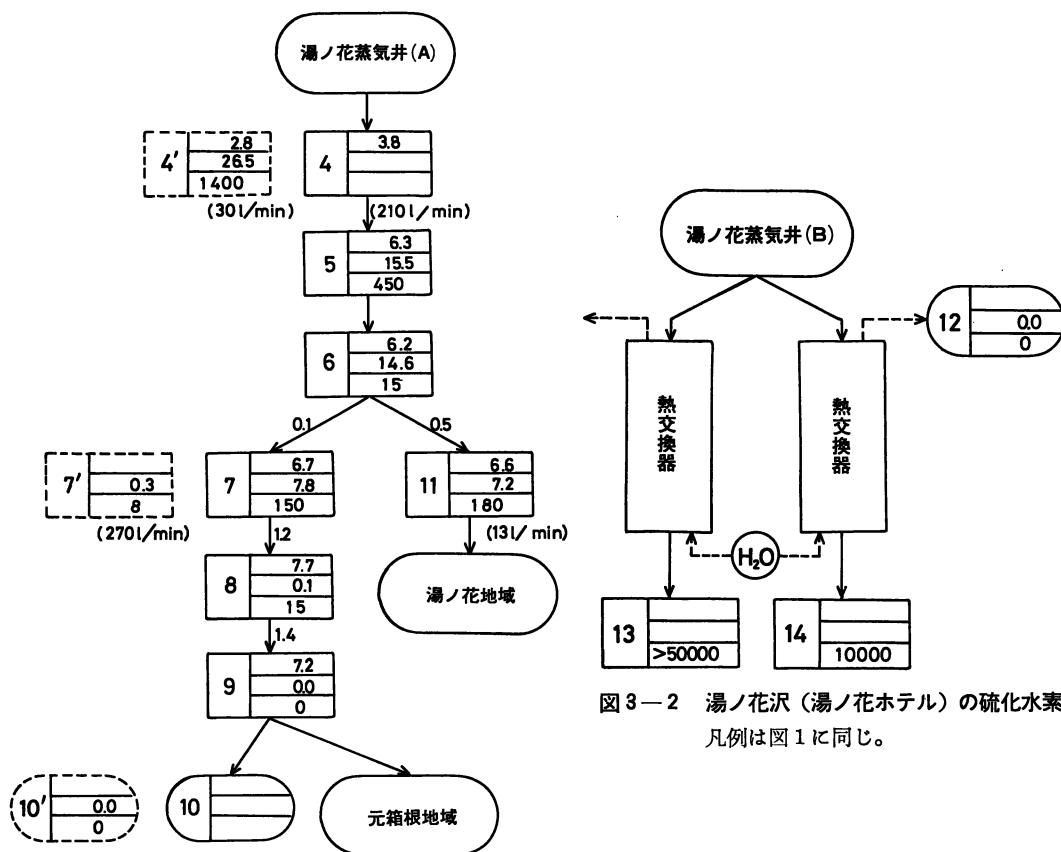
表3-1 湯ノ花沢（箱根町）の硫化水素

No.	名 称	測 定 日	泉 温 (℃)	pH	流 量 (ℓ/min)	水中H ₂ S (mg/kg)	気相中H ₂ S (cm ³ /m ³)
4'	造 成 槽	48. 1. 19.	77.5	2.8	30.	26.5	1400.
7'	混 合 槽	"	59.3		270.	0.3	8.
10'	杉よし旅館	"	52.4			0.0	0.
4	造 成 槽	48. 2. 23.	77.0	6.8	210.		
5	湯畑入口	"	77.0	6.3		15.5	450.
6	湯畑出口	"	73.0	6.2		14.6	15.
7	混 合 槽	"	71.3	6.7		7.8	150.
8	中 継 槽	"	66.0	7.7		0.1	15.
9	分 湯 枡	"	62.8	7.2		0.0	0.
11	減 圧 槽	"	64.3	6.6	13.	7.2	180.

湯ノ花ホテル：以前は付近の自然湧出泉が利用されていたが、入浴中に H₂S 中毒事故を発生して危険を伴うので使用されていない（岩田 1972）。現在は湯ノ花沢の蒸気井より蒸気をパイプ輸送し、ホテルの中庭で熱交換器を用いて水道水を加熱して浴用、暖房用に使っている（図3-2、表3-2）。これは蒸気に直接冷水を混合させて造成温泉を得るのに比較して H₂S 等を含有しない、潜熱が大きいのでさめにくい、腐食されにくい等の長所があるが、ガスの運搬が難しい欠点もある。特に熱交換利用後の廃ガスは H₂Sg、CO₂g 等が濃集されやすくなるので放置するのは大変危険である。排出口における気相中 H₂S は 10,000～50,000 cm³/m³ 以上と見積もられる。

表 3—2 湯ノ花沢 (湯ノ花ホテル) の硫化水素

No.	名 称	測 定 日	泉 温 (°C)	pH	流 量 (ℓ/min)	水中H ₂ S (mg/kg)	気相中H ₂ S (cm ³ /m ³)
12	加熱水出口	48. 1. 24.	84.0			0.0	
13	排出口 A	49. 3. 2.	92.5				>50000.
14	排出口 B	"	95.3				10000.

図 3—2 湯ノ花沢 (湯ノ花ホテル) の硫化水素
凡例は図 1 に同じ。図 3—1 湯ノ花沢 (箱根町) の硫化水素
凡例は図 1 に同じ。点線内は測定日が異なり、番号にダッシュを付した。

大涌谷 (箱根温泉供給株式会社) の系列調査

大涌谷は箱根の最大の地熱地域であり、観光客も多く、年間約 300 万人がここを訪れる。東斜面の谷から大堰堤にかけて地すべり対策のために無数の蒸気井が掘さくされている。火山活動の代表的な例として地震、噴気現象、温泉、地質、熱水変質作用など多くの研究が報告されている。

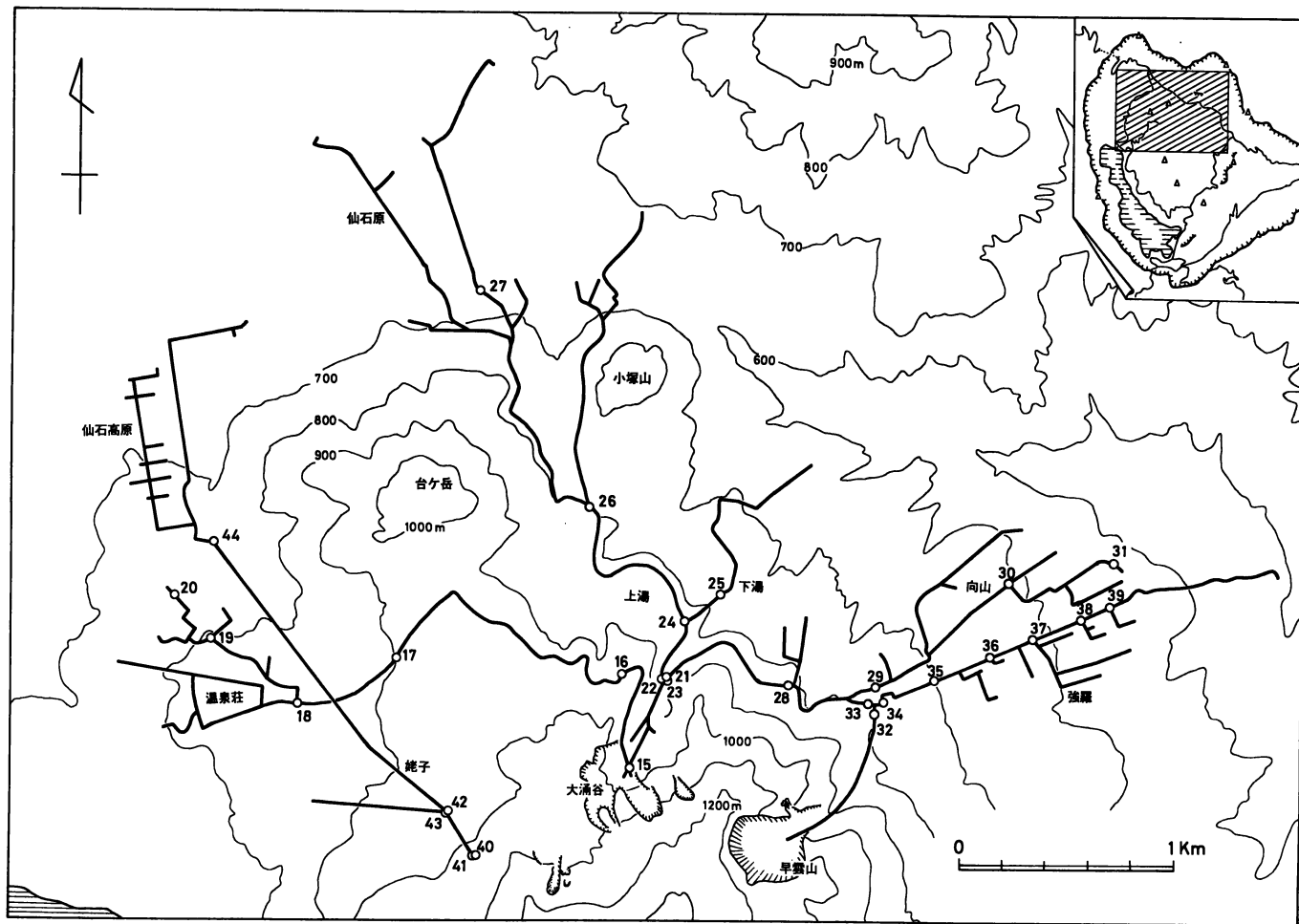


図4 箱根の硫化水素泉の給湯配管図(その2)
番号は測定地点を示す。

箱根温泉供給株式会社（温泉供給と略す）は、大涌谷の蒸気井にイタリ水源よりポンプアップした地下水を混合させて温泉造成し、さらに付近の自然湧出泉や地下水等も集水して大量（約3,400ℓ/min）の温泉を強羅、温泉荘や仙石原方面へ送湯している。それらの温泉中には H_2S が含有していると思われるので調査した(図5、表4)。

蒸気井や温泉造成槽には硫黄の結晶が析出しており「湯ノ花」として採取されている。温泉荘方面への送湯量は720ℓ/minである。起点は大涌谷の沈砂槽の横にあり、付近の造成泉を集湯している。ここでは水中 H_2S 4.2mg/kg、気相中 H_2S 160 cm^3/m^3 であるが、約0.4km離れた中継槽Aでは水中 H_2S 0.4mg/kg、気相中 H_2S 10 cm^3/m^3 に低下し、さらに距離が伸びると H_2S は検出されなくな

る。大涌谷の主要な蒸気井による造成泉は付近の湧泉や地下水等も加わり、大堰堤わきの分湯槽を経て仙石原方面へ1,200ℓ/min、強羅方面へ1,500ℓ/min送湯されている。その引湯管や貯湯槽等に硫黄を主とする温泉沈積物が付着する。特に蒸気井に直結する造成槽から大堰堤わきの分湯槽までの範囲は、年間数cmの厚さに付着して除去掃除を必要としている(平野他1965)。分湯槽では水中 H_2S 2.8mg/kg、気相中 H_2S 1,120 cm^3/m^3 である。これに加わる二号湧泉は深さ100mの横穴自噴泉でpH 6.4、水中 H_2S 29.1mg/kgと多く、黒色の硫黄化合物を含む。三号湧泉は地表水で H_2S はほとんど無く、褐色の酸化鉄を含む。分湯槽から約0.3km離れた中継槽Fでは水中 H_2S 0.3mg/kg、気相中 H_2S 80 cm^3/m^3 に低下し、さらに0.4km離れた中継槽Gでは H_2S 臭は認められるが検出限度以下である。

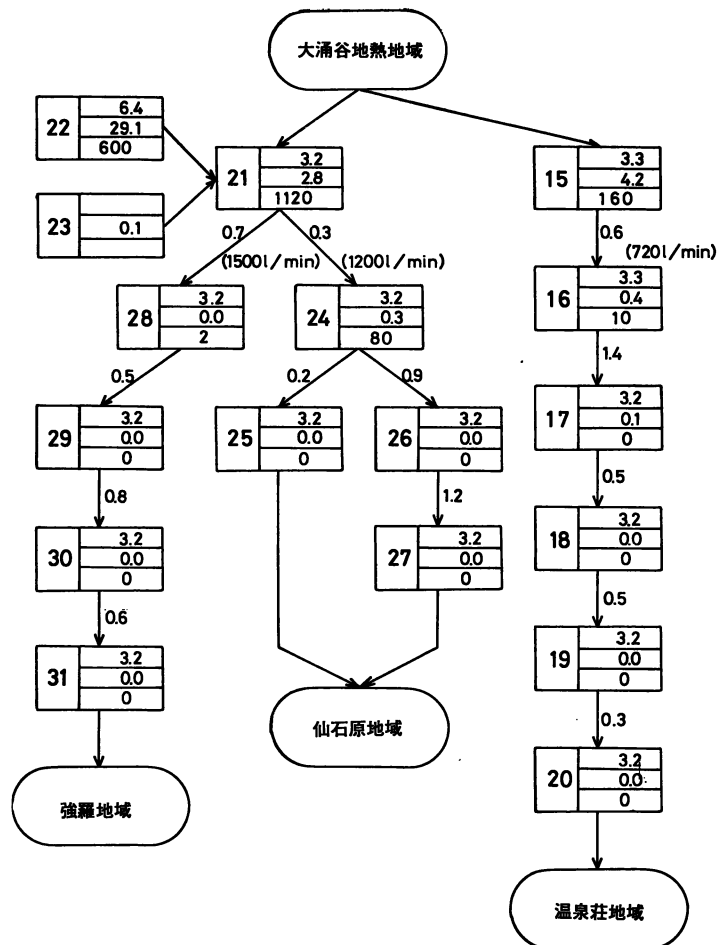


図5 大涌谷（温泉供給）の硫化水素
凡例は図1に同じ。

表4 大涌谷(温泉供給)の硫化水素

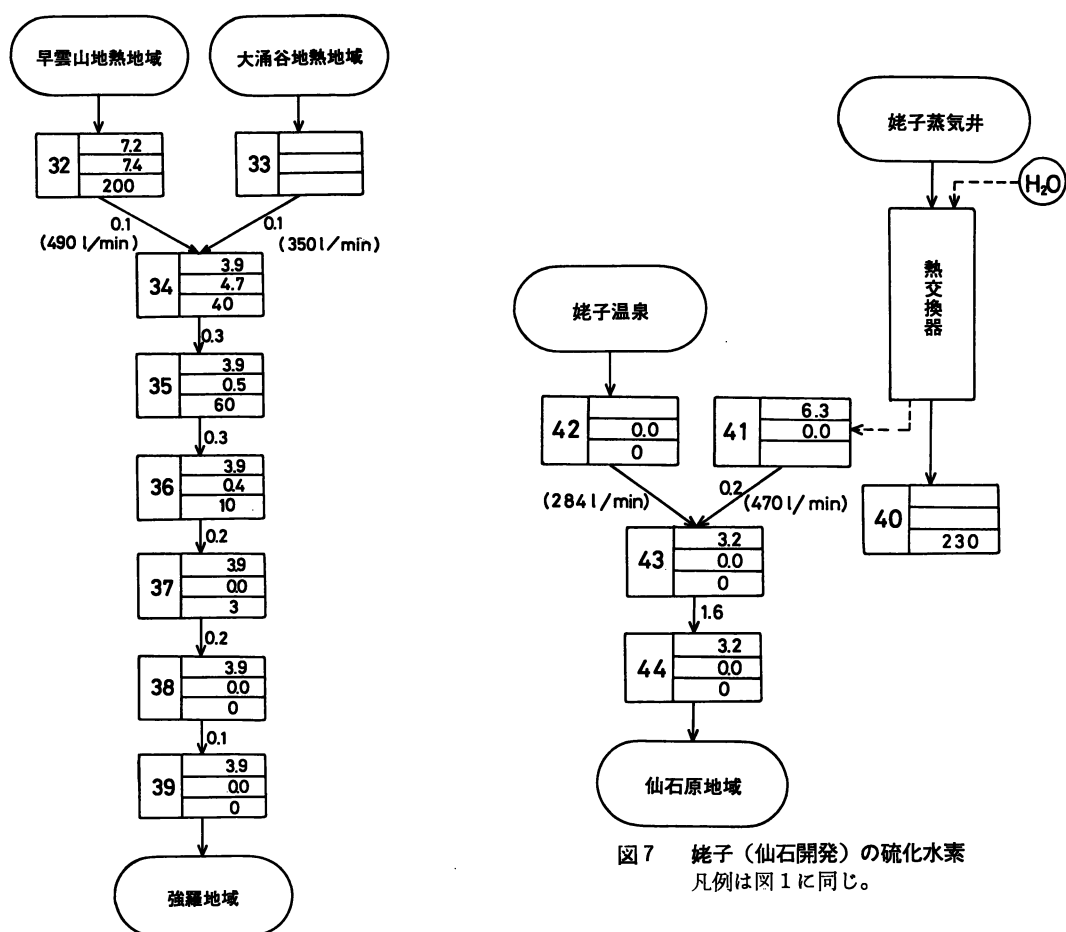
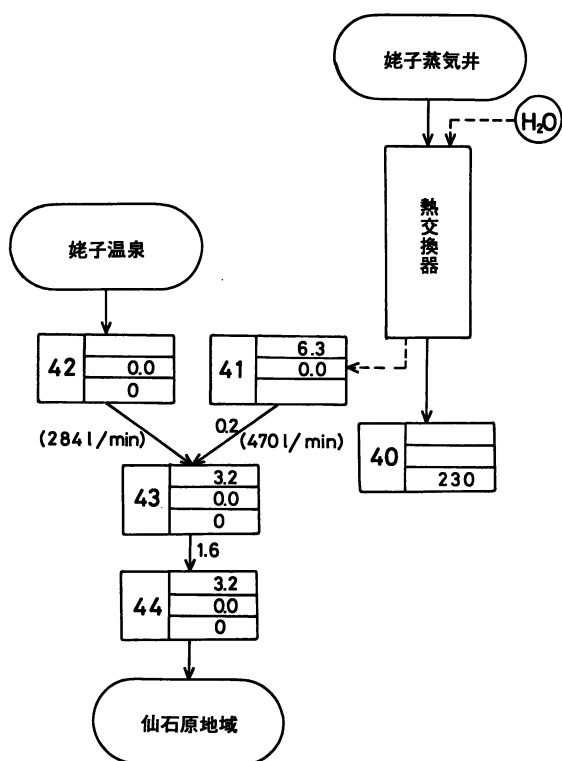
No.	名 称	測 定 日	泉 温 (℃)	pH	流 量 (ℓ/min)	水中H ₂ S (mg/kg)	気相中H ₂ S (cm ³ /m ³)
15	一号線起点	48. 1. 22.	70.8	3.3	720.	4.2	160.
16	中継槽 A	"	70.2	3.3		0.4	10.
17	" B	"	65.4	3.2		0.1	0.
18	" C	"	65.2	3.2		0.0	0.
19	" D	"	62.5	3.2		0.0	0.
20	" E	"	60.3	3.2		0.0	0.
21	分 湯 槽	48. 1. 23.	73.5	3.2	2700.	2.8	1120.
22	二号湧泉	"	65.8	6.4	42.	29.1	600.
23	三号湧泉	"	54.5			0.1	
24	中継槽 F	"	69.8	3.2	1200.	0.3	80.
25	" G	"	70.8	3.2		0.0	0.
26	" H	"	69.7	3.2	450.	0.0	0.
27	" I	"	66.6	3.2		0.0	0.
28	" J	"	68.1	3.2	1500.	0.0	0.
29	" K	48. 1. 22.	67.4	3.2		0.0	0.
30	" L	"	64.8	3.2		0.0	0.
31	" M	"	61.3	3.2		0.0	0.

早雲山(箱根登山株式会社)の系列調査

早雲山は大涌谷に優るとも劣らない地熱地域で、地すべり対策の蒸気井が掘さくされており火山活動は活発である。昭和27年に地すべり災害が発生した事はまだ記憶に新しい。箱根登山株式会社(箱根登山と略す)は、早雲山の蒸気井に沢水を混合して490ℓ/minを温泉造成し(計量槽A)、さらに350ℓ/minの大涌谷の造成泉を温泉供給より購入(計量槽B)して強羅地域の旅館や保養所に給湯している(表5、図6)。計量槽AではpH7.2と中性であり、計量槽BではpH3.2と酸性であるが、これは早雲山の造成泉では混合冷水に沢水を使用しているが、大涌谷の造成泉では地下水だけでなく酸性の地表水も多く加わっているからである。計量槽Aは水中H₂S7.4mg/kg、気相中H₂S200cm³/m³であるが、周囲1m離れると気相中H₂Sは空気に稀釈されて3cm³/m³に低下する。当日は雨天で臭気がやや強く感知された。中継槽Aでは中性(pH7.2)のH₂Sの多い造成泉と、酸性(pH3.2)のH₂Sの少ない造成泉と混合されてpH3.9、水中H₂S4.7mg/kg、気相中H₂S40cm³/m³になる。これはpH低下により水中H₂Sが気相中へ移動しやすくなり、さらに大気中に拡散される事で説明できる。

表5 早雲山(箱根登山)の硫化水素

No.	名 称	測 定 日	泉 温 (℃)	pH	流 量 (ℓ/min)	水中H ₂ S (mg/kg)	気相中H ₂ S (cm ³ /m ³)
32	計量槽 A	48. 1. 18.	58.7	7.2	490.	7.4	200.
33	" B	"	63.8	3.2	350.	0.4	0.
34	中継槽 A	"	57.7	3.9		4.7	40.
35	" B	"	59.7	3.9		0.5	60.
36	" C	"	58.4	3.9		0.4	10.
37	" D	"	59.2	3.9		0.0	3.
38	" E	"	58.6	3.9		0.0	0.
39	" F	"	56.6	3.9		0.0	0.

図6 早雲山(箱根登山)の硫化水素
凡例は図1と同じ。図7 焼子(仙石開発)の硫化水素
凡例は図1と同じ。

姥子（仙石高原開発株式会社）の系列調査

姥子は大涌谷の西斜面にあたり、2本の蒸気井が掘さくされている。仙石高原開発株式会社（仙石開発と略す）はF号蒸気井の横に熱交換器を設置して地下水を加熱している。湯ノ花ホテルでは浴槽の近くまで蒸気輸送後に熱交換しているが、姥子では付近の地下水が利用できる事と熱交換器の腐食が少ないので、熱交換後に加熱水を輸送している（図7、表6）。熱交換廃ガスはH₂Sを濃集するので危険であるが、排出口では気相中H₂S 230 cm³/m³と測定された。混合槽にて熱交換による加熱水470 ℓ/minとエアーストポンプ揚湯の酸性の第4号温泉284 ℓ/minと混合されて仙石原方面へ送湯される。

表6 姥子（仙石開発）の硫化水素

No.	名 称	測 定 日	泉 温 (℃)	pH	流 量 (ℓ/min)	水中H ₂ S (mg/kg)	気相中H ₂ S (cm ³ /m ³)
40	排 出 口	48. 1. 19.					230.
41	計 量 槽	"	69.3	6.3	470.	0.0	
42	第4号温泉	"	60.1		284.	0.0	0.
43	混 合 槽	"	65.4	3.2	754.	0.0	0.
44	貯 湯 槽	"	64.1	3.2		0.0	0.

泉 質

調査地域の温泉水の泉質を表7に示す。H₂Sを含有する温泉はpH 3～8の範囲にありpHが高いほどH₂Sの溶存量は多い。陽イオンについてはCa²⁺、Mg²⁺の溶存量がNa⁺、K⁺より多く、酸性の温泉はAl³⁺、Fe²⁺、Mn²⁺等金属類も多く溶存し、陰イオンについてはSO₄²⁻が圧倒的に多く、Cl⁻は少ない。

硫化水素の距離による減少

それぞれの系列について水中H₂S濃度を流下する距離に対してプロットしたものを図8に示す。ここで基点は最初の測定地点における水中H₂S濃度をとった。流下距離が伸びるにつれて水中H₂S濃度は指数関数的に減少し、約1 km 流下するとH₂Sはほとんど検出されなくなる。但しpH 中性の温泉はH₂Sが減少しにくい。このように水中H₂S濃度が流下距離とともに減少する理由は、

- (1) 大気との接触により次式の平衡が右にずれる。



- (2) 溶存酸素により酸化される。



- (3) pH 変化、温度変化に伴うH₂Sの減少等が考えられる。実際にはこれらの効果が相乗的に作用しているのであろう。

表7

泉

質

(分析の単位はppm)

名	称	松坂屋源泉 (No. 1)	箱根町造成 泉(蒸気+ 阿字ヶ池)	温泉供給 (第1号線)	温泉供給 (第2-3号線)	仙石開発 (No. 43)	大涌谷二 号湧泉 (No. 22)	大涌谷 分湯槽 (No. 21)	箱根登山 (No. 32)	仙石開発 (F号 造成泉)
採水日		48.1.16	47.5.15	44.8.8	44.8.8	48.1.19	48.1.23	48.1.23	48.1.18	46.2.26
深さ	(m)									
温泉温	(℃)	58.9	74.8	73.5	69.6	65.4	65.8	73.5	58.7	58.
温泉量	(ℓ/min)	159.	110.	718.	2350.	754.	42.	2700.	490.	n.d.
pH		7.2 (7.66)	3.8 (3.60)	(3.40)	(3.10)	3.2 (2.99)	6.4 (6.42)	3.2 (3.04)	7.2 (7.11)	5.2 (5.13)
比電導度	($\mu\text{S}/\text{cm}$)(20℃)	1225.	719.8			947.9	1733.	1510.	162.0	
蒸発残留物	(ppm)	1205.	734.	1351.1	1531.8	570.	1786.	969.	140.	192.5
H ⁺			0.251	0.401	0.800	0.63		0.64		
Li ⁺			0.004	0.0120	0.052	0.003				
K ⁺		7.64	2.72	2.40	6.00	5.12	6.08	4.04	1.92	1.64
Na ⁺		75.5	23.6	90.0	80.5	25.0	66.0	45.7	8.8	7.00
Ca ²⁺		147.	54.4	174.	182.	45.6	281.	95.6	7.91	12.4
Mg ²⁺		50.6	22.6	55.3	44.9	12.8	68.5	44.0	3.62	6.20
Fe ²⁺ +Fe ³⁺		0.	0.31	Fe ²⁺ 8.79 Fe ³⁺ 1.43	Fe ²⁺ 18.6 Fe ³⁺ 1.82	0.89	0.10	4.42	0.10	0.18
Al ³⁺		0.	19.5	13.7	16.0	3.7	0.01	4.00	0.17	0.48
Mn ²⁺		1.05	1.02	5.43	4.89	0.36	4.80	2.30	0.	
Cl ⁻		5.59	5.34	42.11	42.61	3.24	50.6	84.7	1.90	11.7
HSO ₄ ⁻			3.49	11.9	18.8	11.7		9.0		
SO ₄ ²⁻		530.	412.	887.	882.	277.	754.	432.	74.0	50.6
H ₂ PO ₄ ⁻				0.310	0.320					
HCO ₃ ⁻		196.					96.4		n.d.	32.4
CO ₃ ²⁻		0.19					0.22			
BO ₂ ⁻		0.02					0.005		0.02	
HSiO ₃ ⁻		0.49							0.13	
HS ⁻		10.7					5.26		4.2	
H ₄ SiO ₃		155.	141.	254.	227.1	177.	212.	140.	42.2	52.2
HBO ₂		1.96	17.4			6.61	3.51	8.15	2.40	
CO ₂		29.6					92.7			20.5
H ₂ S		7.66	34.6	2.10	0.	0.	23.7	2.8	3.0	43.9
総計		1219.	738.	1548.	1537.	570.	1665.	878.	150.	239.2
療養泉の泉質		石膏硫化 水素泉	単純硫化 水素泉	石膏泉	石膏泉	単純温泉		単純硫化 水素泉		単純硫化 水素泉

硫黄の安定領域

25°C, 1 atm における硫黄種の Eh-pH 関係を図 9 に示す (GARRELS 1965)。pH の低い酸性側に結晶硫黄 (Sc) の安定領域が見られるのが注目される。全硫黄濃度 (ΣS) が減少すると Sc の安定領域がせばめられる。大涌谷 (温泉供給) や湯ノ花沢 (箱根町) の造成泉は pH $\approx$ 3 酸性なので $\Sigma S=10^{-3.8}$ mol/l (H_2S として 5.4mg/kg) の時に Sc, H_2S_{aq} , $SO_4^{2-}{}_{aq}$ の 3 相が共存する。 ΣS が多くなれば H_2S_{aq} は Sc として除かれやすい。実際に造成槽や引湯管に硫黄の結晶が付着している。芦ノ湯 (松坂屋) 等の pH $\approx$ 7 中性の温泉では水中 H_2S は減少しにくい事も図から読みとれる。

さらに、硫黄種の log P_{O_2} -pH 関係について全圧 1 atm, $\Sigma S=10^{-3}$ mol/l の時の温度変化を図示した (図 10)。この図を描くについては GARRELS (1965), KRAUSKOPF (1967), ELLIS 他 (1967), HELGESON (1969) の数値を使用した。平衡定数の温度変化は実測値以外は VAN'T HOFF の式より計算した。図より Sc の安定領域は温度低下につれて拡大し、硫黄の結晶を析出させやすくなる事がわかる。

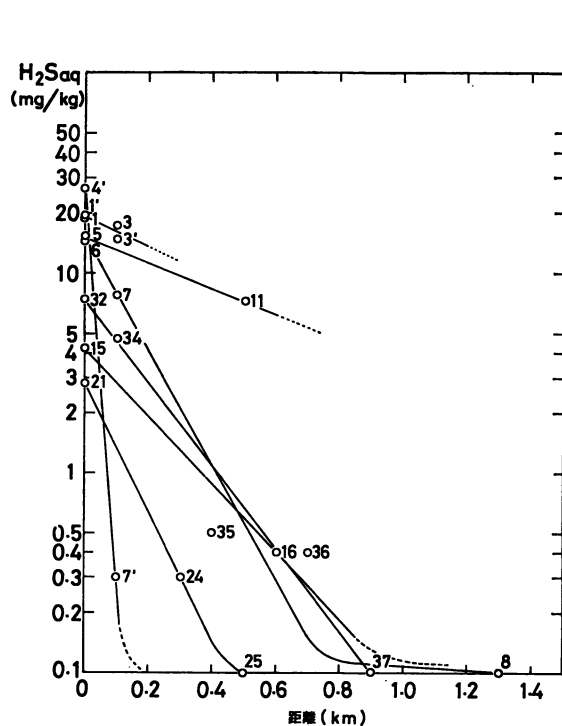


図 8 水中硫化水素濃度の流下距離による減少
最初の測定地点を基点にした。

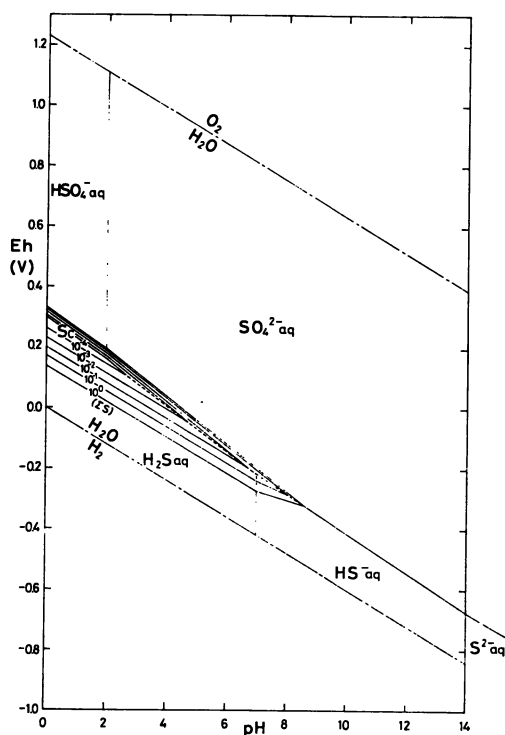


図 9 硫黄の Eh-pH 図
25°C, 全圧 1 atm (GARRELS 1965)

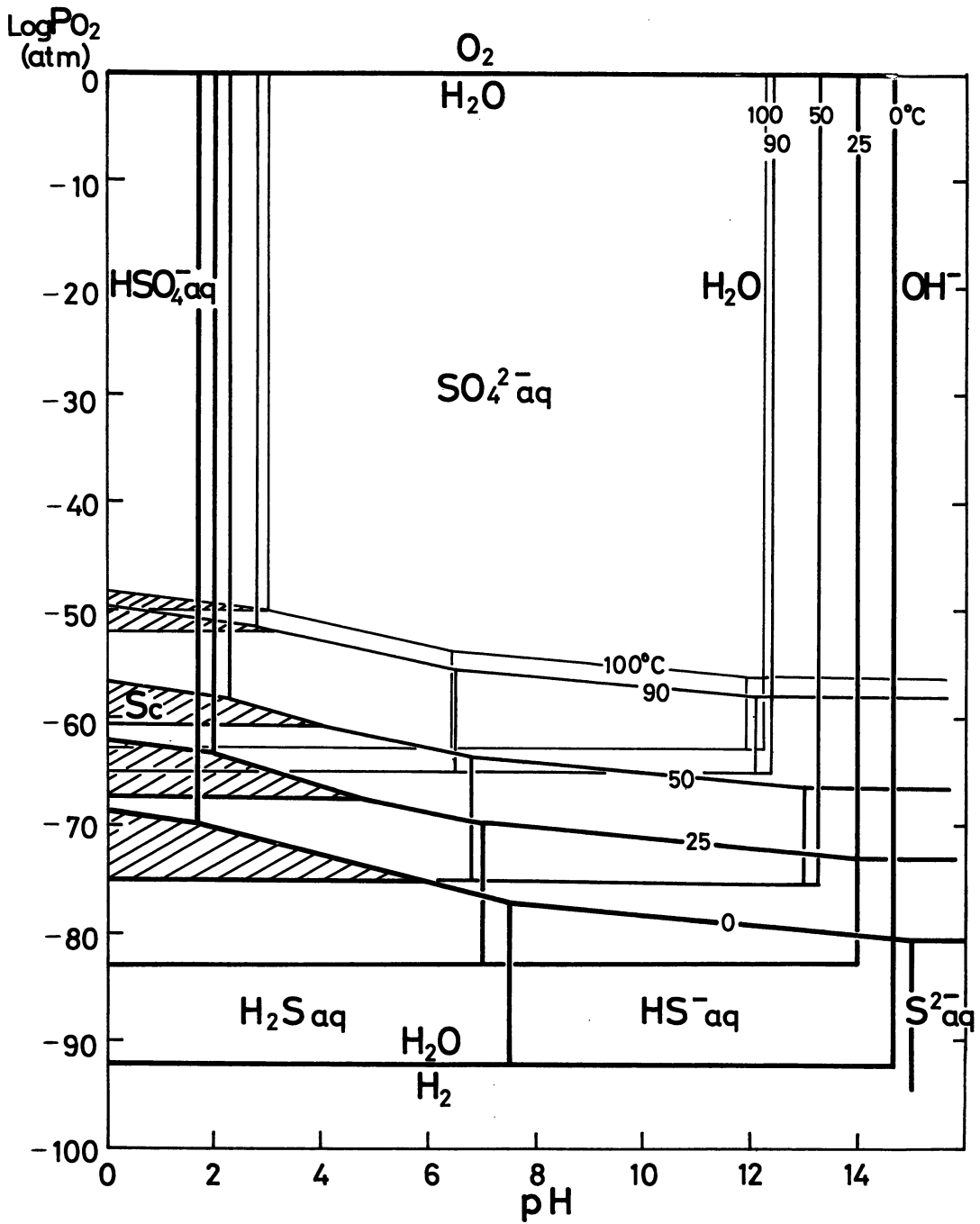


図10 硫黄の $\log P_{O_2}$ -pH 図
全圧 1 atm, $\Sigma S = 10^{-3} \text{ mol/l}$

硫化水素の平衡定数

H_2S の平衡定数は ELLIS 他 (1967) が分光学的な手法を用いて $20\sim 90^\circ\text{C}$ の範囲で求めている。



また、化学便覧には水に対する H_2S ガスの溶解度が載せられている (図11)。これより H_2S の気液平衡定数を求めた。



それらをまとめて表 8, 図12に示す。

表 8 硫化水素のイオン化定数および気液平衡定数

	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C	90 °C	95 °C
pK ₁	7.5	7.0	6.8	6.6	6.5	6.5
pK ₂	15.0	14.0	13.0	12.5	12.1	12.0
pK _p	0.7	1.0	1.3	1.6	1.9	2.3

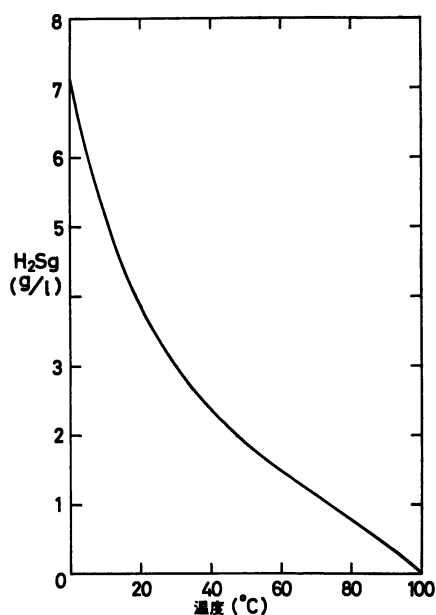


図11 水に対する H_2Sg の溶解度

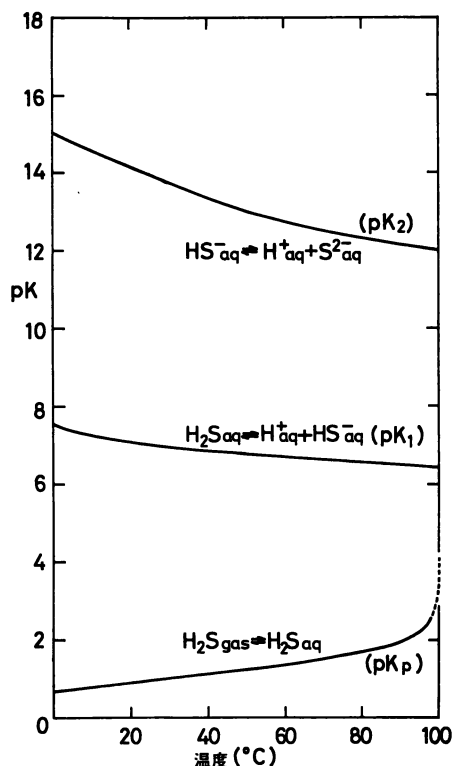


図12 硫化水素の平衡定数

硫化水素濃度と pH の関係

K_1, K_2, K_p より平衡状態について全圧 1 atm, $\Sigma S=10^{-4}\text{mol/l}$ の時の $a_{H_2S}, a_{HS^-}, a_{S^{2-}}$ (mol/l) および $PH_2S(\text{atm})$ と pH の関係を温度変化とともに図 13 に示す。溶液中では $pH < 7$ で H_2S_{aq} が多く, $7 < pH < 13$ で HS^-_{aq} が多く, $pH > 13$ で S^{2-}_{aq} が多くなっている。気相中では PH_2S は $pH < 5$ で変化ないが, $pH > 7$ で著しく低下する。

$$\Sigma S = a_{S^{2-}} + a_{HS^-} + a_{H_2S}$$

$$a_{S^{2-}} = K_1 K_2 \Sigma S / (K_1 K_2 + K_1 a_{H^+} + a^2_{H^+}) = K_1 K_2 C$$

$$a_{HS^-} = K_1 a_{H^+} C \quad a_{H_2S} = a^2_{H^+} C$$

$$PH_2S = a_{H_2S} / K_p = a^2_{H^+} C / K_p$$

硫化水素中毒事故対策

H_2S ガスの毒性はシアン化水素や一酸化炭素の毒性に匹敵するが、卵の腐敗臭、硫黄臭や火山噴気等匂いはなじみ深く、それがかえって危険性を安易に考えがちである。 H_2S ガスは空気よりも重く(密度 1.539g/l)、水に溶けやすく(0°C で $7.066\text{g } H_2S / \text{l} \cdot H_2O$)、高濃度 ($150\text{cm}^3/\text{m}^3$ 以上) になると臭気が感じられなくなる。 H_2S による事故は火山噴気や硫黄臭等によるもの及び工場や実験室等で取扱不注意によるものがある。 H_2S 事故の報告は数多くなされている(樋口他1973, 平賀他1973, 岩田1972, 大木他1973, 田所1973) が、事故そのものが突発的であり再現性に乏しいので、中毒事故の予知と対策は難しい。これらの事故は気象条件と地形によって、いずれも H_2S ガスが高濃度に滞留しやすい環境にあったと思われる。 H_2S 中毒事故を未然に防止する対策としては (1) H_2S の危険性を認識させる。(2) 硫黄地域では気象条件(無風状態で湿度の高い場合は特に危険)や地形(凹地はガスがよどみやすい)に充分注意する。(3) 入浴中の事故防止として浴槽の換気を良くする。(4) 応急処置を速やかに行なう。(5) 種々の気象条件における H_2S 濃度の測定は困難を伴うが、危険予知の指標となり得るので連続的な調査が望ましい。

浴室調査

蒸気造成泉、硫化水素泉を利用している末端の浴室、浴槽において数箇所の旅館、保養所等の水中 H_2S 濃度を測定した(表 9)。芦ノ湯(松坂屋)の水中 H_2S が多く出ているが、 20mg/kg 以下であり、換気に充分注意すればそれほど問題はない。参考までに以前入浴中に事故のあった湯ノ花沢自然湧出泉は、水中 H_2S $7\sim 300\text{mg/kg}$ 、気相中 H_2S $60\sim 300\text{cm}^3/\text{m}^3$ となっている(岩田1972)。

まとめ

硫化水素事故防止対策の一環として箱根の造成泉や硫化水素泉の H_2S 濃度を測定した。温泉水中の H_2S は低温で pH が高いほど溶存量は多い。大気圧のもとで温度が上昇すると H_2S は気相に移り

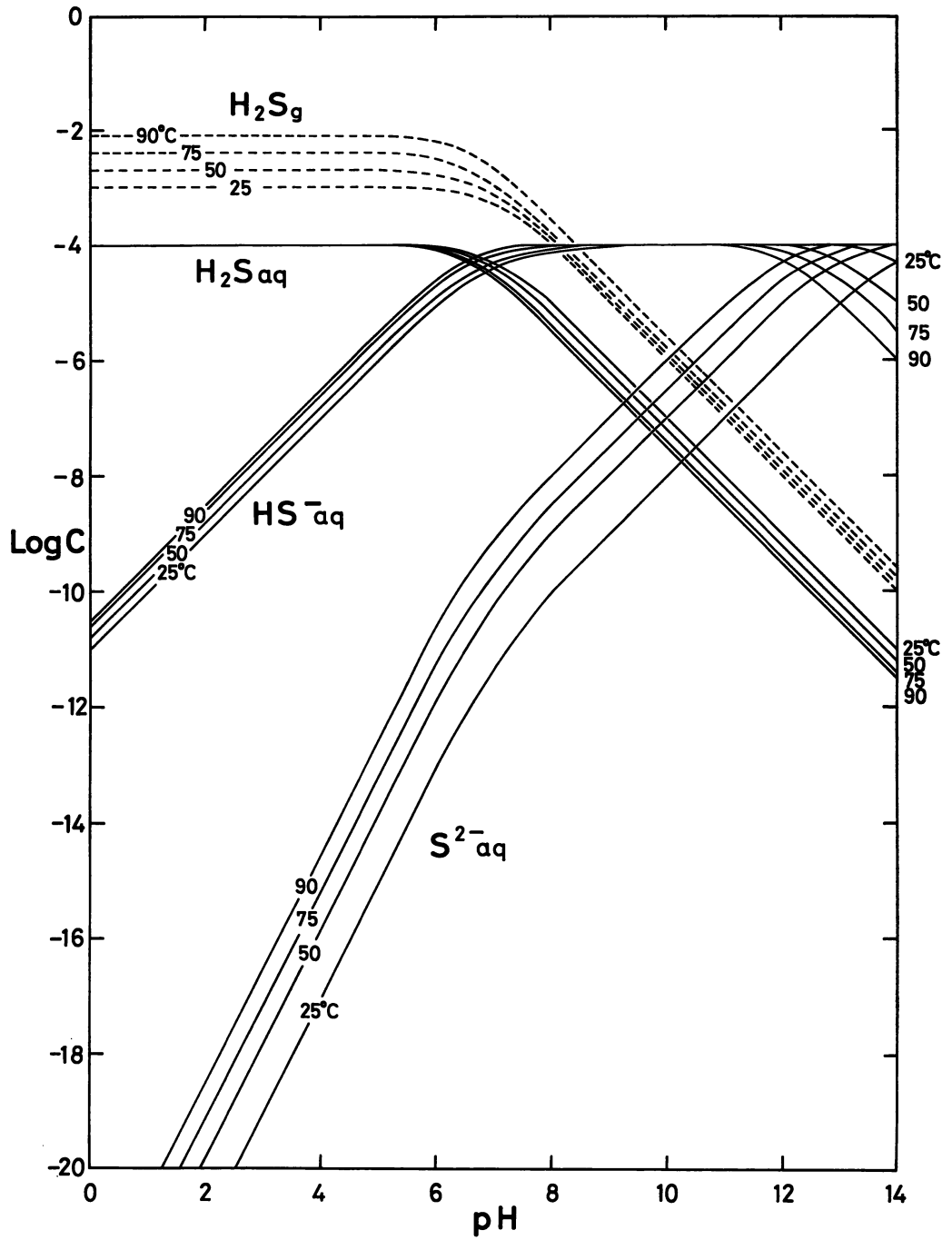


図13 硫化水素濃度とpHの関係
 全圧 1 atm, $\Sigma S = 10^{-4} \text{ mol/l}$
 点線は H_2S_g 分圧(atm)を示す。

表9 硫化水素泉浴室調査

名 称	測 定 日	気 温 (℃)	泉 温 (℃)	pH	水中H ₂ S (mg/kg)	備 考
松坂屋大風呂 蛇 口	48.1.29 17:00		55.7	7.6	18.1	曇
“ 大風呂 浴 槽	“ “		44.5	8.0	3.4	
“ 仙 液 湯	“ 18:00	4.3	40.6	8.2	3.5	
“ 芦笛にて 蛇口	“ 19:00				13.7	
“ “	48.1.30 7:00	6.3	54.1	7.6	18.5	晴, 気圧925mb
“ 芦笛にて 浴槽	48.1.29 19:00				2.7	入浴直後
“ “	48.1.30 7:00		41.3	8.1	1.5	使 用 前
旭 ダ ウ 蛇 口	48.1.31 15:00	12.0	61.4	3.1	0.0	女子風呂
“ 浴 槽	“ “		53.5	3.1	0.0	
静 函 荘 (登山)	“ “		51.8	3.1	0.0	女子風呂
第 一 勸 銀	48.2. 1 18:00		57.7	3.0	0.0	
ロ ッ ジ 富 士 見 苑	“ 18:30		44.5	3.0	0.0	
日本興業銀行山の上荘	48.2.12 15:30	9.0	49.0	3.1	0.0	
立 正 校 正 会	“ “		49.8	3.1	0.0	
俵 石 閣	48.2.14 15:00		50.0	3.0	0.0	
住 友 重 機	“ 15:30		56.0	3.0	0.0	
静 山 荘	48.2.19 16:00	10.5	62.3	3.0	0.0	
東 京 航 空 計 器	“ 17:00		34.0	3.2	0.0	
函 嶺 荘	48.2.21 15:00	9.0	57.8	3.1	0.0	
丹 光 荘	“ 16:00		57.0	3.1	0.0	
芦 の 湖 園	48.2.23 16:30	13.2	50.0	8.2	0.0	
東 レ	“ 17:00		59.7	6.7	0.0	
千 葉 興 業 銀 行	48.2.26 16:00	6.0	57.5	3.6	0.0	曇
国 鉄 共 済	“ 16:30		57.7	3.7	0.0	家族風呂
甲 子 園	48.2.28 16:30		59.0	3.2	0.0	
ト キ コ	“ 17:00	9.5	52.3	3.3	0.0	

やすくなり、100℃ではすべて気体になる。芦ノ湯（松坂屋）では浴槽の気相中 H₂S は減少しているが、水中 H₂S は pH が高いのでそれほど低下していない。蒸気造成泉の H₂S 濃度は造成槽からの流下距離が伸びるにつれて結晶硫黄の沈積、大気中の酸素による酸化などにより減少する。造成槽から約0.5~1km 流下すると H₂S はほとんど検出されなくなる。蒸気を熱交換器に通して冷水を加熱している場合は熱交換廃ガス中に H₂S が濃集されるので、これらの処理方法に注意したい。

謝 辞

箱根町公営事業課勝俣菊宜課長(当時), 勝又一係長, 小林慎一氏および松坂屋旅館, 湯ノ花ホテル, 箱根温泉供給株式会社, 箱根登山株式会社, 仙石高原開発株式会社, 国土計画興業株式会社から配管図を頂いた。神奈川県生活環境課鈴木長谷雄係長(当時), 中出悟氏(当時)は調査に協力された。温泉研究所大木靖衛所長, 平賀士郎科長には有益な助言を頂いた。温研小鷹滋郎氏, 小梶藤幸氏, 広田茂氏, 大山正雄氏, 伊東博氏は現地調査に協力された。以上の方々に厚く御礼申し上げる。なお, この調査は神奈川県衛生部温泉等研究調査費によった。

参 考 資 料

- BARNES, H.L. (1967), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Holt, Rinehart and Winston Inc.
- ELLIS, A.J. and N.B. MILESTONE (1967), The ionization constants of hydrogen sulfide from 20 to 90°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 31, 615—620.
- ELLIS, A.J. and W. GIGGENBACH (1971), Hydrogen sulfide ionization and sulfur hydrolysis in high temperature solution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 35, 247—260.
- GARRELS, R.M. and C.L. CHRIST (1965), *Solution, Minerals, and Equilibria*, Harper & Row Inc.
- HELGESON, H.C. (1969), Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures, *American J. Sci.*, Vol. 267, 729—804.
- 樋口洋一郎, 中島克行, 高橋勇夫, 斎藤 譲, 滝島常雄, 原田賢治, 狩野和男, 福島一郎 (1973), 火山ガスの急性中毒学的研究, 群馬県衛生部薬務課, 群馬県衛生研究所調査報告, 2—9.
- 平賀士郎, 鈴木孝雄 (1973), 大涌谷における硫化水素中毒事故調査 (I), 神奈川温研報告, Vol. 4, No. 2, 47—54.
- 平野富雄, 大木靖衛, 田嶋鍬子 (1965), 箱根大涌谷の温泉沈積物, 温泉工学会誌, Vol. 3, No. 3, 131—138.
- 平野富雄, 大木靖衛, 栗屋 徹 (1973), 箱根町蒸気造成温泉のアルミニウム沈澱物について, 神奈川温研報告, Vol. 4, No. 2, 65—72.
- 平野富雄, 大木靖衛, 栗屋 徹, 鈴木孝雄 (1974), 箱根町蒸気造成温泉のアルミニウム沈澱物について (その2), 神奈川温研報告, Vol. 5, No. 2, 59—66.
- 広田 茂, 平野富雄, 大木靖衛 (1974), 箱根大涌谷の新噴気, 神奈川温研報告, Vol. 5, No. 1, 23—30.
- 一岡雅巳 (1972), 無機地球化学, 培風館.
- 岩崎岩次 (1970), 火山化学, 講談社.
- 岩田義徳 (1972), 箱根湯ノ花沢温泉硫化水素中毒死亡事故について, 神奈川温研報告, Vol. 3, No. 3, 143—150.
- KRAUSKOPF, K.B. (1967), *Introduction to geochemistry*, McGraw-Hill Inc.
- 日本化学会 (1966), 化学便覧基礎編 II, 丸善.
- 日本地熱調査会 (1970), 日本の地熱資源, 地熱, 別冊第3号.
- 新良宏一郎, 庄野利之, 増田 勲 (1973), 大気汚染の測定, 化学同人.
- 野口喜三雄, 西井戸敏夫 (1969), 富山県立山地獄谷温泉における銅, 亜鉛, 鉛の挙動, 日化誌, Vol. 90, No. 8, 781—786.
- 大木靖衛, 平野富雄 (1970), 箱根火山の温泉, 箱根町集団施設地区計画調査報告書, 神奈川県, 140—168.
- 大木靖衛, 平野富雄, 小鷹滋郎 (1973), 大涌谷における硫化水素中毒事故調査 (II), 神奈川温研報告, Vol. 4, No. 2, 55—64.
- 田所作太郎 (1973), 火山性硫化水素の毒性をめぐって, 化学と生物, Vol. 11, No. 11, 735—742.



写真1 湯ノ花沢（箱根町）の
造成槽と湯畑



写真2 大涌谷（温泉供給）の
一号線起点

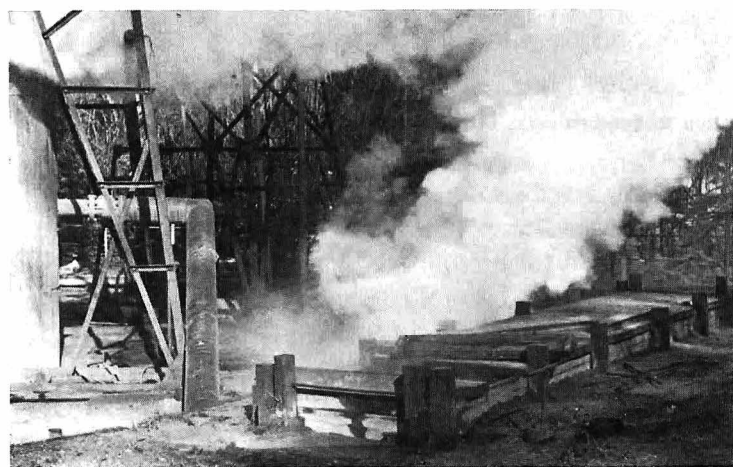


写真3 姥子（仙石開発）の
熱交換器