

平成 19 年 6 月

原 著

積雪下の空洞中の硫化水素濃度

秋田大学名誉教授

松葉谷 治

(平成 19 年 1 月 15 日受付, 平成 19 年 2 月 21 日受理)

Hydrogen sulfide concentration in a cavity under snow cover

Osamu MATSUBAYA

Akita University

Abstract

At a snowed area, a cavity is often formed under the snow cover by water flow. If the flowing water dissolves hydrogen sulfide, concentration of hydrogen sulfide in air in the cavity rises, because of degassing of hydrogen sulfide from the water. If a person stands on snow surface upper such a cavity and if ceiling of the cavity collapses under his foot, he breathes hydrogen sulfide and meet with a quite serious accident. Hydrogen sulfide concentration in such a cavity was estimated based on extrapolation of hydrogen sulfide solubility from 1 atmospheric pressure to much lower pressure by application of the Henry's law. If hydrogen sulfide concentration of flowing water is in a range of 5~15 ppm, for instance at 15°C, the hydrogen sulfide concentration in the cavity reaches a range of 1,000~3,000 ppm at equilibrium. Such concentration is high enough to kill persons. Time duration till the equilibrium was estimated by a model of continuous water flow as the following. A constant volume of water is taken into the cavity at a content time interval, and hydrogen sulfide concentration of the water is equilibrated with the air in the cavity, and then the water is taken out the cavity at the same time at the next take-in of constant volume water. The time duration for the equilibration depends on the ratio of the cavity volume and the water volume taken into for a definite time duration, which corresponds the rate of continuous water flow. If the volume of cavity is 100 times of the volume of water taken for 1 hour, for example, after 3 days concentration in the cavity reaches about 90% of the equilibrium concentration.

Key words : Hydrogen sulfide, Cavity under snow, Degassing, Gas accident

要 旨

積雪地では、流水により積雪の下部にしばしば空洞が形成される。流水に硫化水素が溶存している場合には、空洞中の空気の硫化水素濃度は水からの硫化水素の脱気により高くなる。もし人がそのような空洞上の雪面に立ち、空洞の天井が抜け落ち、その人が空洞中に転落すると、硫化水素を吸い込み、深刻な事故となる。そのような空洞中の硫化水素濃度を 1 気圧下の硫化水素の溶解度をヘンリーの法則を用い低圧側に外挿することにより求めた。流水の硫化水素濃度が 5~15 ppm の場合、例えば 15°C では、空洞中の硫化水素濃度は 1,000~3,000 ppm となる。そのような濃度は人が死亡するような高いものである。空洞中の硫化水素濃度が平衡状態に達するまでの時間を、連続した水の流入を次のモデルで表し推定した。一定容積の水が一定の時間間隔で空洞中に入り、その水と空洞中の空気の間で硫化水素の溶解平衡が達成した後に、次の水が入ると同時に空洞の水が外に出る。結果として、平衡に達するまでの時間は空洞の体積と一定時間内に空洞中に入る水の体積、すなわち連続して流入する水の単位時間当りの流入量の比に関係することが判明した。例えば、空洞の体積が 1 時間に流入する水の量の 100 倍の場合、3 日後に平衡濃度の 90% に達する。

キーワード：硫化水素、雪洞、脱気、ガス事故

1. はじめに

温泉や噴気の活動が盛んな地域では、硫化水素による人身事故がしばしば起こっている。日本国内におけるそのような事故の要因については小坂ら (1998) が詳細に検討している。それらの要因に共通する現象として次のことが挙げられる。発生源 (供給源) から大気中に放出された硫化水素は、地形や気象条件により大気の混合が十分には行われない場合、広範囲に拡散することなく発生源付近に滞留し、付近の大気中の硫化水素濃度が高くなる。例えば、火山ガスの噴気孔の周辺では、火山ガスの主成分である水蒸気は噴出後凝縮し水滴となるので、凝縮しない二酸化炭素と硫化水素を主成分とする気体が周辺に放出される。その結果、もし周辺の大気の混合が弱い場合、その付近の大気中の硫化水素濃度が高くなる。あるいは、温泉の浴室の場合、温泉水に溶存している硫化水素が湯の表面から脱気し、空气中に拡散していく。その場合、浴室の換気が十分でないと、浴室中、特に湯面の直上の硫化水素濃度が高くなり、人身事故の原因となる。

積雪地では、噴気孔の周辺の雪が融け、生じたすり鉢状のくぼ地に硫化水素が濃集し、そこに転落した人が事故に遭う例が知られている。ところが、それとは全く異なる形の事故が 2005 年 12 月に秋田県泥湯温泉で起こった。それは、積雪の下部に流水により空洞が生じ、その中に硫化水素が濃集していたところに、空洞上の雪面に立った人が空洞の天井部分を踏み抜き、空洞中に転落し死亡するという事故である。同様な事故が建造物の際で起こった例は小坂ら (1998) に紹介されているが、自然界ではめずらしい例ではないかと思われる。硫化水素が空洞中に濃集する過程としては、付近に低温の噴気孔 (硫気孔) があり、そこから放出された硫化水素が地表と積雪の間を移動してきたという可能性も考えられるが、しかし、より可能性の高い過程として流水中に溶解していた硫化水素が脱気したのではないかと推定される。そこで、本研究では、そのような脱気により空洞中の硫化水素濃度がどの程度まで高くなるかを硫化水素の水への溶解度をもとに検討した。

2. 硫化水素の水への溶解量

2.1 純水への溶解度

気体の水への溶解度は、一般には、その気体の圧力が 1 気圧のときの溶解量を実験的に測定することで求められる。溶解度を表す単位としては、一定体積の水に溶解した気体の量を気体の状態での

体積で表し、水の体積に対する比として表す方法、あるいは一定体積に溶解する気体の量を質量で表す方法が主に用いられる。

図1は、硫化水素の水への溶解度の温度変化を、硫化水素の圧力が1気圧のときに1リットルの水に溶解する量をグラムとして表したものである。15°Cでは4.4 g/l、これは0.13 mol/lであり、40°Cでは2.5 g/l、すなわち0.07 mol/lであり、温度が低いほど溶解量は大きい。

硫化水素は水に溶解すると次式で示すように2段に解離し、 H_2S （遊離硫化水素）と HS^- 及び S^{2-} の2種類のイオンになる。

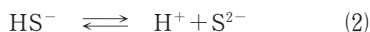
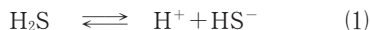


図1に示した硫化水素の溶解度はこれら3種類の化学種の溶解量を加え合わせた総量である。3種類の溶存化学種の濃度の割合はこれらの解離反応の平衡定数を用いて求めることができる。その概略は次のようなものである。式(1)の平衡定数(K)は常温から100°C位の温度範囲では、 $K=10^{-7}$ 程度であるので、中性の水(pH=7)、すなわち H^+ の濃度が 10^{-7} mol/lの場合 H_2S 濃度と HS^- の濃度がほぼ等しくなり、 S^{2-} の濃度はそれよりも桁違いに小さい。しかし、硫化水素が純水に溶解した場合は、式(1)に示すように H_2S の解離により H^+ が生じ、水が酸性になる(pH=4程度)。その結果、溶存する硫化水素の大部分は H_2S となり、 HS^- はその1%以下となる。

なお、水が純水ではなく、温泉水のように他の溶存成分を含む場合は、溶存化学種の平衡関係は上記よりも複雑になる。しかし、硫化水素を含む温泉水は多くの場合酸性であることを考慮すると、上記のように溶存する硫化水素はほとんどすべて遊離硫化水素(H_2S)として存在するので、他の溶存成分の影響は小さいと考えられる。

2.2 空気に含まれる低濃度の硫化水素

温泉や噴気の活動がある地域では、空気中の硫化水素濃度は高くても100 ppm程度であり、死亡事故が起こるような場合でもおそらく数千 ppm以下であろう。また、温泉水の硫化水素濃度は多くの場合数十 ppm以下である。そのような濃度は図1で示した1気圧あるいは数 g/lと比較すると著しく低い濃度である。そこで、そのような低濃度範囲での溶解を考えるためには、図1に示した溶解度を低濃度範囲に適用する方法を検討しなければならない。硫化水素の圧力が1気圧のときの溶解度(図1)から硫化水素の圧力の低いときの溶解量を推定する方法として、最も簡単なものの1つとしてヘンリー(Henry)の法則を用いる方法がある。ヘンリーの法則とは気体の液体(水以外でも可)への溶解量は気体の圧力に比例するというものであり、次式で表される。

$$P = kC$$

(3)

ここで、 P は硫化水素の圧力、 C は水中の硫化水素の濃度、 k は比例定数である。ヘンリーの法則を

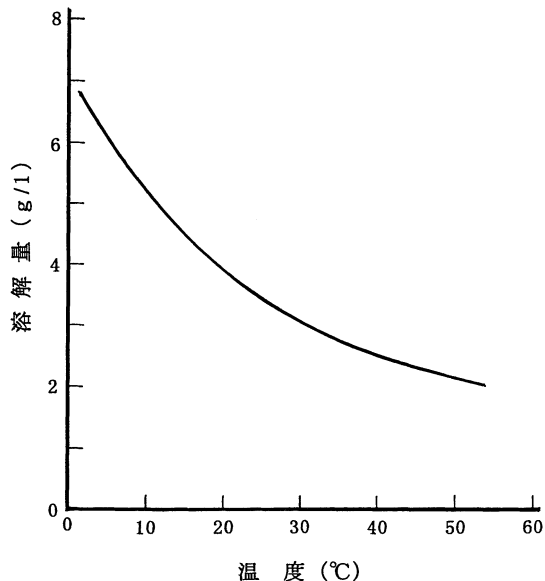


Fig. 1 Hydrogen sulfide solubility in water under 1 atmospheric pressure. After Jikken Kagaku Binran (1961)

図1 硫化水素の水への溶解度(1気圧下)。実験化学便覧(1961)による。

用いて圧力の高いところでの測定値を圧力の低いところに適用するためには、気体の非理想性や水溶液中の化学種の非理想性を問題にしなければならない。しかし、ここでは、空気中の硫化水素濃度が人身事故を起こすような高濃度になるか否かを知ることが目的であり、厳密な議論は必要ないであろう。したがって、式(3)中の圧力、 P としては空気中の硫化水素の圧力(分圧)を用いても差しつかえない。また、濃度 C は原理的には遊離硫化水素の濃度であるが、上記のように水が酸性の場合溶存硫化水素のほとんどすべてが遊離硫化水素として存在するので、総溶解量を用いることができる。

図2は、図1に示した溶解度から式(3)の比例定数、 k を求め、一例として水温が5°Cと15°Cの場合について、空気中の硫化水素濃度(分圧と全圧の比をppmで表す)と水中の硫化水素濃度(ppm)の関係を示したものである。この図から明らかに、水中の硫化水素濃度が例えば10ppmの場合、空気中の平衡状態の硫化水素濃度は水温が5°Cで1,600ppm、15°Cで2,200ppmとなる。このような濃度は死亡事故が起こるような高い濃度である。なお、水温が高いほうが空気中の平衡濃度が高い理由は、図1から分かるように高温のほうが水への溶解量が少ないので、同じ溶解量(濃度)になるためには高い圧力が必要であることによる。

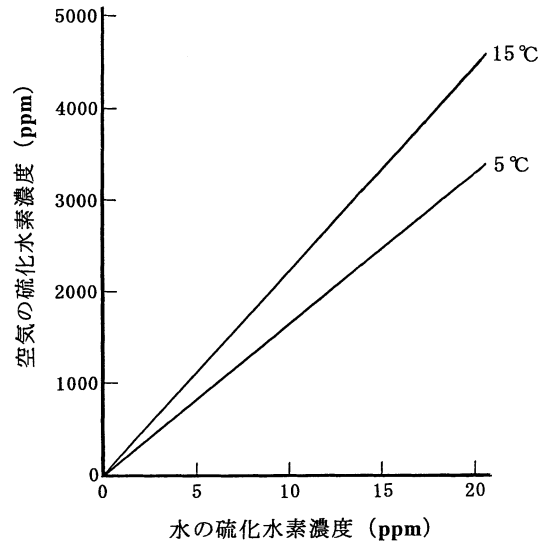


Fig. 2 Hydrogen sulfide concentration in air equilibrated with water dissolving hydrogen sulfide in a range of ppm concentration.

図2 硫化水素が ppm 濃度で溶存する水と平衡な空気中の硫化水素濃度。

3. 平衡濃度への到達時間

流水から脱気する硫化水素が空洞中に蓄積し、図2に示すような平衡濃度に達するまでの時間はモデル計算により推定することができる。流水が空洞中を一定の流量で連続して流れ、その間に硫化水素が脱気し、空洞から流出する時点でその時の空洞中の空気と溶解平衡になると仮定すると、その過程を図3に示すモデルで表すことができる。すなわち、空洞中に一定の硫化水素濃度の水が一時に一定量入り、硫化水素が脱気し、空気と水の間で溶解平衡が達成する。その後、その水は空洞外に取り出され、新たに前と同じ硫化水素濃度で同じ量の水が空洞中に入り、脱気が起こり、溶解平衡となる。この操作を一定の時間間隔で繰り返すことにより、一定流量の連続した水の流れと空洞中でその時の空気と溶解平衡になるのまでの脱気を表すことができる。この過程は次のように数式で表すことができる。

図3において、空洞中の空気の硫化水素圧力を P 、体積を V_a 、一時に入る水の硫化水素濃度を C 、体積を V_w とし、 n 回目の操作で脱気が平衡状態で終了した時点での P と C を P_n と C_n とすると、式(3)より

$$P_n = kC_n \quad (4)$$

となる。この時、水の硫化水素濃度が空洞に入る前の濃度、 C_0 から C_n まで減少するので、空洞中に

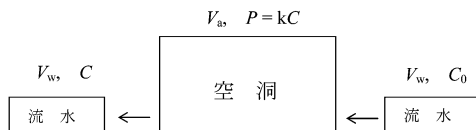


Fig. 3 A model of degassing from continuous water flow in a cavity, regarding as stepwise take-in and out of a constant volume water at a constant time interval. V_a and V_w are volumes of the cavity and of the water taken in and out, respectively. C_0 and C are hydrogen sulfide concentrations of the water taken in and out, respectively. P is partial pressure of hydrogen sulfide in the cavity.

図3 空洞中を連続して流れる水からの脱気を一定量の水が一定の時間間隔で出入りするとみなしたモデル。 V_a と V_w は空洞の体積及び1回に出入りする水の体積。 C_0 と C は入る水及び出る水の硫化水素濃度。 P は空洞中の硫化水素の圧力（分圧）。

脱気した硫化水素の量を m とすると、

$$m = (C_0 - C_n) V_w \quad (5)$$

となる。この m の硫化水素が空洞中で気体となったときの圧力を ΔP とすると、気体の状態式から

$$\Delta P = \frac{mRT}{V_a} \quad (6)$$

となる。ここで R は気体定数、 T は温度である。 n 回目の操作を行う前の硫化水素濃度を P_{n-1} とし、

$$P_n = P_{n-1} + \Delta P \quad (7)$$

とすると、式(4)、(5)、(6)、(7)を組み合わせて整理すると

$$P_n = \left(P_{n-1} + \frac{V_w}{V_a} R T C_0 \right) / \left(1 + \frac{V_w}{V_a} \cdot \frac{R T}{k} \right) \quad (8)$$

となる。この式について、 $n=1$ から逐次 n を大きくするように計算することにより、空洞中の硫化水素濃度の時間変化を求めることができる。

図4は、一例として次の条件で計算した結果である。水温が 15°C 、この時図1より $k=223$ であり、流入する水の硫化水素濃度が $C_0=10$ ppm、水の出入りする時間間隔が1時間、また操作開始前は空洞中に硫化水素は含まれない、すなわち $P_0=0$ とする。空洞及び一時に出入りする水の体積は式(8)では、 V_w/V_a として両者の比としてのみ含まれるので具体的な数値は必要としない。ここでは、 $V_a/V_w=100$ とする。これが具体的にどのようなものに相当するかというと、例えば空洞の大きさが $0.5\text{ m} \times 1\text{ m} \times 10\text{ m}$ 、すなわち 5 m^3 とすると、出入りする水は 0.05 m^3 、すなわち 50 l である。連続する水の流量を F とし、出入りの時間間隔を t とすると、

$$V_w = Ft \quad (9)$$

であるので、この場合は流量が 50 l/時 、または 0.8 l/分 である。

図4において、空気中の硫化水素濃度が平衡値に達するまでの時間は原理的には無限大である。しかし、70時間（約3日）が経過すると、平衡値の90%近くまで濃度が上昇しており、実際問題としては平衡に達したとみなしてよいであろう。平衡値近くまで達する時間は、 V_a/V_w が小さいほど短い。 V_a/V_w が小さいということは、実際には空洞が小さいか流水の流量が大きいことを意味する。しかし、流量が大きい場合、モデルでは空洞中で脱気が完了すると仮定したが、実際には脱気が完了せず、溶存する硫化水素の一部が残ったまま流出することも考えられる。そのような過程をモデル化するためには流水からの脱気の過程を理解しなければならないが、それはなかなか難しいであろう。今回のように、一定量の水の出入りの時間間隔を1時間と設定し、 $V_a/V_w=100$ としたこ

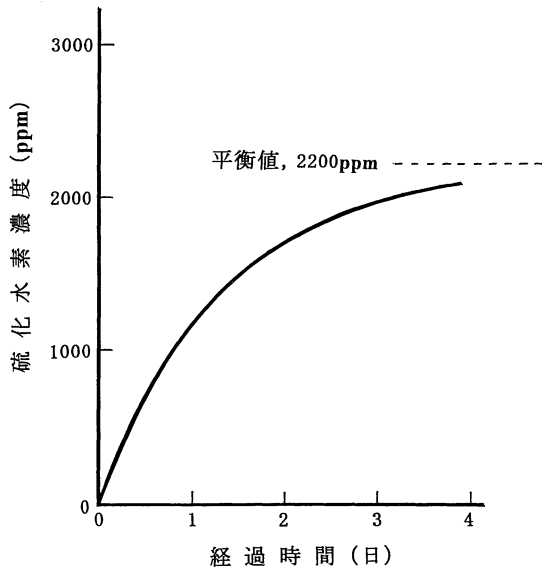


Fig. 4 An example of the estimation about time variation of hydrogen sulfide concentration in a cavity. The ratio of the cavity volume and the volume of water taken in and out is 100, the time interval is 1 hour, the hydrogen sulfide concentration of water taken in is 10 ppm, and the temperature is 15°C.

図 4 空洞中の硫化水素濃度の経時変化についてのモデル計算結果の 1 例。空洞の体積が 1 回に出入りする水の体積の 100 倍、水の出入りする時間間隔が 1 時間、入る水の硫化水素濃度が 10 ppm、ならびに温度が 15°C の場合。

であろう。そのような事故は冬の初めに大量の降雪があり、積雪がまだ固まっていないときや、春の初めに融雪が進み、空洞の天井が薄くなっているときに起こりやすい。雪上を歩く場合には十分に注意しなければならない。

引用文献

小坂丈予, 平林順一, 山本雅弘, 野上健治 (1998): わが国に於ける火山ガス人身災害の発生要因とその防止対策, 自然災害科学, 17, 131-154.

実験化学便覧 (1961), p. 292, 共立出版, 東京.

(2006 年 9 月 6 日 日本温泉科学会第 59 回大会で発表)

とは、流水により形成される空洞の大きさ、流水の流量、及び溶存気体の脱気は一般には比較的短時間で進行することを考え合わせると、妥当ではないかと判断される。したがって、流水により形成された積雪下の空洞では、硫化水素濃度が数日中に流水の硫化水素濃度に応じて図 2 に示すような高濃度になりうると考えてよいであろう。

4. ま と め

積雪の下部に流水により空洞が形成され、その流水に硫化水素が溶存している場合、その脱気により空洞中の空気中の硫化水素濃度は著しく高くなる。例えば、流水の硫化水素濃度が 5~15 ppm であれば、空洞中の空気中の硫化水素濃度は 1,000~3,000 ppm となる。この濃度は人が死亡する危険な濃度であり、もしそのような空洞上の雪面に人が立ち、その重みで空洞の天井が抜け落ち、人が空洞中に転落すると、死亡する可能性が高い。そのような空洞上の雪面は、多くの場合、周辺との差は特に見られず、雪洞の存在を予測することは難しい