

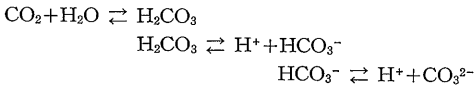
禍いを転じて福となす

～湯の川温泉の炭酸ガス資源とその開発状況～

福田 理・永田松三

1. 二酸化炭素のつばやき

わが輩は二酸化炭素 (carbon dioxide) である。しかし この名で呼ばれるようになったのは最近のことで昔から炭酸ガスという俗称あるいは無水炭酸 (carbonic acid anhydride) の名でよく知られた化合物 (CO₂) である。わが輩そのものは無色・無味・無臭であるが 特異な刺激臭があると思っている人も少なくない。これは わが輩が鼻の粘膜上の水分と化合し 次の反応によって 水素イオンを生じ 弱酸性となるからであろう。



わが輩は一酸化炭素 (CO, carbon monoxide) のように本来有毒なものではないが 大気中に3~4%含まれていると 頭痛などの症状から脳貧血を起すことがあり 15%以上含まれていると 仮死状態となる。また 30%以上は致死量である。これは 肺に吸いこんだ空気中のわが輩の分圧が大きいと 血液中の二酸化炭素が逃げ出しにくくなるのと 空気中の酸素の分圧が小さくなるため 血液中にとりこまれてヘモグロビンと結合する酸素の量が減ることによるものである。その上 わが輩の空気を1とした場合の比重は 1.529もあるため わが輩を主成分とするガスは下の方にたまりやすい。古井戸での窒息事故などの原因の多くはこれであるから わが輩の性質をよく勉強して 注意して欲しい。わが輩が国の火山・温泉地域によく見られる鳥地獄の多くも 地中から吹き出すわが輩がその正体である。世界的に有名なイタリアの犬地獄 (Crotto del Cane) や ジャワの毒谷 (Poison Valley) は その大規模なものにはほかならない。

このようなわけだから わが輩の一般的なイメージがよくないのも 当たり前だと思っている。その上 このようなことからくる暗いイメージに加えて ほとんどの人が炭酸ガスといわれて連想するのは 廃棄物か不用物であろうことも よく心得ている。呼吸して吐き出される気体 自動車の排気

ガス 火山ガスなどの主成分がわが輩であり おならやげっぷにも含まれているのだから それも無理からぬことであろう。

しかし 一面ではわが輩はさまざまな用途をもち 需要は伸びる一方で 昭和47 (1972) 年には 普通液化炭酸と呼ばれる液体二酸化炭素が 190,593 トン また ドライアイスと呼ばれる固体二酸化炭素が 97,372 トンも使われている。気体のわが輩からこれらを作る時のロスを考えると 標準状態においておよそ 1億8,000万 m³ ものわが輩が使われている勘定になる。また 売価がまちまちで 総売上げ金額を算出することは困難であるが 卸し売りでおよそ 200 億円であろう。

このように わが輩の性質には 人間を中心に考えると 2面性があるのだが たれ流しにされた場合には 人間を含む動物に対して 程度の差こそあれ 害を与えるものと考えておいて間違いなからう。現在 天然に産するわが輩を採取し 商品化しているところは 日本に3か所しかない。北海道函館市湯の川温泉 群馬県安中市原市 および大阪府河内長野市石仏がそれであるが なかでも歴史の古いのが湯の川温泉であり しかも函館市という地方自治体が 公害防止を兼ねて企業化しているという点でも ユニークな存在である。わが輩をたれ流しにしている温泉地におかれては これを他山の石とし 速やかに対策を講ぜられたい。

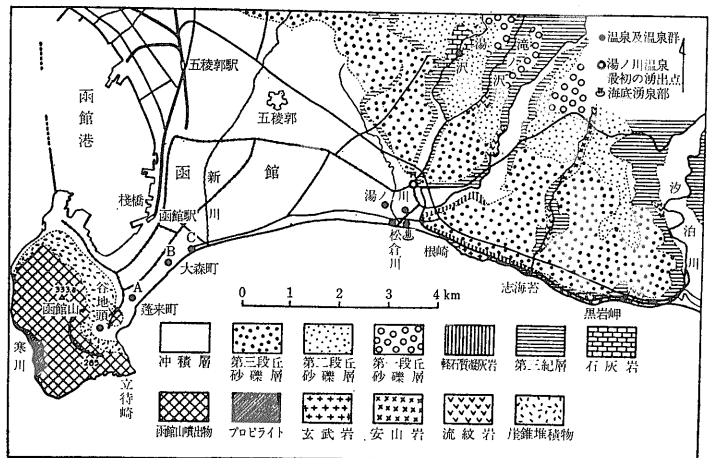


図1 函館付近の温泉の分布と地質略図 (石川俊夫ほか2名 1962)

2. 湯の川温泉

湯の川温泉は函館市の東南東部の松倉川の最下流に位置し 南は津軽海峡に面している(図1). もう少し広い視野に立って見ると 湯の川温泉は旧火山である横津岳(標高 1,162m)の中央火口をとりまいて分布する温泉の1つで 中央火口から約18kmの距離にある. 福富忠男(1947)によれば 横津岳の周辺に分布する温泉と 古い温泉沈澱物である硫黄および褐鉄鉱の鉱床は中央火口を中心とする同心円と放射状の亀裂線上におおむね位置している(図2).

湯の川温泉の発見については詳らかでないが この地には古くから湯の川・湯の尻などの地名があり 永応3(1654)年には 松前家の嗣子千勝丸がこの地に湯治して病氣全快し 薬師堂(現在の湯倉神社)を建立して 黄金の薬師如来像と鰐口を奉納したことが知られている. その後 付近の住民によって湯治場として利用されるようになり 明治戊辰の役には 榎本武揚が傷病兵をこの地で静養させたということである.

このように 湯の川温泉は古くから内地にもよく知られ かつ北海道の玄関口に当るという利点もあって 浴客・観光客が多く また避暑・避寒の別荘地としても適しているため 早くから市街地が形成され 現在 温泉ホテル・旅館72軒 官公庁・会社の寮41軒 および公衆

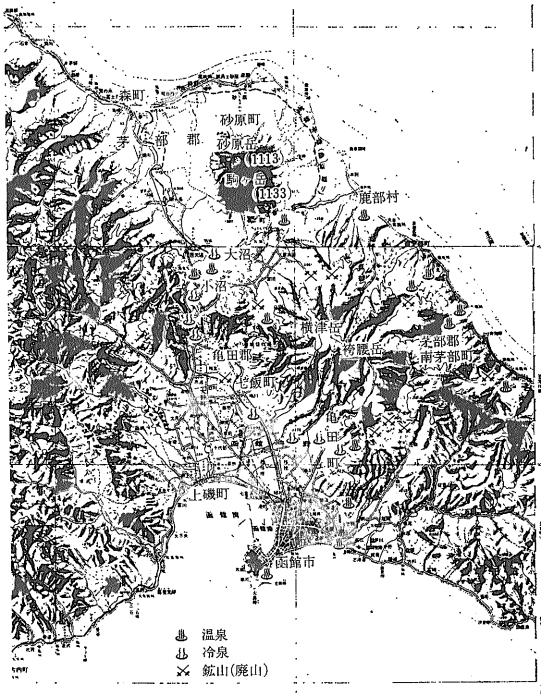


図2 横津岳に関係あると考えられた温泉 冷泉および鉱山の分布 (おもに福富忠男 1947による)

浴場9軒 合計122軒を数えるという発展ぶりである.

函館市水道局温泉事業課が作成した湯の川温泉の泉源一覧表および供給管路布設替施工計画図(1970)には 44本の泉源が記載・記入されている. また 石川俊夫ほか2名(1962)の論文で扱われている泉源は39本で 函館市の資料に見られないもの2本を含んでいる. そこで 当面研究の対象となる湯の川温泉の泉源は38地点の47本(図3 表1)となり そのうち21本は函館市の所有に属する. 後者のうち稼動井は15本で 現在1日当りおよそ 6,110k l が旅館その他に供給されている. ただし これは供給契約量で 温泉事業課の測定(昭和48年9月17日)によれば 実際の湧出量は1日当り7,481k l である. 一方 26本の民有の泉源のうち稼動井は18本で 温泉事業課の資料(北海道大学の測定)によれば 昭和48年5月現在の湧出量は 1日当りおよそ 3,190k l である. そこで 湯の川温泉全体の湧出量は 1日あたりおよそ 10,670k l と推定される.

泉源はすべて沖積砂礫層中にあり 自然湧出のものではなく 全部が井戸からの湧出で その多くは自噴井である. 井戸の深度は28mから115mにわたるが 45mより深いものが大部分を占めている. これらの井戸の地質柱状図(1例を図4に示す)を見ると 訓練層と認定される新第三紀層が地下35mないし45mのところに伏在しているケースが多いが 新第三紀層の上限深度が35m以下にあるものも 少数ながらあるようである.

湯の川温泉には 白湯と呼ばれる無色透明のもの(39本)と 赤湯と呼ばれる赤味を帯びたもの(8本)とがある. 赤湯は地区的に限定された分布を示す(図3). 井戸の深度と泉温との関係を示した図5を見ると 白湯と赤湯では 同じ程度の深度から湧出するものの泉温は前者の方がはるかに高く 両者がそれぞれ別の系統に属することが知られる. 図5を作成するのに使った資料

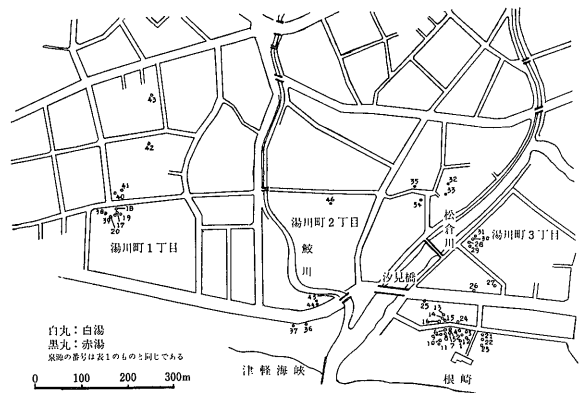


図3 湯の川温泉における泉源の分布

表1 湯の川温泉湧出口の深度・pH・泉温・噴湯高または水位・湧出量

番号 ¹⁾	湧出口	深度 (m)	pH	泉温 ²⁾ (°C)	噴湯高 または 水位 (cm)	湧出量 ³⁾ l/min.	備考 ⁴⁾
1	函館市水道局 イ号	70.5	7.2	65	120	295 [640]	
2*	" " ロ号	66.2	7.0	65	30	205 [219]	昭和48年2月14日測定
3	" " ハ号	60.0	7.0	65	50	485 [752]	
4	" " ニ号	63.8	7.0	65	120	375 [623]	
5	" " ホ号	29.7	7.0	65	20	725 [741]	
6	" " ヘ号	28.2	7.0	65	695	[700]	
7	" " ト号	22.8	7.0	65	285	[499]	
8	" " チ号	30.2	7.0	65	100	780 [969]	
9	" " リ号	41.8	7.0	65	40	860 [992]	
10	" " ヌ号	25.0		65	155	[393]	
11	" " ル号	68.0		65	135	[318]	
12	" " オ号	59.0		65	405	[730]	
13*	函館市水道局 1号	83.3	6.8	65	70	[184]	昭和48年3月30日測定
14*	" " 2号	83.3	6.8	65	243	[255]	昭和46年4月2日測定
15*	" " 3号	83.3		65	50	[247]	昭和48年2月14日測定
16*	" " 4号	83.3	6.8	65	120	[187]	昭和48年2月28日測定
17	函館市水道局 A号	75.0		65	200	[346]	
18	" " B号	77.0		66.5	120	[563]	
19	" " C号	93.0		65	195	[455]	
20	" " D号	80.0		65	435	[494]	
21	グランドホテル1号	60.0	6.8	63.5	55	(63)	
22	" 2号	64.0	7.0	64.8	100	(125)	
23	" 3号	70.0	7.0	65.0	15	95 (100)	
24	由崎英三 泉源	70.0	6.8	65.3	0	75	
25	今井善吉 "	100.0	6.8	61.2	80	95	
26*	小武 茂 "	80.0	6.8	65.0	100	9.8	
27	北村与一 "	54.0	6.8	64.0(-2m)	80	101	
28*	徳田和太郎 12号	54.0	7.0	63.0(-5m)	120	(63)	
29	" 13号	54.0	7.0	63.5	115	(25)	
30*	" 14号	45.0		62.0		(63)	泉温は聞きこみによる
31	" 15号	45.0	7.0	62.0(-1m)	100	(25)	
32	中野きん 泉源	80.0	6.8	55.5	-83	34	赤湯 1947年 62°C
33*	函館市水道局中野井	70.0	6.5	51.5	-180	44	" " 49°C
34*	石塚京子 泉源	48.0	6.4	53.5(-48m)	-235	14.1	" " 48°C
35*	岩淵慶蔵 "	60.0					" " 44°C
36	金道義吉 "	60.0	7.0	63.0	-20	38	干満潮の影響あり
37	中沢新太郎 "	65.0	7.0	64.5(-4m)	20	65	
38	石館えつ 1号	115.0	7.2	65.8(-1m)	20	86	1947年 60°C
39	" 2号	70.0					測定不能
40	福津ソエ 1号	100.0	7.2	65.5	130	(162)	
41	" 2号	70.0	7.0	65.2	10	127	
42	西村純一 泉源	85.0	7.0	66.0	100	234	
43	松岡隆三 "	81.0	7.0	65.2(-2m)	30	52	
44	永沼忠一 1号	28.0	6.8	42.2(-28m)	-40	14.2	赤湯干満潮の影響あり
45*	" 2号	45.0	6.6	33.3(-17m)	-28		" " "
46*	渡辺定範 泉源 ⁵⁾	22.0		42.0	-100	12.5×2	" 隣接して2本ある

(福富忠男 1947; 福富孝治ほか4名 1962; 石川俊夫ほか2名 1962; 函館市水道局温泉事業課 1973)

- 1) * 印は現在使われていないものを示す。
- 2) 括弧内の数字は測温点の管口からの深度 (m) を示す。
- 3) 番号1~20の函館市所有の泉源のうち とくに測定日を示していないものは 昭和48年9月27日の測定による。また 亀甲括弧内は既知の最大の湧出量である。その他は福富孝治ほか4名(1962)によるが 括弧内はそれ以前の函館市温泉配給所の測定による。
- 4) 年月日はその泉源の湧出量に関する最後の測定年月日である。
- 5) 本井のみはすべて福富忠男(1947)による。

は表1に示されている。また 図6は福富孝治ほか4名(1962)によって作成された地表下1mのところの地

温(彼等のいう1m深地温)の分布図であるが そのとくに低い値を示すところと赤湯の分布とは ほとんど完全な一致を示している。

もう一度表1を見ていただきたい。噴湯高に示されているように 白湯の大部分は自噴井で 温泉は多量の二酸化炭素を伴って噴出している。これに対して 赤湯の水位は地表面より下にあり もちろん自噴はしない。温泉に伴って産出する二酸化炭素の量もわずかである。このように見ると 白湯の自噴は多量の二酸化炭素によるリフト効果によるところが大きいことは明らかであるが 静止水位が地表面より上にあるものの有無については ケーシングパイプを自噴が止るまで上方にのばし ある期間放置して 水位がどこに落着くかを調べない限り 正確にはわからない。赤湯はすべて動力揚湯に頼っているわけであるが 湧出量が知られている8本の泉源を同時に稼働させたとしても 湧出量の合計は1日当りおよそ 189kl また泉源1本1日当りの湧出量はおおよそ 27kl に過ぎない。これに対して 湧出量が知られている白湯の38本の泉源を同時に稼働させたとする と 湧出量の合計は1日当り12,005kl また泉源1本1日当りの湧出量は 316kl となる。ただし この計算では 著者らの手もとにある各泉源のもっとも新しい湧出量を採用した。最近の白湯の湧出量は 泉源30本で1日当りおよそ10,800kl また赤湯のそれは泉源2本で1日当りおよそ60klと推定される。ただし この計算では 測定不能とされている石館えつ2号井を考慮外とした。

白湯と赤湯は化学的にも大きなちがいがあ。表2は湯の川温泉における代表的な泉源の主要成分の比

較表であるが まず蒸発残渣について見ると 白湯のそれが 8.3605~9.1435g/l であるのに対して 赤湯のそれ

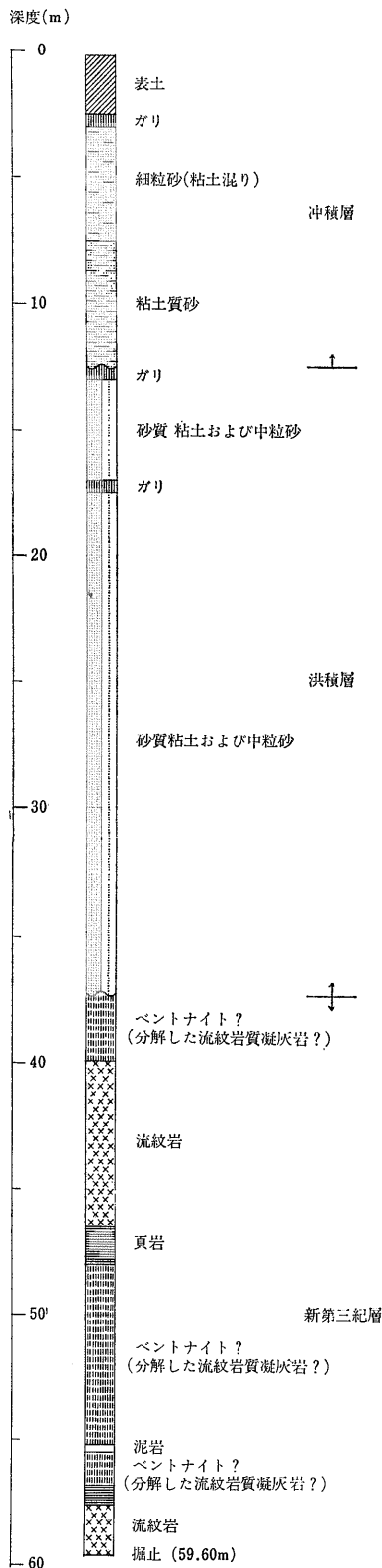


図4 函館市チ号井の地質柱状図 (函館市水道局保管の資料によって作製)

は約半分の 4.0865~5.2810g/l である。Cl⁻ Ca²⁺ SO₄²⁻ の3つのイオンは おおむね蒸発残渣の量に比例した値を示すが HCO₃⁻ にはそのようなはっきりした特徴がなく また Fe (2+ および 3+) は赤湯に目立って多いものがある。なかでも興味深いのは金道義吉 (湯の浜ホテル) の泉源で 泉温が 63.0°C もありかつ Cl⁻ Ca²⁺ SO₄²⁻ などの含有量は白湯の一般的な特徴を示すが Fe に比較的富み 白・赤両色の石灰質沈澱物を生じ かつ水位がマイナスであるという赤湯の特徴をも示している。

白湯の著しい特徴の1つは沈澱物が多いことである。すなわち 白湯の管壁 管口 および流路には 著しい石灰質の沈澱物が付着している。よく知られているように これは



図5 湯の川温泉における 泉源の深度 (m) と 泉温 (C°) との関係

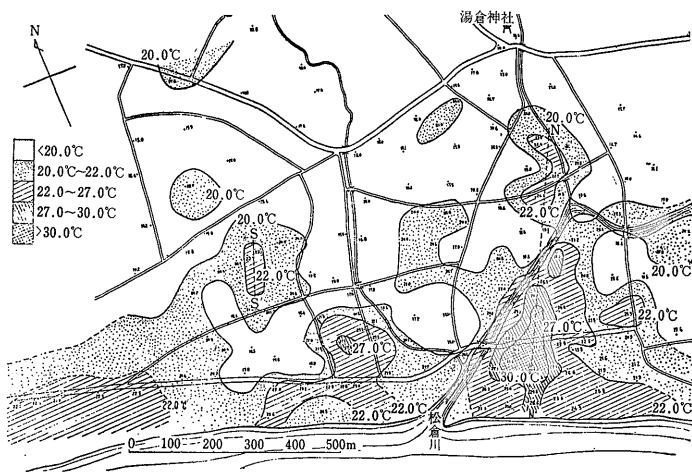
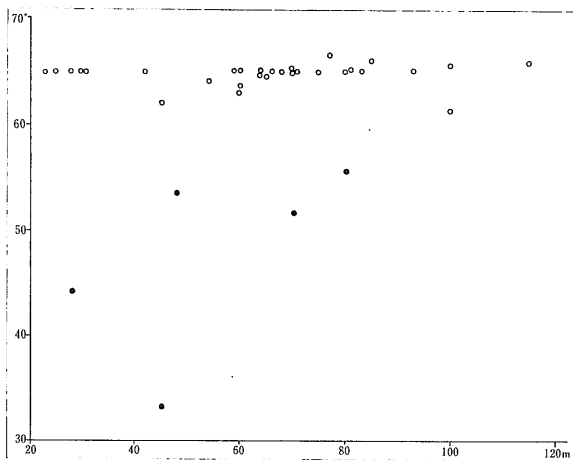


図6 湯の川温泉付近の1m 深の地温分布 (福富孝治ほか4名 1962)

表2 湯ノ川温泉の主要成分比較表*

	湧出口	蒸発残渣	Cl	Ca	Fe	SO ₄	HCO ₃
白湯 (根崎地区)	市温泉(混合)	8.8211	3,902.2	217.2	0.410	952.3	871.2
	グランドホテル1号	8.8990	3,800.1	629.5	0.004	863.1	0
	グランドホテル2号	8.8225	3,835.9	627.7	0.030	859.0	885.9
	グランドホテル3号		4,122.7	634.7	0.030	864.3	915.9
	今井善吉	9.0345	3,786.0	682.1	1.648	827.7	781.4
	小武茂	8.9975	3,841.0	662.1	0.506	811.2	885.5
	北村与一	8.8730	3,871.7	633.2	0.012	856.5	926.4
	徳田和太郎12号	8.8740	3,907.8	635.7	0.080	857.3	886.4
	徳田和太郎13号	8.9615	3,943.5	633.5	0.020	868.1	886.4
	徳田和太郎14号	8.3605	3,728.4	583.5	0.150	885.8	847.4
徳田和太郎16号	8.9220	3,907.6	621.1	0.090	833.4	879.5	
赤湯	中野きん	4.8190	2,080.3	374.5	0.380	459.9	622.2
	中野幸吉	5.2810	2,186.8	355.1	17.600	520.4	834.6
	永沼忠一	4.0865	1,613.2	285.8	13.840	374.7	680.5
赤白湯	金道千代	8.9405	3,943.5	633.9	1.080	856.5	937.8
	中沢晋太郎	9.1070	3,979.3	631.7	0.510	876.2	1,091.4
白湯 (湯ノ川地区)	石館エツ	9.1435	3,828.0	620.7	0.360		668.8
	福津ツエ1号	8.7270	3,835.9	622.1	0.090	842.5	873.7
	福津ツエ2号	8.6730	3,800.1	614.9	0.110	875.1	888.0
	西村純一	9.0005	3,943.5	628.2	0.040	845.0	930.9
	松岡隆三	9.0145	3,786.0	609.6	0.649	810.0	717.0

* 函館市水道局資料中より作製 蒸発残渣は gr/l, Cl 其の他は mg/l を示す。

(石川俊夫ほか2名 1962)

表3 湯の川温泉のおもな白湯の分析結果

試料番号	3A	3B	3C	3D	3E	3F	3G
試料名	湯ノ川 管イ	湯ノ川 管口	湯ノ川 管二	湯ノ川 管ヘ	湯ノ川 湯ノ浜 ホテル	湯ノ川 管大 A	湯ノ川 管大 B
採水日	'56.7.18	'56.7.18	'56.7.18	'56.7.18	'56.7.18	'56.7.18	'56.7.18
泉温(°C)	65	65	66	65	63	66	63
pH	7.0	6.7	7.0	6.9	6.7	6.9	7.0
蒸発残留物(mg/l)	8779	8941	8830	8933	8824	8630	8551
Na ⁺ (mg/l)	2130	2130	2170	2060	2180	2170	2100
K ⁺ (mg/l)	137	136	137	136	137	138	137
Ca ²⁺ (mg/l)	640	715	660	610	625	600	590
Mg ²⁺ (mg/l)		111	118	151	183	177	143
Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ (mg/l)			0.12	0.11	0.94	<0.02	
Mn ²⁺ (mg/l)			<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	
Al ³⁺ (mg/l)			4	1	19	25	
Cl ⁻ (mg/l)	3860	3881	3831	3850	3865	3845	3795
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	950	950	937	953	946	939	926
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	878	878	864	872	854	814	854
HBO ₂ (mg/l)	45	30	37	32	29	28	29
H ₂ SiO ₃ (mg/l)	75	86	81	70	68	69	117
CO ₂ (mg/l)			320	360	396	372	
H ₂ S(mg/l)	2.9		—	3.6	1.3	1.5	

(太奏康光ほか2名 1959)

という式で示される可逆反応によるものである。Ca(HCO₃)₂は可溶性で水のなかではCa²⁺と2(HCO₃)⁻に解離しているがCaCO₃は水に溶けにくく大部分が

沈澱する。表2のCa²⁺とHCO₃⁻の大部分がこの反応に関与し得るわけであるが両イオンを多量に含む水溶液からCO₂が放出されて中性ないしアルカリ性にならないとこの反応は右の方へ進行しないのである。

太奏康光ほか2名(1959 a, b; 1960)は本邦とくに北海道の温泉の化学成分に関する研究を精力的に行なったが表3はそれらの中から湯の川温泉の白湯の分析結果を抜き出したものである。彼等によれば北海道西南部とくに二股温泉以南の渡島半島の諸温泉は泉質が概して類似し蒸発残留物に富みNa⁺およびCl⁻を主成分とするほかCO₃²⁻およびHCO₃⁻を相当多量に含み炭酸石灰沈澱物(石灰華)を著しく生成しているのが特徴である。ま

た彼等はハロゲン元素およびストロンチウムに重点をおいた研究も行なっている(太奏・那須義和 1960; 太奏ほか2名 1960)。それによればCl Br およびI等

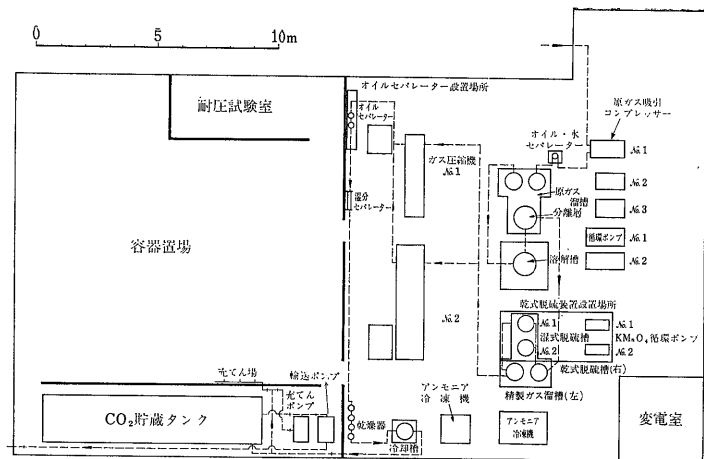


図7 函館市営炭酸製造所のプラントの配置とガスの流れ(函館市水道局温泉事業課の資料による)

の起源も 火山ガスや岩漿源の熱水に由来するものであり また Ca とともに供給される Sr は 石灰岩あるいは火成岩に由来するものであろうということである。

3. 函館市営炭酸製造所

湯の川温泉根崎地区にある函館市営炭酸製造所(写真①)は 同市水道局温泉事業課に併設された施設で わが国では唯一の そして世界でもおそらくきわめて数少ない地方自治体直営の液化炭酸製造工場であろう。しかも その歴史は古い。すなわち 記録によれば 昭和14年12月15日に事業の許可が下りているのだから 企画されたのはそれより前ということになり 着想者の先見の明には驚くほかない。この企画を考えつかれ かつ立案・推進の任に当たられたのは 当時水道課長であった前函館市長吉谷一次氏(78才)である。

図7は上記炭酸製造所のプラントの配置とガスの流れを示したものである。以下しばらく この図の矢印の順を追って 液化炭酸の製造工程を説明しよう。

1) 原料ガス捕集・吸引

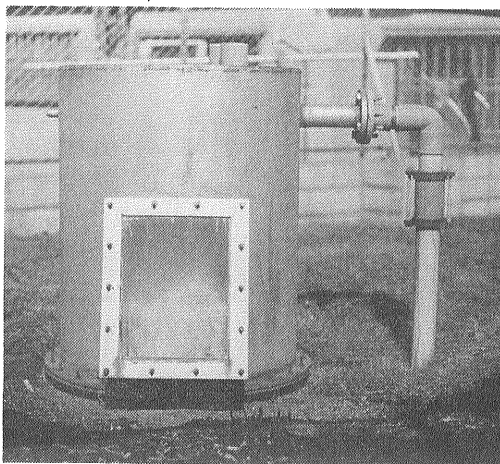
工場に隣接して散在する泉源11本にそれぞれ捕集槽(写真②)が設置されており 温泉から原料ガスを分離・捕集する。捕集されたガスは1つにまとめられ(集合ガス) コンプレッサーで工場内に吸引される。これに使われているのは田辺空機機械製作所製造の水冷式堅型2段圧縮機(圧力10kg/cm² 出力30kW 容量4.72m³) 1基で ほかに予備の圧縮機2基がある。

2) 原料ガスの精製

表4に示すように 原料(集合)ガスの二酸化炭素の純度はおよそ93.0%である。このガスは水分・油分セパレーター(直径25cm 高さ2m)および原料ガス貯留槽(直径75cm 高さ5m 容量2m³ 圧力3.5~4.5kg/cm²)を経て ガス溶解槽(直径1.2m 高さ8m)中の圧力3.0~4.0kg/cm²の水に注入される。すると 二酸化炭素は水に非常に溶解しやすい性質がある(図8)ので 圧力水は濃度の高い炭酸水となる。硫化水素以外の不純物は水に溶解しにくいので ここでそれらが分離されるわけである。これをガス分離槽(直径1.2m 高さ4m 圧力0.2~0.3kg/cm²)に導いて急に減圧すると 純度99.5%以上の二酸化炭素が得られる。この過程での水の循環には 片吸込み2段渦巻き型ポンプ(口



写真① 函館市水道局温泉事業課と付設された液化炭酸製造工場(右側の平屋)



写真② 函館市有の泉源(熱帯植物園敷地内)捕集槽の窓から二酸化炭素を伴う温泉の噴出状況がよく見える。

表4 函館市有泉源のガスの組成 (容量%)

試料	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂ S	備考
集合ガス	0.000	0.010	0.21	6.76	92.98	0.04	0.00 n	21	
ハ号井	0.000	0.010	0.65	8.13	91.08	0.04	0.00 n	40	
ホ号井	0.000	0.000	0.41	4.65	94.91	0.03	0.00 n	52	
チ号井	0.000	0.006	4.33	26.19	69.46	0.02	0.000	38	空気混入
		(0.008)	(0.00)	(8.87)	(91.10)	(0.03)		(50)	括弧内は補正值

(分析 永田松三)

注 H₂S のみは検知管による値 (ppm) である。

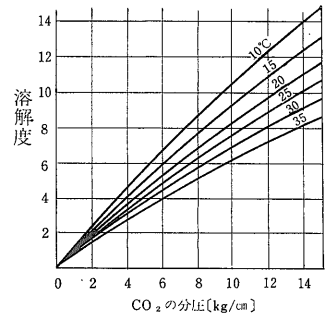
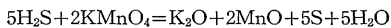


図8 加圧下における二酸化炭素の純水に対する溶解度(高压ガス技術便覧による)

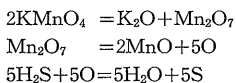
径125mm 揚程 40~100m 揚水量 1.0~2.3 kL/min.
出力 22kW) 1基 (ほかに予備 1基) が使われている。

3) 原料ガスの脱硫

精製された原料ガスに 21ppm 含まれている硫化水素を完全に除去するため 原料ガスは乾式脱硫槽 次いで湿式脱硫槽に導かれる。脱硫槽はいずれも直径 75cm・高さ 5m の円柱型をしており 乾式のもの 1基 また湿式のもの 2基 設置されている。乾式脱硫槽には函館市 (旧亀田市) 赤川産の褐鉄鉱およそ 2.5m³ が充填されている。これは工場の建設当時 (昭和16年) のまま現在まで交換されておらず 現在では恐らく働いていないだろうということである。結局 硫化水素の除去は湿式脱硫槽で大半が行なわれていることになる。これには 400L の水に 3 kg の過マンガン酸カリウム (KMnO₄) を溶かしたものが入っている。これによる脱硫の化学反応は次のとおりである。



このような過マンガン酸カリウムの酸化作用は 溶液中に酸化されるべき物質がある場合に起るのであって 過マンガン酸カリウムが次のように分解して生ずる酸素が酸化されるべき物質に直ちに作用すると考えると 理解しやすい。



過マンガン酸カリウムおよび硫化水素の分子量はそれぞれ

$$\begin{aligned} KMnO_4 &= 39.102 + 54.938 + 15.9995 \times 4 = 158.038 \\ H_2S &= 1.00797 \times 2 + 32.064 = 34.080 \end{aligned}$$

であり 前者の 2 倍は 316.076 また後者の 5 倍は 170.400 であるから 上の反応が 100% 行なわれるとすると 3.16076kg の過マンガン酸カリウムで 1.70400kg の硫化水素 すなわち 標準状態で

$$0.0224m^3 \times (1.70400kg \div 0.034080kg) = 1.12m^3$$

の硫化水素を処理できることになる。また この際遊離する硫黄は 1.603kg である。実際には 過不足のない すなわち 当量の過マンガン酸カリウムでは 上記の反応が短時間に 100% 進行することはあり得ない。先に述べた 2 基の湿式脱硫槽は 4 日ごとに 1 基ずつ内部の溶液を新しいものにとりかえ 交互に使われている。そのため硫化水素の除去は完全に行なわれている。また 過マンガン酸カリウム溶液を循環させるには 口径 75mm 出力 2.2kW のポンプ 2 基が使われている。脱硫された精製ガスは貯留槽 (直径 70cm 高さ 5m 容量 2m³ 1 基) に送られる。

4) 加圧 (写真③)

精製ガスはガス圧縮機 2 基 [東亜重工業 (株) 横置串型復動 3 段圧縮機 (容量 50m³/時 出力 40kW) および 田村鉄工 (株) 同型圧縮機 (容量 80m³/時 出力 55kW)] の並列運転によって加圧される。運転圧力は 23~25kg/cm² である。加圧工程においては ガスは 32~33°C の定温に保たれる。これは 次の脱湿・脱油工程は ガス状の方が効率がよいからである。ちなみに 二酸化炭素の臨界温度は 31.35°C また臨界圧力は 75.3kg/cm² である。

5) 脱油

加圧に際して混入した油分を除去するため 加圧ガスは 2 基の油分セパレーター (直径 25cm 高さ 2m ストレーナー噴出方式) を通過させられる。この際 湿分

表5 函館市営炭酸製造所の最近の出荷量の推移

年 度	総 出 荷 量 kg	飲 料 用 kg (%)	工 業 用 kg (%)
昭 和 43	338,284.6	297,306.3 (87.9)	40,977.3 (12.1)
" 44	328,604.4	285,525.0 (85.1)	43,078.4 (14.9)
" 45	330,462.5	281,625.0 (85.2)	48,837.5 (14.8)
" 46	481,663.6	381,324.2 (79.2)	100,339.4 (20.8)
" 47	591,274.3	385,764.0 (65.2)	205,510.3 (34.8)
" 48	752,103.7	511,391.8 (68.0)	240,711.9 (32.0)

工業用出荷の伸率(昭和43年度を100とする)

年 度	43	44	45	46	47	48
率	100	105	119	250	502	587

(函館市水道局温泉事業課の資料による)

もある程度除去される。

6) 脱 湿

脱油された加圧ガスは湿分吸着器(直径6cm 高さ1m 充填物シリカゲル 2本)で湿分を除去される。この際 脱油工程で除去し切れなかった油分も除去される。

7) 乾 燥

脱油・脱湿された加圧ガスは乾燥器(直径15cm 長さ2m 充填物シリカゲル 4基)で乾燥される。乾燥器は2基ずつ直列運転されている。乾燥器には乾燥用ヒーター(出力5kW 乾燥温度260°C; 口径50mm 出力1.5kWのブローワー付き)が装着されている。

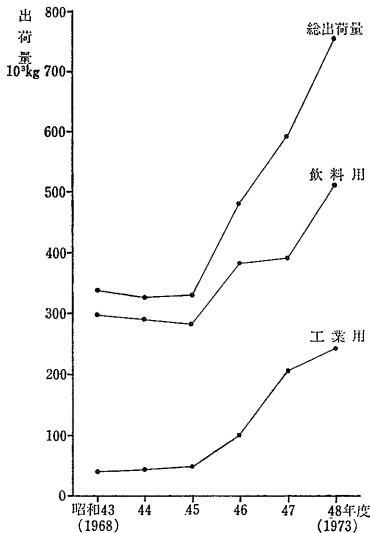


図9 函館市営炭酸製造所の最近の液化炭酸出荷量の推移

8) 冷 却

完全に精製された加圧ガスは冷却槽に導かれ -25~30°C に冷却・液化される。冷却槽にはアンモニア冷凍機(前川製作所製 蒸発温度-30°C 出力15kW)が付属している。

9) 貯 蔵

液化された二酸化炭素(液化炭酸)は貯液槽(貯液量10,000kg 出力2.2kWのフロン冷凍機付き)に送り込まれて貯蔵される。

吉谷一次氏のメモによれば この炭酸製造所から 昭和16(1941)

年には 製品の出荷が行なわれていたようである。そして 戦争が激化するに伴い それまで二酸化炭素の原料とされていたコークスが不足するようになって やがて工場は昼夜兼行で運転されるに至った。しかし 出荷量が目立って多くなったのは 工業用に使われるようになった最近のことである。昭和43(1968)年以降の出荷総量および用途別の出荷量の推移を示した 表5および図9について見ると 昭和46(1971)年度以降の伸びがとくに顕著で 昭和48(1973)年度の総出荷量は同45(1970)年度のその2.25倍にもなっていることが知られる。これを 両年度の工業用の出荷量について見ると 実に5.87倍にもなっている。ただし このような傾向は北海道の産業・経済事情を反映したもので 本土で二酸化炭素の工業的需要が急増し始めたのは 昭和32(1957)年頃からであり 鑄造工業にガス型が普及し始めたのと 時期を同じくしている。北海道では 工業用の需要が急増しつつあるといっても 昭和48年度においても 清涼飲料用の需要が工業用のその2.12倍もある。したがって 北海道の産業・経済事情が本土並みとなれば 二酸化炭素の需要——とくに工業用のそれ——も 本土並みに急増するであろう。北海道の豊富な二酸化炭素資源は むしろそのようになる目を待っているのではなからうか。

ついでに述べると この液化炭酸工場に隣接して 市営の熱帯植物園(写真④~⑥)がある。もちろん これは温泉熱を利用したものである。遠足の幼稚園児には無料で開放されている。液化炭酸の製造といい 北国の熱帯植物園といい 冷・熱両面にわたって 函館市は味なことをやるものである。

4. 湯の川温泉の二酸化炭素資源と公害の除去

函館市がやっている二酸化炭素工業は 湯の川温泉におけるその資源に関する主要な情報源でもある。この温泉の泉源には 温泉に伴うガスの量を測定できる構造になっているものは 1つもないといってよい。この点では 市所有の泉源も変りないが 液化炭酸の製造に使われている15本については まとまった情報を得ることが可能であり それから平均的な資源像を描出できるのである。

先に述べたように 最近におけるこの工場の出荷量の伸びは著しいが それでも需要に応じた生産調整が行なわれている。幸い 昭和47年6月に行なわれた15本の泉源から出るガスをフルに使った場合の記録が残されているが それによれば 1時間当り 220kgの液化炭酸ができ また60%の二酸化炭素を含む排ガスが 26m³ 出るといことである。したがって 1日 すなわち24時

間に15本の泉源から供給された二酸化炭素は 次の計算から 標準状態でおよそ 3,062m³ である。

1日当りの生産量：220kg×24=5,280kg

これに必要な二酸化炭素の容量(A)：

$$22.4\text{m}^3 \times \frac{5,280\text{kg}}{44.01\text{kg}} = 2,687.4\text{m}^3$$

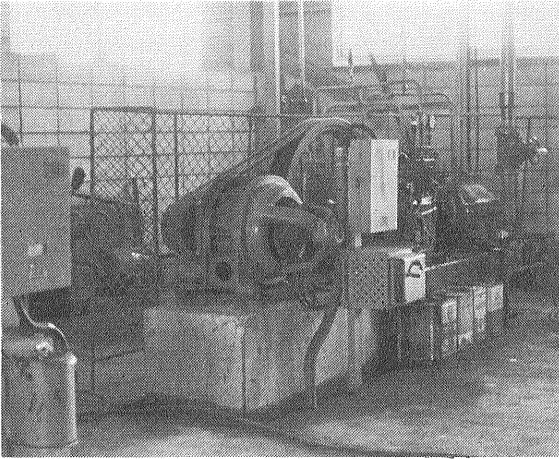
排ガス中の二酸化炭素の容量(B)：

$$26\text{m}^3 \times 0.6 \times 24 = 374.4\text{m}^3$$

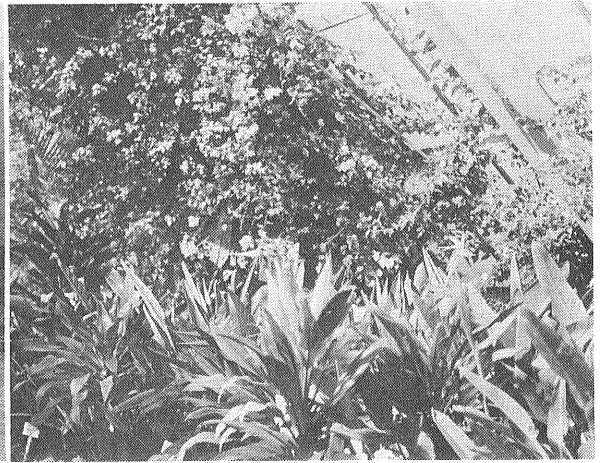
AにBを加えると

$$2,687.4\text{m}^3 + 374.4\text{m}^3 = 3,061.8\text{m}^3$$

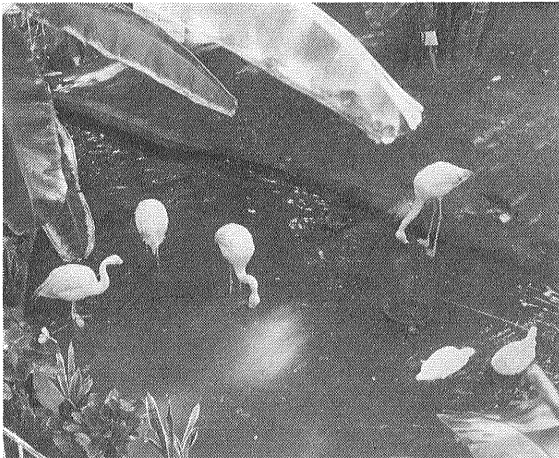
そして 集合ガス中の二酸化炭素の濃度は92.98容量%であるから この時の原料ガスの生産量は 1日当り 3,293.0m³ となる。同年7月28日の測定によれば 当時稼動していた15本の泉源の合計は毎分5,976l すなわち1日当りおよそ 8,605kl である。そこで 産出ガス水比を単純に計算すると 0.356 となる。また 泉源1



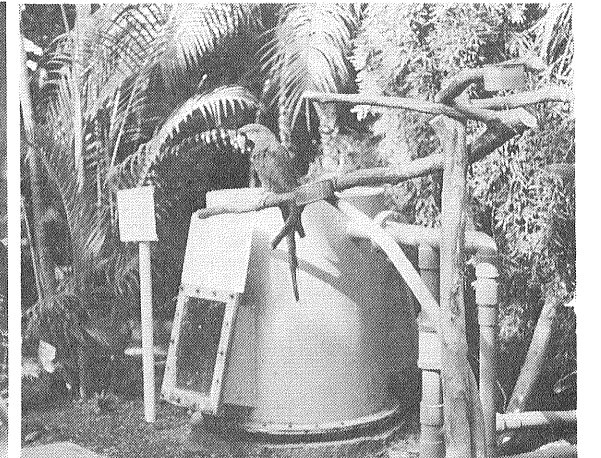
写真③ 函館市管液化炭酸製造所の内部 コンプレッサーは液化炭酸製造の主役である。



写真④ 付設された熱帯植物園の内部(その1) 温泉熱がここでも利用されている。



写真⑤ 付設された熱帯植物園の内部(その2) フラミンゴいわく「北海道にも冬はないのかい」



写真⑥ 付設された熱帯植物園の内部(その3) 放しがいのおウムと泉源の1つ

本の1日当りの平均湧出量は 574kL また平均ガス量は 204m³である。

次に これを白湯の平均的な数値として 湯の川温泉全体でどの位の量のガスが放出されているかを算出してみよう。先に述べたように 湯の川温泉全体の湧出量はおよそ 10,670kL である。このうち 稼動中の赤湯の泉源は中野きんおよび永沼忠一所有の各1本で 湧出量をそれぞれ毎分 34L および 7.1L とすると 赤湯の1日当りの湧出量はおよそ 60kL となる。したがって白湯の湧出量は1日当りおよそ 10,610kL である。またこれに伴うガスは1日当りおよそ 3,777m³ と計算される。この中に含まれている二酸化炭素はおよそ 3,512m³ である。すなわち 液化炭酸の製造が行なわれていなかったら 湯の川温泉からは 1年間に およそ 1,281,881m³ の二酸化炭素が放出されることになる。ところで 昭和48年度には752,103.7kg の液化炭酸が出荷されているが これは

$$22.4\text{m}^3 \times \frac{752,103.7\text{kg}}{44.01\text{kg}} = 382,802\text{m}^3$$

の気体の二酸化炭素に相当する。すなわち 放出されるべき二酸化炭素のおよそ30%が除去されていることになる。上に述べたことから 湯の川温泉から昭和48年度の1年間に放出される全ガス量は およそ

$$3,777\text{m}^3 \times 365 = 1,378,605\text{m}^3$$

である。ところで 精製された集合ガス中の硫化水素の濃度は 21ppm であるが 硫化水素の除去は 精製過程 とくに圧力水中に溶解せしめる過程でも行なわれるため この全ガス量中に含まれる硫化水素の量を知るには 工場に入る前の集合ガス中の濃度を知らなければならない。しかし これは現場の状況から不可能なので私どもが検知管によって測定し得た 3本の泉源についての値

函館市	ハ号井	40ppm
"	ホ "	52ppm
"	チ "	38ppm

の平均値 43.3ppm を採用することになると 上記の全ガス量中に含まれるべき硫化水素は 59,694m³ である。

次に 液化炭酸を製造することによって そのうちどれだけが除去されるかを考えてみよう。

先に算出したように 昭和48年度の液化炭酸の出荷量に相当する二酸化炭素は 382,802.11m³ であるから こ

れに対応する全ガス量は

$$382,802.11\text{m}^3 \times 100 \div 92.98 = 411,703.71\text{m}^3$$

であり これには 17,840m³ の硫化水素が含まれていたことになる。

また 製品の液化炭酸220kg 当りの排ガス中の二酸化炭素は

$$26\text{m}^3 \times 0.6 = 15.6\text{m}^3$$

であるから 前者 1,000kg 当りの後者は 70,909m³ となる。それ故 昭和48年度の出荷量“752,103.7kg” 当りの排ガス中の二酸化炭素は 53,331m³ である。これに相当する全ガス量は

$$53,331\text{m}^3 \times 100 \div 92.98 = 57,357\text{m}^3$$

であり またその中に含まれるべき硫化水素は 2,485m³ である。脱硫はこの分についても行なわれているわけだから 結局 昭和48年度には

$$17,840\text{m}^3 + 2,485\text{m}^3 = 20,325\text{m}^3$$

の硫化水素が回収されたことになる。すなわち 湯の川温泉から放出されるべき硫化水素 “59,694m³” のおよそ34%が除去されていることになる。

以上で算出した年間の二酸化炭素および硫化水素の除去量は 需要に見合った生産調整の結果であって この工場の処理量および工場につながっている15本の泉源の産出能力にはまだまだ余裕がある。これを昭和48年9月27日の湧出量の測定値について見ると 当時の稼動井は11本で 湧出量の合計は毎分5,195L すなわち1日当り 7,480.8kL で 産出ガス水比は 0.356 であるから これに見合うガス量は 2,663m³ となる。これがすべて 液化炭酸の製造に使われるとすると その過程で除去される硫化水素は1日当り 0,1154m³ すなわち1年間では 42,121m³ となり 湯の川温泉から放出されるべき硫化水素 “59,694m³” のおよそ71%が除去される計算になる。

また このガス量中の二酸化炭素は 2,476m³ である。先に述べたように 製品220kg 当りの排ガス中の二酸化炭素は

$$26\text{m}^3 \times 0.6 = 15.6\text{m}^3$$

であり 製品220kg に相当する二酸化炭素は

$$22.4\text{m}^3 \times \frac{220\text{kg}}{44.01\text{kg}} = 112.0\text{m}^3$$

であるから 2,476m³の二酸化炭素のうち液化炭酸となるのは

$$2,476\text{m}^3 \times \frac{112.0\text{m}^3}{15.6\text{m}^3 + 112.0\text{m}^3} = 2,173.7\text{m}^3$$

である。これは湯の川温泉から放出されるべき二酸化炭素“3,512m³”おおよそ62%に当る。またこれは

$$44.01\text{kg} \times \frac{2,173.7\text{m}^3}{22.4\text{m}^3} = 4,270.7\text{kg}$$

の液化炭酸に当る。先に述べたように15本の泉源を全開にし かつ工場をフル運転した場合の1時間当りの生産量は220kg すなわち1日当りのそれは5,280kgであるから これは容易に達成できる生産量である。

以上の諸計算には3つの問題点がある。その1つは水溶型ガス鉱床の場合とちがって 本質的な意味のないガス水比を使ったことである。しかしこれは39本の白湯の泉源のうち15本の平均値であるから このガス水比を使ったことから生ずる大きな誤りはないであろう。

次の問題点は わずか3本の泉源について求めた硫化水素の濃度の平均値を 他の白湯の泉源にも適用したことである。先に挙げた函館市の3本の泉源のほかに 検知管によってガス中の硫化水素の濃度を測定できた泉源が4本ある。

次にその測定結果を示しておく。

石館えつ	1号井	38ppm
福津ツエ	2号井	65ppm
由崎英三	泉源	45ppm
西村純一	泉源	6ppm

以上の4本と先に述べた函館市所有の3本の泉源について測定した硫化水素の濃度の平均値は 40.6ppm である。また 極端に低い値を示す西村純一所有の泉源を除いた6本の泉源についての平均値は 46.3ppm である。問題の43.3ppm という数値は これら2つの数値のほぼ中間にあるので この数値を使用して行なった湯の川温泉の硫化水素に関する先の諸計算の結果には 大きな誤りはないと考えられる。

残りの1つは 表1にも示されているように 白湯の泉源の湧出量の変動がかなり大きいのに 湧出量の合計の計算に当って 各個の泉源の湧出量について 手もとにあるもっとも新しい測定値を採用したことである。先にも述べたように 白湯はガリがつき易くそれが湧

出量の変動のもっとも大きな原因になっている。すなわち 一般に竣工あるいは清掃・浚渫の直後は大きな湧出量を示し その後は ガリの付着のため 急速にあるいは徐々に湧出量が減少する。したがって 清掃・浚渫の時期はまちまちであり かつ泉源の数が多いのである時点における個々の泉源の湧出量から求めた湯の川温泉全体の湧出量には それほど大きな変動はない。したがって この問題点についても あまり神経質になる必要はないと判断される。

以上に述べたことをまとめると 次のようになる。

- 1) 湯の川温泉における温泉および付随ガスの大部分は白湯から出ている。
- 2) ガス水比はおおよそ0.356である。
- 3) 温泉の全湧出量は1日当りおおよそ 10,610kl である。
- 4) ガスの全生産量は1日当りおおよそ3,777m³である。
- 5) このガスは平均おおよそ92.98%の二酸化炭素と43.3ppm 前後の硫化水素を含む。
- 6) 湯の川温泉から1年間に出る全ガス量 その中の二酸化炭素および硫化水素の量は それぞれ1,378,605m³ 1,281,881m³ および 59,694m³ 程度であろう。
- 7) 液化炭酸の製造によって昭和48年度の1年間に除去された二酸化炭素および硫化水素は それぞれ 382,802m³ および20,325m³ で それぞれ 全生産量のおおよそ30%および34%に当たっている。
- 8) 産出する全ガス量を液化炭酸の製造に当てると 1日当り4,270.7kgの液化炭酸ができて 産出するガスの中の二酸化炭素のおおよそ62% また硫化水素のおおよそ71%が除去されることになる。

5. 夢 は ひ ろ が る

さて 初めに述べたように わが国では1年間に1億8,000万m³もの二酸化炭素が使われているのであるが その用途については 清涼飲料水やドライアイスの原料として使われていることのほかは 一般にはあまり知られていない。次に そのおもなものを紹介しておく。

1) 液化炭酸として

液化炭酸は 小口の需要者向けには 適当な大きさのボンベにつめて出荷される。大口の需要者向けには 専用のタンクローリーによって運搬・出荷され 大型の低温貯槽に移して貯蔵されるケースが多くなった。ボンベや貯槽から二酸化炭素を大量に放出すると 圧力低下やドライアイス化によって ガスの出方がわるくなり 残量があるにも拘わらず ガスの抜き出しが不可能になって 作業に支障をきたすとともに 危険性も出てくる。これらの欠点をなくすために 気化装置がよく使われている。

① 鑄造工業用に

二酸化炭素のもっとも大きな用途で 鑄型を作るのに使われる。今日 ガス型法として鑄型の製造にひろく使われているこの方法は 要するに ケイ砂にケイ酸ナトリウム（水ガラス）および添加物を配合して混練したもので鑄型を作り それに二酸化炭素を吹きこんで 化学反応を起させて 硬化させるのである。この方法を使えば 瞬間的に鑄型が硬化するので 短時間に多くの鑄型を作ることができるばかりでなく 乾燥炉が不必要であるなどの多くの利点がある。

② 熔接用に

炭酸ガス熔接法と呼ばれる電気熔接でも 二酸化炭素は活躍している。これは 熔接するところのまわりに二酸化炭素を吹き出させて 空気を遮断する方法で 熔接速度が大きく 熔接効果が高く かつ仕上りが美しいなどの利点がある。

③ 発泡剤として

プラスチックやゴムなどをスポンジ状にする際の発泡剤としても使われる。

④ そのほか

一般に知られているむしろ常識的な用途で 消火器用 消化剤原料用 清涼飲料用 食品保存用（二酸化炭素を封入して密封する） 生鮮食品の低温輸送用 および各種の薬品原料用などにひろく使われている。中でもタンカーに消火用としてポンペのまま積みこまれる量はかなり大きい。

2) ドライアイスとして

大部分は常識的な用途で アイスクリュー・冷凍食品 生鮮食品・ワクチン・血清その他の薬剤などの保存・輸送用・金属の低温処理 機械工作の際の冷し嵌め 研磨加工時の冷却用 各種の低温試験 医療用 配管や容器の気密試験 舞台用の噴霧剤などに使われている。

そのほか 温室植物（花卉・果樹・野菜）の生長促進用にも使えるし その計画が進められているところもあるようである。

以上に述べたように 現在でも二酸化炭素の用途はきわめて多く それらの中には 地元でやりさえすれば 液化炭酸にしたり ドライアイスにしたりする必要のないものがある。火山国日本の二酸化炭素資源は後から後から供給されるものであり いうなれば無尽蔵

である。ただし 単位時間に採取できる量には限界がある。残念ながら 利用されているのはそのごく一部であり 大部分は空中に放散されて 時には 随伴する硫化水素とともに 程度の差こそあれ 害毒を流している。とくに 湯の川温泉のような都会地のものは困りものである。もし函館市が何の手も打っていなかったら 湯の川温泉——とくに根崎地区——には 硫化水素・二酸化炭素まじりの酸欠空気がよどみ とても今日の繁栄はなかったであろう。このようなところだけでも函館市にならって 早急に二酸化炭素の利用・企業化を考えて欲しいものである。

昭和49年5月2日付の読売新聞によれば 近い将来 二酸化炭素と水が 化学工業原料としての石油・天然ガスにとって代る可能性が出てきた ということである。二酸化炭素は安定な化合物で そのままでは化学工業原料にはならない。そこで 放射線を当てて 一酸化炭素に変えてやる。そこに水素を加えると 放射線的作用で結合し ホルムアルデヒド メチルアルコール 酢酸といった化合物が生まれる。これらを原料にすれば たいの石油・ガス化学工業成品を作れるというのがそのあら筋である。水素は原子力製鉄に使ったあとの 700~800°C の高温ガスで水を熱分解して作る。

二酸化炭素を放射線で一酸化炭素と酸素に分解しても すぐ化合してもとの二酸化炭素に戻ってしまい 効率が悪い。ところが 酸化窒素やプロパンを添加することによって 分解が促進されることが最近わかって この問題は解消された。また 二酸化炭素の分解は吸熱反応で 一酸化炭素に水素を結合させて ホルムアルデヒドを生成するのは 発熱反応である。触媒だけを使う従来の化学反応では 各個の反応をそれぞれ別の容器で進行させるため 熱経済ははなはだよろしくない。放射線を使うと これら2つの反応を同時に進行させることができ 吸熱と発熱の反応がエネルギーを補い合うため きわめて経済的である。

以上の研究はおもに日本原子力研究所大阪研究所で行なわれているが 水の熱分解の研究は同所東海研究所の担当が進められている。二酸化炭素と水素から化学工業原料としての石油・天然ガスに代るものを作る夢について 大阪研究所の桜田一郎所長は 「うまくいけば 5年で工業化できる可能性がなくもない」と語っておられたということである。

二酸化炭素は 火力発電所のボイラー 車のエンジン ゴミ焼却炉 石油・ガストーブなど ものが燃えるところで必ず発生する。読売新聞の記事は このような

二酸化炭素の再生・利用が可能になるという点から 上記の新技術を一石二鳥の名案として紹介しているが 著者らには それは必ずしも当たらないように思える。なぜなら このような多種・多様の不純物を含む——むしろその方が多い——含二酸化炭素ガスを精製して 純度の高い二酸化炭素とすることは 決して容易なことではないからである。幸いわが国は二酸化炭素資源に恵まれているのだから このような原子力研究所の研究に平行して 二酸化炭素資源の調査・研究を実施すべきではなかろうか。地熱に関する調査・研究が昭和49年度から軌道にのったことは喜ばしいが 地熱地域と二酸化炭素発生地域の多くは裏・表の関係にあるのだから 二酸化炭素資源の調査・研究は 地熱のそれと平行して行うのが効果的であるのだが これについては 当所の経常研究の1つとして 細々ながら実施されているに過ぎない。わが国の科学技術行政の欠陥がここにも見られるといってしまうとそれまでであるが 二酸化炭素問題がその是正のきっかけとなれば幸いである。

あ と が き

本稿は昨秋実施した現地調査の成果を中心にまとめたものである。現地調査に際してお世話になった函館市水道局温泉事業課には 本稿のとりまとめに当たってもこまかい点について いろいろ教えていただいた。また 前函館市長吉谷一次氏は 創業当時の事情についてメモの写しを送って下さった。摺筆に当って 吉谷一

次氏 ならびに温泉事業課の笹森 章課長 同課の野中正則課長補佐兼湯川温泉係長はじめ課員各位に 心から感謝の意を表する次第である。

(筆者らは 石油課長・化学課)

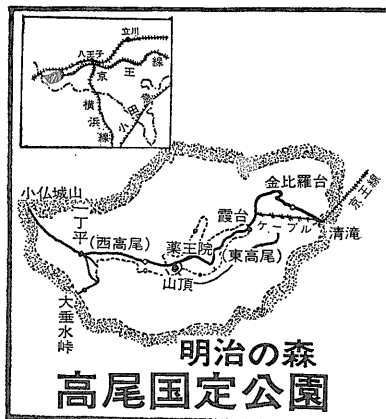
参 考 文 献

福田 理 1973 5.22 磯部産ガス地：日本鉱床誌「関東地方」450～460頁
 福田 理・永田松三 1974 温泉と炭酸ガスも使いよう：科学朝日 34巻 5号 109～114頁
 福富孝治ほか4名 1962 湯の川温泉 谷地頭温泉の調査：環境衛生に関する報告 19号 1～18頁 北海道衛生部
 福富忠男 1947 湯ノ川温泉とその地質：函館市役所
 長谷川 潔・鈴木 守 1964 5万分の1地質図幅「五稜郭」および同説明書：北海道立地下資源調査所
 石川俊男ほか2名 1962 湯の川温泉および谷地頭温泉地質調査報告：環境衛生に関する報告 1962 19～41頁 北海道衛生部
 加藤錦房 1961 II-12 炭酸ガス工業：数森敏郎編「高圧ガス技術便覧」272～307頁
 牧口利貞・佐藤昌介 1960 ガス型鑄物：日刊工業新聞社
 太秦康光・那須義和 1960 温泉中水の塩素 臭素 沃素について：日本化学雑誌 81巻 405～413頁
 太秦康光ほか2名 1959 a 北海道諸温泉の化学成分とその起源についての問題：日本化学雑誌 80巻 856～859頁
 太秦康光ほか2名 1959 b 北海道西南部の諸温泉：同上 859～862頁
 太秦康光ほか2名 1960 温泉中のストロンチウムについて：日本化学雑誌 81巻 413～418頁

地学と切手



明治の森
高尾国定公園
堀内 恵彦



東京の西郊 八王子市の西端にあり 薬王院有喜寺を中心とする 高尾山一帯 770 ヘクタールが地域で 有喜寺は行基菩薩の開山といわれ 俊源大徳の中興以来 修験道の遺風が残り 歴史と伝統のあるところで 付近は寺領として 自然が保持されたもので 東京都心から1時間たらずの距離にある。レクリエーションの適地で また 珍しいこん虫・動物・鳥類が多く生息し 植物も多くの種類が殖生している。昭和42年12月11日付

で 明治百年を記念して公園指定が行なわれ 昭和48年3月12日「高尾山の山並み」を画く 20円切手が発行された。