

水底の底質，とくにヘドロの特性に関する研究

(第1報) 堆積泥中の酸化性イオウ化合物の形態について

米田茂男・河内知道

Studies on the Characteristics of Bottom Sediments, with Special Reference to the Nature of the so-called Hedoro in Japan

(I) Types of Oxidizable Sulfur Compounds in Muddy Sediments

Shigeo YONEDA and Tomomichi KOUCHI

Sea and lake muds are frequently observed to contain an appreciable amount of oxidizable sulfur in various forms and to have a strong potential acidity. In order to clarify the characteristics of the so-called Hedoro in Japan, first, forms and quantities of oxidizable sulfur compounds contained in muddy sediments collected from various locations in Japan were investigated. Comparison was made between the contents and forms of oxidizable sulfur compounds in clayey and in sandy bottom sediments, and following results were obtained.

The reaction of fresh muddy sediments was neutral or slightly alkaline but after hydrogen peroxide treatment, pH values were more or less lowered, ranging from pH 3.5 to 6.7. One half of muddy sediments became extremely acid after oxidation with hydrogen peroxide and showed a strong potential acidity.

Easily oxidizable sulfur was determined from the difference made out between water-soluble SO_4 of H_2O_2 -treated soil and that of the original soil. It was found that the easily oxidizable sulfur content of muddy sediments varied from 337.0 to 2,200.5 mg S per 100 g soil, while that of sandy bottom sediments of the river Imakiri varied from 14.0 to 78.0 mg S per 100 g soil. A close relationship was found between the content of oxidizable sulfur and the texture of bottom sediments.

The slightly modified versions of the method of SMITTENBERG et al for determining total oxidizable sulfur, monosulfidic sulfur and acetone extractable sulfur (free and organically bound) was used in this experiments. A considerable difference of the content of monosulfidic sulfur and of acetone extractable sulfur was found among different bottom sediments, and it was discovered that sulfur compounds of these types accumulated in muds which contained organic matter in abundance.

The formation of free hydrogen sulfide and monosulfidic sulfur compounds in the bottom sediments having higher contents of organic matter were assumed to be one of the main causes of the environmental pollution of bottom sediments for fish and shellfish growth.

S/Fe (mg atoms) ratios of acetone insoluble sulfur, which constituted a greater part of oxidizable sulfur were scattered from 1.7 to 2.2. Accordingly, it was assumed that the main part of the oxidizable sulfur present in the muddy sediments was in the form FeS_2 .

緒 言

瀬戸内海をはじめ、全国の港湾底質の環境汚染に関する研究は、各方面から着手されつつあり、底質悪化の機作と、その実態の解明も重要課題の一つとして、とりあげられている。公害対策基本法の一部改正にともない、新たに「水底の底質の悪化」も公害の定義に追加され、底質が過度の有機性物質ないしは重金属によって汚染される場合、これをとくに悪質ヘドロと称し、悪臭の発生、魚貝類の大量変死、さらには重金属を含んだ魚貝類を常食することによる人の健康上の問題点などから、これを公害現象に含ませるとともに、具体的なヘドロ対策を明記している。最近では、ヘドロ公害なる用語も、広く一般に使用されているが、ヘドロの実態そのものについては、必ずしも明確でなく、ヘドロすなわち悪質ヘドロの意味に解釈されている場合も多い。

筆者らは、既往の干拓地土壌の研究⁷⁾との関連において、本邦各地の水底の底質を対象として、ヘドロの特性を究明中であるが、本研究においては、まず堆積泥中のイオウ化合物の形態を解明し、併せてヘドロと硫化物との関係について若干の考察を行なった。

I. 実験材料および実験方法

1. 実験材料

本実験に供試した堆積泥試料の概要は、次のとおりである。

児島湖底土：児島湖内の A(2), B(11), C(10), D(5) の4地点から、表層の堆積泥を採取した。なお()内の数字は観測定点番号⁷⁾である。

笠岡湾、日生湾、久々井湾海底土：笠岡干拓および東備干拓予定地の海底土を、表層部と下層部から、それぞれ採取した。

福田、波根湖、諫早干拓地の堆積泥：岡山県福田干拓地の遊水池の堆積泥、島根県波根湖干拓地の開田直後の下層の堆積泥および長崎県諫早干拓地の河川放水地の堆積泥を採取した。

中海、東郷湖、八郎潟の堆積泥：島根県島田干拓地の埋立中の中海堆積泥、鳥取県東郷湖の湖底土および秋田県八郎潟の干拓予定地の堆積泥の表層部から試料を採取した。

上記の各試料は、1960～1962年の間に採取したものである。

次に比較の対照として、徳島市鯛の浜に設置されている今切川潮止樋門に接する上流部の A, B, C の3地点から、1966年に採取した河底の底質試料を実験に供した。本試料は、前記の堆積泥の大部分が微粒質であるのに対して、一部を除く大部分が粗粒質で、後者はヘドロ的性状を呈しない底質である。なお、今切川底土の調査、分析成績の詳細は、既報⁸⁾のとおりである。

2. 実験方法

堆積泥を飽水状態のまま直接供試して、pH の測定および易溶性ならびに塩酸可溶性硫化物(FeS)の分析を行なった。

湿潤土を熱風乾燥器中で、速かに乾燥、調製した試料を用いて、pH および H₂O₂ 処理法⁶⁾による酸化性イオウと潜在的酸性化作用を測定した。

別に酸化性イオウの形態別分析用試料として、湿潤土を遠心分離して、土壌水を除去した後、濃硫酸を入れた真空デシケーター中で速かに減圧乾燥し、全酸化性イオウ、二硫化鉄(FeS₂)、単体・有機態イオウ含量を求めた。

3. 酸化性イオウの形態別分析法

底質中の酸化性イオウの形態別分析法として，SMITTENBERG ら⁴⁾の提案するゾイデル海土地改良事業所で採用している定量法を，少しく変更して次のように定めた。

(1) 硫化第一鉄 (FeS) および易溶性硫化物の定量法

底質中の塩酸可溶性硫化物の大部分は，硫化第一鉄 (FeS) より成ると推定されるので，本報告においては，これを FeS として示した。分析装置の概要は Fig. 1 に示すとおりである。

湿潤土の一定量をケルダールフラスコ A に採り，少量の純水を加えて，よく混合する。C 管中には純水を入れ，受器 D と E には酢酸カドミウム—亜鉛溶液（酢酸カドミウム 5 g，酢酸亜鉛 20 g および氷酢酸 250 ml を混合し，純水を加えて 1 l とする）をそれぞれ 50 ml および 25 ml を加えておく。ロート G には塩酸 (1:1) を加えておく。

まず 3 路コック H と K を通じて窒素ガスを送り，器内の空気を駆逐した後，塩酸 (1:1) 20 ml を滴下する。その後フラスコ A の内容物を約 1 時間煮沸する。分解終了後，C 管中に溶解した硫化水素を，管の内容物を約 5 分間煮沸して駆逐し，その後受器 D と E の溶液を混合し，これに 0.1 N ヨウ素溶液 10 ml を加えた後，塩酸 (1:1) 20 ml を加え，未反応のヨウ素を 0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液で逆滴定して，発生した硫化水素を定量し，結果は底質 100 g 当りの S mg で表わす。

易溶性硫化物を定量する場合は，ロート G に pH 2 緩衝液 100 ml を加えておき，フラスコ A を 65°C に加温しながら緩衝液を滴下し，発生する硫化水素を前記の操作によって定量する。

(2) 全酸化性イオウの定量法

試料の一定量（乾土として 0.2~0.5 g）をスズ箔上に採り，これに包んでフラスコ A に移し，さらに粉末スズ 10 g を加える。窒素ガスを通気して器内の空気を駆逐した後，ロート G から塩酸（比重 1.19）10 ml を滴下し，フラスコの内容物を約 20 分間，静かに煮沸する。再び塩酸 10 ml を加え，20 分間煮沸した後，さらに塩酸 20 ml を加え，20~30 分間煮沸を続け，発生した硫化水素を吸収剤に捕集する。以後の操作は (1) の場合と同様に行なって，ヨウ素滴定法で硫化水素を定量する。

(3) アセトン抽出性イオウの定量法

湿潤土を，濃硫酸を入れた真空デシケーター中で減圧乾燥した後，その 10 g を三角フラスコに採り，アセトン 30 ml を加え，時々振とうして 1 昼夜放置する。上透液を傾しゃ法で別のフラスコに移した後，新しくアセトン 30 ml を加える。この抽出操作を 7 回反復し，アセトン抽出後の試料中の全酸化性イオウを前記 (2) の方法で定量し，アセトン抽出前後の全酸化性イオウの差をもって，アセトン抽出性イオウとする。SMITTENBERG ら⁴⁾は，本定量値をもって，遊離イオウと有機態イオウの含量としているが，筆者らは，アセトン抽出液中には，原土中に存在していた FeS の酸化によって，減圧乾燥中に生じた遊離イオウも含まれていることを確認⁷⁾したので，別に減圧乾燥土中の塩酸可溶性イオウを定量し，単体と有機態イオウの含量は，次式で算出した。

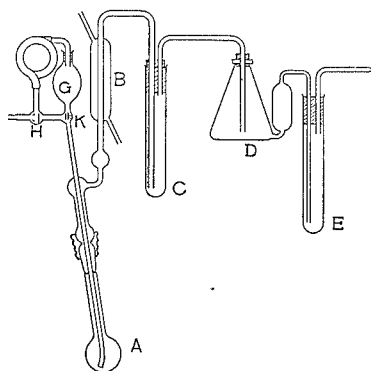


Fig. 1. The apparatus used for determining different types of sulfur compounds

単体イオウ+有機態イオウ = アセトン抽出性イオウ - [(湿潤土中の塩酸可溶性イオウ) - (減圧乾燥土中の塩酸可溶性イオウ)]

SMITTENBERG ら⁴⁾も指摘しているように、遊離イオウと有機態イオウが、アセトン抽出によって、定量的に抽出されるか否かについては疑問があり、従って本分析法は、単体・有機態イオウ含量の一応の目安をえるための分析法と考えるのが妥当であろう。

なお、アセトン抽出後の全酸化性イオウの形態は、後記するように、主として二硫化鉄(FeS₂)より成ると推定されることから、本報告では、アセトン不溶性イオウを FeS₂ として示した。

II. 実験結果および考察

1. pH 値および酸化性イオウ

(1) 底質の pH の変化

堆積泥試料 12 点につき、湿潤土、風乾土および H₂O₂ 処理土の pH 値と酸化性イオウを分析した結果は Table 1 に示すとおりである。

Table 1. Changes in the pH and contents of oxidizable sulfur in bottom muds

Samples	Depth (cm)	pH value			Oxidizable sulfur S mg/100 g		Remarks Soil color and texture
		Wet soil	Air-dry soil	H ₂ O ₂ -treated soil	Active	Easily oxidizable	
Lake Kojima A	0~20	8.19	8.11	4.59	67.4	408.9	Grayish black, sandy clay loam
Lake Kojima B	0~20	8.00	8.21	4.08	62.7	341.8	Grayish black, sandy clay loam
Lake Kojima C	0~20	7.64	7.10	3.81	269.2	587.4	Black, sandy clay
Lake Kojima D	0~20	7.90	8.23	4.73	43.9	344.8	Black-blueish green, light clay
Kasaoka Bay 1	0~20	—	7.92	6.72	0	371.0	Black-blueish green, light clay
Kasaoka Bay 2	100	—	8.27	6.45	0	337.0	Black-blueish green, sandy clay
Hinase Bay 1	0~20	7.98	7.15	4.62	317.5	556.2	Black-blueish green, light clay
Hinase Bay 2	50	7.90	7.10	4.20	396.8	867.7	Black-blueish green, light clay
Kukui Bay 1	0~20	7.65	6.82	3.70	351.9	723.1	Light grayish green, sandy clay
Kukui Bay 2	50	7.70	7.00	3.55	342.0	755.6	Light grayish green, sandy clay
Nakaumi	0~20	8.13	6.35	3.60	1317.6	2200.5	Dark greenish gray, sandy clay
Lake Tōgō	0~20	7.25	5.05	4.00	952.5	1343.7	Dark greenish gray, light clay
Hachirō-gata	0~20	8.05	6.10	3.50	576.5	853.3	Greenish black, light clay
Fukuda Polder	0~20	8.33	7.40	4.66	103.3	569.0	Dark greenish gray, loam
Haneko Polder	50	7.72	7.86	3.22	984.3	1520.3	Greenish gray, sandy clay
Isahaya Polder	0~20	8.50	8.50	5.50	63.5	590.6	Dark greenish gray, sandy clay

湿潤土の反応は、pH 7.3~8.5 の範囲にあり、そのすべてが中性ないし微アルカリ性を示した。風乾土の pH 値は、湿潤土と大差ない場合と、pH 値が明らかに低下した場合を生じたが、後者は、試料風乾中に酸化性イオウの一部が酸化した結果と考える。

潜在的酸性化作用：底質中の酸化性イオウが、好氣的条件下で酸化して、底質が酸性化する場合の究極値を、迅速に判定する方法として、試料を 30% H₂O₂ で処理した後、底質の pH 値を測定する方法⁵⁾を用いた。その結果、Table 1 に示したように、H₂O₂ 処理土の反応は、pH 3.22~6.72 の範囲を示し、2 点を除く他は、すべてが pH 6 以下に低下し、かつ pH 4 以

下の強酸性に転じた試料も約半数に達した，

Table 2. Electric conductivity, pH and oxidizable sulfur content of bottom sediments of the river Imakiri

Samples	Depth (cm)	Electric* conductivity mmhos/cm	pH value		Oxidizable sulfur S mg/100 g		Remarks Soil color and texture
			Wet soil	H ₂ O ₂ -treated soil	Active	Easily oxidizable	
Imakiri A-1	0~30	7.78	6.35	5.72	12.7	64.7	Grayish black, sand
	30~60	18.98	5.70	5.42	9.5	53.3	Grayish black, sand
Imakiri B-1	0~30	2.49	6.35	4.96	123.1	187.3	Black, sandy clay loam
	30~60	2.43	7.18	4.55	127.9	225.8	Black, loam
	60~90	4.33	7.34	6.20	3.2	34.9	Dark yellowish gray, sand
Imakiri C-1	0~30	6.50	6.65	4.51	148.5	207.1	Grayish black, loam
	30~60	11.39	6.10	5.50	22.1	78.0	Dark yellowish gray, loamy coarse sand
	60~90	13.00	6.02	6.37	3.2	14.0	Dark yellowish gray, loamy coarse sand

*Electric conductivity of saturation extracts

今切川底質の分析成績は，Table 2 に示すとおりで，湿潤土の飽和浸出液の電気伝導度の測定値から判るように，一部試料は，かなり高度の含塩度を示し，本実験に供試した底質は，明らかに海水の影響をうけていることが判明した。

湿潤土に pH 7 以下の試料の多いことは，試料運搬中に，所含硫化物の一部が酸化した結果と考える。また H₂O₂ 処理土の pH 値は，湿潤土に比べると低い値を示したが，pH 4.5 が最低値であることは，前記堆積泥に比べて，酸化性イオウ含量の少ないことを示唆している。

(2) 酸化性イオウ含量

底質中には，量的には差はあるが，硫化物を主体とする種々の形態の酸化性イオウが存在する。これら酸化性イオウ含量の迅速測定法として，既報⁹⁾の 30% H₂O₂ 処理法によって，H₂O₂ 処理後の土壤浸出液を N/10 水酸化ナトリウム溶液で中和滴定し，滴定酸度に当量の H₂SO₄ の量を，底質 100 g 当りの S mg で示した値をもって，活性酸化性イオウとした。また H₂O₂ 処理前後の底質中の水溶性 SO₄ の差を，底質 100 g 当りの S mg で示した値をもって，易酸化性イオウとした。

堆積泥試料中の活性および易酸化性イオウ含量は，Table 1 に示すように，それぞれ 0 ~ 1317.6 mg S/100 g および 337.0 ~ 2200.5 mg S/100 g の範囲を示し，試料間で大差を生じた。

Table 1 より明らかのように，活性酸化性イオウと易酸化性イオウの量的関係は，必ずしも比例しなかった。このことは，酸化性イオウのすべてが，必ずしも好氣的条件下での堆積泥の pH 変化に，直接影響しない場合の存することを意味している。その原因として，土壤の易溶性塩基の含量および緩衝能に差のあることを認め⁶⁾めた。従って，活性酸化性イオウの定量値こそ，実際に堆積泥の酸性化に関与した酸化性イオウの量を意味している。

次に，今切川底質の酸化性イオウ含量をみるに，Table 2 に示したとおり，Loam ないし Sandy clay loam に属する 3 試料の易酸化性イオウが 187 mg S/100 g 以上の値を示すのに対して，Sand ないし Loamy coarse sand に属する 5 試料は 78.0 mg S/100 g 以下の値を示し，底質の粒度組成と酸化性イオウ含量との間に，密接な関係の存在することが判った。かつ，易酸化性イオウ含量は 226 mg S/100 g が最高値であるのに対して，前記堆積泥の場合は

337.0mg S/100g が最低値であることから、粗粒質の今切川底質中の酸化性イオウ含量は、微粒質の堆積泥に比べて著しく少ないことが判明した。

2. 酸化性イオウの形態

堆積泥中の酸化性イオウの形態別分析成績は Table 3 に示すとおりである。

Table 3. Types of sulfur compounds in bottom muds

Samples	Sulfur compounds in wet soil S mg/100 g		Sulfur compounds in soil dried in vacuum desiccator S mg/100 g				Fe in soil dried in vacuum desiccator %		S/Fe*
	Easily soluble	FeS	Extractable	FeS ₂	FeS	Free and organically bound sulfur	Soluble in aqua regia	Soluble in HCl	
Lake Kojima A	15.1	93.4	146.7	403.6	4.7	58.0	2.833	2.450	1.9
Lake Kojima B	0.3	38.0	44.7	310.7	1.1	7.8	2.545	2.227	1.7
Lake Kojima C	14.5	132.8	161.9	558.1	5.5	34.6	2.805	2.310	2.0
Lake Kojima D	0.4	38.2	82.2	457.8	1.6	45.6	2.942	2.475	1.7
Hinase Bay 1	0.23	8.7	21.6	684.3	0.3	13.2	2.943	2.349	2.0
Kukui Bay 1	0.24	3.7	5.9	670.8	2.3	4.5	2.107	1.478	1.9
Nakaumi	0.68	2.1	3.2	1996.0	2.1	3.2	3.368	1.811	2.2
Lake Tōgō	0.42	1.9	13.0	1070.4	1.3	12.4	3.339	2.321	1.8
Hachirō-gata	0.92	25.3	52.1	898.4	1.9	28.4	3.056	2.236	1.9
Fukuda Polder	0.20	2.8	9.7	624.6	1.5	8.4	2.532	1.960	1.9
Haneko Polder	0.37	1.3	2.8	2009.6	0.8	2.3	3.449	1.577	1.9
Isahaya Polder	0.50	6.6	24.7	646.8	1.0	19.1	3.024	2.464	2.0

*S...Oxidizable S mg atoms after acetone extraction

Fe...Oxidizable Fe mg atoms

まず湿潤土中の易溶性および硫化第一鉄 (FeS) を主体とする塩酸可溶性硫化物の含量をみるに、それぞれ 0.2~15.1mg S/100g および 1.3~132.8mg S/100g の値を示し、堆積泥間で著しい差異を示した。とくに後者は、児島湖堆積泥の場合は、すべてが 38.0mg S/100g 以上の、他の多くの試料に比べてかなり高い値を示したが、その理由の一つとして、試料採取後、できるだけ酸化を抑制する状態で、研究室に持ち帰り、直ちに分析したのに対して、他の試料の多くは、送付中に一部が酸化し、FeS が遊離イオウに変化したことも指摘できる。ただし、この場合、後記するように、アセトン抽出性イオウに転化して存在すると推定されるが、日生湾、諫早干拓および八郎潟の3試料以外は、アセトン抽出性イオウが 13.0mg S/100g 以下であることから、これら堆積泥中の FeS 含量は、本来ごく少量であったものと推定できる。

次にアセトン抽出性イオウ含量をみると、児島湖の4試料と八郎潟試料は、その他に比べて顕著に高い値を示した。しかし、これらの減圧乾燥試料中の FeS 含量は、すべてが 5.5mg S/100g 以下で、湿潤土に比べて著しく少なく、WIKLANDER⁵⁾ や ZUUR⁹⁾ が指摘しているように、原土中の FeS は、減圧乾燥中に酸化して、遊離イオウに変化したものと推定される。この点を考慮して、筆者らはアセトン抽出性イオウの分析値から、湿潤土と減圧乾燥土の FeS 態イオウの差を控除した値をもって、単体・有機態イオウの含量として示した。その定量値は 2.3~58.0mg S/100g で、湿潤土中の FeS 含量の多い堆積泥において、本形態のイオウもまた多いことを認めた。このことは、硫酸還元菌の作用によって、現に FeS の生成集積が進行中の条件下では、その一部の酸化によって遊離イオウが堆積泥中に生成する一方、有機物の供給も多く、従って有機態イオウそのものも多く存在しているためと推定される。

アセトン不溶性硫化物は 310.7~2009.6 μg S/100 g と、これまた堆積泥間で大差を生じた。次にアセトン不溶性イオウと、王水可溶性鉄から塩酸可溶性鉄を控除した酸化性鉄との原子比を求めると、S/Fe の値は1.7~2.2 の範囲を示し、アセトン不溶性硫化物は、主として二硫化鉄 (FeS_2) より構成されていることが判明した。

FeS_2 含量の異常に多い中海および波根湖の堆積泥中の FeS およびアセトン抽出性イオウ含量の何れもが、きわめて低い値を示すことは、これら堆積泥中では、過去に多量に生成した FeS は、現在では安定な FeS_2 に転化して平衡状態を保っている一方、児島湖底土中では、 FeS や遊離イオウを経た FeS_2 への転化が、現在活発に進行中であることを示唆している。次に今切川底質中の酸化性イオウの形態別分析成績を示すと、Table 4 のとおりである。

Table 4. Types of sulfur compounds in bottom sediments of the river Imakiri

Samples	FeS* S mg/100 g	Sulfur compounds in soil dried in vacuum desiccator S mg/100 g	
		FeS ₂	Free and organically bound sulfur
Imakiri A-1	3.6	35.3	15.6
A-2	2.8	22.1	18.7
Imakiri B-1	33.6	124.8	34.9
B-2	43.3	135.6	16.8
B-3	0.4	19.3	2.5
Imakiri C-1	39.3	174.3	28.0
C-2	0.6	70.7	7.1
C-3	0.2	14.2	1.4

*HCl-soluble sulfide in wet soils

Loam ないし Sandy clay loam に属する 3 試料の FeS 態イオウ含量は、33.6~43.3 μg S/100 g の範囲を示し、前記堆積泥中でも、含量の多い部類に属している。これに対して粗粒質の底質では、その含量は 4 μg S/100 g 以下の低い値を示し、 FeS 生成量と粘土含量との間に密接な関係の存在することを認めた。また単体・有機態イオウ含量は 1.4~34.9 μg S/100 g の範囲を示し、堆積泥の場合と同様、 FeS 含量の多い底質にこれまた多く存在する傾向を示した。

全試料とも FeS_2 含量は、酸化性イオウの 50% 以上を示したが、その絶対量は、前記堆積泥に比べて、著しく少ないことが判明した。

Ⅲ. ヘドロと硫化物との関係

従来、水産・港湾および干拓の問題を取扱う関係者の間で、海・湖や河川の底質の表層にあって、膨軟なノリ状を呈する堆積泥を、ヘドロなる俗語で呼んでいた。ヘドロなる用語は、静岡県田子の浦港の汚濁を通じて、現在では底質中で黒色を呈し、強い悪臭を放つノリ状の物質を総称した名称として用いられている。また田子の浦港の汚濁が、製紙工場のパルプ廃液に由来することから、パルプ廃液の堆積物をもってヘドロを代表して呼ぶ傾向も生じており、ヘドロすなわち公害対策基本法という「海底が過度の有機性物質の汚染によって生じる場合の悪質ヘドロ」の意味に用いられている場合もある。

以上述べたように、ヘドロの実態そのものについては不明確な点が非常に多いので、この問題に関する若干の考察を試みる。

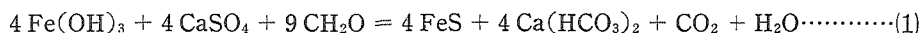
ヘドロは、構成成分の点から、鉱質ヘドロと有機質ヘドロに2大別できる。従来、ヘドロと称していた底質の大部分は前者で、コロイド粘土を一定量以上含有する鉱物粒子が主体となり、これに若干の有機物が混在する場合が多かった。これに対して、パルプ廃液のように多量の有機物質が水底に堆積すると、砂質の底質も黒色で膨軟な典型的ヘドロに転じるが、後者がすなわち有機質ヘドロに該当している。

主要粘土鉱物がモンモリロナイトより成るベントナイトを水中で沈定させると、まさしくヘドロと全く同様の膨軟な沈積物を生じる。このことは、ヘドロの性状に対して、土壤の粒度組成、粘土鉱物の種類および置換性塩基の形態などが、関係因子に含まれることを示唆している。ただし、ベントナイトの場合は、沈積物の色調は乳白色で、全く黒味を帯びていないが、自然のヘドロは、程度に差はあるが、暗色ないし黒味を帯び、極端な場合は真の黒色を呈している。かかる色調は、ヘドロ中に存在する有機物、あるいはヘドロ中に生成した硫化物、主としてFeSに由来するか、またはその両者の総合結果として発現する。従ってヘドロの性状と、所含硫化物の種類と含量の間には、きわめて密接な関係が存在している。

一般的にいて、湾内や河口付近の底質、海岸沿いの湖沼や海跡湖の底質中には、硫酸塩に加えて、各種のイオウ化合物が集積している場合が多い。これら底質中のイオウは、おそらく次の諸形態で存在すると推定される。すなわち硫化物、主として硫化第一鉄(FeS)と二硫化鉄(FeS₂)、多硫化物、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、硫酸塩、遊離のイオウおよび有機態イオウ化合物、その他である。これらのイオウ化合物の中で、量的に多いのは硫化鉄で、WIKLANDER⁵⁾も、hydrotroilite, melnikovite, pyrite および marcasite が重要であろうと述べている。

KLOCKMANN (WIKLANDER, et al 1950) は、hydrotroilite (FeS·nH₂O) は無定形化合物で、湖底土や海底土中に微生物の作用でコロイド状に沈澱すると報じ、BRACONNOT²⁾ (MELLOR, 1935) は、排水溝の底部の黒色泥中に、水和態のFeSが存在すると述べている。本研究においてもTable 3および4に示したように、底質中には量的に差はあるがFeSの存在すること、また現地調査の結果、児島湖や東備干拓計画地の堆積泥中にその含量の多いこと、かつこれら堆積泥の共通性として藻類の遺体の多いことを認めた。Melnikovite (FeS₂) は本来ゲルであるが、次第に硬さと色調を異にする結晶性化合物に変化し、湖底や潮流の影響をうける底質中に生成するという。Melnikovite は、しばしば若干のFeSを伴ない、かつ容易に風化され、結晶状のpyrite (FeS₂) への中間体と考えられている。

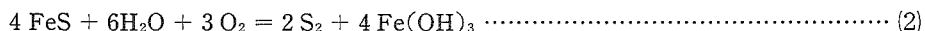
上記のイオウ化合物の成因についても、諸説が提案されている。ZUUR⁹⁾ は、嫌氣的な還元状態にある底質中で、硫酸還元菌は海水中の硫酸カルシウムの助けをかりて、底質中の有機物を酸化し、かくて硫酸塩は還元されて硫化物となり、これが底質中の鉄と反応するが、仮に有機物をCH₂Oで示すと、次の反応式で表わされると述べている。



前記のようにWIKLANDER⁵⁾ は、底質中の鉄とイオウの化合物として melnikovite, pyrite および marcasite がとくに重要であることを指摘しているが、本研究においてもTable 3および4に示したように、底質中の硫化物としてFeS₂が主体であることを認めた。

ZUUR⁹⁾ は、ゾイデル海の底質中に存在していた黒色のFeSの大部分は、徐々にFeS₂に

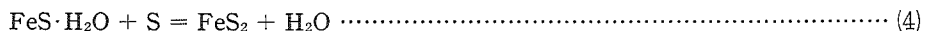
変じ，これと同時に遊離イオンが集積するが，その量は粘土と腐植の含量に比例し，かつ若い土壤中からの黒色の消失は，土層内での好氣的状態の発達を示す良い指標であると称し，FeSの酸化反応を次式で示した。



HARMSSEN¹⁾ は，pyrite は次式に示すように FeS の酸化によって生成すると述べている。



また FELD²⁾ (MELLOR, 1935) は，FeS の hydrogel はイオウの存在する場合，次式によって FeS₂ の hydrogel に転化するという。



HARMSSEN]は，FeS の酸化によって FeS₂ が生成すると述べているが，堆積泥中の FeS₂ の生成には，FELD の示す反応式もその一つと推定される。すなわち，嫌氣的条件下で(1)式によって生成した FeS は，易分解性有機物の分解が一応終り，土層分化によって表層部に薄い酸化層が形成される程度のやや好氣的状態に転じると，まず(2)式の反応によってイオンが遊離し，このような状態が持続されると，イオンは残存している FeS と反応して FeS₂ に転化する場合も推定される。

WIKLANDER ら⁵⁾ も，空気の供給と同時に，硫化物からの遊離イオウの生成が速かに進行すると報じているが，筆者らも，既報⁷⁾ のように底質中の FeS は，減圧乾燥中にその大部分が遊離イオンに転化することを明らかにした。

WRIGHT²⁾ (MELLOR, 1935) は，水和態の酸化第二鉄に硫化水素が作用すると，水和態の硫化第二鉄 (Fe₂S₃·nH₂O) を生成すること，また RODT²⁾ (MELLOR, 1935) は空気を欠く状態で，これがさらに硫化水素にさらされると，FeS と FeS₂ の混合物に変化すると報じている。



以上，嫌氣的条件下においての底質中での硫化物の生成集積作用，いかえると mud clay の生成機作について考察したが，mud clay は好氣的条件下においては，酸化性イオウの酸化によって cat clay と称する強酸性土壌に変化する。

J. VAN DER SPEK (MOORMANN, 1963) は，mud clay と cat clay の生成過程を，次のように説明している。1) 嫌氣的条件下での硫酸還元菌による硫酸塩の還元作用。この反応には，細菌の繁殖に必要とするに十分量の有機物の存在が必要である。2) 硫化水素と土壌中の鉄化合物との反応による硫化鉄の生成および究極的には FeS₂ の生成作用。この際酸化が起らない場合は，反応はこの段階で停止するが，酸化が起り，かつ土壌中に炭酸カルシウムを欠くと，反応はさらに次のように進行する。3) 空気中の酸素による硫化鉄の酸化と，これに伴う硫酸第二鉄と硫酸の生成作用。4) 硫酸第二鉄の階段的加水分解と，その結果としての淡黄色の塩基性硫酸第二鉄と硫酸の生成作用。

上述の mud clay および cat clay の生成と関連して，ヘドロとその対策の問題を検討するに，「海底における過度の有機性物質の汚染の結果として生じる悪質ヘドロ」の場合，有機物の供給量が異常に多い結果，硫酸還元菌による硫化水素の生成も迅速かつ多量に達するため，遊離の硫化水素が底質間およびこれと接する水中に拡散し，このことは底質の酸素不足とともに，魚貝類の生育環境を極度に悪化し，これがひいては病変魚の発生や漁獲量の激減の一因をなすことは明白である。

現にこの問題は、近年海水魚の人工養殖がさかんになるとともに、養殖池の環境条件、主として底質の悪化と、その対策なる見地から、重要課題の一つとして、とりあげられている。養殖池の環境悪化の原因として、餌の残渣、魚の排泄物および海藻類の底質への蓄積によって生じる酸素供給量の減少、有害物質、とくに硫化水素の発生などが指摘されている事実によっても、ヘドロと硫化物との関係が、底質の環境条件を左右する重要因子であることは明白である。

次に浚せつによるヘドロ処理を行なう場合、たとえ有害重金属を含有しなくても、好氣的条件下で cat clay と称する強酸性土に変化することは、ヘドロの捨て場所の点からも十分に考慮する必要がある。これまで、潜在的酸性化作用の強い mud clay をサンドポンプで水田に客入して、酸性硫酸塩土壌を生じ、水稻に大きな被害を生じた例の存在することは、既報⁷⁾のとおりである。

IV. 要 約

水底の底質、とくにヘドロの特性を解明する目的で、まず本研究においては、児島湖、中海、八郎潟および岡山県下の瀬戸内海沿いの湾内の底質など、各地の微粒質の堆積泥を供試して、所含酸化性イオウ含量と形態に重点をおいて、その実態を解明した。なお比較の対照として、徳島市内を流れる今切川の粗粒質の底質を供試して、前記堆積泥との比較を試み、次の結果をえた。

1. H_2O_2 処理によって、堆積泥の pH 値は顕著に低下し、pH 4 以下の強酸性に転じた試料も約半数に達した。これに対して、今切川底質の場合は、 H_2O_2 処理による pH 値の低下は、前者に比べて少なかった。

2. 堆積泥試料の易酸化性イオウ含量は、 $337.0 \sim 2200.5 \text{ mg S}/100 \text{ g}$ と、試料間で大差を生じたが、全試料とも、かなり多量の酸化性イオウを含有することが判った。これに対して今切川底質は、 $14.0 \sim 225.8 \text{ mg S}/100 \text{ g}$ の範囲にあり、前者に比べて明らかに少なく、酸化性イオウの生成量と底質の粒度組成、とくに粘土含量との間に密接な関係の存在することが判った。

3. 堆積泥、今切川底質ともに、酸化性イオウとしては FeS_2 が主要部分を構成すること、また児島湖その他数種の底質中には、かなりの量の FeS の存在することを認めた。これに対して酸化性イオウの絶対量は異常に多いにもかかわらず FeS および単体・有機態イオウ含量はきわめて少なく、その大部分が FeS_2 より成る堆積泥も存在した。

4. 酸化性イオウの形態別分析成績から、児島湖の底質中では、有機物の供給が豊富なため、硫酸還元菌の作用による FeS の生成、さらには単体および有機態イオウを経ての FeS_2 の生成が現在も活発に進行していること、これに対して中海および波根湖の底質においては、過去に多量に生成した FeS が、現在では安定な FeS_2 に転化して、平衡状態を保持していることが推察された。

これを要するに、嫌氣的条件下にあるヘドロ中には、各種のイオウ化合物、主として硫化物が生成集積し、その生成過程および生成物はきわめて複雑であり、さらに硫化物の生成と好氣的条件下での変化も、微生物的および化学的の両作用の総合結果として進行し、かかる反応それ自体が底質の環境条件を左右する重要因子であることが判明した。

以上の結果に基づき，水底においての底質汚染のメカニズムとして 1) 工業排水中に含まれる産業廃棄物に由来する有害重金属および PCB, BHC などの化学性有害物質の集積作用 2) パルプ製造や製紙における廃棄物に由来する異常量の有機性物質の集積作用，すなわち有機質ヘドロの生成．以上の2作用に加えて 3) 鉍質ヘドロ中での，有機性物質の十分量の供給に起因する易分解性硫化物の異常集積作用を指摘することができる．

かつ，これらの作用は自然的または人為的の立地条件によって，単独に進行する場合と上記3作用のいずれか2つ以上の総合作用として進行する場合があります，汚染のメカニズムによって生成する悪質ヘドロの性質もおおのずから異なる．従ってヘドロの対策を講ずる場合には，まずその実態，とくに汚染のメカニズムを明らかにする必要がある．

文 献

- 1) HARMSSEN, G.W. (1954) : *Plant and Soil*, 5, 324—348.
- 2) MELLOR, J.W. (1935) : *A Comprehensive Treatises on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. XIV, Longhams, Green and Co. Ltd., London.
- 3) MOORMANN, F.R. (1963) : *Soil Sci.*, 95, 271—275.
- 4) SMITTENBERG, J., HARMSSEN, G.W., QUISPPEL, A. and OTZEN, D. (1951) : *Plant and Soil*, 3, 353—360.
- 5) WIKLANDER, L., HALLGREN, G. and JONSON, E. (1950) : *Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden*, 17, 425—440.
- 6) 米田茂男 (1961) : 岡大農学術報告, 17, 39—46.
- 7) 米田茂男 (1964) : 岡大農土壌肥科学教室報告, 8, 1—183.
- 8) 米田茂男・河内知道 (1967) : 岡大農土壌肥科学教室報告, 10, 1—36.
- 9) ZUUR, A. J. (1952) : *Soil Sci.*, 74, 75—89.