

水環境に影響を及ぼす土壌・底質中のマンガンの動態に関する研究

石橋, 融子

<https://doi.org/10.15017/1932006>

出版情報：九州大学, 2017, 博士（工学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：

水環境に影響を及ぼす土壌・底質中のマンガン
の動態に関する研究

石橋 融子

目次

第1章 緒言	
1 研究の目的	1
2 マンガンの環境中の動態	2
3 マンガンの生態への影響	6
4 本論文の概要	7
第2章 茶畑土壌から河川へのマンガンの溶出	
1 背景	10
2 方法	10
2-1 試験地概要	10
2-2 調査地点	11
2-3 分析項目及び分析方法	12
3 結果及び考察	19
3-1 小河川水の水質	19
3-2 茶畑土壌	25
3-3 茶枝葉及び肥料	30
3-4 梅雨期に小河川水に含まれるマンガンの量が増加した原因	31
3-5 土壌 pH 低下の原因	34
3-6 茶畑におけるマンガン収支の推定	38
3-7 減肥等の効果	48
3-8 茶畑土壌から河川へのマンガンの溶出	53
4 結言	56
第3章 水田におけるマンガンの溶出	
1 背景	57
2 方法	57
2-1 調査地点概要	57
2-2 流入水、田面水及び流出水の採水方法、分析項目並びに分析方法	59
2-3 水田土壌及び肥料の採取方法、分析項目並びに分析方法	60
2-4 土壌溶液の採取方法、分析項目及び分析方法	61
2-5 水田土壌への金属類の吸着試験方法	61
3 結果及び考察	62
3-1 流入水、田面水及び流出水における水質変化	62
3-2 水田土壌及び肥料に含まれる全金属類及び水溶性金属類含有量	66

3-3	土壌溶液に含まれる溶存態金属類濃度	68	
3-4	金属類の土壌吸着	66	
3-5	水田におけるマンガンの形態変化の原因	67	
4	結言	70	
第4章 感潮域における底質から河川へのマンガンの溶出			
1	背景	71	
2	方法	74	
2-1	試料採取地点	74	
2-2	海水及び河川水の採取と分析方法	75	
2-3	底質の採取及び分析方法	75	
2-4	底質からのマンガンの溶出試験方法	76	
2-5	底質中重金属の分別定量方法	76	
3	結果及び考察	77	
3-1	感潮域における河川水中の懸濁物質	77	
3-2	底質の性状	78	
3-3	底質からのマンガンの溶出	79	
4	結言	79	
第5章 結言			80
参考文献			84
謝辞			92

第1章 緒言

1 研究の目的

水生生物にとって、環境水中の金属類は微量必須元素であるとともに、その濃度や形態によって毒性を示す¹⁾。そのため、環境水中における金属類の濃度及び形態を把握することは水生生物にとって非常に重要な課題である。

マンガン (Mn) は鉄 (Fe) 等とともに環境中に比較的多く存在する金属類である。Mn の毒性は鉛等と比較すると低く、有害物質としては取り扱われていないが、水質汚濁防止法では公共用水域において要監視項目として指針値 200 $\mu\text{g/L}$ が設定されている。環境省の 2004 年 4 月～2007 年 3 月の調査において河川 169～746 検体中、指針値を超過した検体は 1.8～4.9% あり、福岡県内においても河川等で指針値を超えた事例があった。この当時、環境省において飲用による健康影響に関して懸念があることから基準項目として設定すべきか否か議論されたが、当面、要監視項目として、現状の暴露経路、バックグラウンド濃度等について知見を収集しつつ如何に取り扱うべきかを含めて今後とも検討を継続する必要があるとしている²⁾。

Mn の形態は、他の金属類と比較して酸化還元電位の変化や酸性化によって容易に変化することから、環境水中に高濃度に存在することがあることが知られている³⁾。地下水では、還元的雰囲気や Mn を多く含む地質の影響により Mn が高濃度に検出される事例が報告されている^{2),4)}。また、湖沼や海域等の閉鎖性水域では底層が還元的雰囲気となることにより Mn が底質から溶出する事例は多いことから、多くの研究報告があり、Mn の挙動について詳細なデータがある⁵⁾⁻¹⁰⁾。河川については、ウェールズ川で洪水の水が酸性で溶解性 Mn が多くなることが報告されている¹¹⁾。日本の河川では、閉鎖性水域等のように短期間に Mn の大きな濃度変動が見られないため、Mn が高濃度に検出されたとしても Mn 含有量の多い地質等の影響とされ²⁾、一部の河川を除き詳細な調査は

ほとんどなされていない。

本研究では、事業場等の Mn の汚染源がなく、また、その地域や流域に Mn を多く含む地質がないにも係わらず Mn が高濃度に検出された事例について、Mn の起源と考えられる土壌を詳細に分析することにより、その原因を解明する。また、Mn の形態変化が認められた河川や環境変化が著しい感潮域についても同様に調査することによって、河川水中の Mn と底質の関係を明らかとする。これらのことにより、河川における Mn の実態を、土壌または底質の性質の観点から、より詳細に把握することを目的とする。

2 マンガンの環境中の動態

Mn は、全元素では 12 番目に多く、地殻に 0.1% 存在^{12), 13)}し、土、岩、水等環境中に広く分布する元素である¹³⁾。Mn は複数の電荷状態をとり、環境水中における形態は主に二価、三価及び四価である^{3), 13)}。水中では Mn^{2+} が最も安定であり、Mn(III) 及び Mn(IV) は不溶性である¹⁴⁾。環境水中の Mn の形態は、主に pH と酸化還元電位によって決まることが知られている¹³⁾。

地下水は、有機物を多く含むとき溶存酸素濃度 (DO) の低下により酸化還元電位が低下する。このとき、不溶性の Mn が Mn^{2+} として可溶性になる³⁾。このため、地下水中の Mn 濃度は、その環境によって大きく異なることとなる。地下水における人為汚染の例として、近藤らは、道路工事において製造直後の鈹滓バラスを使用したことにより、土壌中で硫黄による還元反応及び塩類とのイオン交換反応により地下水で 15~51 mg/L と高濃度の Mn を検出したことを報告した¹⁵⁾。

河川水中の Mn 濃度は <5~16,000 μ g/L の濃度範囲で報告¹⁶⁾されている。福岡県内河川 (図 1-1) において全 Mn (T-Mn) 及び溶解性 Mn (D-Mn) 濃度を測定したところ、全ての河川で Mn が検出され、その濃度範囲は T-Mn で 3.5~1,400 μ g/L、D-Mn で 0.5~1,400 μ g/L であった (表 1-1)。指針値 200 μ g/L を超過した地点は 5 地点で、100~

200 $\mu\text{g/L}$ の範囲で検出された地点は、6 地点であった。福岡県内の河川の大半は 100 $\mu\text{g/L}$ 以下であった。河川水中の Mn は溶解性が多いという報告^{17), 18)}がある。表 1-1 より、福岡県内河川についても、T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合 (D-Mn/T-Mn) は 81 地点中 48 地点で 60%以上であり、Mn は溶解性で存在している割合が高かった。また、河川水で Mn が高濃度に検出された事例として、谷らは、菊川において Mn が高濃度に検出された原因として、pH の低い茶畑土壌からの溶出を報告している¹⁹⁾。また、石橋らによって、赤水の流入による Mn 濃度の上昇に加え、地下水の流入が河川水の Mn 濃度の上昇の原因であったことが報告されている⁴⁾。

湖沼・池等では、成層を形成する夏期に Mn 濃度の上昇がみられることがある。八木らは、深見池における Mn の挙動を詳細に調査し、Mn が還元状態の底質から溶出し、池内で酸化され沈降する機構を解明した²⁰⁾。また、伊藤らは、綾里川ダム底層における Mn 濃度上昇について調査した結果、湖底から湧出する地下水の影響は否定できないが、底質または岩石から溶出する鉄イオン及びカルシウムイオンによるイオン交換が底質からの Mn 溶出を促進していることを報告している⁸⁾。

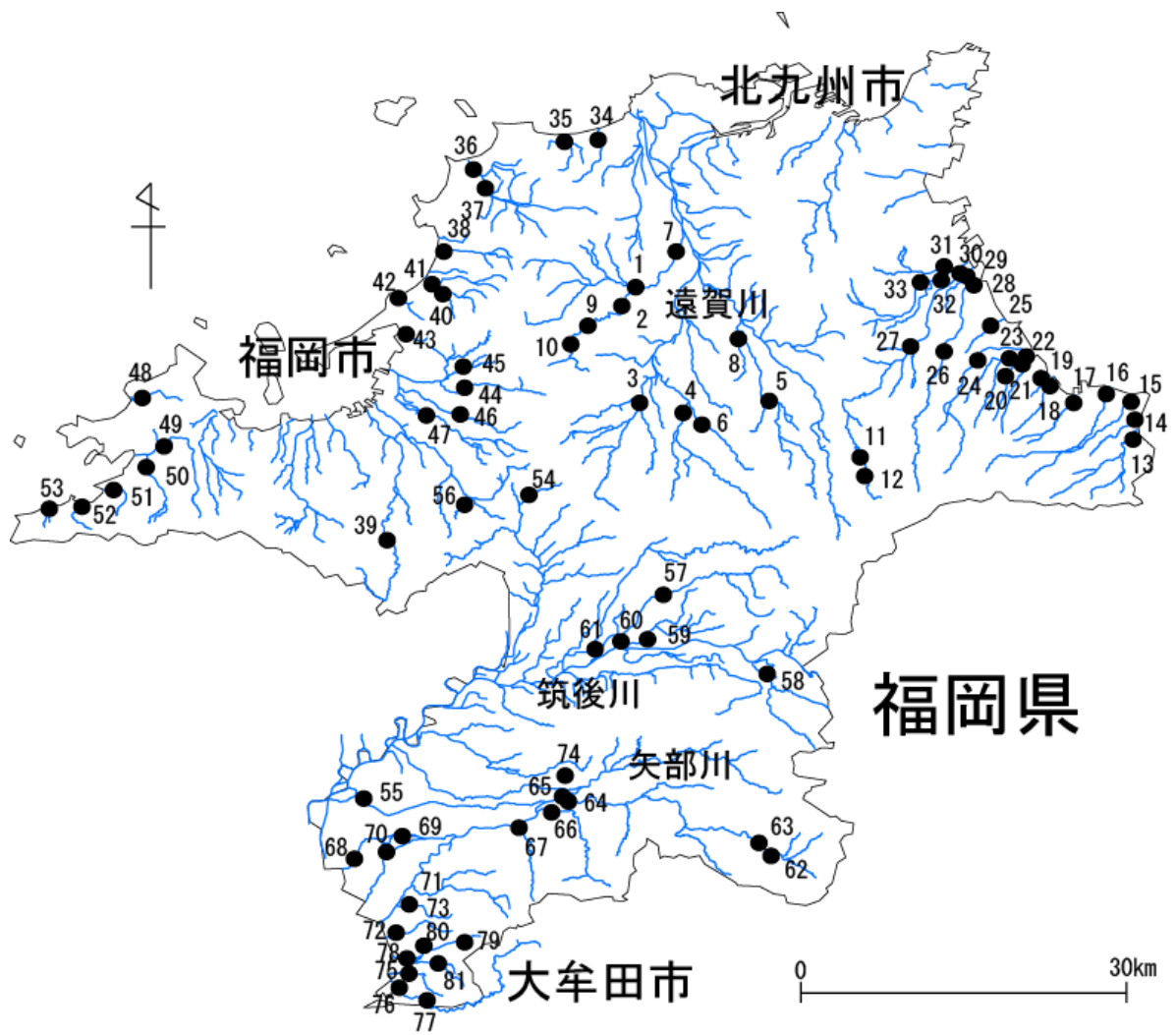


図 1-1 河川採水地点

表 1-1 採水地点名並びに pH、DO、T-Mn、D-Mn 及び D-Mn/T-Mn

No.	河川名	採水地点	採水年月	pH	DO (mg/L)	T-Mn (μ g/L)	D-Mn (μ g/L)	D-Mn/T-Mn (%)
1	八木山川	樋口橋	2012年5月	8.2	10	13	4.4	34
2	八木山川	脇野橋	2012年5月	7.8	8.4	19	9.5	50
3	穂波川	天道橋	2012年5月	7.4	7.9	53	39	73
4	遠賀川	新宮ノ前橋	2012年5月	7.8	7.5	39	29	74
5	中元寺川	三ヶ瀬橋	2012年5月	7.2	6.7	120	110	92
6	犬鳴川	花ノ木橋	2012年5月	7.9	9.6	120	57	48
7	山田川	大倉橋	2012年5月	8.0	9.6	92	37	40
8	泌川	泌大橋	2012年5月	7.7	8.3	74	27	36
9	八木山川	有高橋	2012年5月	8.7	9.1	13	4.8	37
10	八木山川	カ丸ダム上流の橋	2012年5月	8.6	9.1	3.5	1.0	28
11	今川	油木ダム下流の橋	2012年5月	8.6	8.9	8.5	0.5	5.9
12	今川	油木ダム上流の橋	2012年5月	7.7	10	13	6.8	50
13	黒川	新川橋	2010年1月	6.4	12	18	3.4	19
14	友枝川	貴船橋	2010年1月	6.7	12	11	6.9	61
15	佐井川	佐井川橋	2010年1月	7.0	11	12	4.1	34
16	岩岳川	沓洗橋	2010年1月	7.1	12	5.0	3.4	69
17	中川	橋の上橋	2010年1月	7.1	12	5.8	4.4	77
18	角田川	角田川橋	2010年1月	7.2	12	13	10	79
19	上河内川	滝の本橋	2010年1月	7.2	12	23	17	73
20	城井川	赤幡橋	2010年1月	7.4	11	7.3	5.6	77
21	城井川	浜宮橋	2010年1月	7.2	14	6.4	4.5	71
22	真如寺川	吾妻橋	2010年1月	7.3	11	42	36	87
23	岩丸川	西の橋	2010年1月	7.4	14	5.9	3.6	60
24	極楽寺川	神本橋	2010年1月	7.5	11	4.8	3.7	76
25	祓川	祓郷橋	2010年1月	8.1	11	6.5	5.4	83
26	祓川	沓尾橋	2010年1月	7.7	10	31	25	82
27	今川	野口橋	2010年1月	7.8	11	21	15	73
28	今川	今川汐止堰	2010年1月	7.9	10	14	2.7	20
29	江尻川	常盤橋	2010年1月	7.6	10	50	43	85
30	長峡川	長音寺橋	2010年1月	7.7	10	120	110	92
31	長峡川	亀川橋	2010年1月	7.5	10	89	79	89
32	小波瀬川	二崎橋	2010年1月	7.7	10	39	26	68
33	音無川	松原橋	2010年1月	7.5	11	15	11	78
34	矢矧川	矢矧橋	2012年5月	7.2	5.6	170	130	76
35	汐入川	汐入川橋	2015年10月	7.4	5.7	83	82	99
36	釣川	砂山橋	2012年5月	7.9	7.6	61	42	69
37	釣川	多礼橋	2012年5月	7.6	6.7	81	51	63
38	西郷川	浜田橋	2015年10月	7.6	6.7	46	36	78
39	那珂川	松尾橋	2015年10月	7.6	7.8	18	4.8	27
40	大根川	花鶴橋	2012年5月	7.5	7.8	65	51	78
41	大根川	大根川橋	2012年5月	7.4	8.7	24	15	63
42	谷山川	石ヶ崎橋	2012年5月	7.6	9.2	95	83	87
43	湊川	湊橋	2012年5月	7.9	8.0	58	45	78
44	多々良川	大隈橋	2012年5月	8.3	11	17	11	66
45	久原川	深井橋	2012年5月	8.2	11	11	5.9	54
46	須恵川	酒殿橋	2015年10月	7.6	7.6	32	10	31
47	宇美川	亀山新橋	2012年5月	9.1	15	60	5.0	8.2
48	桜井川	汐井橋	2012年5月	7.4	8.3	62	49	79
49	雷山川	加布羅橋	2012年5月	7.4	6.9	79	33	42
50	長野川	赤坂橋	2012年5月	7.5	10	24	18	75
51	一貴山川	深江橋	2012年5月	8.7	13	31	22	71
52	加茂川	佐波橋	2012年5月	8.1	9.7	19	5.1	27
53	福吉川	福吉橋	2012年5月	7.6	9.1	19	14	74
54	宝満川	岩本橋	2012年5月	7.6	9.9	5.4	2.8	52
55	花宗川	酒見橋	2012年5月	8.8	9.8	70	1.6	2.3
56	大佐野川	カヤノ大橋	2012年2月	7.3	10	210	180	86
57	佐田川	屋形原橋	2012年5月	8.0	10	7.2	2.8	39
58	隈上川	柳野橋	2012年5月	8.1	10	10	3.7	37
59	桂川	蟻城橋	2012年5月	7.2	8.7	30	18	60
60	佐田川	佐田川橋	2012年5月	7.7	9.9	9.0	4.9	54
61	小石原川	高成橋	2012年5月	7.5	6.8	34	24	71
62	矢部川	日向神ダム流入	2012年5月	7.5	10	4.2	2.0	47
63	矢部川	日向神ダム流出	2012年5月	7.3	10	6.4	3.4	54
64	矢部川	上矢部川橋	2012年5月	8.1	10	11	6.6	60
65	星野川	星野川橋	2012年5月	8.0	10	8.8	4.3	49
66	迎春川	中通橋	2012年5月	7.8	9.3	11	5.6	51
67	白木川	山下橋	2012年5月	8.0	9.9	7.4	3.1	42
68	沖端川	三明橋	2012年5月	9.2	13	1300	220	17
69	沖端川	磯島橋	2012年5月	7.5	6.7	53	28	53
70	塩塚川	晴天大橋	2012年5月	7.7	3.6	130	14	11
71	楠田川	三開堰	2012年5月	7.7	7.6	80	5.9	7.4
72	隈川	三池干拓内橋	2012年5月	7.5	6.4	310	250	81
73	隈川	塚崎橋	2012年5月	7.4	6.6	53	38	72
74	茶畑下小河川	湧出地点付近	1997年5月	5.4	3.8	1400	1400	100
75	大牟田川	五月橋	2012年5月	10	17	29	18	62
76	諏訪川	三池鉄道河口鉄橋	2012年5月	8.4	10	190	20	11
77	諏訪川	馬場町取水堰	2012年5月	9.0	13	67	45	67
78	堂面川	新堂面橋	2012年5月	8.1	9.4	360	230	64
79	堂面川	御幸返橋	2012年5月	7.9	8.7	25	16	64
80	白銀川	新川橋	2012年5月	8.7	10	44	1.3	3
81	白銀川	三池電力所横井堰	2012年5月	8.0	8.7	38	34	89
		最小値		5.4	3.6	3.5	0.5	2.3
		最大値		10	17	1400	1400	100
		平均値		7.7	9.6	83	51	58

3 マンガンの生態への影響

Mn は生物にとって必須微量元素であるとともに、高濃度摂取の場合、中毒症状を示すことが報告されている。

植物の場合、摂取できる Mn の形態は 2 価である²¹⁾。このことから、土壌の性状によって Mn²⁺が含まれる量が異なり、植物の Mn 利用度も異なることになる²¹⁾。Mn 欠乏症に伴う所見として、カラスムギの灰色斑点、サヤエンドウの湿斑点、テンサイの黄斑点等がある²¹⁾。Mn の過剰摂取による所見として、ワタの縮れ葉、ジャガイモの茎の壊死、リンゴの木の内樹皮壊死等がある²¹⁾。

ヒトや動物の場合、Mn は正常な骨の形成等に必要な元素である²¹⁾。ヒトでは、Mn の欠乏によって皮膚炎、毛髪障害、低コレステロール血症等が起きることが知られている¹⁴⁾。また、Mn の過剰摂取により神経毒性等を引き起こす²²⁾ことが知られており、水道法において、基準項目として 0.05 mg/L 以下が設定されている。

水生生物では、海洋性の *Chlamidomonas sp.* に 1~10 μg/L の Mn を添加した場合、増殖したと報告されている²³⁾。また、*Senedesmus quadricauda* の生長阻害試験では 12 日間 EC₅₀ が 4.98 mg/L (生長速度) 及び 1.91 mg/L (全クロロフィル量)、*Chlorella vulgaris* の 96 時間 EC₅₀ は 31 mg/L、*Pseudokirchneriella subcapitata* の 72 時間 EC₅₀ は 8.3 mg/L 等の報告がある^{14), 24)}。ミジンコ類への 48 時間 EC₅₀ の範囲は 8.28~40 mg/L、48 時間 LC₅₀ の範囲は 15.2~42.2 mg/L 等の報告がある¹⁴⁾。淡水魚については、96 時間 LC₅₀ の範囲が 30.6~3,350 mg/L 等の報告がある^{14), 24)}。

4 本論文の概要

環境水中の Mn は、人為汚染源のない場合、Mn 含有量の多い地質等の影響を受けることが知られている。また、地下水や湖沼底泥では、還元状態での Mn 溶出が報告されている。福岡県内の河川の調査において Mn が高濃度に検出されたが、人為汚染源がなく、流域に Mn 含有量の多い地質を含まないことから、その原因が解明されていない事例がある。また、河川流下中での Mn の形態変化についても、その原因が明らかでない事例もある。これらの事例については、Mn 起源が土壌や底質以外にないことから、河川水中の Mn 濃度や形態変化は、土壌または底質の性状に大きく影響を受けていることが推察される。河川において土壌または底質のどのような因子が Mn 濃度や形態に影響を与えているか調査した報告はほとんどない。本研究では、土壌または底質の Mn 含有量に加え、性状を詳細に調査し、河川水において Mn が常時または一時的に高濃度に検出される原因及び形態変化の原因について解明することを目的とする。

本論文は全 5 章により構成され、その概要は以下のとおりである。

第 1 章では、Mn の既往の報告を紹介し、Mn の環境中での一般的特徴を述べた。また、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、茶畑土壌から河川への Mn の溶出の原因について検討した。茶畑を集水域とする湧水を起源とする小河川において 1997～1999 年及び 2015 年に調査を行った。また、茶畑土壌については、1995～2001 年及び 2015 年に調査を行った。

1995～2001 年の調査では、梅雨期に小河川水中の Mn の量が増加した原因として、梅雨期前に茶畑土壌に硫安等を施肥することにより茶畑土壌の pH が 4.5 を下回り、茶畑土壌中の水溶性 Mn 含有量が増加する。この後の多量の降雨により発生した表面流出水

が茶畑土壤中に増加した水溶性 Mn を溶解し、小河川に流入したためであると考えられた。

茶畑土壤から Mn がどのくらい流出しているか把握するため、1997～1999 年の調査結果をもとに茶畑における Mn の収支を算出した。その結果、Mn は茶畑土壤から 37 kg/ha/y が系外へ持ち出され、そのほとんどが表面流出水及び湧水として流出していることがわかった。

試験対象茶畑では、2000 年ごろから、減肥を行う等、硝酸汚染対策として土壤 pH の回復等を指導されてきた。2015 年の調査では、これらの対策による効果を検証し、Mn 濃度の低下を確認した。しかし、依然として河川水中の D-Mn 濃度は高かった。その原因を解明するため、pH が同程度の林地土壤と比較した結果、茶畑土壤は Mn 含有量が多く、水に溶解しやすい成分（第Ⅰ分画（水溶性成分）、第Ⅱ分画（交換性イオン成分）及び第Ⅲ分画（炭酸塩（弱酸可溶成分））の Mn を含む割合が大きかった。また、茶葉は、T-Mn 含有量が他の植物と比較して高く、落葉及び整枝葉によって茶畑土壤に堆積し、微生物によって分解され、水溶性 Mn 含有量の多い O 層を形成する。以上のことから、水に溶解しやすい成分（可溶成分）を多く含む茶畑土壤の性質と T-Mn 含有量の多い茶葉の影響により、降水が地下浸透する際、茶畑土壤中に含まれる Mn の可溶成分及び茶葉の分解で生じた Mn の可溶成分を溶解したため、湧水の D-Mn 濃度が高くなり、小河川水の D-Mn 濃度が高かったと考えられた。

第 3 章では、水田に取水する水が水田を通過することによって T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合が変化する原因を調査した。T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合は、流入水、田面水、流出水の順に次第に高くなり、流出水ではほぼ溶解性となった。D-Mn 濃度は代掻き後に最も高くなっていたことから代掻きによる土壤からの溶出が考えられた。また、土壤溶液の D-Mn 濃度は、田面水や流出水の濃度より非常に高い値であっ

た。田面水は常に酸化的雰囲気であったが土壌中は還元的雰囲気であり、代掻きや土壌の還元的雰囲気により土壌から溶出した Mn が田面水へ移行し、その一部が流出したと考えられた。

第 4 章では、感潮域で T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合が高い地点があったため、その原因について調査した。第 II 分画（イオン交換成分）を多く含む底質が、巻き上げによって、底質中の第 II 分画の Mn の一部と海水の塩類がイオン交換され、河川水中に Mn が溶出し、河川水中の D-Mn 濃度が上昇したと考えられた。

第 5 章では、本研究で得られた結果を総括し、河川水中の金属類の挙動解明において土壌及び底質の性状の詳細な調査の重要性について述べた。

第2章 茶畑土壌から河川へのマンガンの溶出

1 背景

福岡県南部にある溜池に流入する河川幅が 30 cm～2 m 程度の河川（小河川）の壁面が黒色化していた。この黒色物質は Mn が主成分であることがわかり、小河川水の Mn 濃度を調査したところ、高濃度（表 1-1 No.74 : 1,400 μ g/L（1997 年 5 月採水））に検出された。そこで、小河川の Mn 濃度の経月変化を測定するとともに周辺調査を行い、Mn が高濃度に検出された原因について明らかとした。

2 方法

2-1 試験地概要

試験地は、日本でも有数の茶の栽培地域である福岡県八女市の八女中央大茶園の一區画である（図 2-1）。八女市東北部の丘陵地帯に位置し、標高は 80～100 m にある。試験地に近い久留米市の 1900～2016 年の年平均降水量は 1,911 mm、年平均気温は 16.7℃である。表層の地質は、概ね泥・砂・礫で構成される矢部川の高位段丘層で土壌は森林褐色土壌である²⁵⁾。



図 2-1 八女中央大茶園の位置

2-2 調査地点

試験地の概略図を図 2-2 に示す。小河川水の採水地点は a である。小河川の起源は湧水でその集水域はほぼ全域が茶畑で占められており、集水域の面積は 7.51 ha である。茶畑の直下の砂防堤の下から湧水 (a 地点付近) が 1 年を通して湧出している。また、降雨の多い梅雨期に表面流出水が発生し砂防堤を乗り越え湧水の湧出地点に流れ込む。集水域は図 2-2 の点線で囲んだ部分となる。小河川の流量は a 地点のすぐ下流で測定した。茶畑土壌の採取地点は 1995~2001 年の調査では $b_1 \sim b_6$ 、2015 年の調査では b_7 で、いずれも茶畑の畝間である。

茶畑の表面流出水は b_3 地点付近の溝で採水した。

みかん畑土壌は試験地近くにあるみかん畑から採取した。また、林地土壌は 2000 年の調査では試験地横の林地 b_8 、2015 年の調査では b_9 から採取した。

茶枝葉は b_2 で採取した。

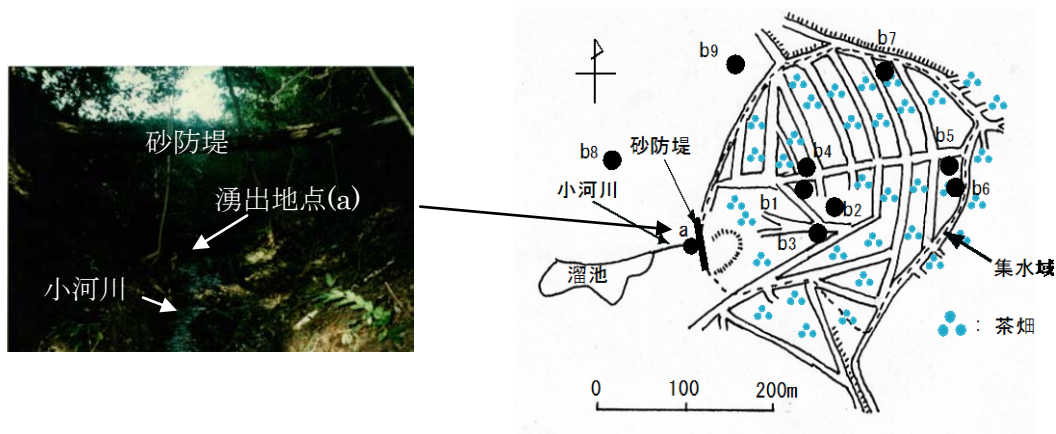


図 2-2 茶畑概略図 (26)-28)

2-3 分析項目及び分析方法

① 水試料

①-1 1997年～1999年

小河川水は1997年5月13日～1999年5月25日に43回採水した。特に、梅雨期に集中的に採水した。また、試料採取時の小河川の流量を把握するため、水深、川幅及び流速計による流速を測定した。

小河川の年間流量を把握するため、水位計を設置し、流量の実測値との関係から年間流量を算出した。水位計は1998年6月～1999年5月まで1時間毎に連続して測定を行った。

表面流出水は1997年5月13日～8月20日までの間で激しい降雨のあった日に採取しポリ容器に保存した(8試料)。また、同時に流量を容量のわかるバケツまたは流速計(Tokyo Toho Keisoku Co. LTD, Japan: 電磁流速計 TK-105X)を用いて測定した(7回)。

小河川水の水質分析項目は、pH、DO、水温、酸化還元電位(Eh)、T-Mn濃度及びD-Mn濃度である。表面流出水は、pH、T-Mn濃度及びD-Mn濃度である。

pHはガラス電極を用いたpH計(東亜ディーケーケー株式会社: HM-5S)で測定した。

DO及び水温は現地でDOメーター(飯島電子工業株式会社: F-102)を用いて測定した。

Ehは現地でORP計(東亜ディーケーケー株式会社: RM-12P)を用いて測定した。

T-Mn濃度は、試料10 mLに硝酸0.2 mL及びイットリウム(Y)の濃度が10 mg/L(硝酸酸性)溶液(Y溶液)1 mLを加えて100 °C水浴中で2時間加熱しICP-AES(株式会社パーキンエルマージャパン: Optima 3000)で測定し、求めた²⁹⁾。D-Mn濃度は、孔径0.45 μmのメンブランフィルター(アドバンテック東洋株式会社: DISMIC-25CS)でろ過し、T-Mnと同様に、硝酸及びY溶液を加え加熱したものを測定し、求めた。

採水時の流量 Q (m^3/h) を求めるため、水深 h (m)、川幅 L (m) 及び流速 V (m/h) を測定した。水深及び川幅はものさしで測定し、流速は流速計を用いて測定した^{30), 31)}。
 Q は式(1)で求められる。

$$Q = h \times L \times V \quad (1)$$

また、水位計（コーナシステム株式会社：KADEC-MIZU）を用いて 1 時間毎の水位を測定し、流速計及び川幅から求めた流量から 1 時間毎の流量を算出した³¹⁾。

①-2 2015 年

小河水は、2015 年 1 月～2015 年 12 月に毎月 1 回採水した。また、水深、川幅及び流速計による流速は試料採取時に測定した。

分析項目は、pH、Eh、T-Mn 濃度及び D-Mn 濃度である。

pH はガラス電極を用いた pH 計（TOADKK：HM-7J）で測定した。

Eh は現地で ORP 計（Eutech Instruments：ORP Testr 10）を用いて測定した。

T-Mn 及び D-Mn 濃度は①-1 と同様に測定した。ただし、ICP-AES は、Agilent 社製 720 を用いた。

② 土壌試料

②-1 1995 年～2001 年

図 2-2 に示す b_2 地点において、移植ごてで 0 ～数 cm の深さ（A 層（図 2-3¹²⁾）の土壌を 1995 年 1 月～1997 年 1 月に 13 回採取しタッパに保存した。また、硫安施肥直後の 2000 年 5 月に 5 地点（図 2-2 の $b_1 \sim b_5$ 地点）の土壌を同様に採取した。

深さによる Mn 含有量等の違いを検討するため 2001 年 1 月～12 月に、 b_6 地点において 0～30 cm ($n=11$)、30～60 cm ($n=11$) 及び 60～90 cm ($n=10$) の深さの土壌を農研式検土杖（第起理化学工業株式会社：DIK-1640）で採取した。

さらに、茶畑のごく表面の性状を把握するため、2000 年 2 月に b_2 地点において落葉・枯枝が腐って畝間等に堆積した O 層（図 2-3¹²⁾）を移植ごてで採取した。

みかん畑の土壌は、移植ごてで表層土（A層）を2000年5月及び2000年8月に採取した。林地の土壌は2000年5月にみかん畑と同様にして採取した。

採取したA層土壌をろ紙上で風乾し枝葉等をピンセットで取り除いた後、2 mmの目の木製篩い（メッシュ部分はプラスチック）を通したものを分析用試料とした³²⁾。O層土壌については、ろ紙上で風乾し、2 mmの目の木製篩いを通したものを分析用試料とした。

土壌試料は、含水率、pH、T-Mn含有量、水溶性Mn（W-Mn）含有量、置換性Mn（C-Mn）含有量及び易還元性Mn（E-Mn）含有量を測定した。

pHは土壌10 gに蒸留水25 mLを加えガラス棒でよくかき混ぜ1時間放置後ガラス電極を用いたpH計（東亜ディーケーケー株式会社：HM-5S）で測定した³³⁾⁻³⁵⁾。

含水率は乾燥機（105℃）で乾燥し乾燥前及び乾燥後の重量から求めた³²⁾。

T-Mn含有量は次のように求めた。試料適量を300 mLトールビーカーにとり硝酸20 mL及び塩酸10 mLを加えた。200℃のホットプレート上で加熱し液量が半分になったところで硝酸20 mLを加え液量が約20 mLとなるまで加熱した。放冷後、ビーカーの壁を少量の蒸留水で洗浄し蒸留水50 mLを加え再び加熱した。放冷し5 Bろ紙（アドバンテック東洋株式会社）でろ過し少量の(1+10)塩酸で洗浄後、ろ液を100 mLビーカーに入れ液量が2~3 mLになるまで200℃ホットプレート上で加熱した。放冷後、ビーカーの壁を少量の蒸留水で洗浄し(1+10)塩酸を加えて再び加熱した。放冷後、100 mLメスフラスコに移しメスアップした。適量を採取し原子吸光分析法（日立：Z-8200）によりT-Mn濃度を測定した。測定結果と含水率からそれぞれの含有量を算出した³²⁾。

W-Mn含有量は次のように求めた。土壌5 gに蒸留水50 mLを加え1時間振とうした後、孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過した。ろ液中のMn濃度を原子吸光分析法で測定した。測定結果と含水率からW-Mn含有量を算出した³⁵⁾。

C-Mn含有量は次のように求めた。土壌20 gに1 N酢酸アンモニウム溶液を50 mL加

え 1 時間振とう後しばらく放置した。上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した後ろ液中のマンガン濃度を原子吸光分析法により分析した。測定結果と含水率から C-Mn 含有量を算出した³⁵⁾。

E-Mn 含有量は次のように求めた。土壌 10 g に 0.2% ヒドロキノンを含む 1 N 酢酸アンモニウム溶液を 50 mL 加え 2 時間ごとに数回振り混ぜ 6 時間以上放置した。上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した後ろ液中の Mn 濃度を原子吸光分析法で測定した。測定結果と含水率から E-Mn 含有量を算出した³⁵⁾。

②-2 2015 年

茶畑土壌 O 層及び A 層並びに林地土壌 A 層を 2015 年 8 月に採取した。茶畑土壌の採取地点は図 2-2 に示す b₇ 地点、林地土壌は b₉ 地点である。

土壌の分析項目は、pH、含水率、T-Mn 含有量及び形態別 Mn 含有量 (6 成分) である。今回の調査では、林地土壌と比較して茶畑土壌に含まれる Mn が溶出しやすい条件をさらに検討するため、2000 年に行った形態よりさらに詳細に区分した。

pH は、②-1 と同様の操作をし、ガラス電極 (TOADKK : HM-7J) を液中に浸し求めた。

pH 以外の項目については、採取した土壌を 2 mm の目のプラスチック製篩い ((株)伊藤製作所 : ニューペルロンシーブ) に通した試料を使用した。

含水率は、②-1 と同様にして求めた。

T-Mn 含有量は以下のようにして求めた。湿試料を約 0.15 g、硝酸 5 mL 及び塩酸 2 mL を容器に入れ、加圧分解 (マイルストーンゼネラル(株) : ETHOS One) した。放冷後、ビーカーに移し入れ、ホットプレート上で 180°C で加熱し蒸発乾固させた。さらに、硝酸 2 mL 及び少量の水を加え加熱して析出物を溶解した後、水を約 50 mL 加え、100°C で加熱した。その後、ろ紙 (ADVANTEC : No.5B) でろ過し、ろ液を 100 mL に定容した。適宜希釈し、ICP-AES (Agilent : 720) で Mn 濃度を測定した。測定結果と含

水率から T-Mn 含有量を求めた。

形態別 Mn 含有量は、水溶性成分、交換性イオン成分（アンモニウムイオンと可換な成分）、炭酸塩（弱酸可溶成分）、遊離酸化物（還元抽出成分）、有機物（酸抽出成分）及び残渣鉱物の 6 成分に分画し、それぞれ以下の方法 a)~f)により求めた^{36)・38)}。

a) 水溶性成分：第 I 分画

湿試料約 2.5 g を 50 mL 遠沈管にとり、水 25 mL を加え、室温で 1 時間振とう（200 spm）した。振とう後、3,500 rpm で 30 分間遠心分離し上澄み液を第 I 分画の抽出液とした。抽出液に硝酸を加えて加熱後、ICP-AES で Mn 濃度を測定した。

b) 交換性イオン成分：第 II 分画

a)の残渣に 1 M 酢酸アンモニウム溶液を 20 mL 加え、室温で 1 時間振とう（200 spm）した。振とう後、3,500 rpm で 30 分間遠心分離し上澄み液を第 II 分画の抽出液とした。抽出液に硝酸を加えて加熱後、ICP-AES で Mn 濃度を測定した。

c) 炭酸塩（弱酸可溶成分）：第 III 分画

b)の残渣に 1 M 酢酸アンモニウム酢酸溶液（pH5.0）を 20 mL 加え、室温で 1 時間振とう（200 spm）した。振とう後、3,500 rpm で 30 分間遠心分離し上澄み液を第 III 分画の抽出液とした。抽出液に硝酸を加えて加熱後、ICP-AES で Mn 濃度を測定した。

d) 遊離酸化物（還元抽出成分）：第 IV 分画

c)の残渣に 0.04 M 塩酸ヒドロキシルアミン 25%酢酸溶液を 50 mL を加え、95°C で 6 時間加熱抽出した。抽出後、3,500 rpm で 30 分間遠心分離し上澄み液を第 IV 分画の抽出液とした。抽出液に硝酸を加えて加熱後、ICP-AES で Mn 濃度を測定した。

e) 有機物（酸化抽出成分）：第 V 分画

d)の残渣に 0.02 M 硝酸 7.5 mL および 30%過酸化水素水 12.5 mL を加え、室温で 1 時間振とうし、85°C で 2 時間加熱抽出した。さらに、30%過酸化水素水 7.5 mL を加えて 2 時間加熱を続けた。遠心分離後、残渣に 3.2 M 酢酸アンモニウム 20%硝酸溶液を

12.5 mL 加え、室温で 30 分間振とうした。振とう後、3,500 rpm で 30 分間遠心分離し上澄み液を先の上澄み液とあわせ、第V分画の抽出液とした。抽出液に硝酸を加えて加熱後、ICP-AES で Mn 濃度を測定した。

なお、a)~d)の分画作業では、次の工程に進む前に、底質を 25 mL の水で 2 回洗浄した。

f) 残渣鉍物：第VI分画

T-Mn 含有量から a)~e)の合計を差し引いて求めた。

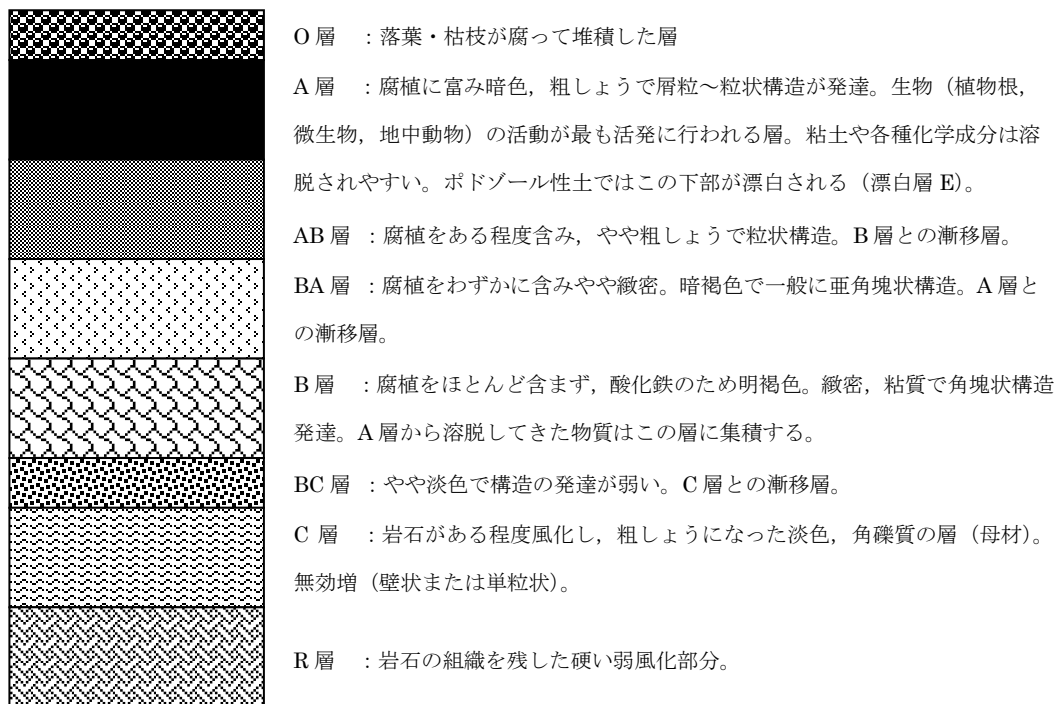


図 2-3 土壌層位の模式図¹²⁾

③ 茶枝葉及び肥料

剪定された枝を 2000 年 11 月に採取し茶枝の試料とした。茶葉は 2000 年 2 月に茶樹から直接採取した。分析項目は、含水率、T-Mn 含有量である。分析方法は、②-1 と同様に行った。

肥料については 1990 年代に試験地で使用していた硫安、油粕及び配合肥料（2 種）を使用した。分析項目は、含水率及び T-Mn 含有量である。分析方法は、②-1 と同様に行った。

3 結果及び考察

3-1 小河川水の水質

① pH

1997年5月13日～1999年5月25日の小河川水のpHの変化を図2-4に示す。小河川水のpHは4.1～5.6の範囲内であった。梅雨期を除く時期のpHは5前後であるが、梅雨期に低下する傾向が見られた。梅雨期は茶畑で発生した表面流出水が砂防堤を乗り越え小河川起点部（湧出地）へ流入する。茶畑における表面流出水のpHを図2-5に示す。図2-5より、表面流出水のpHは3.4～5.2で、特に6月終わりのpHが低かった。表面流出水は酸性化した土壌表面と接しながら流れていくためpHが低下すると考えられる³⁹⁾。このことから、小河川水のpHの低下は表面流出水の影響が示唆された。

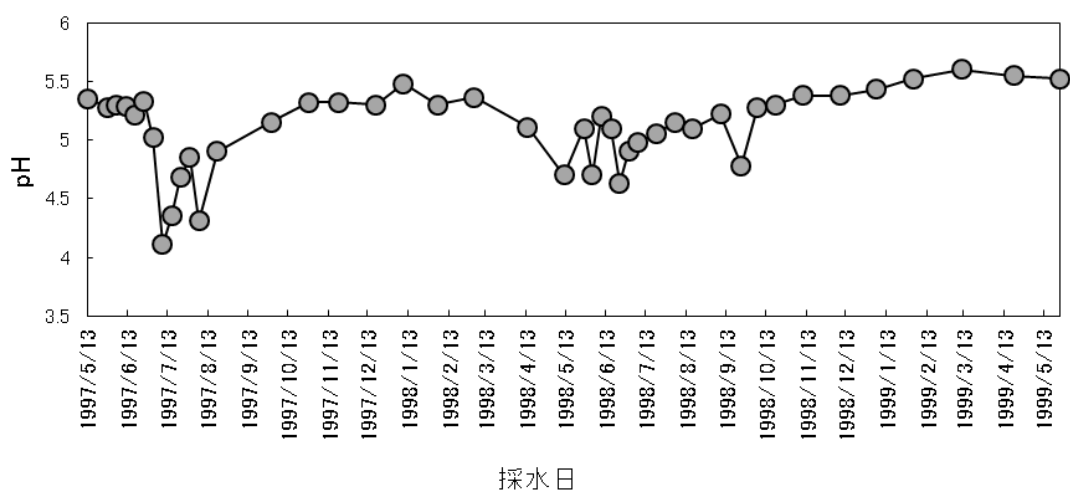


図2-4 小河川水のpHの変化²⁶⁾

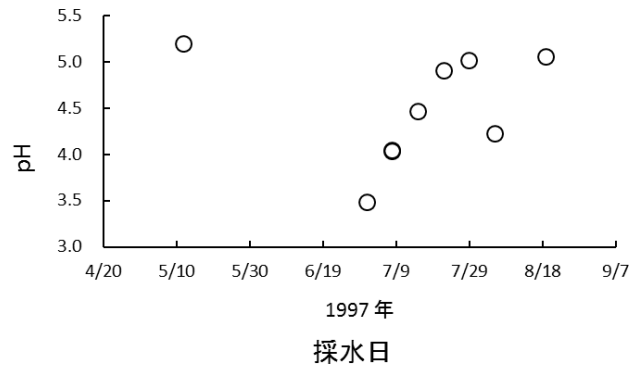


図 2-5 表面流出水の pH

② 酸化還元電位 (Eh)

小河川水の Eh の変化を図 2-6 に示す。年間を通して 350~600 mV の範囲内でほぼ一定であった。梅雨期以外は、小河川水は湧水と同等の水質であると考えられることから湧水は酸化的雰囲気にあることがわかる。

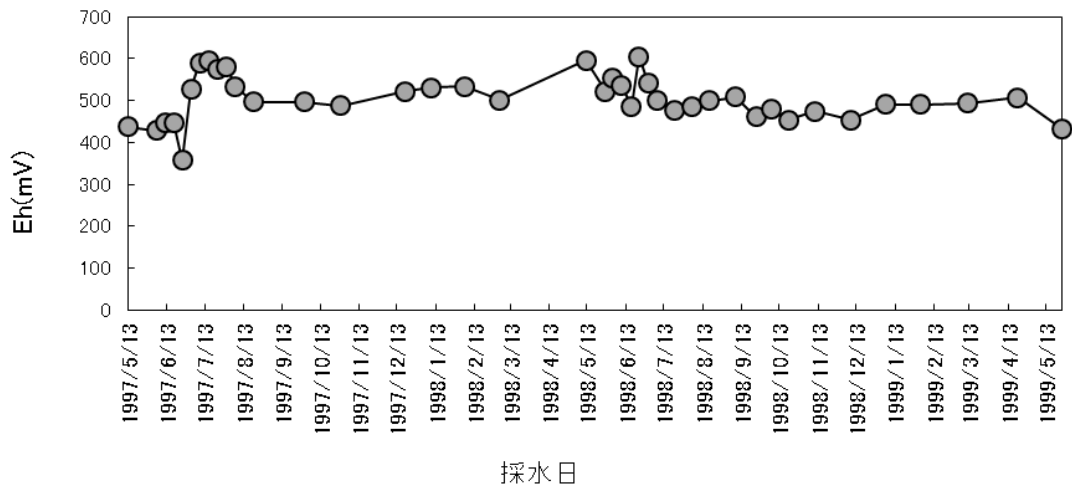


図 2-6 小河川水の Eh の変化²⁶⁾

③ 水温

小河川水の水温の変化を図 2-7 に示す。水温は一年を通じてほぼ一定であった。これは小河川水の源が湧水であるためであると考えられる。この地域の年平均気温は約 16.7℃であり、小河川水の水温も年平均気温と同程度の水温であった。

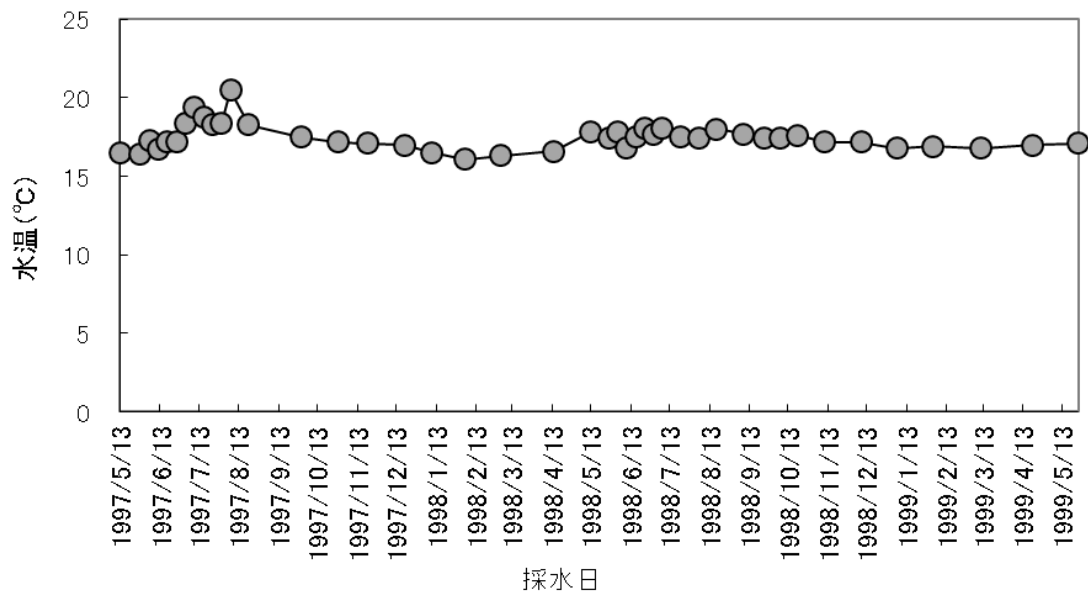


図 2-7 小河川水の水温の変化

④ T-Mn 及び D-Mn 濃度

小河川水の T-Mn 及び D-Mn 濃度の変化を図 2-8 に示す。T-Mn 及び D-Mn 濃度はほとんど変わらなかった。以降、D-Mn 濃度で議論する。小河川水の D-Mn 濃度は 1~3.5 mg/L の範囲内であった。

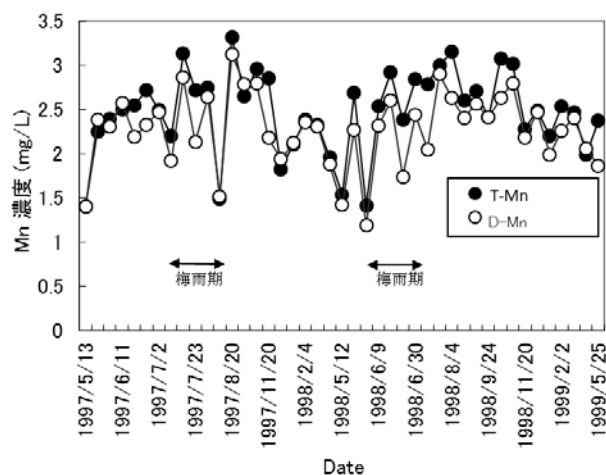


図 2-8 小河川水の T-Mn 及び D-Mn 濃度の変化²⁶⁾

⑤ 小河川水中の Mn の量

小河川において Mn がどれくらい流れているか把握するため、D-Mn 濃度と採水時の流量から小河川に含まれる Mn の量を算出した。結果を図 2-9 に示す。小河川に含まれる Mn の量は 1997 年 7 月及び 1998 年 6 月に増加した。調査対象地域付近（久留米市）の降水量を図 2-10 に示す。図 2-9 及び 2-10 から、特に、降雨が連続して多い梅雨期に Mn の量が増加したことがわかった。梅雨期には、茶畑において表面流出水が発生することから、Mn の量の増加には表面流出水の影響が考えられる。表 2-1 に茶畑表面流出水の流量、表面流出水及び小河川水の D-Mn 濃度を示す。表面流出水の D-Mn 濃度は、小河川水の D-Mn 濃度と同様に高い値であった。図 2-11 に採水時の茶畑表面流出水の流量と小河川水の流量を示す。図 2-11 より、茶畑表面流出水の発生時期に小河川水の流量が増加することがわかった。これらのことから、D-Mn 濃度の高い表面流出水が砂

防堤を経て湧出地に流入することにより、小河川水に含まれる Mn の量が増加したと考えられた。

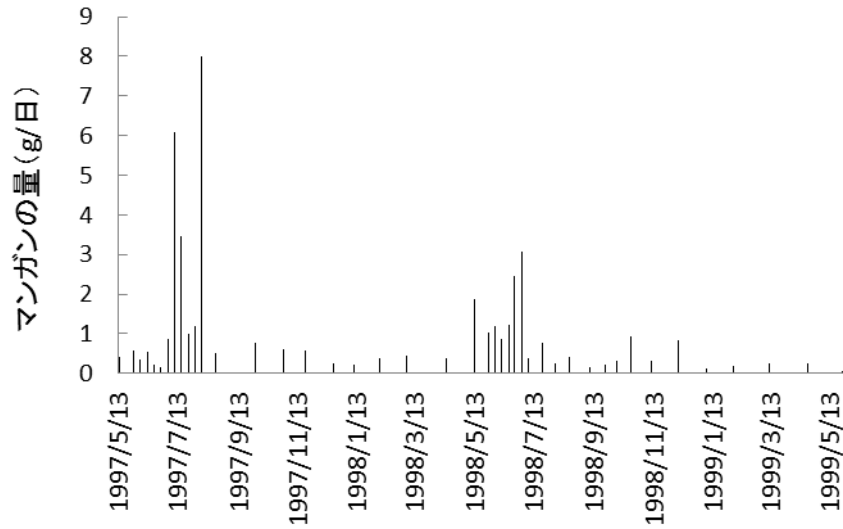


図 2-9 小河川に含まれる D-Mn の量

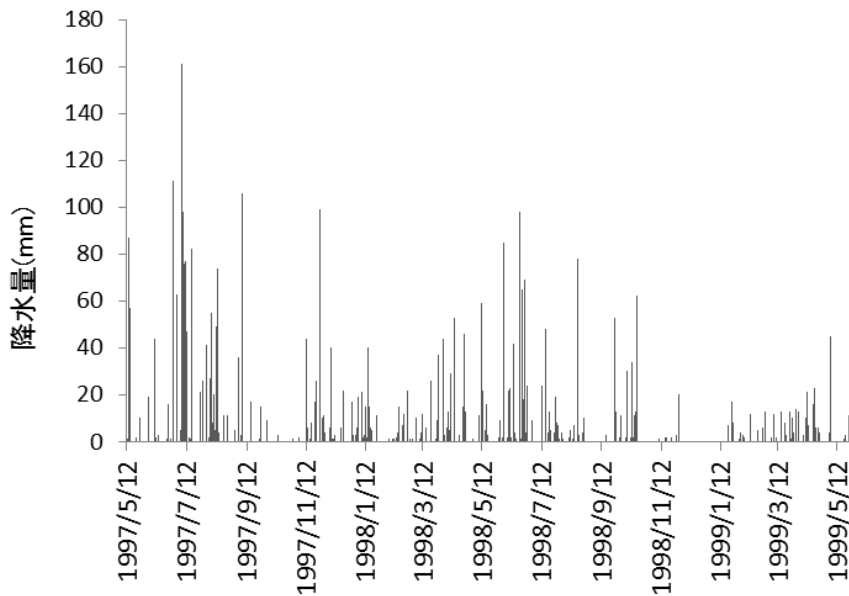


図 2-10 久留米市における降水量 (気象庁)

表 2-1 表面流出水の流量並びに表面流出水及び小河水中の D-Mn 濃度

採水日	流量 (m ³ /h)	表面流出水	小河水水
5月13日	—	370	1,400
7月2日	0.10	2,400	2,500
7月9日	110	1,700	1,900
7月16日	34	2,600	2,900
7月23日	11	2,100	2,100
7月30日	6.3	2,200	2,600
8月6日	26	490	1,500
8月20日	8.0	2,900	3,100

単位：μg/L

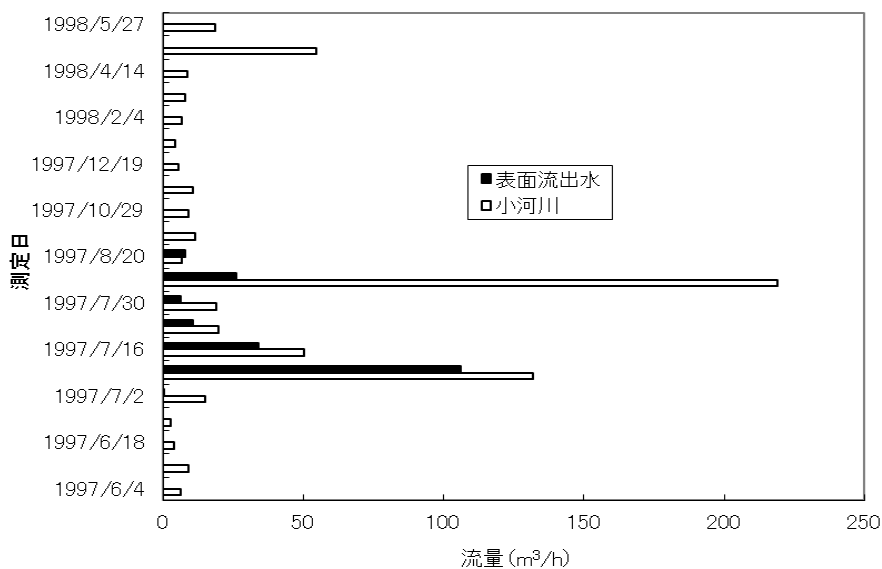


図 2-11 茶畑表面流出水及び小河水の採水時の流量

3-2 茶畑土壤

小河川水中の Mn の起源として、降雨、汚染源等が考えられるが、降雨の T-Mn 濃度を測定したところ、10 $\mu\text{g/L}$ 以下であった。また、近くに Mn を排出する事業場等の汚染源がなかったことから、土壤が Mn の起源と考えられる。ここで、茶畑土壤の性状を把握するため、T-Mn 含有量等を測定した。

① T-Mn 含有量

茶畑土壤中の T-Mn 含有量は 380~1,200 mg/kg-dry であった。土壤中の T-Mn 含有量は 100~5,000 mg/kg-dry⁴⁰⁾⁴³⁾の報告例があり、平均値は 300~600 mg/kg-dry²⁴⁾である。本調査における土壤中の T-Mn 含有量は平均値範囲内かそれ以上であった。

② A 層の W-Mn、C-Mn 及び E-Mn 含有量

茶畑 b₂ 地点における A 層の土壤 pH 及び T-Mn 含有量に対する W-Mn、C-Mn 及び E-Mn 含有量の割合を図 2-12 に示す。図 2-12 より、土壤 pH は 3.3~5.7 で経時的に大きく変動していることがわかった。これは、茶畑において硫安等施肥後に土壤の pH が低下し、その後、苦土石灰等を使用した後、回復するというサイクルをとっているためであると考えられる。茶畑土壤の T-Mn 含有量に対する W-Mn 及び C-Mn 含有量の割合は土壤の pH の低下とともに増加する傾向がみられ、特に硫安等施肥後に高かった²⁶⁾。E-Mn 含有量については、一定の傾向はみられなかった。

茶畑 b₁~b₅、林地及びみかん畑における土壤 pH、T-Mn 含有量及び T-Mn 含有量に対する W-Mn、C-Mn 及び E-Mn 含有量の割合を図 2-13 に示す。ただし、みかん畑は平均値を示す。茶畑土壤の T-Mn 含有量は、林地より多く、みかん畑より少なかった。図 2-13 より、林地及びみかん畑の土壤 pH は茶畑土壤より高かった。茶畑土壤の T-Mn 含有量に対する W-Mn 含有量の割合は、林地及びみかん畑土壤と比較して高く、C-Mn 含有量の割合は同程度で、E-Mn 含有量の割合は低かった。

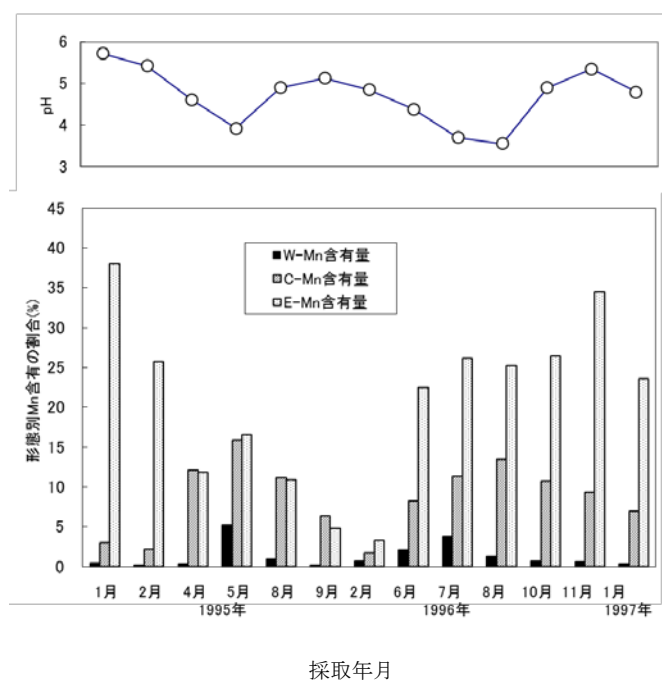


図 2-12 茶畑 b₂ 地点における土壌 pH 及び T-Mn 含有量に対する W-Mn、C-Mn 及び E-Mn 含有量の割合 (A 層)²⁷⁾

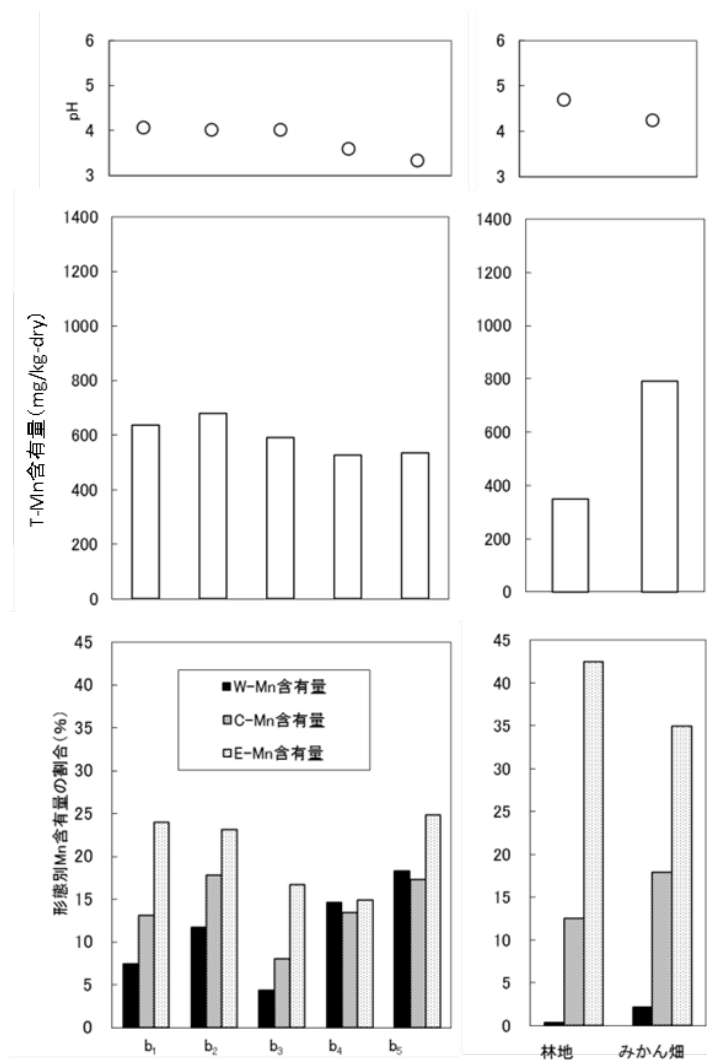


図 2-13 茶畑 b₁~b₅ 地点、林地及びみかん畑における pH、T-Mn 含有量
及び T-Mn 含有量に対する W-Mn、C-Mn 及び E-Mn 含有量の割合²⁷⁾

③ O層の T-Mn、W-Mn、C-Mn 及び E-Mn 含有量

表面流出水は土壌のごく表面と接することから、小河川水に影響を及ぼす茶畑土壌の性質を検討する上でごく表面（O層）の性質を把握する必要がある。そこで、O層を採取し、T-Mn、W-Mn、C-Mn 及び E-Mn 含有量を測定した。表 2-2 に、O層及び A層（平均値）の T-Mn、W-Mn、C-Mn 及び E-Mn 含有量の測定結果を示す。①及び②で求めた茶畑土壌、林地土壌及びみかん畑の A層の結果と比較して、全ての形態で Mn 含有量は高い値を示した。

表 2-2 O層及び A層の T-Mn、W-Mn、C-Mn 及び E-Mn 含有量²⁷⁾

項目	T-Mn	W-Mn	C-Mn	E-Mn
O層	1,700	41	380	320
A層	600	18	50	100

単位：mg/kg-dry

④ 深さ別土壌の pH、T-Mn 含有量、W-Mn 含有量、C-Mn 含有量及び E-Mn 含有量²⁷⁾

深さの異なる土壌中に含まれる Mn の性質を把握するため、地表から 0～30、30～60 及び 60～90 cm の深さの土壌を採取し pH、T-Mn 含有量、W-Mn 含有量、C-Mn 含有量及び E-Mn 含有量を求め、T-Mn 含有量に対する W-Mn、C-Mn 及び E-Mn 含有量の割合を算出した。結果を図 2-14 に示す。

0～30 cm の土壌の pH は低く W-Mn 含有量の割合が高い傾向があった。pH の低下は硫安等施肥による影響が考えられる²⁶⁾。

T-Mn 含有量及び C-Mn 含有量の割合は深さによる相違は認められなかった。

E-Mn 含有量の割合は深さが深くなるにつれ増加する傾向を示した。これは深さが深くなるにつれ Eh が低下し、E-Mn 含有量の割合が増加した⁴⁴⁾と考えられる。

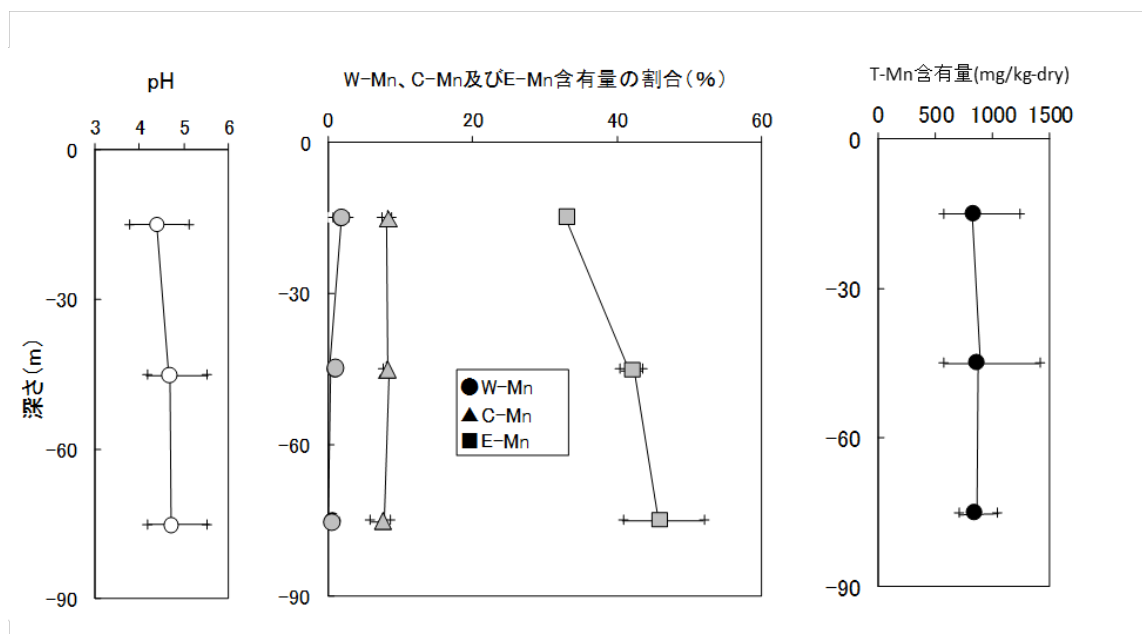


図 2-14 茶畑 b₆ 地点における深さ別土壌 pH、T-Mn 含有量並びに T-Mn 含有量に対する W-Mn 含有量、C-Mn 含有量及び E-Mn 含有量の割合²⁷⁾

3-3 茶枝葉及び肥料

表 2-3 に茶枝葉の含水率及び T-Mn 含有量の測定結果を示す。茶葉の Mn 含有量は 220 ~1,230 $\mu\text{g/g-dry}$ と報告⁴⁵⁾があることから、本試験地の Mn 含有量は 1,300 $\mu\text{g/g-dry}$ で比較的高い値であった。

本試験地では、無機肥料として硫安、有機肥料として配合肥料 2 種及び油粕を使用していた。表 2-4 に無機肥料及び有機肥料の含水率及び T-Mn 含有量の測定結果を示す。硫安には Mn は含まれていなかった。

表 2-3 茶枝葉の含水率及び T-Mn 含有量²⁷⁾

	葉	枝
含水率(%)	43	9.9
T-Mn含有量(mg/kg-dry)	1,300	340

表 2-4 無機肥料及び有機肥料の含水率及び T-Mn 含有量

	無機肥料	有機肥料		
	硫安	配合肥料1	配合肥料2	油粕
含水率(%)	<0.1	3.4	7.7	9.9
T-Mn含有量 (mg/kg-dry)	<1.5	96	62	69

3-4 梅雨期に小河水に含まれるマンガンの量が増加した原因

土壌からの Mn 溶出の原因は、主に pH と Eh が考えられる³⁾。図 2-6 より、小河水の Eh は平均 500 mV で、酸化的雰囲気であった。土壌中でも小河水（湧水）と同程度の Eh と考えられることから、Eh 低下による Mn の溶出による影響はほとんどないと考えられる。図 2-4 及び図 2-9 より、小河水に含まれる Mn の量が増加した梅雨期に小河水の pH が低く、また、図 2-12 より、小河水の pH が低下した時期に土壌 pH も低かったことから、土壌 pH の低下が土壌からの Mn の溶出に関係があると推察される。よって、土壌に含まれる Mn の形態を把握し、pH との関係を検討することによって、梅雨期に小河水に含まれる Mn の量が増加した原因を考察する。

① T-Mn 含有量の関係

土壌 pH と T-Mn 含有量の関係を図 2-15 に示す。土壌 pH と T-Mn 含有量との間には相関が見られなかった ($r^2=0.08$)。

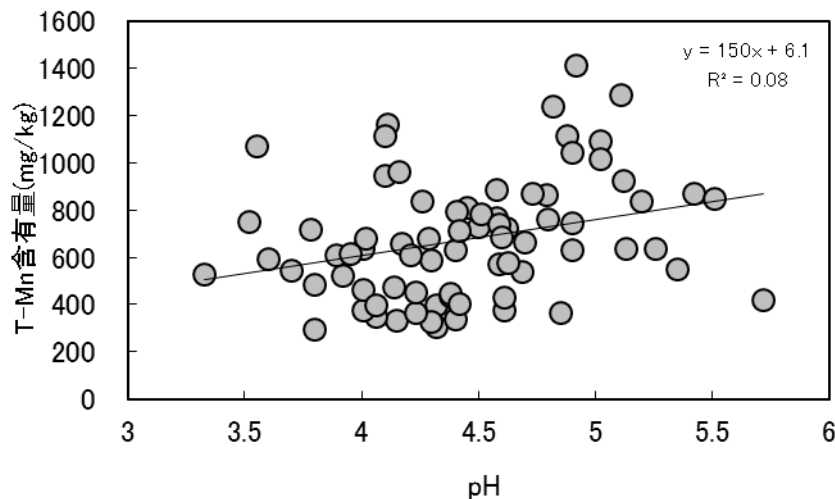


図 2-15 $b_1 \sim b_6$ 地点における土壌 pH と T-Mn 含有量の関係

② E-Mn 含有量

pH と T-Mn 含有量に対する E-Mn 含有量の割合の関係を図 2-16 に示す。pH と T-Mn 含有量に対する E-Mn 含有量の割合には関係が見られなかった ($r^2=0.1$)。

T-Mn 含有量に対する E-Mn 含有量の割合は Eh に大きく影響を受けると考えられるが、土壌中は主に酸化的雰囲気であったことから、E-Mn は、Mn の溶出にはほとんど影響していないと考えられる。

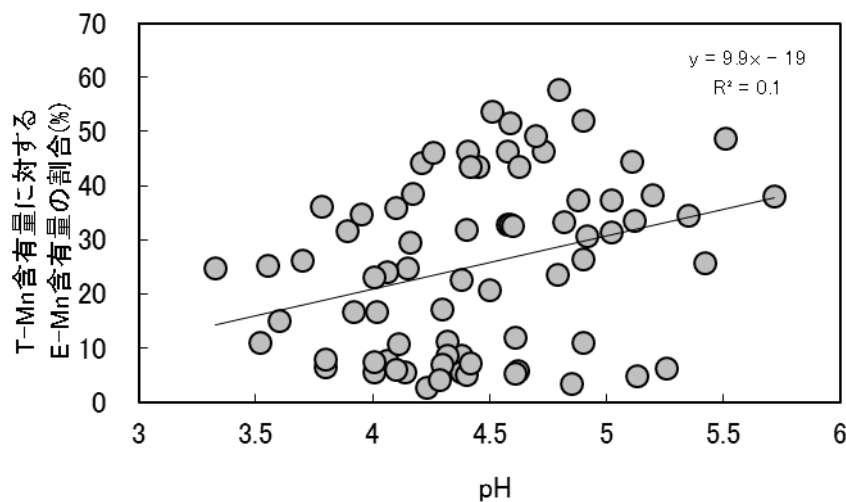


図 2-16 b₁~b₆地点における土壌 pH と T-Mn 含有量に対する E-Mn 含有量の割合

③ C-Mn 含有量

次に、pH と T-Mn 含有量に対する C-Mn 含有量の割合の関係を図 2-17 に示す。ただし、ここで使用した C-Mn 含有量は、「2-3 分析項目及び分析方法 ②土壌」に従い測定した C-Mn 含有量には W-Mn 含有量が含まれているため、C-Mn 含有量から W-Mn 含有量を差し引いたものである。図 2-17 より、C-Mn 含有量と pH の関係はみられなかった ($r^2=0.01$) ことから、C-Mn についても Mn の溶出にはほとんど影響していないと考えられる。

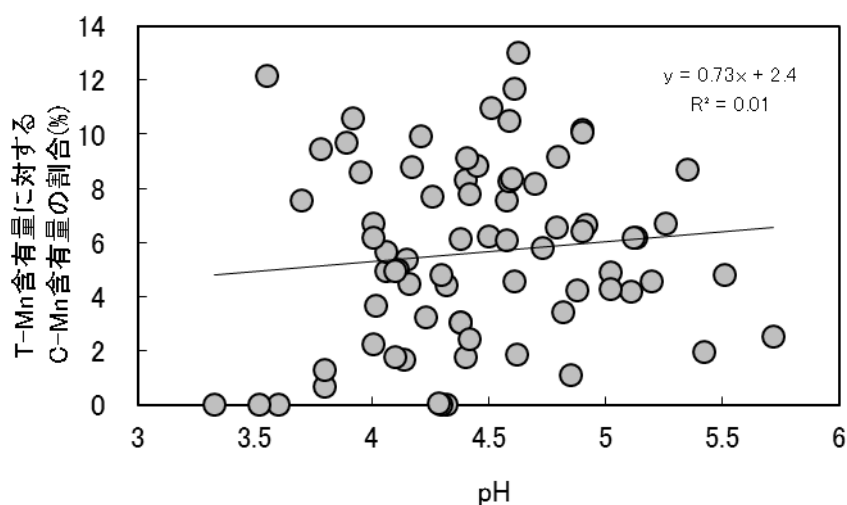


図 2-17 b₁～b₆地点における土壌 pH と T-Mn 含有量に対する C-Mn 含有量の割合

④ W-Mn 含有量

最後に、pH と T-Mn 含有量に対する W-Mn 含有量の割合の関係を図 2-18 に示す。pH4.5 を下回るとき、T-Mn 含有量に対する W-Mn 含有量の割合が増加する傾向がみられた。このことから、pH が 4.5 以下に低下し、茶畑土壌中の W-Mn 含有量が増加したところに多量の降雨による表面流出水が発生したため、土壌中の W-Mn が表面流出水とともに流出したと考えられる。

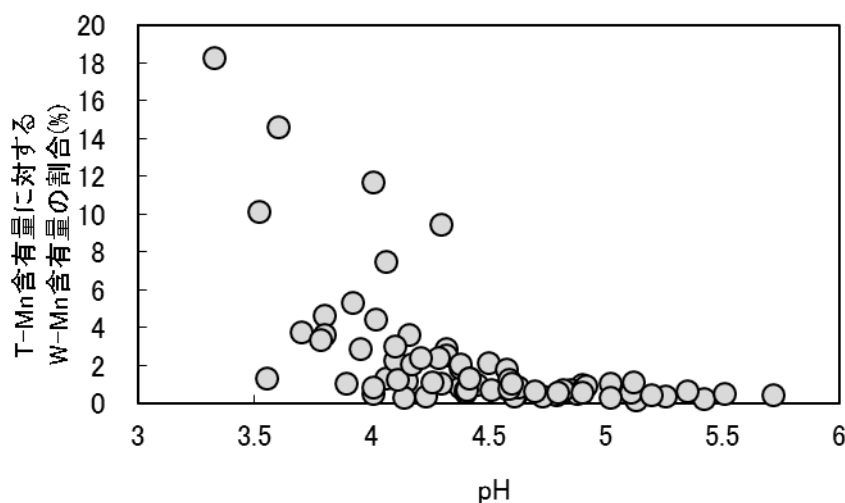


図 2-18 b₁~b₆ 地点における土壌 pH と T-Mn 含有量に対する W-Mn 含有量の関係

3-5 土壌 pH 低下の原因

茶畑土壌には有機肥料と無機肥料（硫安）が施肥されている。有機肥料は式(2)に示すように好氣的条件下で土壌中でアンモニア（NH₃）が生成する^{44), 46)}。



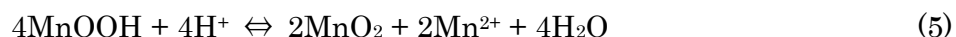
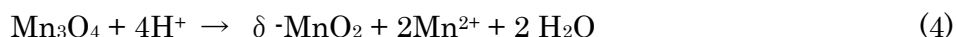
有機肥料から生成したアンモニア及び硫安のアンモニアは式(3)に従って水素イオンを放出する⁴⁶⁾。



30 mg-N/100 g の硫安を施肥した場合、1 週間で 12~57 %、2 週間で 44~98 % の割合で硝化するという報告があることから、本試験地では硫安によって速やかに土壌が酸性化するものと考えられる。有機肥料については有機態窒素及び無機態窒素が含まれている。有機態窒素はゆっくり硝酸に変化し無機態窒素は速やかに硝酸に変化し水素イオンを生成するものと考えられる。

土壌中の Mn は、通常、ピロクロアイト（Mn(OH)₂）、ハウスマンナイト（Mn₃O₄）、マンガナイト（γ-MnOOH）、バーネサイト（δ-MnO₂）及びロードクロサイト（MnCO₃）

の形態で存在している^{3), 47)}。土壌中では Mn の形態は pH に依存することが知られている。Mn₃O₄ と γ-MnOOH は酸性土壌中では δ-MnO₂ と Mn²⁺ に変化する。



よって、肥料に含まれる NH₃ から生成する水素イオンの一部は土壌の緩衝能によって吸収されるが、一部は Mn²⁺ を土壌から放出させる⁴⁷⁾。有機肥料及び無機肥料の過剰施肥は土壌の極度の酸性化を招き、土壌から Mn を溶出させることになると考えられる^{34), 48)}。

1998年の茶畑における有機肥料及び無機肥料の窒素施肥量は約 1000 kg-N/ha/y であった。一般的に、カキ畑及びみかん畑の窒素施肥量はそれぞれ 100 及び 220 kg-N/ha/y である。茶畑では他の植物栽培と比較して非常に多くの肥料を施肥していると考えられる。

Mn は周期律表で VIIA 属に属し他の遷移元素と同様に様々な酸化状態で存在する。天然水中の Mn は、通常、2 価または 4 価で存在する。MnO₄⁻ は水で還元され熱力学的に不安定であるため考慮する必要はない。Mn³⁺ は式(6)に示す近似的平衡定数で示されるような不均化を受けやすいので水溶液中では不安定である³⁾。



Eh-pH ダイアグラムを図 2-19³⁾ に示す。小河川水中の Mn の形態は、図 2-4 より pH が 4.1~5.6 の範囲内で、図 2-6 より Eh が 350~600 mV の範囲内であることから 2 価であると考えられる。

また、渋谷らは水田土壌に硫酸マンガン及び塩化カルシウムを加えて pH を調整したものについて Mn の溶出率を測定した結果、本研究と同様に pH5 以下から溶出率が増加していくことが報告している⁴⁹⁾。Miller らは有機肥料を施肥した土壌の W-Mn 含有量の測定を行った結果、施肥後 W-Mn 含有量が増加することを報告している⁴²⁾。本試験地

でも土壌 pH が 4.5 を下回ると急激に土壌から W-Mn が溶出したことから、無機肥料及び有機肥料の施肥により pH が低下し土壌中の W-Mn 含有量が増加したと考えられる。図 2-20 に茶畑の b₁ 地点の土壌 A 層の pH、T-Mn 含有量に対する W-Mn 含有量の割合並びに有機肥料、無機肥料及び炭酸マグネシウム・カルシウム ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) の施肥時期を示す。葉の品質を高めるためには葉に含まれるアミノ酸の量を増やす必要がある。無機肥料 (硫安) は即効性があることから茶摘み前の 4 月頃から施肥された。有機肥料は 2、3、5、8 及び 9 月に施肥された。図 2-20 に示すように土壌 pH は無機肥料及び有機肥料施肥後に低くなる傾向があった。一方、土壌が極端に酸性化することを防ぐために $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ は 7~8 月に施肥され、土壌 pH は上昇した。

以上のことから、小河水に含まれる Mn の量が増加した原因は、肥料の過剰施肥による土壌の酸性化によって土壌中の Mn が Mn^{2+} となって表面流出水に溶解し、小川へ流入したものと考えられた。

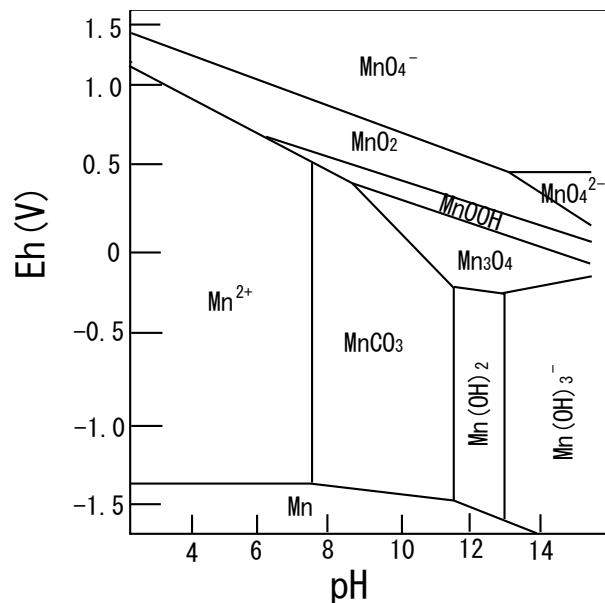


図 2-19 Mn の Eh-pH ダイアグラム³⁾

($C_T=2 \times 10^{-3}\text{M}$, 可溶性金属イオン物質の活動度が 10^{-5}M の場合)

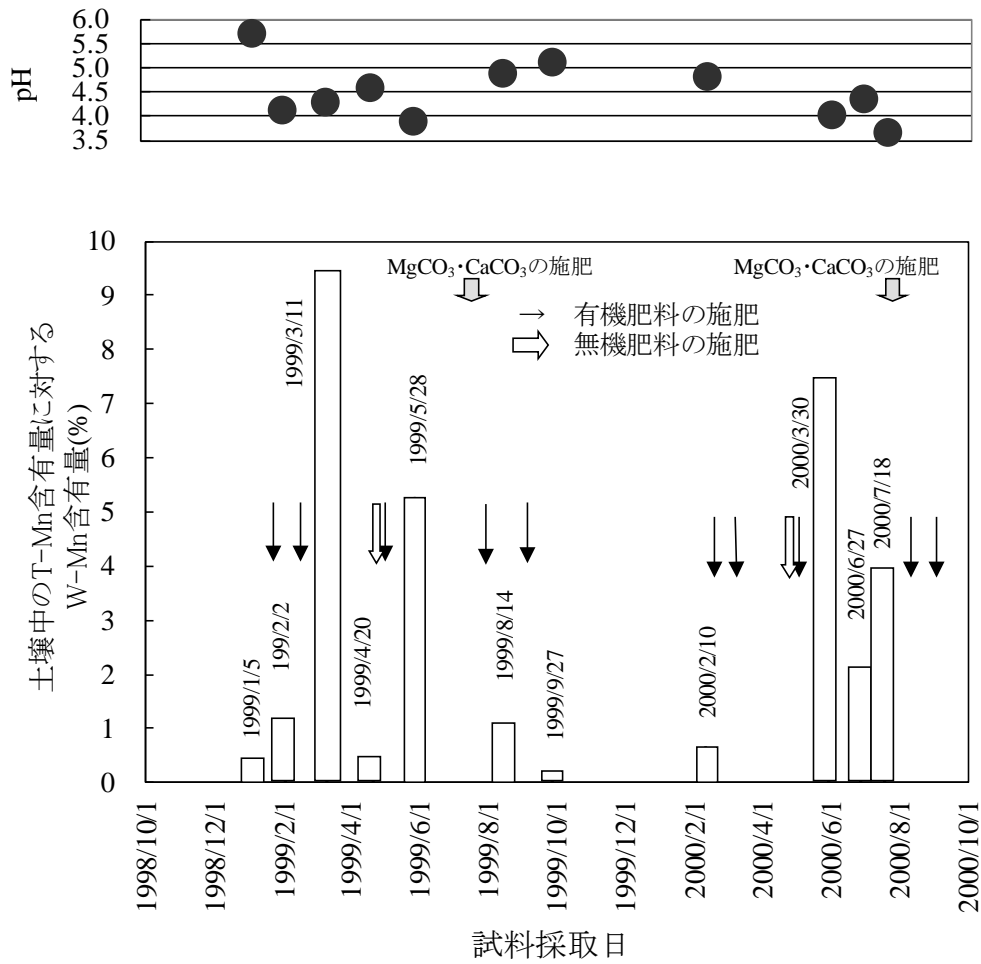


図 2-20 茶畑 b₁ 地点における土壌 pH、T-Mn 含有量に対する W-Mn 含有量の割合及び肥料施肥時期²⁶⁾

3-6 茶畑におけるマンガン収支の推定

小河川水の Mn の起源は茶畑土壌であることが明らかとなった。このことから、茶畑では、常に Mn が流出していることになる。茶畑においてどのくらい Mn が流出しているか把握するため、茶畑における水収支及び Mn の流出量を算出することにより、茶畑における Mn 収支を推定した。

① 水収支の算出⁵⁰⁾

試験地における水収支の主要要素のうち収入としては降雨が最も多い。乾燥時に灌漑用水が使用されることもあるが少量のため無視した。支出としては地表及び植物からの蒸発散、表面流出、中間流出（湧水）及び地下浸透があると考えられる³¹⁾。

①-1 降水量

試験地に近い広川ダム管理棟で測定された月降水量R (mm) を用いた (図2-21) 。降水量は梅雨期に多く冬に少ない傾向がみられた。調査期間の年間降水量は、2,174 mm であった。

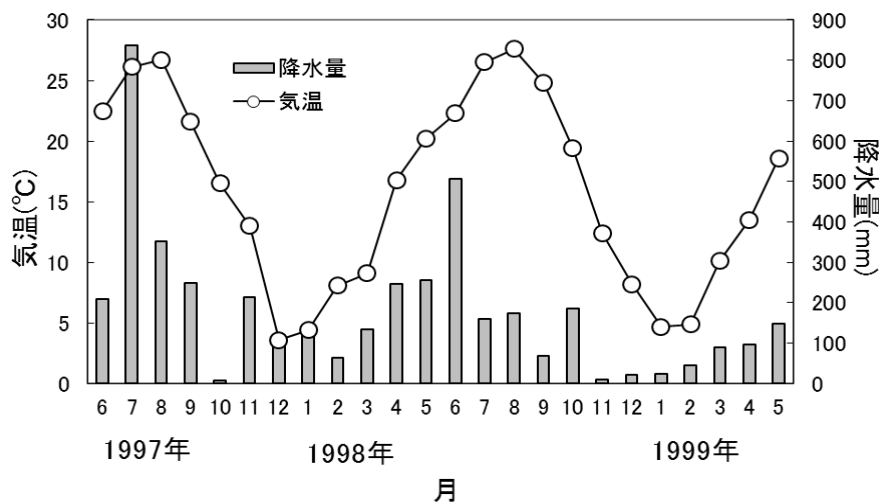


図2-21 平均気温と降水量の経月変化²⁸⁾

①-2 流出水量

茶畑からの流出水量は小河川水の流量と同じであると考えられる。調査期間の年間流出高は1,284 mmであった。

①-3 蒸発散量

月平均気温をもとにThornthwaiteの式⁵¹⁾を用いて以下のように蒸発散量を求めた。月平均気温を図2-21に示す。日降水量が1 mm以上のときの日蒸発散量を0 mmとし、日降水量が1 mm未満のときの日蒸発散量は式(7)~(9)に示すThornthwaiteの式から算出される蒸発散能の値を用いこれを蒸発散高E (mm) とした。

$$E_p = 0.533D(10t_j/J)^a \quad (7)$$

$$a = 0.000000675J^3 - 0.0000771J^2 + 0.01792J + 0.49239 \quad (8)$$

$$J = \sum_{j=1}^{12} (t_j/5)^{1.514} \quad (9)$$

ただし、 E_p は日平均蒸発散量 (mm/d)、 D は可照時間 (12 h/d)、 t_j はj月の月平均気温 (°C) を表す。

結果を図2-22に示す。蒸発散量は気温の高い夏に多く冬は少なかった。調査期間の年間蒸発散量は527 mmであった。

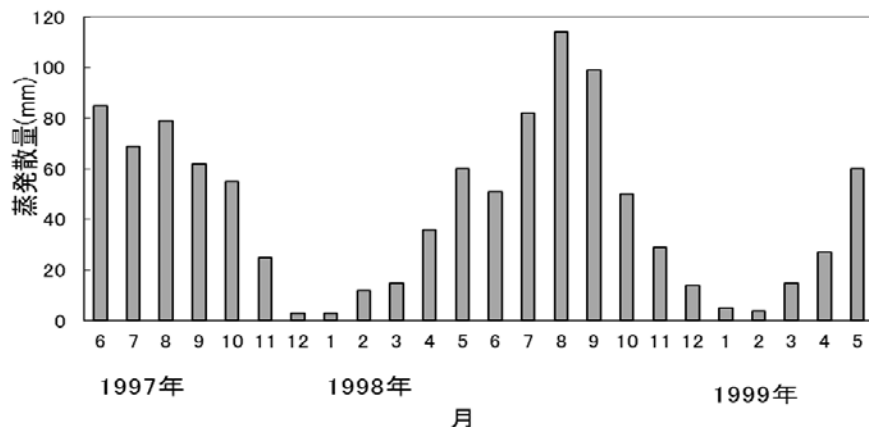


図 2-22 茶畑土壌の月別蒸発散量²⁸⁾

①-4 地下浸透量

地下浸透量は式 (10) に示すように降水 R から流出高 O 及び蒸発散高 E を差し引いた残りの消失高 I (mm) が地下浸透したと考え計算した。

$$I = R - O - E \quad (10)$$

結果を図 2-23 に示す。降水量の多い時期は地下浸透量は多いが降水量の少ない時期は蒸発散が多く地下浸透していないと算出された。調査期間の年間消失高は 363 mm と推計された。

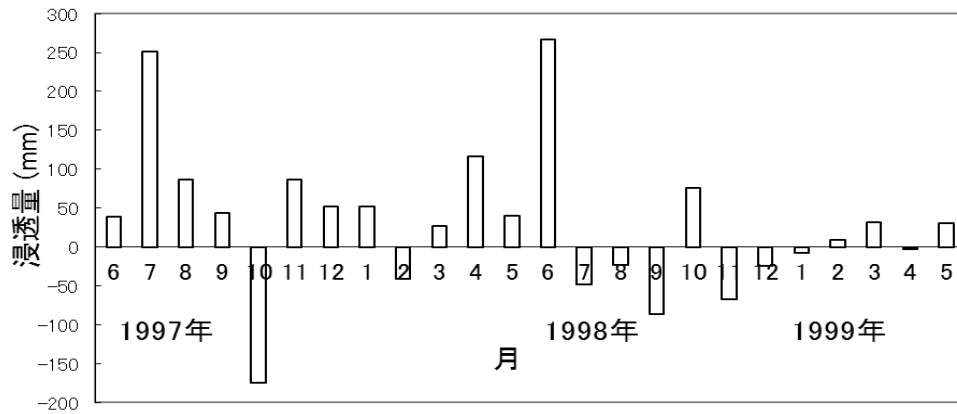


図 2-23 茶畑土壤中の地下浸透量²⁸⁾

② Mn 流出量の算出

Mnは、降雨、肥料並びに茶樹の落葉及び整枝葉によって土壤に供給されると考えられる。逆に、茶葉の収穫、表面流出及び中間流出（湧水）、地下浸透等によって系外に取り出されると考えられる。また、茶樹の吸収によっても土壤中のMnは減少すると考えられる。

②-1 降雨

周辺には焼却炉等はなく Mn の汚染源がないことから、Mn は降雨にほとんど含まれていない⁵²⁾と考え降雨による Mn の供給は無視した。

②-2 肥料

表 2-4 から硫酸中の Mn 含有量は検出下限値以下であった。有機肥料の配合肥料 1 及び 2 の Mn 含有量はそれぞれ 96 及び 62 mg/kg-dry (平均 79 mg/kg-dry) であった。また、配合肥料 1 及び 2 の含水率はそれぞれ 3.4 及び 7.7% (平均 5.6%) であった。また、油粕中の Mn 含有量は 69 mg/kg-dry で含水率は 9.9% であった。本試験地の 1997 年 6 月～1999 年 5 月の配合肥料及び油粕の施肥量は双方とも 4.7 t/ha/y であった。配合肥料 1、2 の含水率及び Mn 含有量の平均値並びに油粕の含水率及び Mn 含有量から 1 年間の Mn 投入量を算出すると配合肥料で 0.35、油粕で 0.29 kg/ha/y となる。よって、本試験地に肥料によって投入される Mn 量は 0.64 kg/ha/y となる。

②-3 茶樹の落葉及び整枝葉

表 2-3 から茶葉の含水率及び Mn 含有量はそれぞれ 43% 及び 1,300 mg/kg-dry で、枝については 9.9% 及び 340 mg/kg-dry であった。

保科らが調査した結果、落葉は平均 7.2 t/ha/y-dry⁵³⁾であった。よって、茶樹の落葉による Mn の供給量は 9.4 kg/ha/y となる。また、整枝葉は平均 1.5 t/ha/y⁵³⁾であった。整枝葉における枝と葉の割合は保科らの報告にある新葉、枝及び秋整枝葉の窒素含有率から換算すると同量であった。よって、整枝葉で土壤に投入される Mn 量は枝と葉が同量含

まれると仮定すると 1.2 kg/ha/y となる。以上から、落葉及び整枝葉によって 10.6 kg/ha/y の Mn が土壤に供給されると算出される。

②-4 茶葉の収穫

本試験地では二番茶までの生産がほとんどであるため、一番茶及び二番茶の生産量のみ考慮する。1997 年の一番茶及び二番茶の生葉収量は 6,880 及び 3,980 kg/ha⁵⁴⁾で、合計すると 10,860 kg/ha となる。また、1998 年は 7,420 及び 4,800 kg/ha⁵⁵⁾で、合計すると 12,220 kg/ha となる。よって、茶葉の収穫量は平均すると 11,540 kg/ha/y となる。表 2-3 で求めた茶葉の含水率及び Mn 含有量を適用すると 8.6 kg/ha/y の Mn が系外へ持ち出されることになる。

また、収穫と同時に整枝を行い、それらは土壤に供給される。本試験地では 2000 年以前、年間目標収量に対し整枝量を収量の約 1/5 と見積もっていた。よって、整枝量を収量の 1/5 であると仮定すると 2,308 kg/ha/y となる。表 2-3 から Mn 含有量を算出すると 0.71 kg/ha/y となる。

②-5 小河川水の流量^{50), 56)}

水位計の時間毎の水位の平均値から日水位 $H(\text{mm})$ を算出した。 H と流速、川幅及び水深から求めた流量 $Q (\text{m}^3/\text{h})$ の関係 (H - Q 曲線) を求めた。図 2-24 に示す。図 2-24 より水位と流量との回帰式は次式で表せる。

$$Q = 9.74 \times 10^{-6} \times H^{3.22} (r^2 = 0.84) \quad (11)$$

ただし、1997 年 10~12 月においては水位が異常に高いデータが得られ、この期間は回帰線上に乗らなかった。これは、落葉の堆積等により河川形状が変化したためであると考えられ回帰式のデータから除外した。この期間は水位変動がほとんど見られないため一定値として現地調査時の流量実測値を用いた。それ以降は落葉の堆積が起きないように管理したためこのような障害は発生しなかった。

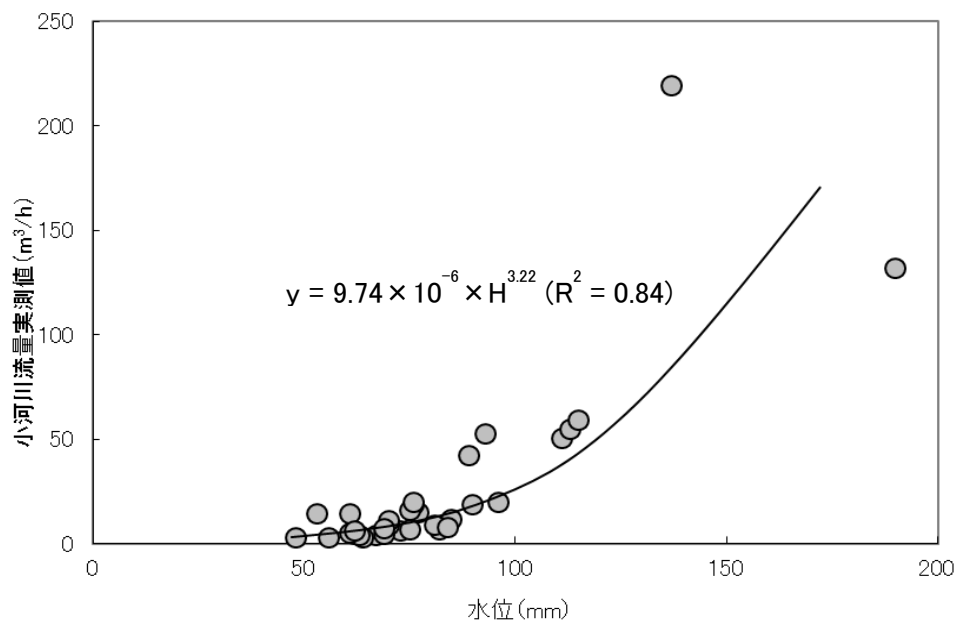


図 2-24 水位計の水位と小河川流量実測値との関係 (H-Q 曲線) ⁵⁰⁾

日水位 (H) を上記式に代入することにより日流量 Q' (m^3/h) を算定し、それらを合計して月流量 Q'' (m^3/h) を求めた。計算された月流量 Q'' を集水域面積 (7.51 ha) で除し流出高 O (mm) を求めた。流出高 O (小河川水の流量) の経月変化を図 2-25 に示す。小河川水の流量は、梅雨期に流量が急激に増加していた。

$$Q'' = \Sigma Q' \quad (12)$$

$$O = Q'' / 7.51 \quad (13)$$

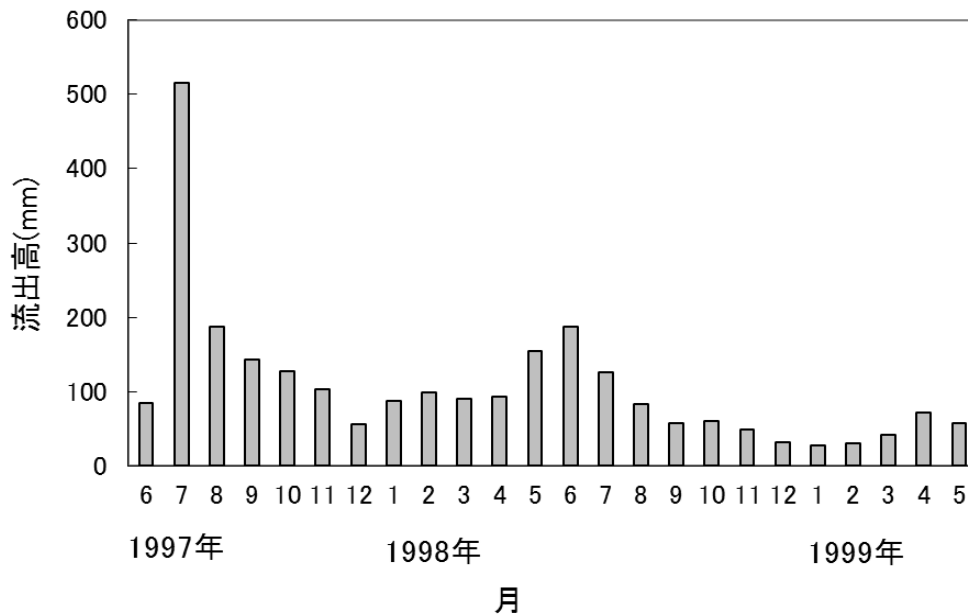


図 2-25 小河川水の流量²⁸⁾

②-6 表面流出及び中間流出

茶畑からの Mn 流出量 $L(\text{mg/ha/d})$ は茶畑からの表面流出水及び中間流出水（湧水）で形成される小河川の Mn 量に等しいと考えられることから、小河川水中の Mn 濃度 $C(\text{mg/mL})$ 及び流速等から求められた流量 $Q(\text{m}^3/\text{d})$ から算出され、 C は年間を通じてほぼ一定として、 L と Q の関係は次式のように表すことができる³⁷⁾。

$$L_1 = 3.48 \times Q_1^{0.92} \quad (R=0.97, n=21) \quad (14)$$

$$L_2 = 2.82 \times Q_2^{0.96} \quad (R=0.96, n=20) \quad (15)$$

ここで、下付き文字の 1 及び 2 はそれぞれ 1997 年 6 月～1998 年 5 月（調査 1 年目）及び 1998 年 6 月～1999 年 5 月（調査 2 年目）の期間を示す。調査 1 年目の施肥量は 1,000 kg-N/ha、2 年目は 800 kg-N/ha であった。また、降水量は調査 1 年目は 2,818 mm、2 年目は 1,529 mm であり調査 1 年目と 2 年目は施肥量及び降水量に大きな違いがあった。しかし、調査 1 年目及び 2 年目の LQ 曲線はほぼ一致した（図 3-26）。

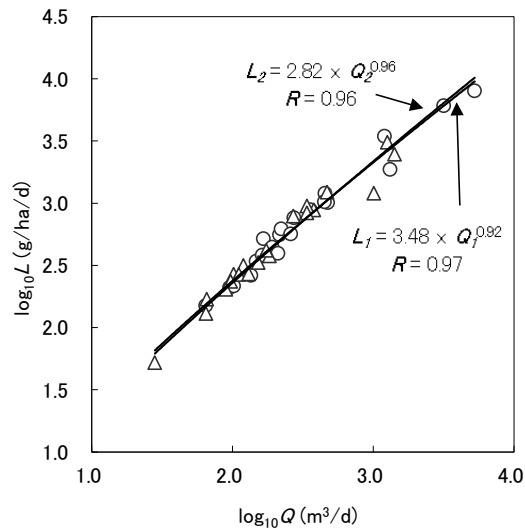


図 2-26 小河川の流量と茶畑からの Mn 流出量との関係²⁶⁾

水位計を用いて求めた流量 Q を式(14)及び(15)に代入し、月毎の Mn 流出量 L' ($g/m/ha$) を求めた。結果を図 2-27 に示す。1997 年 6 月～1998 年 5 月の Mn 流出量の総計は 38 kg/ha、1998 年 6 月～1999 年 5 月では 19 kg/ha であった。調査 1 年目が 2 年目より Mn 流出量の算出値が大きかったのは降水量が多かったためと考えられる。Mn 流出量の平均値は 29 kg/ha/y となった。

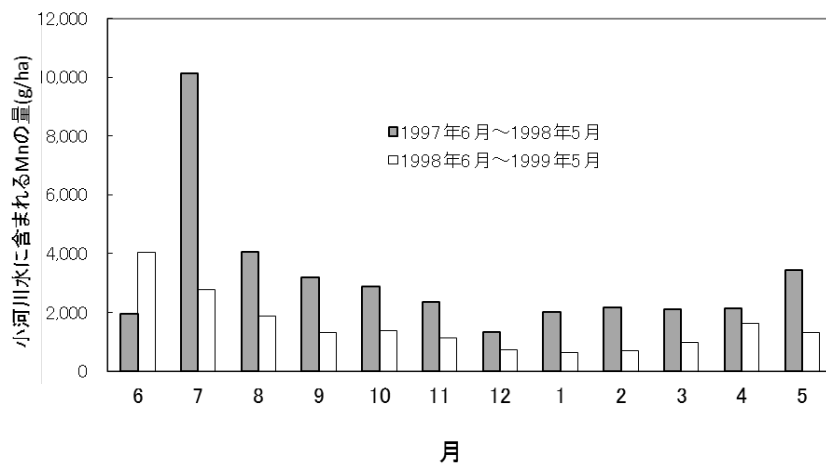


図 2-27 茶畑における月別 Mn 流出量²⁶⁾

②-7 地下浸透

地下浸透水中の Mn 濃度は湧水中の Mn 濃度と同等であると仮定し、その平均値 (2.3 mg/L) を用いる。また、地下浸透水量は①-4 で求めた値の平均値 (363 mm) を用いると、Mn の地下浸透量は、0.11 kg/ha/y となる。

②-8 茶樹による吸収

茶樹はある程度生長すると収穫の労力等の問題からその大きさを一定にするよう整枝葉する。茶樹による Mn の吸収量は茶樹が十分生長していると仮定すると、茶樹から取り出される Mn 量に等しいと考えられる。よって、吸収量は収穫によって系外へ持ち出された Mn 量並びに落葉及び整枝葉による土壌への Mn 供給量と等しいとし 19.9 kg/ha であるとした。

③ 茶畑における Mn 収支の推定

Mn 収支の算定で得られた Mn の収入及び支出量を図 2-28 に示す。本試験地への Mn 収入量は肥料、茶樹の落葉及び整枝葉に含まれる Mn 量の合計で求められ 12 kg/ha/y と算出される。また、支出量は表面流出、中間流出及び地下浸透に含まれる Mn 量並びに茶樹によって吸収された Mn 量の合計で求められ 49 kg/ha/y となる。よって、本試験地では 37 kg/ha/y の Mn が系外へ持ち出されたと算出され、そのほとんどが表面流出水及び湧水（小河川水）として系外に流出していることがわかった。

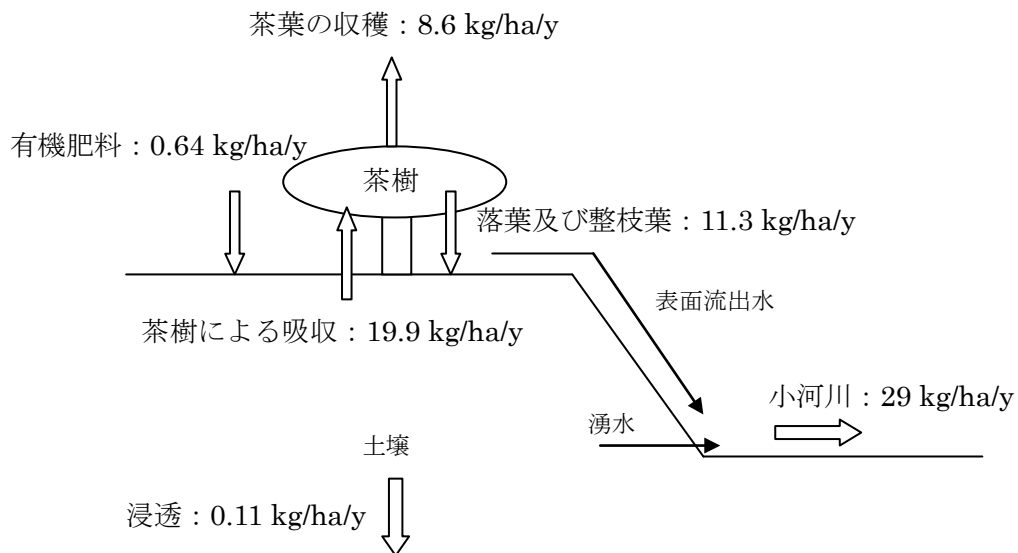


図 2-28 茶畑における Mn フラックス²⁸⁾

3-7 減肥等の効果

調査対象茶畑では、2000年以降、減肥や施肥時期の工夫等により、土壌 pH の低下を防ぐ取組みを行っている。2015年1月～12月に1回/月、小河川水を採水し、1998年1月～12月の小河川水の D-Mn 濃度と比較した。結果を図 2-29 に示す。ただし、2015年の T-Mn 濃度は、1998年と同様、D-Mn 濃度と変わらなかった。そのため、D-Mn 濃度で議論することとする。

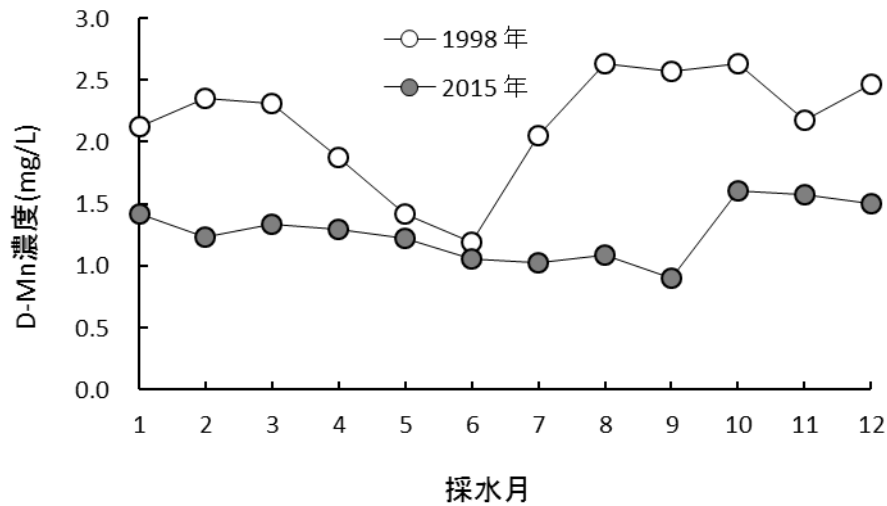


図 2-29 小河川における D-Mn 濃度の 1998 年と 2015 年の比較³⁸⁾

図 2-29 から、2015年の D-Mn 濃度は 1998年のような変化はなく、常に 1998年より低い値でほぼ一定であった。1998年の D-Mn 濃度は pH に大きく依存していたことから、このときの小河川水の pH を図 2-30 に示す。

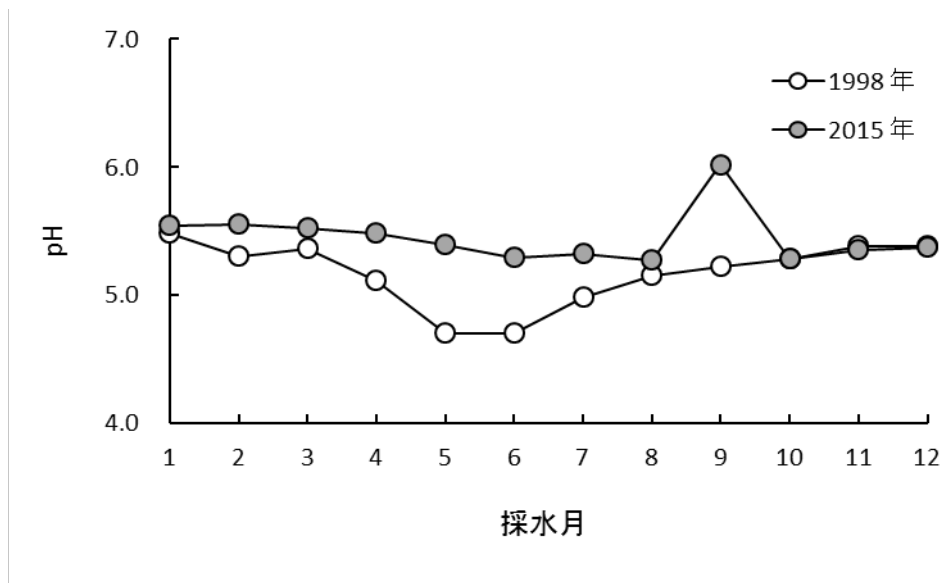


図 2-30 小河川における pH の 1998 年と 2015 年の比較³⁸⁾

図 2-30 から、2015 年の小河川水の pH は 9 月に上昇した以外は、ほぼ一定の値で、1998 年時のように低い値となることがなかった。2015 年 9 月の pH 上昇は、採水日前の多量の降雨の影響で湧出地が水没し、採水時に降水を多く含む小河川水を採取したことが原因であると考えられる。1998 年と 2015 年の小河川水の pH を比較すると 4~7 月と特異的な 2015 年 9 月を除き、ほとんど変わらなかった。小河川水の pH は、茶畑土壌の pH に影響を与える窒素施肥量が関係していると考えられる²⁶⁾。図 2-31 に 1998 年と 2015 年の施肥量及び施肥時期の目安を示す。

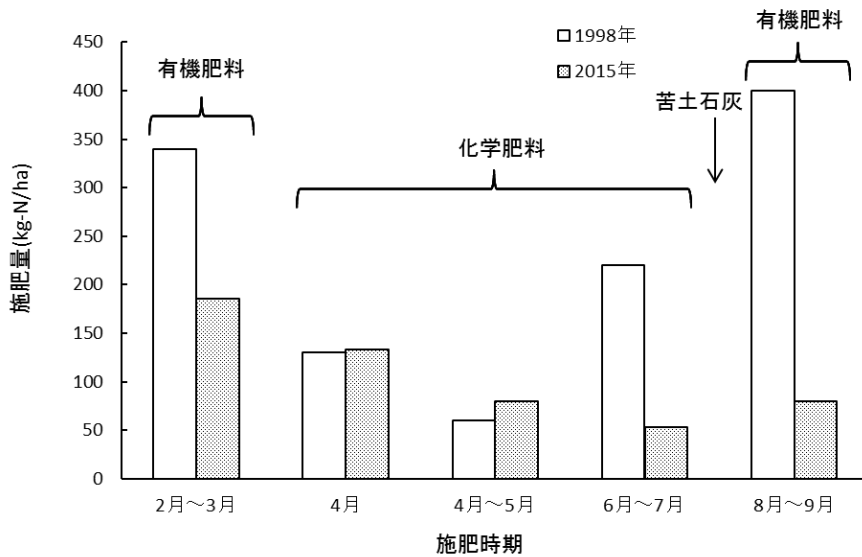


図 2-31 施肥量及び施肥時期³⁸⁾

図 2-31 から、4～7 月までは主に化学肥料（硫安）が施肥され、1～3 及び 8～12 月は主に有機肥料が施肥されている。2015 年 6～7 月の施肥量は 1998 年と比較して減少していた。2013 年の福岡県茶施肥基準⁵⁷⁾によると、施肥量は土壌 pH 等を測定しながら調整することとされている。このことから、2015 年では茶畑土壌の pH が 1998 年ほど低下しなかったと考えられる。また、1～3 及び 8～12 月までは主に遅効性の有機肥料が施肥されており、化学肥料のように土壌 pH を急激に低下させることがない上、1998 年以前から、8～9 月に行われる秋肥の前に苦土石灰等が散布され、土壌 pH の調整が行われている。採取した土壌の pH を表 2-5 に示す。2015 年 8 月の茶畑 O 層及び A 層の土壌 pH は 5.7 であった。1995 年 1 月～1997 年 1 月 (n=13) の茶畑 O 層及び A 層の土壌 pH の調査では、1995 年 1、2 月及び 8 月～1996 年 2 月、1996 年 10 月～1997 年 1 月で 5.0～5.7 であった²⁷⁾。よって、2015 年の施肥量は 1998 年と比較して大幅に減少したが、土壌 pH に大きな差はなかったため、2015 年の小河川水の pH は、1998 年とほとんど変わらなかったと考えられる。

表 2-5 土壌 pH³⁸⁾

土壌	pH
茶畑O層	5.7
茶畑A層	5.7
林地土壌A層	5.9

以上のことから、2015年の小河川水のD-Mn濃度は、1998年と比較して低下していることがわかった。しかし、土壌pHは、1998年の特に硫安等施肥により低下する一時期を除き、1998年と比較してほとんど変化していないことがわかった。

ところで、図 2-8～2-10 より、1997～1998年の調査では、降雨による希釈によってD-Mn濃度は低下するが、流量が多くなることにより、小河川水に含まれるMnの量が増加することがわかっている。そのため、1998年と2015年の採水時のMnの量を流量とD-Mn濃度から算出し比較した。図 2-32 に採水時のMnの量を示す。図 2-32 より、2015年の方が1～6月のMnの量は少なかったが、7～10月は多かった。図 2-33 に月別降水量を示す。2015年で特にMnの量が多かった7月の採水日は梅雨期で直前の6月の降水量が多かったことが原因であると考えられる。2015年は8月まで雨の日が多かった。10月までMnの量が多かった原因は不明であるが、7～8月の高いMnの量は降水量に関係していると考えられる。一方、1998年の夏期のMnの量の増加は、施肥による茶畑土壌のpHの低下と降水量の双方が大きく影響していると考えられている³⁷⁾。5月にMnの量が急激に増加したのは、茶畑土壌pHの低下でMnが溶出しやすい状況であった上、図 3-33 では5月の降水量は多くはなかったが、採水日直前に大雨があったことが原因であると考えられる。2015年のMnの量は、1998年5～6月のように急激に多くなることはなかった。これは、図 2-30 より、2015年は5～6月にpHの低下がみられなかったことが原因であると考えられる。

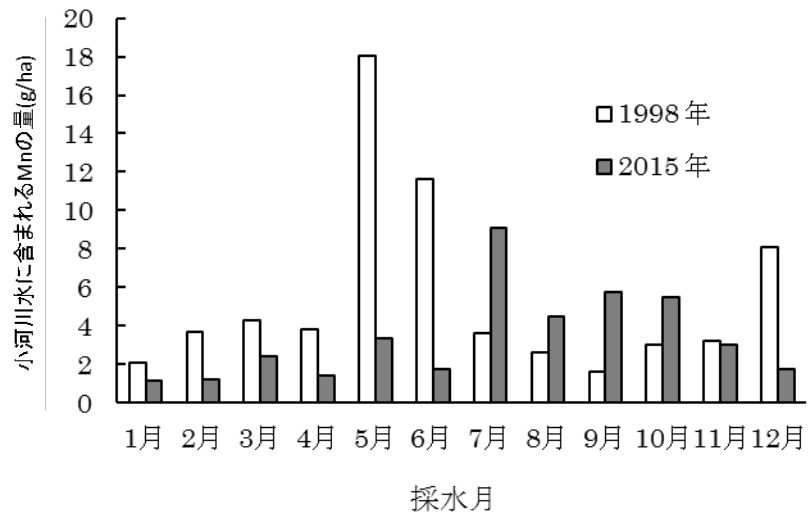


図 2-32 1998 年と 2015 年の月別 Mn 負荷量の比較³⁸⁾

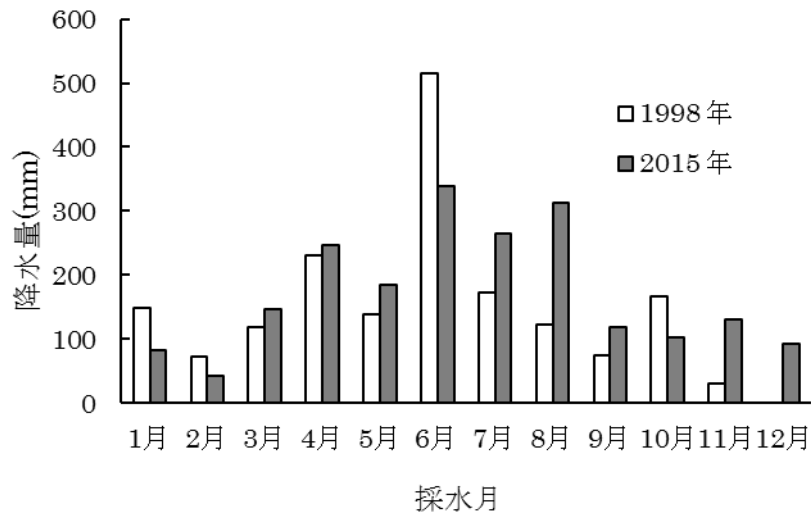


図 2-33 1998 年と 2015 年の月別降水量³⁸⁾

3-8 茶畑土壤から河川へのマンガンの溶出

2015年に調査した各土壤のMn含有量を図2-33に示す。土壤のT-Mn含有量は、100～5,000 mg/kgと報告²⁶⁾があり、平均値は300～600 mg/kg²⁴⁾とされている。本調査対象土壤のT-Mn含有量は報告の範囲内であり、林地土壤が平均値の範囲内で、茶畑土壤O層及びA層は平均値より高い値であった。T-Mn含有量は、林地土壤A層が最も少なく、茶畑土壤O層の約半分であった。茶畑土壤O層でMn含有量が多いのは、枝葉の堆積、施肥等が原因と考えられる^{27), 28)}。

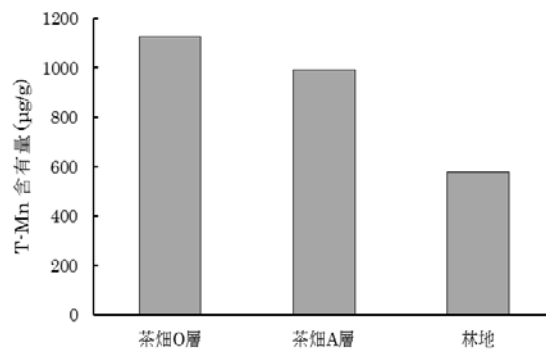


図 2-33 茶畑及び林地土壤の T-Mn 含有量³⁸⁾

形態別 Mn 含有量の形態別割合を図 2-34 に示す。茶畑土壤 O 層は、茶畑土壤 A 層及び林地土壤 A 層と比較して、第IV分画の遊離酸化物（還元抽出成分）の割合が多く、残留鉍物の割合が少ないことが特徴であった。茶畑土壤 O 層は主に枝葉が堆積したものであることから、残留鉍物の割合が少なかったと考えられる。また、茶畑土壤 O 層及び A 層と林地土壤 A 層を比較すると、第III分画の炭酸塩（弱酸可溶成分）の割合が多いことがわかった。茶畑土壤 O 層及び A 層、林地土壤 A 層の第 I 及び第 II 分画で得られた結果は、第 I 分画で 0.03 % (0.36 mg/kg-dry)、0.13 % (1.3 mg/kg-dry) 及び 0.16 % (0.96 mg/kg-dry)、第 II 分画で 0.16 % (1.8 mg/kg-dry)、0.07 % (0.69 mg/kg-dry) 及び

0.08 % (0.51 mg/kg-dry) で、第Ⅲ～第Ⅵ分画と比較して非常に少なかったが、第Ⅰ分画及び第Ⅱ分画の合計含有量は、茶畑土壌 O 層、A 層、林地土壌の順に多いことがわかった。第Ⅲ分画では pH5.0 で抽出を行った。図 2-18 より、土壌 pH が 4.5～6 では Mn 溶出量はほとんど変わらない²⁶⁾ことから、表 2-5 に示す土壌 pH を考慮すると、第Ⅲ分画で溶出する Mn は各土壌から溶出し地下浸透することが推察される。一方、第Ⅳ分画の遊離酸化物（還元抽出成分）については、地下浸透水は 1998 年、2015 年とも酸化的雰囲気にあると考えられ、第Ⅳ分画で溶出する Mn は小河水の Mn 濃度には大きな影響を与えていないと考えられる。よって、主に第Ⅰ～第Ⅲ分画で溶出する Mn が地下浸透し、小河水の D-Mn となると考えられる。以上のことから、茶畑土壌は林地土壌と比較して Mn 含有量が多く、第Ⅰ分画（水溶性成分）、第Ⅱ分画（交換性イオン成分）及び第Ⅲ分画（炭酸塩（弱酸可溶成分））の Mn を含む割合が大きいことが小河水の D-Mn 濃度の高い原因と考えられる。

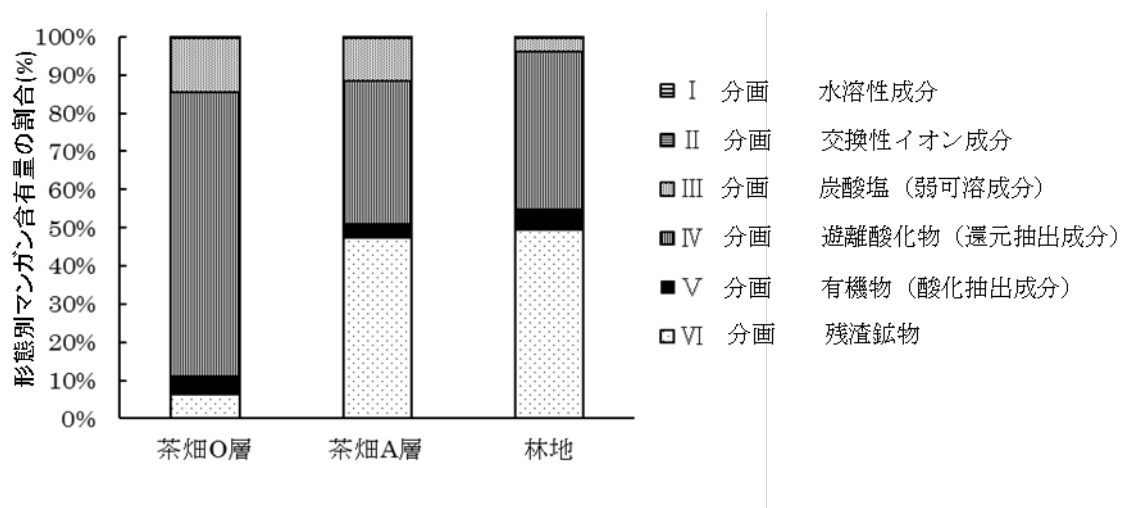


図 2-34 茶畑及び林地土壌の形態別 Mn 含有量³⁸⁾

茶以外の植物の葉に含まれる T-Mn 含有量を表 2-6 に示す。表 2-3 に示す茶葉に含まれる T-Mn 含有量 (1,300 mg/kg-dry) と比較すると、茶葉には多くの Mn が含まれていた。茶葉は落葉または整枝葉によって、土壤に堆積する。その後、微生物の働きによって分解され、Mn を多く含む O 層を形成する。このことから、茶葉の分解による茶畑土壤への Mn の供給が茶畑土壤からの Mn の流出に影響を与えていると考えられる。

表 2-6 植物の葉に含まれる T-Mn 含有量²¹⁾

植物名	T-Mn 含有量 (mg/kg-dry)
アーモンド	96
リンゴ	30
ワニナシ	366~655
ミカン	20~200
ハウレンソウ	34~60
トマト	70~398
トウモロコシ	76~213
ワタ	10~1,200
ピーナッツ	110~440
テンサイ	7~1,700
ダイズ	14~102

以上のことから、茶畑土壤の T-Mn 含有量が多く、水に溶けやすい成分（第 I 分画：水溶性成分、第 II 分画：交換性イオン成分及び第 III 成分：炭酸塩（弱可溶成分））を多く含む性質と、Mn を多く含む茶葉の分解による茶畑土壤への Mn の供給によって、降水が茶畑土壤中を移動（地下浸透）する際、茶畑土壤中の水に可溶性成分の Mn を溶解し、湧水中の D-Mn 濃度が高くなったことが、小河川水の D-Mn 濃度が高くなった原因であると考えられる。

4 結言

4-1 マンガン濃度が梅雨期に上昇する原因

硫安等施肥により土壌が酸性化し、土壌中の W-Mn 含有量が増加したところに多量の降雨がある。多量の降雨により、表面流出水が発生し、土壌に接触しながら、小河川へと流れ込む。表面流出水が土壌に接触しながら流れる際、土壌に含まれる Mn を溶解することにより、表面流出水中の Mn 濃度が高くなる。そのため、表面流出水の流れ込む時期に、小河川水の Mn の量が増加すると考えられた。

4-2 小河川のマンガン濃度が常に高い原因

茶畑土壌の T-Mn 含有量が多く、水に溶けやすい成分（第 I 分画：水溶性成分、第 II 分画：交換性イオン成分及び第 III 成分：炭酸塩（弱可溶成分））を多く含む性質と、Mn を多く含む茶葉の分解による茶畑土壌への Mn の供給によって、降水が茶畑土壌中を移動（地下浸透）する際、茶畑土壌中の水に可溶性成分の Mn を溶解し、湧水中の D-Mn 濃度が高くなったことが、小河川水の D-Mn 濃度が高くなった原因であると考えられた。

第3章 水田におけるマンガンの溶出

1 背景

福岡県南部の有明海に注ぐ筑後川周辺は平野が広がり水田の多い穀倉地帯となっている。筑後川水系の河川では、水田灌漑期には農業用水として取排水している他、工業用水、水道用水等にも利用されている。その中で農業用水（主に水田灌漑水）として取排水している量が最も多い⁵⁸⁾ことから、水田を通過し排出される農業用水が河川水質に与える影響は大きいと考えられる。

筑後川水系上流の宝満川流域の一区画を対象に2013年6月に調査したところ、水田に流入する前の河川水と比較して、水田を通過した後の河川水のD-Mn濃度が上昇し、T-Mn濃度に対するD-Mn濃度の割合は平均6.6から46%に増加した。このことから、水田内でMnの沈降、溶出等が起こっていると考えられた。

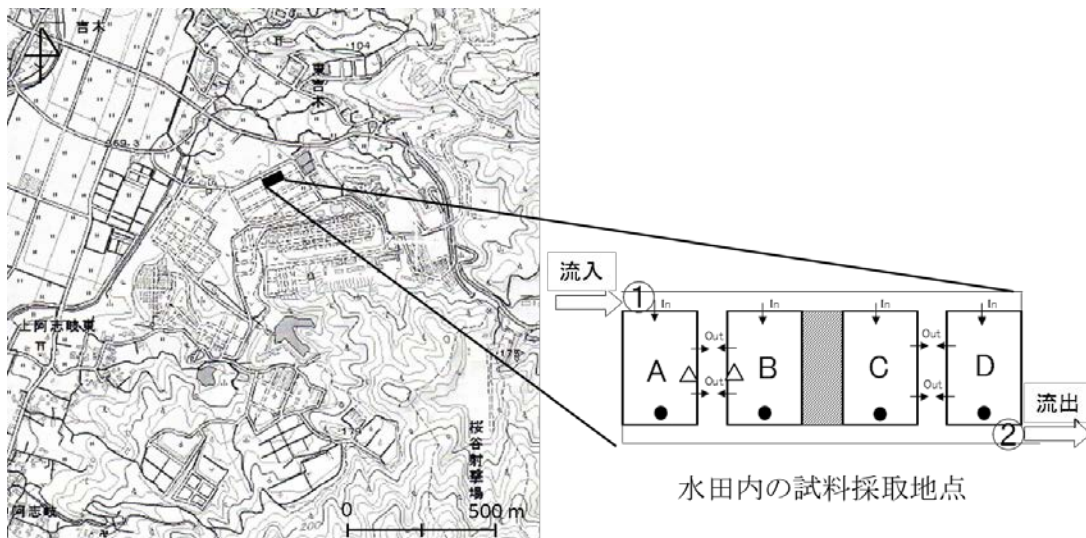
本章では、試験地を用いT-Mn濃度に対するD-Mn濃度の割合の変化の原因を検討した。

2 方法

2-1 調査地点概要

調査した水田は、福岡県筑紫野市にある福岡県農林総合試験場敷地内のコンクリート枠造成ほ場である。調査地域及び調査対象水田概略図を図3-1に示す。調査した水田は4面の水田A～Dで、面積は1面40m²である。土壌は筑後川流域の一般的な細粒灰色低地土（水田A、B及びD）及び中粗粒灰色低地土（水田C）である。栽培品種は「ヒノヒカリ」である^{59), 60)}。2011年6月21日の代掻きから10月22日の稲刈りまでのスケジュールを図3-2に示す。水田で使用された肥料は、森林588号（N:15、P:8、K:8）、くみあいNK2（N:16、P:0、K:16）及びくみあい48号（N:16、P:16、K:16）の3種類で

あった。基肥として水田 A 及び B にくみあい 48 号を $2.2 \text{ kg}/40 \text{ m}^2$ ，水田 C 及び D に森林 588 号を $1.6 \text{ kg}/40 \text{ m}^2$ 施肥した。また，追肥として水田 A～D にくみあい NK2 を $0.76 \text{ kg}/40 \text{ m}^2$ 施肥した。基肥は代掻きの次の日、追肥は中干し後の灌水後に施肥した^{59), 60)}。



水田周辺

図 3-1 調査地域及び調査対象水田概略図⁶⁰⁾

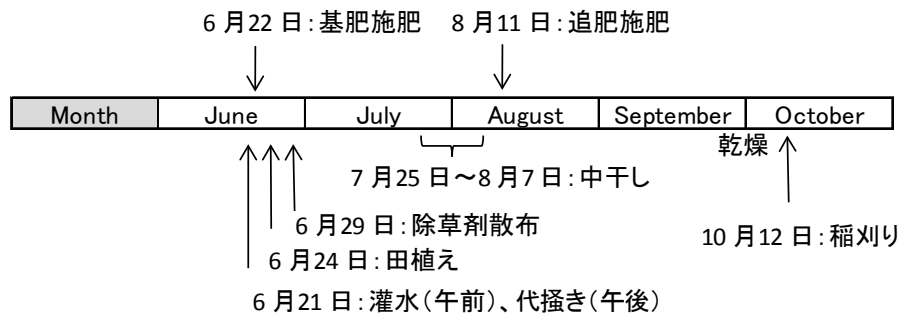


図 3-2 栽培スケジュール⁶⁰⁾

2-2 流入水、田面水及び流出水の採水方法、分析項目及び分析方法

水田の流入水、田面水及び流出水の採水地点を図 3-1 に①、●及び②で示す。採取位置については、栽培に支障をきたさず流入水の影響が直接ない場所を選定した。流入水は敷地内溜池水を使用した。水田への水の供給は水田内の水位が蒸発等により低下した場合のみ行った。溜池水以外の流入は降雨のみである。図中 out 部分は通常閉められており中干しのときのみ開かれる。水田からの流出水は多量の降雨によってオーバーフローするときのみ発生する。図 3-3 に調査期間中の降水量を示す。多量の降雨によりオーバーフローした田面水はコンクリートでできた水路を通過して図 3-1②地点の手前で合流し、②地点を通過して敷地外へと続く用水路に入る。この水路は②地点を過ぎたところに段差がありオーバーフローした田面水の一部が水路内に溜まる構造となっている。そのため、水路内に溜まった水を②地点で採取し水田からの流出水とした。

分析項目は、植物プランクトン、pH、DO、水温、Eh、懸濁物質 (SS)、T-Mn 濃度及び D-Mn 濃度である。また、比較のため、河川水に比較的多く含まれるアルミニウム (Al)、鉄 (Fe)、亜鉛 (Zn)、ヒ素 (As)、鉛 (Pb) 及び銅 (Cu) についても Mn 同様に分析した。

田面水及び流入水の採水日を図 3-3 に矢印及び*で示す。流入水は 3 回採水した。田面水は 7 回採水した。

植物プランクトンは、顕微鏡 (OLYMPUS : BX53) で確認した。pH は pH メーター (TOADKK : HM-7J) を用いて測定した。DO 及び水温は現地で DO メーター (飯島電子工業 : ID-150) を用いて測定した。Eh は携帯用 ORP 電極 (Eutech Instruments : ORP Testr 10) を用いて測定した値を水温で換算して求めた。SS は、ガラス繊維ろ紙 (ADVANTEC GS-25、孔径 1 μm) でろ過したものの重量から求めた。

T-Mn 濃度は試料 10 mL を密閉容器に入れ硝酸 200 μL を加えて 100°C で 2 時間加熱した。測定は ICP-MS (Agilent : 7500ce) で測定した²⁹⁾。D-Mn 濃度は孔径 0.45 μm の

メンブランフィルターでろ過した試料⁵⁶⁾ 10 mL を密閉容器に入れ、T-Mn 濃度と同様に硝酸 200 μ L を加えて 100°C で 2 時間加熱し、ICP-MS で測定した。

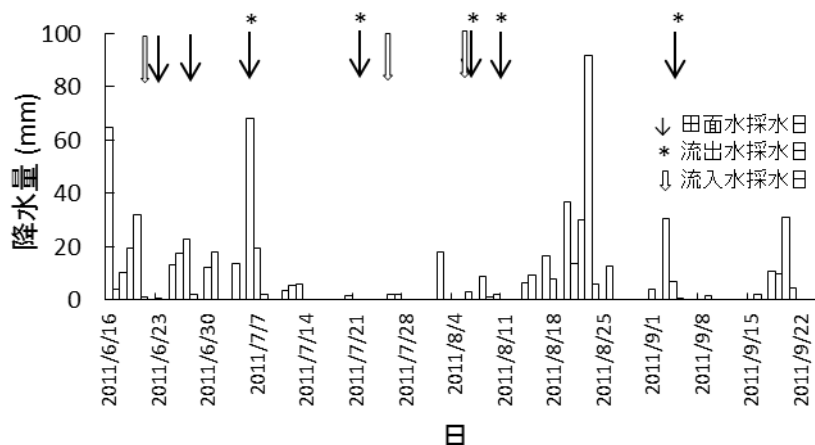


図 3-3 調査期間中の降水量と各試料採水日⁶⁰⁾

2-3 水田土壌及び肥料の採取方法、分析項目及び分析方法

水田土壌は田植え前の 2011 年 6 月 21 日に移植ごてを用いて水田 A~D の田面水を採取した位置と同じ地点で採取した。

分析項目は、含水率及び T-Mn 含有量及び W-Mn 含有量である。比較のため、Al、Fe、Zn、As、Pb 及び Cu についても Mn と同様に分析した。

採取した水田土壌を 2 mm の目の篩いを通し 3,000 rpm で 20 分間遠心分離した後、上澄み液を捨て残留物を湿試料とした³²⁾。

含水率は、湿試料を 105°C で乾燥させ蒸発した水分の重さから求めた³²⁾。

全金属類含有量は以下のように求めた。土壌に硝酸 10 mL 及び塩酸 20 mL を加え、150°C のホットプレート上で加熱した。硝酸 10 mL を加え加熱、放冷を繰り返した後、硝酸 20 mL 及び過塩素酸 5 mL を加え 180°C のホットプレート上で加熱した。再度硝酸 10 mL を加え加熱し蒸発乾固させた後放冷した。硝酸 2 mL 及び超純水 50 mL を加え、

100°Cのホットプレート上で加熱し放冷した後、5Bろ紙でろ過し定容した。測定はICP-AES (Agilent: 720) を用いた³²⁾。

水溶性金属類含有量は以下のように求めた。湿試料3gに超純水30mLを加え200spmで1時間振とうした後、遠心分離機で3,000rpmで5分間遠心した。上澄み液を孔径0.45μmメンブランフィルターでろ過し、硝酸酸性溶液とした試料の金属類濃度をICP-MS (Agilent: 7900) で測定した^{26), 37)}。

2-4 土壌溶液の採取方法、分析項目及び分析方法

土壌溶液は2011年7月5日に図3-1に示す水田A及びBの△地点で地表下13~18cmからポーラスカップ (大起理化工業㈱: DIK8392 ミズツール) を用いて採取した。採取した土壌水を孔径0.45μmメンブランフィルターでろ過した。

分析項目は、D-Al、D-Mn、D-Fe、D-Zn、D-As、D-Pb及びD-Cuである。

分析方法は「2-2 流入水、田面水及び流出水の採水方法、分析項目及び分析方法」と同様に行った。

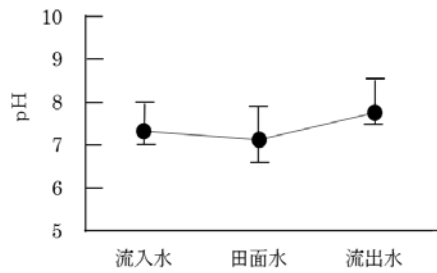
2-5 水田土壌への金属類の吸着試験方法

本試験で用いた土壌への金属類の吸着を確認するため、水田土壌と金属類を含む試験溶液を用いて以下のように試験した。試験には水田Aの土壌を用いた。試験溶液には、Mn、Zn、As、Pb及びCuがそれぞれ12μg/L含まれ、水酸化ナトリウム (NaOH) でpHを7に調製した水溶液を用いた。水田土壌 (湿試料) 3gに試験溶液を30mL加え200spmで振とうした。振とう開始から10、30、60及び90分後に遠心分離機で3,000rpmで5分間遠心した。上澄み液を孔径0.45μmメンブランフィルターでろ過し、硝酸及びインジウム (In) を10μg/L含む硝酸酸性溶液を加え、100°C水浴中で2時間加熱した試料のD-Mn、D-Zn、D-As、D-Pb及びD-Cu濃度をICP-MSで測定した。

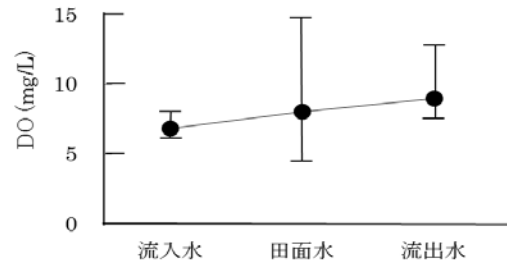
3 結果及び考察

3-1 流入水、田面水及び流出水における水質変化

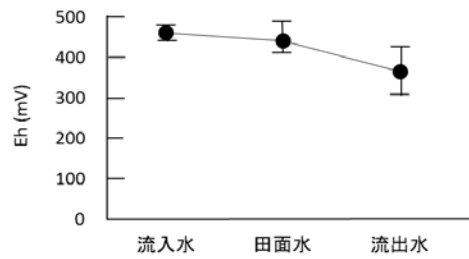
図 3-4(a)に流入水、田面水及び流出水の pH、(b)に DO、(c)に Eh、(d)に SS の最大、最小及び平均値を示す。田面水の最大、最小及び平均値は水田 A～D で測定した全ての値から求めた。pH は流入水、田面水及び流出水で中性～弱アルカリ性でほとんど変化はなかった。DO は田面水でばらつきが大きかった。水田では除草剤を散布したため散布当初は植物プランクトンがほとんどみられなかったが、その一週間後には珪藻類が多く確認された⁵⁹⁾。表 3-1 に、確認された主な珪藻類を示す。田面水に生息する植物プランクトンにより DO が高くなったと考えられる。Eh の値から、流入水、田面水及び流出水は常に酸化的雰囲気であった。SS は田面水で代掻きの時最も高く、その後次第に低下した。



(a) pH



(b) DO



(d) SS

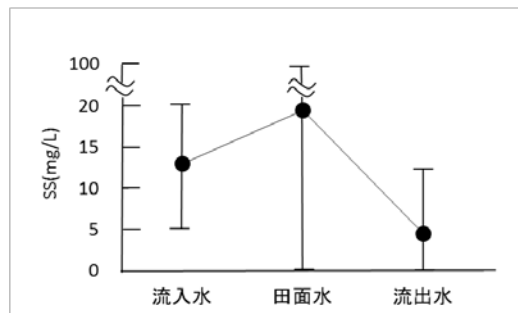


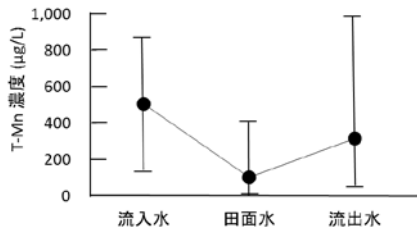
図 3-4 流入水、田面水及び流出水の pH、DO、Eh 及び SS⁶⁰⁾

表 3-1 水田で観測された珪藻類⁵⁹⁾

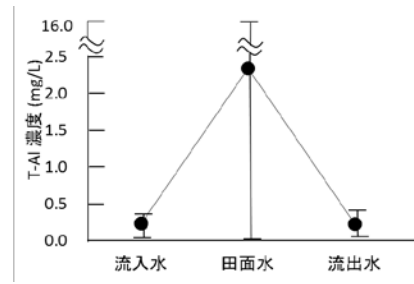
水田	珪藻	2011/6/24	2011/6/27	2011/7/5	2011/7/15	2011/8/9	2011/8/12	2011/9/5
A	<i>Synedra sp.</i>	-	-	10	-	20	-	-
	<i>Cymatopleura sp.</i>	-	-	10	-	-	-	-
	<i>Surirella sp.</i>	-	-	10	100	-	-	-
	<i>Navicula sp.</i>	-	-	-	-	20	-	-
	<i>Achnanthes sp.</i>	-	-	-	-	70	-	10
B	<i>Navicula sp.</i>	-	-	-	-	240	-	-
	<i>Achnanthes sp.</i>	-	-	-	-	120	-	-
	<i>Cyclotella sp.</i>	-	-	-	-	40	-	-
C	<i>Stauroneis sp.</i>	-	-	-	-	-	-	70
	<i>Neidium sp.</i>	300	-	-	-	-	-	-
	<i>Synedra sp.</i>	-	-	10	-	-	-	-
D	<i>Navicula sp.</i>	-	-	-	-	500	920	-
	<i>Synedra sp.</i>	-	-	-	130	10	-	-
	<i>Surirella sp.</i>	-	-	-	10	-	-	-
	<i>Navicula sp.</i>	-	-	-	-	30	10	-

図 3-5 に流入水、田面水及び流出水の全金属類濃度の最大、最小及び平均値を示す。田面水の全金属類濃度は pH 等と同様に水田 A~D で測定した全ての値から求めた。(a) に示す T-Mn 濃度は田面水で低く、流入水及び流出水で高い値であった。(b)、(c)及び(d) に示す T-Al、T-Fe 及び T-Pb 濃度は田面水で高く、流入水及び流出水は低い値であった。(e)及び(f)に示す T-Zn 及び T-Cu 濃度は流入水が最も高く流出水が最も低い値であった。(g)に示す T-As 濃度は流入水が最も低く流出水が最も高い値であった。

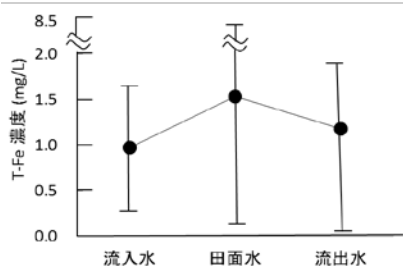
図 3-6 に流入水、田面水及び流出水の全金属類濃度に対する溶存態金属類濃度の割合を示す。Mn 以外の金属類の田面水及び流出水の全金属類濃度に対する溶存態金属類濃度の割合はほとんどかわらず、流入水より高い傾向を示した。Mn については流出水、田面水、流入水の順に全金属類濃度に対する溶存態金属類濃度の割合は高かった。



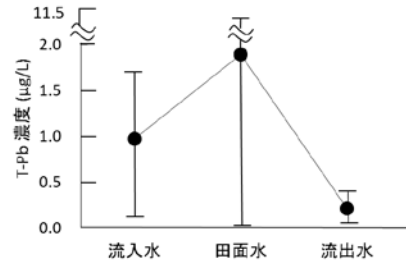
(a) T-Mn 濃度



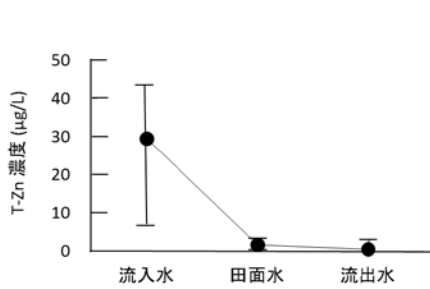
(b) T-Al 濃度



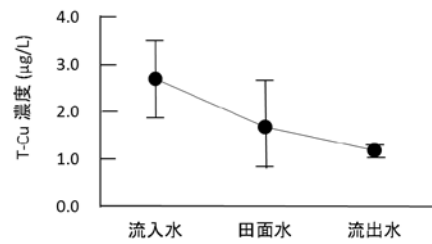
(c) T-Fe 濃度



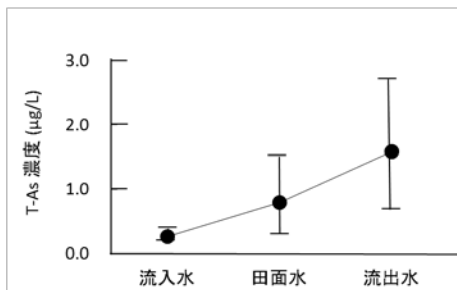
(d) T-Pb 濃度



(e) T-Zn 濃度



(f) T-Cu 濃度



(g) T-As 濃度

図 3-5 流入水、田面水及び流出水の全金属類濃度⁶⁰⁾

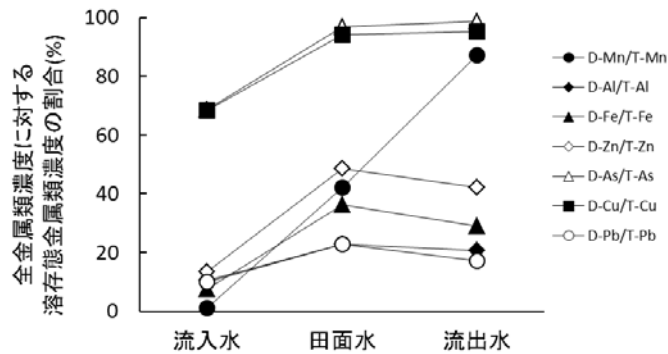


図 3-6 流入水、田面水及び流出水の全金属類濃度に対する溶存態金属類濃度の割合⁶⁰⁾

3-2 水田土壌及び肥料に含まれる全金属類及び水溶性金属類含有量

水田土壌及び各肥料の乾燥重量当たりの全金属類及び水溶性金属類含有量並びに全金属類含有量に対する水溶性金属類含有量の割合を表 3-2 に示す。表中の土壌は水田土壌 A~D の平均値を示す。水田土壌には Al、Fe、Mn の順に多く含まれていた。いずれの金属類も全金属類含有量に対する水溶性金属類含有量の割合は低かった。肥料については、基肥の森林 588 号及びくみあい 48 号に含まれる金属類は Al、Fe、Mn の順に多かった。追肥のくみあい NK2 は Fe、Zn、Mn の順に多かった。また、くみあい NK2 の全金属類含有量に対する水溶性金属類含有量の割合は Al、Mn、Fe、Zn 及び Pb について、森林 588 号及びくみあい 48 号と比較して高かった。

田面水の水深を 100 mm とし、各肥料の散布量、含水率、W-Mn 含有量から各肥料が田面水中に溶解した Mn 濃度を算出すると、水田 A 及び B では、くみあい 48 号が 2.5 $\mu\text{g/L}$ (基肥)、くみあい NK2 が 1.7 $\mu\text{g/L}$ (追肥)、水田 C 及び D では、森林 588 号が 3.0 $\mu\text{g/L}$ (基肥)、くみあい NK2 が 1.7 $\mu\text{g/L}$ (追肥) であった。

表 3-2 水田土壌及び各肥料の全金属類含有量及び水溶性金属類含有量並びに全金属類含有量に対する水溶性金属類含有量の割合

試料		Al			Mn			Fe		
		T	W	W/T	T	W	W/T	T	W	W/T
土壌(A~Dの平均値)		96,000	42	0.044	450	0.13	0.029	26,000	18	0.069
肥料	森林588号	17,000	2.4	0.014	130	7.8	6.0	4,500	2.7	0.060
	くみあい48号	15,000	6.1	0.041	140	4.6	3.3	3,000	6.9	0.23
	くみあいNK2	180	4.2	2.3	17	8.8	52	500	16	3.2
試料		Zn			As			Pb		
		T	W	W/T	T	W	W/T	T	W	W/T
土壌(A~Dの平均値)		80	0.034	0.043	4.7	0.0067	0.14	9.9	0.015	0.15
肥料	森林588号	54	0.43	0.80	3.2	2.6	81	2.4	0.0048	0.20
	くみあい48号	270	11	4.1	6.5	6.5	100	6.2	0.038	0.61
	くみあいNK2	280	110	39	1.5	0.61	41	13	0.88	6.8
試料		Cu								
		T	W	W/T						
土壌(A~Dの平均値)		17	0.020	0.12						
肥料	森林588号	19	0.15	7.9						
	くみあい48号	1.6	1.0	63						
	くみあいNK2	2.8	0.20	5.7						

T : 全金属類含有量 (mg/kg-dry)、W : 水溶性金属類含有量 (mg/kg-dry)

W/T : 全金属類含有量に対する水溶性金属類含有量の割合 (%)

3-3 土壤溶液に含まれる溶解性金属類濃度

表 3-3 に土壤溶液に含まれる溶解性金属類濃度を示す。D-Mn 濃度が特に高かった。次いで D-Fe、D-Zn の順であった。

表 3-3 土壤溶液に含まれる溶存態金属類濃度

項目	D-Al	D-Mn	D-Fe	D-Zn	D-As	D-Pb	D-Cu
濃度 ($\mu\text{g/L}$)	9.6	1,100	120	83	1.8	<0.1	3.9

3-4 金属類の土壤吸着

金属類を含む試験溶液に土壤を加え、振とう開始から 10、30、60 及び 90 分後の試験溶液中の溶存態金属類濃度を求めた。その結果を図 3-7 に示す。Al 及び Fe については溶出量の方が加えた量より多く吸着の確認はできなかつたため、試験対象から除外した。図 3-7 より、振とう開始から 10 分以降の試験溶液中の D-Mn 濃度は 6.2~7.3 $\mu\text{g/L}$ 、D-As、D-Zn 及び D-Cu 濃度は 1.1~2.2 $\mu\text{g/L}$ 、D-Pb 濃度は 0.2~0.3 $\mu\text{g/L}$ であった。

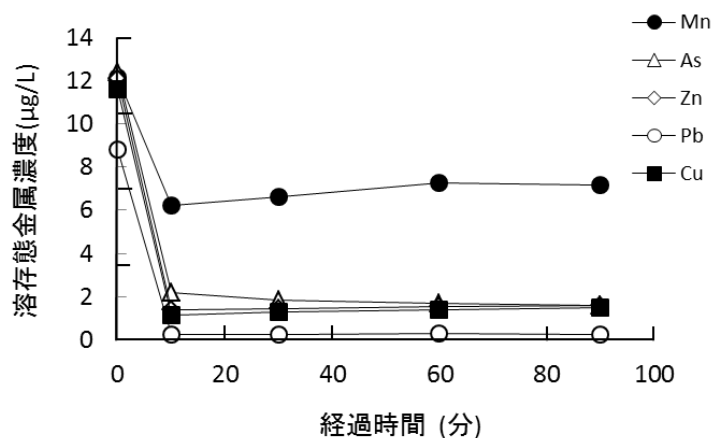


図 3-7 水田 A の土壤に各金属類 12 $\mu\text{g/L}$ を含む溶液を加えたときの溶液中の各金属類濃度の経時変化

3-5 水田におけるマンガンの形態変化の原因

図 3-5(a)より、T-Mn 濃度はばらつきが大きく何らかの傾向を見いだすことはできなかった。しかし、図 3-6 より、T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合は、他の金属類とは異なり、流入水、田面水、流出水の順に次第に高くなり、流出水ではほぼ溶解性の形態となった。D-Mn 濃度の上昇原因として肥料が考えられるが、3-2 で各肥料が田面水に溶解する Mn 濃度の算出結果（基肥：2.5 $\mu\text{g/L}$ （水田 A 及び B）、3.0 $\mu\text{g/L}$ （水田 C 及び D）、追肥：1.7 $\mu\text{g/L}$ ）より、田面水に含まれる D-Mn 濃度（平均値 58 $\mu\text{g/L}$ ）と比較すると非常に少ない値であるため、肥料の影響は少ないと考えられた。他に汚染源がないため D-Mn の起源は土壌と考えられる。D-Mn については代掻き後に最も高くなっていたことから代掻きによる土壌からの溶出の影響が大きいと考えられる。また、表 3-3 に示す土壌溶液の D-Mn 濃度をみると、田面水や流出水の濃度より非常に高い値であった。田面水は、図 3-4(c)で示すように、常に酸化的雰囲気であったが、灌水時の水田土壌中は微生物（*Methanobacterium* 属、*Methanogenium* 属等⁶²⁾）の働きにより還元的雰囲気であったと考えられる⁶³⁾。土壌が還元的雰囲気になることにより、Mn は微生物の働きによって還元され、 Mn^{2+} となることが報告されている^{64), 65)}。水田土壌は、灌水時に代掻きや土壌の還元的雰囲気により土壌から溶出した Mn が田面水へ移行し、その一部が流出水の D-Mn 濃度を上昇させたと考えられた。

4 結言

水田を通過する前の河川水と通過した後の河川水の T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合が高くなった原因を調査するため、水田への流入水、田面水及び水田からの流出水の水質調査を行った結果、流入水、田面水、流出水の順に T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合が高くなった。肥料の影響は少ないと考えられたため、水田土壌からの溶出が考えられた。そのため、土壌溶液（間隙水）を測定したところ、D-Mn 濃度が高かった。このことから、還元的雰囲気となった水田土壌から田面水へ Mn が移行すると考えられた。田面水は、酸化的雰囲気であることから、田面水中で浮遊物質に吸着、沈降することが考えられたため、水田土壌と添加した Mn の吸着試験を行ったところ、添加した Mn の一部は土壌に吸着しなかった。これらのことから、水田を通過する前の河川水と通過した後の河川水の T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合が高くなったのは、還元的雰囲気となった水田土壌から溶出した Mn の一部が流出したことが原因であると考えられた。

第4章 感潮域における底質から河川へのマンガンの溶出

1 背景

図 1-1 及び表 1-1 の No.75 で 2003 年 5 月～2009 年 11 月まで毎月 1 回 T-Mn 濃度を測定したところ、図 4-1 に示すように、採水日によって T-Mn 濃度が大きく変動し、指針値 (200 $\mu\text{g/L}$) を 5 回超過した。この原因として、事業場排水が考えられたため、No.75 のある大牟田川に排出する事業場等の T-Mn 濃度を測定した。結果を図 4-2 に示す。大牟田川に排出する主な事業場は 15 カ所 (図 4-2 : ①～⑮) あり、河口に最も近い ①事業場の T-Mn 濃度が最も高かった。また、排出量についても、①事業場が最も多かった⁶⁶⁾。No.75 は感潮域であり、満潮のときに河口付近に排出される ①事業場排水の影響を大きく受け、T-Mn 濃度が大きく変動したと考えられた⁶⁶⁾。図 4-3 に大牟田川の満潮時及び干潮時の D-Mn 濃度、懸濁性 Mn (P-Mn) 濃度 (=T-Mn 濃度－D-Mn 濃度) 及び Eh を示す。満潮時には、河口に最も近い A 地点で、D-Mn 濃度が高かったのは、その下流に排出される ①事業場排水の影響であったと考えられた。干潮時には、D-Mn 濃度と P-Mn 濃度が同程度検出され、T-Mn、D-Mn 濃度ともに上流の C 地点より高い値であった。感潮域では河川水と海水が混ざり合い pH や塩分濃度が大きく変化することから、河川水中における環境変化から Mn 形態が変化することが考えられる⁵⁸⁾。A 地点では T-Mn 濃度が上昇し、Eh が低下していることから、還元的雰囲気の下層の底質の巻き上げが考えられる⁵⁹⁾。表 1-1 で示した測定地点の内、底質の巻き上げの影響が考えられる他地点の結果を表 4-1 に示す。これらの地点では、T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合は 17% 及び 7.4 % で A 地点の結果より低かった。A 地点では、T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合が約 50% と高かったことから、その原因を解明することを目的とする。

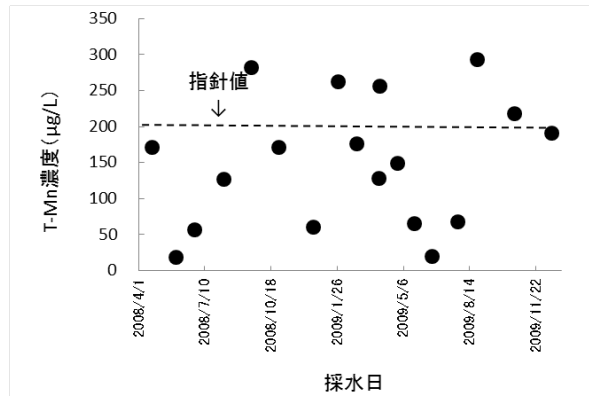


図 4-1 No.75 地点の T-Mn 濃度⁶⁶⁾

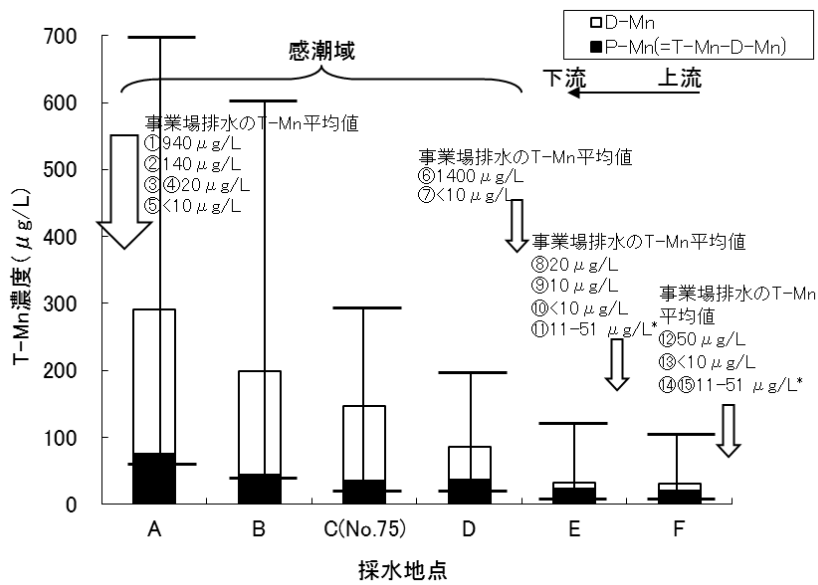


図 4-2 大牟田川の D-Mn 濃度及び P-Mn 濃度並びに事業場から大牟田川に排出される T-Mn の量⁶⁶⁾

ただし、*は文献値⁶⁷⁾

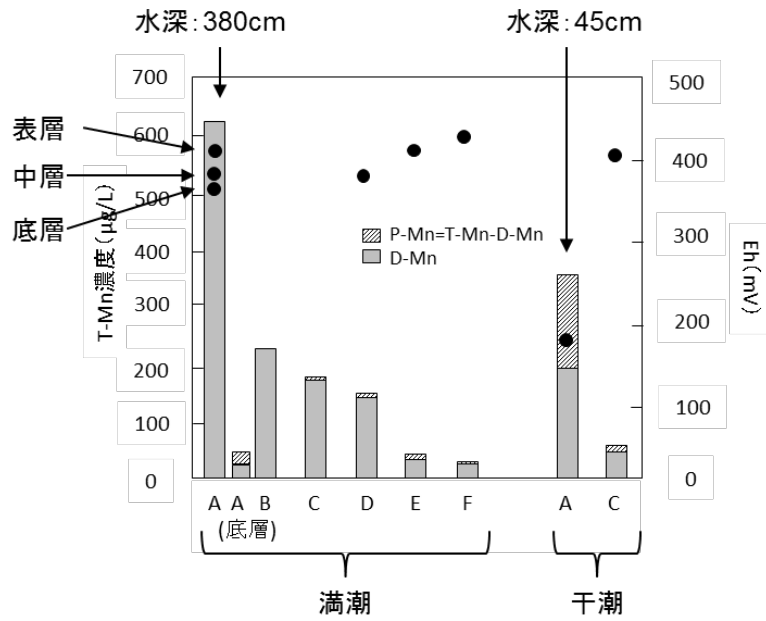


図 4-3 満潮及び干潮時の D-Mn 濃度、P-Mn 濃度及び Eh

表 4-1 底質の巻き上げの影響を受ける地点の T-Mn 濃度及び D-Mn 濃度

No.	T-Mn濃度 ($\mu\text{g/L}$)	D-Mn濃度 ($\mu\text{g/L}$)	D-Mn/T-Mn (%)
68	1300	220	17
71	80	5.9	7.4

D-Mn/T-Mn : T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合

2 方法

2-1 試料採取地点

調査対象河川の大牟田川は、有明海にそそぐ三面側溝の小規模都市河川で、河川に沿って立ち並ぶ事業場の排水の影響を強く受ける河川である。試料採取地点を図 4-4 に示す。河川水の採取地点は A 地点で、感潮域である。底質は、2010 年 4 月に、泥干潟の広がる A 地点及び三面側溝の C 地点で採取した。また、大牟田川河口に近い干潟の G 地点（2010 年 4 月）及び海域の st.8（2009 年 7 月）でも採取した。有明海の採水は、湾奥北東部の 11 地点（st.1～11）で行った。

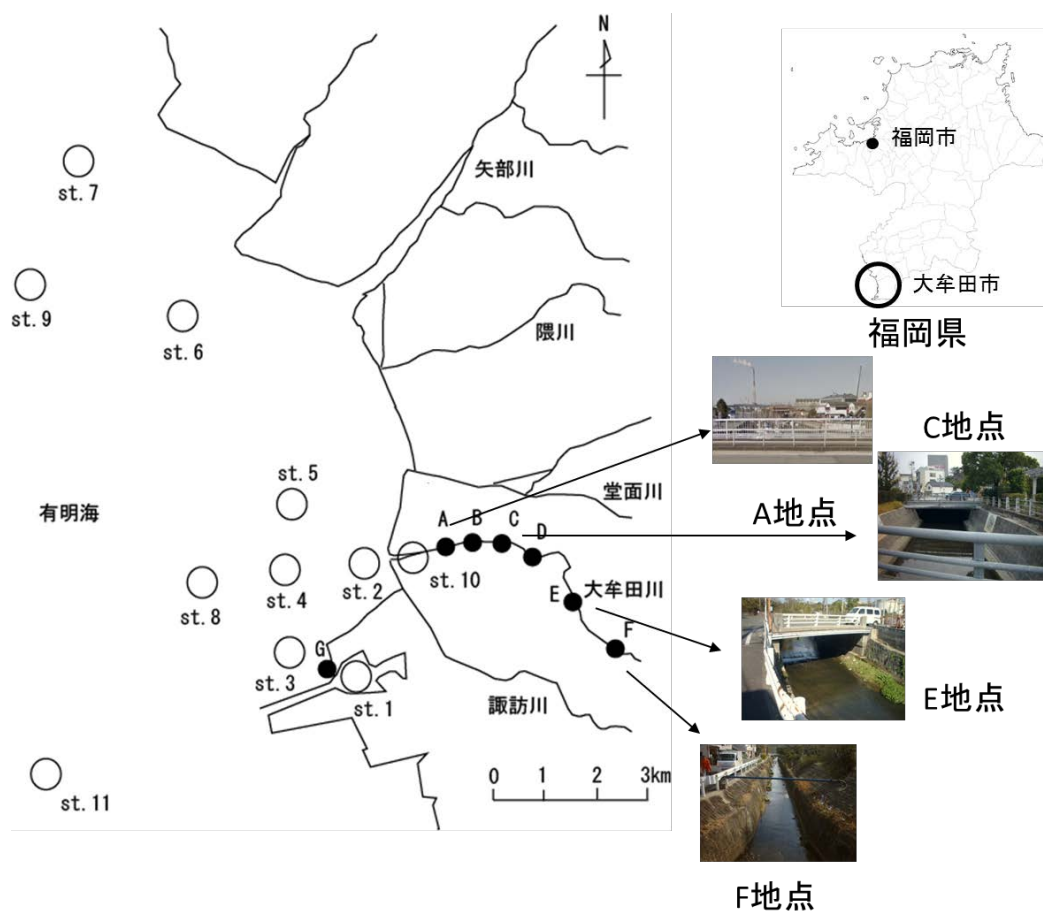


図 4-4 試料採取地点³⁷⁾

2-2 海水及び河川水の採取と分析方法

海水は、2008年4月～2009年12月に毎月1回（全21回）、表層及び底層をバンドン採水器で採水した。分析項目は、SSである。

河川水は、図4-4に示すA地点において、2008年4月～2009年10月に16回、E～F地点において15回採水した。また、A地点において、さらに、2009年12月16日の異なる時間に3回及び2010年1月27日の異なる時間に6回採水した。採水は、バケツで表層を採取した。採水日は、全て降雨の影響のない日に行い、潮の影響は考慮していない。分析項目は、SSである。

SSは、ガラス繊維ろ紙（ADVANTEC GS-25、孔径1 μ m）でろ過したものの重量から求めた。

また、A地点の河川水のEh及びDOを2009年12月（冬季）及び2010年8月（夏季）の2回、満潮時の表層及び底層並びに干潮時の表層を現地で測定した。

Ehは携帯用ORP電極（TOA、RM-12P）を用い、DOはDOメーター（飯島、ID-100）を用いた。

2-3 底質の採取及び分析方法

底質は、スコップまたはひしゃくを用いて採取した。採取した底質を2mmメッシュの篩に通し、3,000 rpmで20分間遠心分離した後、上澄み液を捨て残留物を湿試料とした³²⁾。

含水率は、湿試料を105 $^{\circ}$ Cで乾燥させ（乾試料）、蒸発した水分の重さから求めた³²⁾。強熱減量（IL）は、乾試料を600 $^{\circ}$ Cで乾燥させ、減少した重さから求めた³²⁾。

T-Mn含有量は、硝酸及び塩酸を加え200 $^{\circ}$ Cで加熱して有機物を分解した後、ろ過（Whatman：5B）し³²⁾、ICP発光分析法（Varian：Vista-pro）で濃度を測定して²⁹⁾、乾重量当たりの重量に換算して求めた。

2-4 底質からのマンガンの溶出試験方法

感潮域での底質の巻き上げによる Mn の河川水への溶出を検討するため、ミリ Q 水と海水を数種の混合割合で調整したもの(試験水)を用いて溶出試験を行った。海水は st.10 を除く全ての地点の表層及び底層(2010年3月採水)を同割合で混合し、孔径 0.45 μ m メンブランフィルターでろ過したものを使用した。海水の T-Mn 濃度は 0.003 mg/L であった。底質は、A、C 及び G 地点で採取したものを使用した。各底質に試験水を 1:10 の割合で加え、常に酸素が供給されるよう振とう器(IWAKI, KM Shaker)を用いて常温で1時間振とうした後静置し上澄み液を孔径 0.45 μ m メンブランフィルターでろ過した。ろ液の濃度を ICP 発光分析法または ICP-MS 法(Agilent, 7500ce)で測定し、乾重量当たりの重量に換算して底質中の D-Mn 含有量を求めた²⁶⁾。

2-5 底質中重金属の分別定量方法

各底質の溶出試験結果の相違を検討するため、水溶性成分、交換性イオン成分、炭酸塩(弱酸可溶成分)、遊離酸化物(還元抽出成分)、有機物(酸抽出成分)及び残渣鉍物の6種類に分画した^{36), 38), 70), 71)}。方法は、「第2章 茶畑土壌からのマンガン溶出 2-3 分析項目及び分析方法 ③土壌試料③-2 2015年試料」と同様に行った。

3 結果及び考察

3-1 感潮域における河川水の懸濁物質

A 地点での満潮時刻を 0 としたときの採水時間と SS との関係を図 4-5 に示す。満潮のとき SS は最も低く、約 10 mg/L である。海水 (st.1~11) の SS も約 10 mg/L であることから、海水とほとんど変わらないことがわかった。一方、干潮になるにつれ、SS が増大し、干潮前で最大となることがわかった。潮の影響のない E 及び F 地点の SS はほとんどの検体で 1 mg/L 以下であったことから、SS の上昇は上流からの供給によるものではないと考えられる。有明海は干満の差が大きく、特に、A 地点では、水位は満潮では 4 m 以上あるものの、干潮では数十 cm にまでになる。以上のことから、潮の満ち引きによって、底質の巻き上げが起こり SS が増大したものと考えられる。また、A 地点における Eh 及び DO の測定結果を表 4-2 に示す。干潮時に Eh の低下が見られるが、これは、還元的環境にある下層の底質の巻き上げによる影響と考えられる。しかし、Eh 及び DO の値から、A 地点の河川水は常に酸化的環境にあることがわかった。すなわち、干潮時の底質の巻き上げによる溶出は酸化的環境で検討する必要があると考えられた。

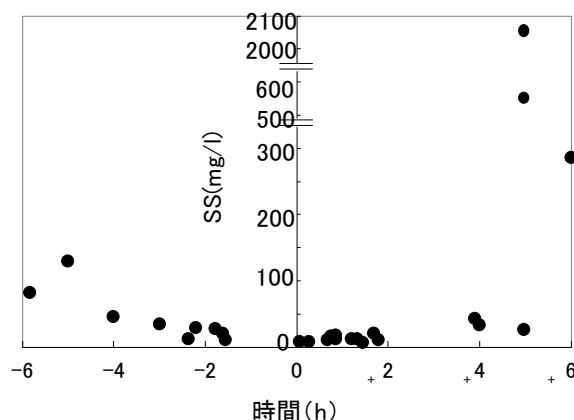


図 4-5 満潮からの時間と SS との関係 (A 地点) ³⁷⁾

表 4-2 A 地点における Eh 及び DO³⁷⁾

地点		冬季		夏季	
		Eh(mV)	DO(mg/l)	Eh(mV)	DO(mg/l)
満潮	表層	407	7.3	325	4.6
	底層	375	9.4	302	4.5
干潮		178	9.8	265	4.7

3-2 底質の性状

底質の性状を表 4-3 に示す。A 地点は、有機物、水分を多く含む底質であった。その他の地点は砂質であった。T-Mn 含有量は G 地点が最も高かった。有明海の T-Mn 含有量は 227～1,912 (平均値 786) mg/kg-dry と報告がなされている⁷²⁾。また、st.8 の底質を測定したところ、1,940 mg/kg-dry で高い値であったが、G 地点はこれらの結果よりさらに高く、2,120 μ g/g であった。しかし、本調査対象区域より南側に位置する熊本県荒尾市で T-Mn 濃度が 1,700～2,900 mg/kg-dry 検出されている⁷³⁾ことから、G 地点で T-Mn 含有量が高かった原因については河川による陸域からの負荷によるものではなく別の原因が関与していると考えられるため、今後、別途検討する必要がある。都市河川底質 (感潮域及び非感潮域含む) の T-Mn 含有量は、295～1,150 mg/kg-dry と報告があり^{71), 74)}、A 地点及び C 地点の T-Mn 含有量はこの範囲内にあった。

表 4-3 底質の性状³⁷⁾

地点	含水率(%)	IL(%)	T-Mn 含有量(mg/kg-dry)
A	58.3	11.7	635
C	21.3	2.41	492
G	25.6	3.05	2,120
St.8	33.6	6.12	1,940

3-3 底質からのマンガンの溶出

D-Mn 含有量と試験水の海水混合率との関係を図 4-6 に、底質の分別定量分析結果を図 4-7 に示す。図 4-6 より、A 地点及び C 地点は海水混合率が上昇するにつれ D-Mn 含有量が増加した。特に、A 地点の D-Mn 含有量の上昇が見られ、海水により底質からの Mn 溶出量が増加することがわかった。一方、G 地点は海水混合率が上昇するにつれ D-Mn 含有量は低下した。A 地点で D-Mn 含有量が他の地点と比較して高い値で、また、海水の割合の増加に伴い増加した。これは、図 4-7 より第Ⅱ分画の Mn 含有割合が 5.46% で、C 地点 (0.48%) 及び G 地点 (0.018%) と比較して多いため、海水に含まれる高濃度の塩類によりイオン交換された第Ⅱ分画の Mn が多かったと考えられる。また、A 地点の第Ⅱ分画の Mn 含有量は、34.7 mg/kg-dry であり、試験水の海水混合率が 100% であるときの D-Mn 含有量は、26.9 mg/kg-dry であったことから、第Ⅱ分画の Mn の一部が海水の塩類とイオン交換され Mn が溶出したと考えられる。

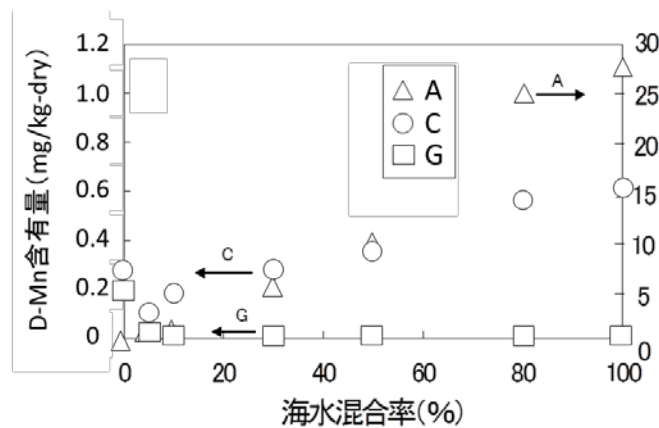


図 4-6 D-Mn 含有量と試験水の海水混合率との関係³⁷⁾

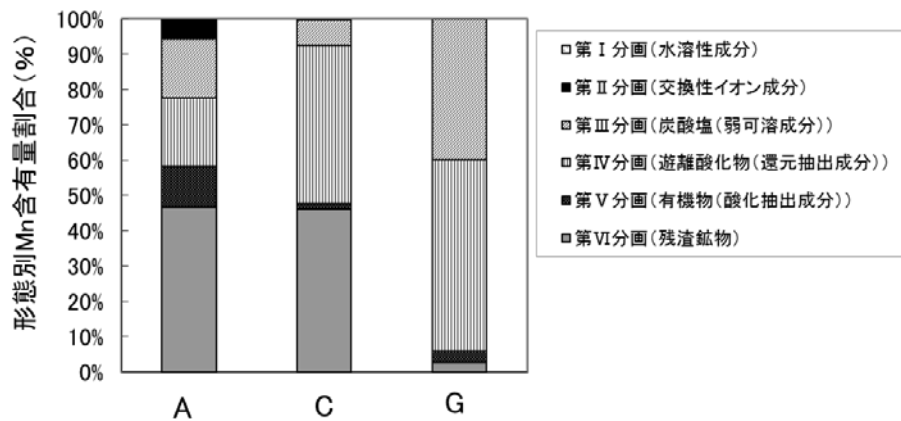


図 4-7 形態別 Mn 含有量割合³⁷⁾

4 結言

感潮域の A 地点で、干潮時に T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合が高い傾向が見られた。SS 濃度が干潮時直前に非常に高くなったことから、底質の巻き上げが考えられた。異なる塩分濃度での底質からの D-Mn の溶出試験を行ったところ、A 地点の底質から溶出した底質中の D-Mn 含有量は、他の底質 (C 地点及び G 地点) と比較して、塩分濃度が高くなると増加する傾向にあった。また、底質中に含まれる Mn の形態分析を行ったところ、A 地点の底質は、他の底質と比較して、第 II 分画 (交換性イオン成分) を多く含んでいた。底質の巻き上げによって、第 II 分画の Mn の一部が海水中の塩類とイオン交換され、Mn が溶出したと考えられた。

第5章 結言

1 第一章 緒言

第一章では、研究の目的及び概要を述べた。

Mn は、土壌等環境中に多く含まれ、pH の低下や酸化還元電位の低下に伴い容易に溶出し、地下水や湖沼等で高濃度に検出されることがあることが知られている。しかし、河川においては、高濃度で検出された場合、事業場等の汚染源の存在または地質の影響と考えられ、詳細な調査はほとんど行われていない。本研究では、事業場等の汚染源がなく、Mn を多く含む地質の影響がない地点で Mn が高濃度に検出された事例についてその原因を明らかにするため、周辺土壌を含め詳細に調査した。また、形態変化が認められた河川や環境変化が著しい感潮域についても特徴的な事例について詳細に検討した。

2 第二章 茶畑土壌から河川へのマンガンの溶出

第二章では、茶畑を集水域とする小河川において Mn が高濃度に検出された事例で、以下のことがわかった。

2-1 梅雨期に小河川水に含まれるマンガンの量が増加した原因

梅雨期前の硫酸等の施肥により土壌 pH が低下し、土壌中の W-Mn 含有量が増加した。そのため、梅雨期に発生した表面流出水が W-Mn を溶解して小河川に流入することにより小河川水に含まれる Mn の量が増加したと考えられた。

2-2 小河川水で常にマンガン濃度が高い原因

茶畑土壌と林地土壌を比較した結果、茶畑土壌には水に溶解しやすい第Ⅰ分画（水溶性成分）、第Ⅱ分画（交換性イオン成分）及び第Ⅲ分画（炭酸塩（弱酸可溶成分））の Mn を含む割合が多いことがわかった。さらに、Mn を多く含む茶葉が落葉や整枝葉によって茶畑土壌に堆積し、微生物の働きによって分解され W-Mn 含有量の多い O 層を形

成すると考えられた。これらのことから、茶畑土壌には水に溶解しやすい形態の Mn が多く含まれているため、降水が茶畑土壌中を移動（地下浸透）する際、茶畑土壌中の水に可溶性成分の Mn を溶解し、湧水中の D-Mn 濃度が高くなったことが、小河川水の D-Mn 濃度が高くなった原因であると考えられた。

また、施肥量の削減等、土壌 pH を上昇させる対策により、小河川水の Mn 濃度が減少することがわかった。このため、Mn が高濃度に検出された場合には、土壌等の詳細な調査を行うことによりその原因を明らかとし、対策につなげていくことが重要であると考えられる。

3 第三章 水田におけるマンガンの溶出

第三章では、水田の通過によって T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合の増加した事例で、以下のことがわかった。

水田土壌が灌水により還元的气氛となることにより、水田土壌中の D-Mn 濃度が上昇した。水田土壌中の D-Mn が田面水に溶出し、その一部が流出したため、流出水中の T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合が増加したと考えられた。

D-Mn は生物に吸収できる形態を含んでおり、その濃度を把握することは、河川水中に生息する生物にとって重要である。水生生物の生息環境を考慮するにあたり、T-Mn 濃度だけでなく、D-Mn 濃度についても注意していく必要があると考えられる。

4 第四章 感潮域における底質から河川へのマンガンの溶出

第四章では、感潮域で河川水中のマンガン濃度の大きな変動がみられた事例で、以下のことがわかった

干潮時に河口に近い地点の T-Mn 濃度が高く、T-Mn 濃度に対する D-Mn 濃度の割合

が多かった。この地点の底質は、第Ⅱ分画（交換性イオン成分）含有量が多かったことから、底質の巻き上げにより、海水の塩類とのイオン交換で河川水中に **Mn** が多く溶出したことが原因と考えられた。

河川水中への底質からの **Mn** の溶出については、底質の **Mn** 含有量のみで判断するのではなく形態別に分析し、性状を把握する必要があると考えられる。

5 将来の展望

本研究によって、河川水中の **Mn** は、土壌または底質の性状と密接に関係していることがわかった。地球上には、**Mn** 以外にも様々な金属類が存在する。クラーク数から、**Al** や **Fe** は **Mn** より多く存在しており、河川水中でもよく検出される。また、**Mn** より存在量は少ないが、**As**、**Cu**、**Ni** 等も河川水で検出されることがある。これら **Mn** 以外の金属類についても、その起源が土壌または底質であることが考えられる。さらに、河川水と底質間で沈殿や溶出を繰り返しながら移動していることも考えられる。ただし、**Mn** は容易に酸化還元される、**Fe** はフミン物質と錯体を形成しやすい、**Pb** は土壌や底質に吸着しやすい等、金属類によって性質が異なることから、調査対象とする金属類について、それらの性質を考慮した上で、土壌や底質の性状を詳細に調査しなければならないと考えられる。

今後、河川調査において土壌または底質の性状を詳細に調査し、解析することが重要であると考えられる。

参考文献

- 1) 永井孝志：環境水中重金属のスペシエーションと生物利用性，環境毒性学会誌，**14**(1)，13-23，2011.
- 2) 環境省：全マンガンについて，資料 3-5，
http://www.env.go.jp/council/09water/y095-09/mat03_5.pdf#search='http%3A%2F%2Fwww.env.go.jp%2Fcouncil%2F09water%2Fy09509%2Fmat03_5.pdf' (2013/12/11 現在).
- 3) W. Ssumn and J. J. Morgan：10 事例研究，一般水質化学下，共立出版株式会社，pp. 477-525，1974.
- 4) 石橋融子，熊谷博史：自然由来による河川水中のマンガン濃度の変動，福岡県保健環境研究所年報，**40**，100-102，2013.
- 5) 八木明彦：湖沼におけるマンガンの動態と微生物学的マンガンの利用—マンガンの還元菌をめぐる文献—，名古屋女子大学紀要，**41**，161-174，1995.
- 6) 藤永太郎：5.2 琵琶湖のマンガンと鉄—マンガン酸化物，海と湖の化学，京都大学学術出版会，pp. 312-332，京都，2005.
- 7) 野尻幸宏：6 陸水中の微量金属成分，陸水の化学，日本化学会編，学会出版センター，pp. 45-55，東京，1992.
- 8) 伊藤歩，遠田和弘，相澤治郎，海田輝之：ダム湖におけるマンガンの負荷源と底質からの溶出因子の推定，水環境学会誌，**31**(11)，635-641，2008.
- 9) L. S. Balistrieri, J. W. Murray and B. Paul: The cycling of iron and manganese in the water column of Lake Sammamixh, Washington, *Limnology and Oceanography*, **37**(3), 510-528, 1992.
- 10) D. Klaveness: Morphology, distribution and significance of the manganese

- accumulating microorganism metallogenium in lakes, *Hydrobiologia*, **56**(1), 25-33, 1977.
- 11) 国立医薬品食品衛生研究所安全情報部：6 環境中濃度, No.63 Manganese and its Compounds : Environmental Aspects(2004), Concise International Chemical Assessment Document, pp. 22-27, 2008.
 - 12) 岡崎正規, 佐藤幸夫：4.1 土壌断面, 土の化学, 日本化学会編, pp. 74, 1993.
 - 13) P. D. Howe, H. M. Malcolm and S. Dobson: 4. Sources of environmental exposure, Manganese and its compounds: environmental aspects, pp. 8-10, World Health Organization, Geneva, 2004.
 - 14) (独) 製品評価技術基盤機構, (財) 化学物質評価研究機構：マンガン及びその化合物, (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (委託), pp. 116, 東京, 2008.
 - 15) 近藤紘之, 松枝隆彦, 高尾真一, 森本昌宏：道路の修復舗装工事に伴う井戸水のマンガン汚染—鉱滓バラスの特殊性状について—, 水質汚濁研究, **1**(3), 209-215, 1978.
 - 16) 環境省：10 マンガン及びその化合物,
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-3-10.pdf>. (2017年11月14日現在).
 - 17) 岡崎勉：河川水中の重金属の形態分析について, 埼玉県公害センター研究報告, **15**, 94-100, 1988.
 - 18) 西村和彦, 千田千代子：川崎市の地下水および公共用水域における全マンガン, ウラン, およびアンチモンの実態調査, 川崎市公害研究所年報第 32 号, 85-91, 2005.
 - 19) Y. Tani, N. Miyata, K. Iwahori, M. Soma, S. Tokuda, H. Seyama, B. K. G. Theng: Biogeochemistry of manganese oxide coatings on pebble surfaces in the Kikukawa river system, Shizuoka, Japan, *Applied Geochemistry*, **18**, 1541-1554, 2003.
 - 20) A. Yagi: Manganese flux associated with dissolved and suspended manganese forms

- in lake Fukami-ike, *Water Research*, **30**(8), 1823-1832, 1996.
- 21) 和田攻, 稲葉裕 : 3 マンガンと植物, 環境汚染物質の生体への影響 1 マンガン・アスベスト, 東京化学同人, pp. 48-72, 東京, 1977.
 - 22) V. Y. Babadi, L. Sadeghi, K. Shirani, A. A. Malekirad, M. Rezaei: The toxic effect of manganese on the acetylcholinesterase activity in rat brains, *Journal of toxicology*, **2014**, 1-4, 2014.
 - 23) H. W. Harvey: Manganese and the growth of phytoplankton, *Journal of the marine biological association of United Kingdom*, **26**(4), 562-579, 1947.
 - 24) 国立医薬品食品衛生研究所安全情報部 : 7.2 水生環境毒性, No.63 Manganese and its Compounds : Environmental Aspects(2004), Concise International Chemical Assessment Document, pp. 29-35, 2008.
 - 25) 福岡県農政部農地計画課 : 土地分類基本調査、久留米編, 1982.
 - 26) Y. Ishibashi, H. Matsuo, Y. Baba, Y. Nagafuchi, T. Imato and T. Hirata: Association of manganese effluent with the application, *Water Research*, **38**, 2821-2826, 2004.
 - 27) 石橋融子, 松尾宏, 馬場義輝, 今任稔彦, 平田建正 : 茶畑土壌中のマンガンの形態, 福岡県保健環境研究所年報第 34 号, 73-79, 2007.
 - 28) 石橋融子, 松尾宏, 馬場義輝, 今任稔彦 : 土壌の酸性化した畑地におけるマンガン収支の推定, 水環境学会誌, **31**(5), 275-280, 2008.
 - 29) 日本工業標準調査会:マンガン(Mn), JIS K 0102 工場排水試験方法, pp. 227-230, 2013.
 - 30) 半谷高久, 小倉紀雄 : 5.8 河川流量測定, 水質調査法, 丸善株式会社, pp. 144, 東京, 2004.
 - 31) 市川正巳 : IV-2 河川の流量測定, 水文学の基礎, pp. 66-87, 東京, 1992.
 - 32) 環境省水・大気環境局 : 5 金属, 底質調査方法, pp. 114-254, 2012.
 - 33) A. K. Srivastava and O. P. Srivastava: Available Mn in salt affected soil, *Journal of*

- the Indian Society of Soil Science*, **42**(2), 317-327, 1994.
- 34) K. Pansombat, S. Kanazawa and T. Horiguchi: Microbial ecology in tea soils I. soil properties and microbial populations, *Soil Science and Plant Nutrient*, **42**(2), 317-327, 1997.
- 35) R. P. Gambrell: Manganese, *Methods of soil analysis Part 3 chemical methods*, J. M. Bigham, Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, pp. 665-682, 1996.
- 36) 不破敬一郎：環境試料中の無機元素の存在形態分析による環境変化の解析、環境試料の保存とそれを用いた環境変化の解析法に関する研究（I）、「環境科学」研究報告集, pp. 1-16, 1983.
- 37) 石橋融子, 鳥羽峰樹, 田中義人, 熊谷博史, 松尾宏, 今仁稔彦：感潮域における底質からの鉄、マンガンおよび亜鉛の溶出, 土木学会論文集 **B1**(水工学), **67**(4), I_1675-I_1680, 2011.
- 38) 石橋融子, 古閑豊和, 柏原学, 志水信弘, 藤川和浩, 田中義人：茶畑を集水域とする小河川水のマンガン濃度の変化と茶畑土壌のマンガン溶出特性, *環境化学*, **27**(4), 177-181, 2017.
- 39) 松尾宏, 中村融子, 馬場義輝, 徳永隆司, 北森成治, 平田健正, 西川雅高：溜池酸性化に影響を及ぼす茶畑表流水の水質化学的特徴, 第 32 回日本水環境学会年会講演集, 402-403, 1998.
- 40) S. C. JAVIS: The forms of occurrence of manganese in some acidic soils, *Journal of Soil Science*, **35**, 421-429, 1984.
- 41) P. A. McDaniel and S. W. Buol: Manganese distributions in acid soils of the North Carolina Piedmont, Division S-5—soil genesis, morphology and classification, *Soil Science Society of America Journal*, **55**, 152-158, 1991.

- 42) W. P. Miller, D. C. Martens and L. W. Zelazny: Effects of manure amendment on soil chemical properties and hydrous oxides, *Soil Science Society of America Journal*, **49**, 856-861, 1985.
- 43) K. P. Vaidya, A. S. Chayan and L. W. Zelazny: Distribution of different forms of manganese in lateritic soils of south coastal konkan zone of Maharashtra, *Journal of Indian Society of Soil Science*, **42**(4), 651-652, 1996.
- 44) P. N. Froelich, G. P. Klinkhammer, M. L. Bender, N. A. Luedtke, G. R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond and V. Maynard: Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial atlantic: suboxic diagenesis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 1075-1090, 1979.
- 45) 岩瀬潔：茶の栽培と利用加工，養賢堂，pp. 118，東京，1994.
- 46) F. V. Luijn, M. C. P. Boers, L. Luklema and A. R. J. P. Sweerts: Nitrogen fluxes and processes in sandy and muddy sediments from a shallow eutrophic lake, *Water Research*, **33**(1), 33-42, 1999.
- 47) J. D. Hem: Chemical equilibria affecting the behavior of manganese in natural water, *United States Geological Survey*, 30-37, 1963.
- 48) 後藤逸男，小林功子，蜷木翠：茶畑土壌中のアルミニウム・リンおよびマンガンの挙動，*日本土壌肥料科学雑誌*，**65**(5)，538-546，1994.
- 49) 渋谷政夫：II-2 二，三重金属元素等の土壌中における行動について，近代農業における土壌肥料の研究，養賢堂，pp. 53-64，東京，1973.
- 50) 福岡県：5.1.1 水収支，硝酸性窒素地下水汚染対策検討調査報告書（福岡県八女市の汚染機構解明調査），pp. 5-9，福岡，1999.
- 51) 板倉忠興：水理公式集，水理委員会編，pp. 17-18，2003.
- 52) C. T. Driscoll, R. D. Fuller and D. M. Simone: Longitudinal variations in trace metal

- concentrations in a northern forested ecosystem, *Journal of Environmental Quality*, **17** (1), 101-107, 1988.
- 53) 保科次雄, 香西修治, 本庄吉男: 土壤中におけるチャ有機物の分解と茶樹による窒素の再吸収, 茶業研究報告, **55**, 30-36, 1982.
- 54) 福岡県農業総合試験場: 八女分場 (茶研究室), 平成 9 年度福岡県農業総合試験場年報, **81**, 1998.
- 55) 福岡県農業総合試験場: 2 茶生産改善のための萌芽実収調査, 平成 10 年度福岡県農業総合試験場年報, **80**, 1999.
- 56) 松尾宏, 馬場義輝, 中村融子, 徳永隆司, 北森成治, 平田健正, 西川雅高: 窒素フロー収支からみた畑地施肥量削減の効果—茶畑の事例—, 福岡県保健環境研究所年報第 27 号, **54-59**, 2000.
- 57) 福岡県農林水産部経営技術支援課: 福岡県茶施肥基準, pp. 2-36, 福岡, 2013.
- 58) 熊谷博史: 「B-1001 有明海北東部流域における溶存態ケイ素流出機構のモデル化」報告書, pp. 45-47, 2013.
- 59) 石橋融子, 熊谷博史, 田中義人, 松本源生, 石橋正文: 水田における溶存態ケイ素の収支, 土木学会論文集 G (環境), **69**(3), III_301-III_306, 2013.
- 60) 石橋融子, 熊谷博史, 今任俊彦: 水田を通過する農業用水の金属類の濃度及び溶存態存在割合の変化, 環境化学, **25**(1), 33-39, 2016.
- 61) 無機物部会: 12 マンガン, 上水試験方法Ⅲ. 金属編, (社)日本水道協会, pp. 229-234, 東京, 2011.
- 62) 久保田晃, 武田潔: 水田土壌から分離した硫酸還元細菌とメタン生成細菌の栄養共生関係, 日本土壌肥料学雑誌, **70**(2), 164-170, 1999.
- 63) S. Goto and K. Yamashita: Oxidation-reduction potential of a paddy soil in situ with special reference to the production of ferrous iron, manganous manganese and

- sulfide, *Soil Science and Plant Nutrition*, **12**, 230-280, 1966.
- 64) 加村崇雄, 吉田光二: マンガン還元過程に細ける微生物の役割, 日本土壌肥科学雑誌, **42**(9), 338-344, 1971.
- 65) 吉田光二, 加村崇雄: マンガン還元過程における微生物の役割 (その2), **43**(12), 447-450, 1972.
- 66) 石橋融子, 熊谷博史: 都市河川感潮域におけるマンガン濃度の変動要因, 福岡県保健環境研究所年報第40号, 103-106, 2013.
- 67) J. M. Jouanneau and C. Latouche: Estimation of fluxes to the ocean from mega-tidal estuaries under moderate climates and the problems they present, *Hydrobiologia*, **91**, 23-29, 1982.
- 68) 楠田哲也, 山本晃一: 5章 河川汽水域における化学的環境とその変動, 河川汽水域, 河川環境管理財団編, 技報堂出版, pp. 131-157, 東京, 2008.
- 69) 森忠洋, 森山清, 荒屋敷秀俊, 森泰, 斎藤寛, 中野篤浩, 茅野充男: 家庭から下水へ排出される重金属の原単位, 水質汚濁研究, **10**(7), 415-422, 1987.
- 70) 芦田賢一, 駒井幸雄: 河川底質中重金属の分別定量, 兵庫県公害研究所研究報告, **16**, 50-54, 1984.
- 71) 白柳康夫: 底質における金属類の粒度分布および存在形態, 横浜市公害研究所報, 1984, **9**, 161-167, 1984.
- 72) 門上希和夫, 伊豫岡宏樹, 上田直子, 濱田建一郎, 陣矢大助, 岩村幸美, 楠田徹也: 閉鎖性2海域(洞海湾、有明海)における底質中の有害物質蓄積量, 用水と廃水, **51**(12), 47-56, 2009.
- 73) H. Tsutsumi, M. Tsukuda, M. Yoshioka, M. Koga, R. Shinohara, Y. Nomura, K. -S. Choi, H. -S. Cho and J. -S. Hong: Heavy metal contamination in the sediment and its effect on the occurrence of the most dominant bivalve on the tidal flats of Ariake

Bay, *Benthos Research*, **58**(2), 121-130, 2003.

- 74) 芦田賢一：河川底質中重金属の分別定量（第2報），兵庫県立公害研究所研究報告，**19**, 111-115, 1987.

謝辞

本研究に対し、終始熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました九州大学大学院工学研究院今任稔彦教授には、心からの感謝の意を表します。

また、九州大学大学院工学研究院後藤雅宏教授並びに笹木圭子教授には、貴重なお時間をいただき、本論文の査読に当たりご指導、ご教示を賜りました。ここに、深く感謝申し上げます。

本研究の機会を与えていただき、また、ご指導していただいた元福岡県保健環境研究所環境科学部長松尾宏氏に、多大なる感謝の意を表します。

本研究を進行するにあたり、ご協力及びご教授いただいた福岡県保健環境研究所水質課の皆様には厚く御礼申し上げます。