

## 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：

氏 名 : 石 橋 融 子

論 文 名 : 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

区 分 : 乙

## 論 文 内 容 の 要 旨

環境水中で金属類は水生生物にとって毒性を示す場合もあるが、微量必須元素としても働く。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。

マンガンは環境中に鉄等とともに比較的多く存在する金属類である。マンガン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。

環境水中のマンガンは、人為汚染源のない場合、マンガン含有量の多い地質の影響を受けることが知られている。また、湖沼底泥におけるマンガンの溶出では、還元状態でのマンガン溶出、土壌の低pHでのマンガン溶出が報告されている。福岡県内河川の調査で、マンガン含有量が通常の土壌または底質の範囲内にあるにも係わらずマンガンが高濃度に検出される事例、全マンガン濃度に対する溶解性マンガン濃度の割合が増加する事例等、土壌または底質の性状に大きく影響を受けることが推察される事例があった。しかし、土壌または底質のどのような因子が河川水中のマンガン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ため、原因は明らかとなっていない。本研究では、土壌または底質のマンガン含有量に加え、成分等を詳細に分析し、河川水においてマンガンが常時または一時的に高濃度に検出される原因及び全マンガン濃度に対する溶解性マンガン濃度の割合の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章により校正され、その概要は以下のとおりである。

第1章では、マンガンの既往の報告を紹介し、マンガン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、茶畑土壌からのマンガンの溶出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、小河川において梅雨期に小河川水に含まれるマンガンの量が増加する原因として、梅雨期前

に茶畑に硫酸等を施肥することにより土壌 pH が 4.5 を下回り、茶畑土壌中の水溶性マンガン含有量が増加したときに降雨によって発生した表面流出水とともに小河川に流入することが考えられた。さらに、1997～1999 年の調査結果をもとに茶畑におけるマンガン収支を算出した。その結果、マンガンは茶畑土壌から 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壌 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、マンガン濃度の低下を確認した。しかし、依然として小河川水のマンガン濃度が高かったことから、その原因として、茶畑土壌はマンガン含有量が多く、水に溶解しやすい成分である第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））のマンガンを含む割合が大きいこと、マンガン含有量の多い茶葉が落葉及び整枝葉によって茶畑土壌に堆積し分解することによって水溶性マンガン含有量の多い O 層を形成することがあげられた。

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、全マンガン濃度に対する溶解性マンガン濃度の割合が変化する原因を解明するため水質及び土壌を詳細に分析した。全マンガン濃度に対する溶解性マンガン濃度の割合は、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。溶解性マンガン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壌からの溶出の影響が大きいと考えられた。また、土壌溶液の溶解性マンガン濃度は、田面水や流出水の濃度より非常に高い値であったことから、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マンガン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、感潮域で干潮時に全マンガン濃度に対する溶解性マンガン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分画のマンガンの一部と海水の塩類がイオン交換され、河川水中にマンガンが溶出し、河川水中の溶解性マンガン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詳細な分析の重要性について述べた。