

原著

茶畑土壌中のマンガンの形態

石橋融子*, 松尾宏*, 馬場義輝*, 今任稔彦**, 平田健正***

茶畑を集水域とする湧水の流れ込む小河川で, 指針値0.2 mg/lを超えるマンガンが検出された. 周辺に汚染源がないことから, 茶畑土壌由来であると考えられた. そこで, 茶畑の深さ0 - 数cmにおける土壌(A₀層)を採取し, 全, 水溶性, 置換性及び易還元性マンガン含有量を測定し, 湧水のマンガン濃度を上昇させる原因について検討した. 全マンガン含有量に対する水溶性及び置換性マンガン含有量の割合は, 土壌のpHの低下とともに増加した. 土壌のpHと水溶性マンガン含有量の関係を求めたところ, $\log[\text{Mn}(\mu\text{ g/g-dry})] = -0.74 \text{ pH} + 4.3$ となった. 全マンガン含有量に対する易還元性マンガン含有量の割合は土壌のpHによらず, 一定であった. 湧水中のマンガン濃度の上昇は, 土壌のpHの低下により水溶性及び置換性マンガン含有量の割合が増加したことが要因の一つであると考えられる.

茶畑の深さ0 - 30, 30 - 60及び60 - 90 cmの土壌では, 硫安施肥の影響により, 深さ0 - 30 cmでpHが低く, 全マンガン含有量に対する水溶性マンガン含有量の割合が高かった. 全マンガン含有量及び全マンガン含有量に対する置換性マンガン含有量の割合については, 深さによる相違は認められなかった. 全マンガン含有量に対する易還元性マンガン含有量の割合は, 深さが深くなるにつれ, 増加する傾向を示した. これは, 表層でpHの低下により溶脱したマンガンが, pHが上昇する下層で酸化されたことによるものと考えられる.

同茶畑の茶葉の腐植物から構成される土壌表層(O層)の全マンガン含有量は1700 $\mu\text{ g/g-dry}$ であり, A₀層等と比較して高い値を示した. 茶葉等の分析結果から, 茶畑土壌表面への主なマンガンの供給源は茶葉であると考えられる.

[キーワード : 茶畑, 土壌, 全マンガン, 水溶性マンガン, 置換性マンガン, 易還元性マンガン]

1 はじめに

マンガンは, 通常, 海水には0.0017 - 0.0050 mg/l, 河川水には0.008 - 0.180 mg/l含まれていることが知られている¹⁾. また, マンガンは, 公共用水域において要監視項目として位置づけられており, 指針値は0.2 mg/lである.

福岡県南部にある茶畑周辺溜池に流入する小河川の側面が黒くなる現象がみられた. この黒色物質はマンガンが主成分であった²⁾ことから, 湧水の流れ込む小河川のマンガン濃度を測定したところ, 通年1.4 - 3.3 mg/lと高濃度であり³⁾, 指針値を大きく上回っていた. 河川, 湖沼及び地下水等へのマンガンの汚染源としては, 底質や土壌からの溶出や坑内水等が報告されている⁴⁾⁻¹⁰⁾. 小河川の起源は主に湧水で, その集水域のほとんどは茶畑で占められており, 焼却場等の汚染源が近くにないことから, 茶畑土壌由来であると推察された²⁾.

マンガンは土壌中に100 - 5000 $\mu\text{ g/g}$ 含まれてお

り¹¹⁾⁻¹⁴⁾, いろいろな形態で存在する^{4), 10)-16)}. 土壌から溶出しやすいマンガンの形態には, 水溶性, 置換性及び易還元性マンガン^{13), 15)-16)}が考えられる. 本研究では, 指針値を大きく上回るマンガンが検出された要因として土壌からの溶出が考えられたため, 水溶性, 置換性及び易還元性マンガン含有量を求め, 小河川のマンガン濃度を上昇させる原因について検討したので報告する.

また, さらに, 茶畑土壌の性質についても若干の知見が得られたので報告する.

2 方法

2・1 調査地域の概要

調査地域は, 福岡県南部の丘陵地帯に位置し, 標高80 - 100 mの茶畑である. 調査期間中の年平均降水量は1887 mm, 年平均気温は16.0℃である. 表層の地質は, 概ね泥・砂・礫で構成される河川の高位段丘層で, 土壌は森林褐色土壌である¹⁷⁾. 図1に調査地域の概略図を示す. 茶畑の面積は7.51 haで,

* 福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 太宰府市大字向佐野39)

** 九州大学 (〒819-0395 福岡市西区元岡744)

*** 和歌山大学 (〒640-8510 和歌山市栄台930)

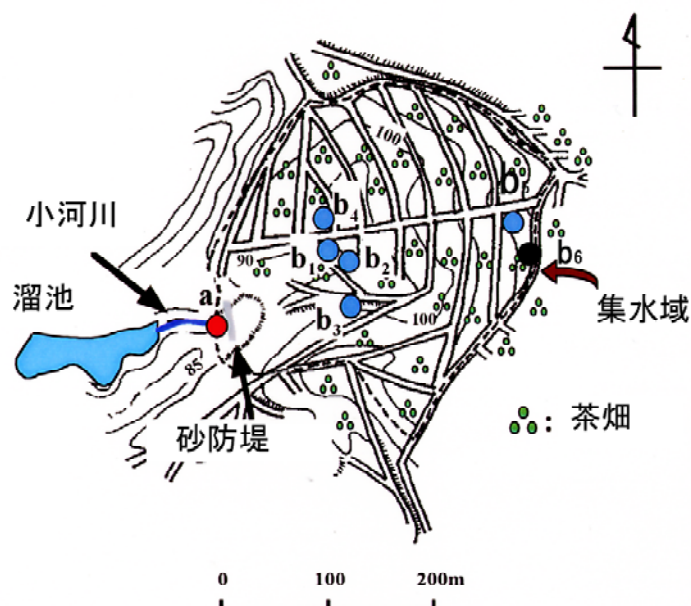


図1 調査地域

茶畑の直下の砂防堤の下から、茶畑を集水域とする湧水が一年を通して湧出している（a地点）。また、降雨の多い梅雨期のみ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み、湧水とともに溜池へと流れ込んでいる。

2・2 土壌の採取方法

図1に示すb₂地点で、移植ごてで0 - 数cmの深さ（A₀層¹⁸⁾）の土壌を、1995年1月 - 1997年1月に13回採取した。梅雨前の硫安施肥直後（2000年5月）に、5地点（b₁ - b₅）の土壌を同様に採取した。

また、深さによる影響を検討するため、b₆地点において0 - 30 cm（n = 11）、30 - 60 cm（n = 11）及び60 - 90cm（n = 10）の深さの土壌を農研式検土杖（DIK-1640）で採取した。採取時期は、2001年1 - 12月である。

さらに、茶畑のごく表面の性状を把握するため、落葉・枯枝が腐って畝間等に堆積したO層¹⁸⁾を採取した（2000年2月）。

比較のため、茶畑近くのみかん畑（n = 2）及び林地（n = 1）の土壌を採取した。採取時期は、みかん畑が2000年5及び8月、林地が2000年5月である。土壌は、茶畑同様森林褐色土壌である。移植ごてで0 - 数 cmの深さ（A₀層）の土壌を採取した。

2・3 分析法

採取した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の目のふるいを通し、分析用土壌試料（以下、土壌）とした¹⁹⁾。

pHは、土壌10 gに蒸留水25 mlを加え、よくかき混ぜ、1時間放置後、ガラス電極で測定した¹⁹⁾。

含水率は、105℃で水分を蒸発させることにより、求めた¹⁹⁾。

土壌2 gに塩酸20 ml及び硝酸10 mlを加え、ホットプレート上で加熱し、さらに硝酸を適量加え、加熱分解した。ろ紙（Advantec, No.5B）でろ過した後、ろ液中のマンガン及び鉄濃度を原子吸光分析法（日立：Z-8200）で測定した。測定結果及び含水率から、全マンガ含有量及び鉄含有量を求めた¹⁹⁾。土壌5 gに蒸留水50 mlを加え、1時間振とうした後、ろ紙でろ過した。ろ液中のマンガン濃度を原子吸光分析法で測定した。測定結果及び含水率から水溶性マンガ含有量を求めた²⁰⁾。土壌20 gに1N酢酸アンモニウム液を50 ml加え、1時間振とう後、しばらく放置した。上澄み液をろ紙でろ過した後、ろ液中のマンガン濃度を原子吸光分析法で測定した。測定結果及び含水率から、置換性マンガ含有量を求めた²⁰⁾。土壌10 gに0.2

%ヒドロキノンを含む 1 N 酢酸アンモニウム液を 50 ml 加え、2 時間ごとに数回ふり混ぜ、6 時間以上放置した。上澄み液をろ紙でろ過した後、ろ液中のマンガン濃度を原子吸光分析法で測定した。測定結果及び含水率から易還元性マンガン含有量を求めた²⁰⁾。

3 結果及び考察

3・1 土壌の pH と形態別マンガン含有量

茶畑土壌中の全マンガン含有量は、380-1200 μ g/g-dry であった。土壌中の全マンガン含有量は、100-5000 μ g/g-dry⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾と報告があり、本調査地域の土壌中の値はその範囲内にあった。

茶畑 b₂地点の土壌の pH 及び全マンガン含有量に対する形態別マンガン含有量の割合を図2に示す。また、茶畑 b₁ - b₅、林地及びみかん畑の土壌の pH、全マンガン含有量及び全マンガン含有量に対する形態別マンガン含有量の割合を図3に示す。ただし、みかん畑は平均値を示す。

茶畑において pH が 3.3 - 5.7 で経時的に大きく変動している。これは、茶畑が、硫安施肥後に土壌の pH が低下し、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た。林地及びみかん畑の土壌の pH は茶畑同様、酸性側であった。

茶畑土壌における全マンガン含有量に対する水溶性マンガン含有量の割合は、土壌の pH の低下とともに増加する傾向がみられ、特に硫安施肥後に高かった²⁾。林地及びみかん畑の土壌中の水溶性マンガン含有量の割合は、同程度の pH における茶畑土壌中のそれと比較して同程度であった。

茶畑土壌中の置換性マンガン含有量の割合は、水溶性マンガン含有量の割合と同様に土壌の pH に依存している。

pH 4.5 前後の茶畑土壌中の易還元性マンガン含有量の割合は、林地及びみかん畑のそれと比較して、低い傾向にあった。湧水の酸化還元電位は +350 - 610 mV の範囲内であった³⁾ことから、土壌中も酸化的雰囲気があり、酸化還元電位による易還元性マンガン含有量の変化は大きくないと考えられる。pH と全マンガン含有量に対する易還元性マンガン含有量の割合には関係が見られなかった。全と易還元性マンガン含有量の関係を図4に示す。傾き 0.38 の正の相関が得られたことから、全マンガン含有量に対する易還元性マンガン含有量の割合は、全マンガン含有量が多いほど易還元性マンガン含有量の割合は高くなることがわかった。

よって、湧水のマンガン濃度の上昇は、土壌の pH の低下によるマンガンの形態変化により水溶性及び置換性マンガン含有量が増加したことが要因の一つであ

と考えられた。全マンガンと易還元性マンガン含有量の関係については、さらに検討する必要がある。

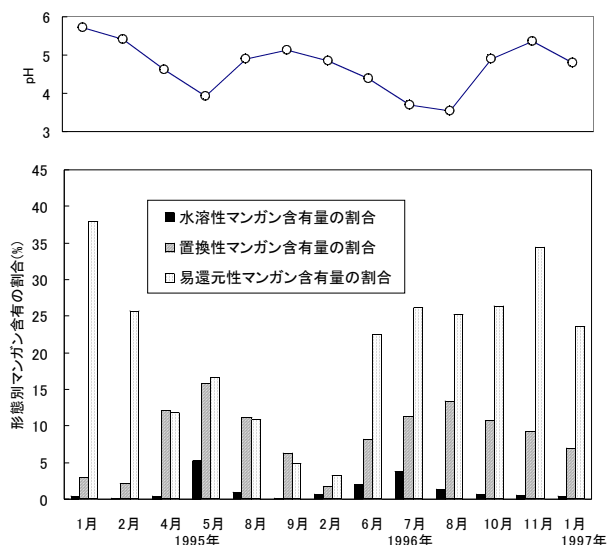


図2 茶畑b₂地点におけるpH及び全マンガン含有量に対する形態別マンガン含有量の割合 (A₀層)

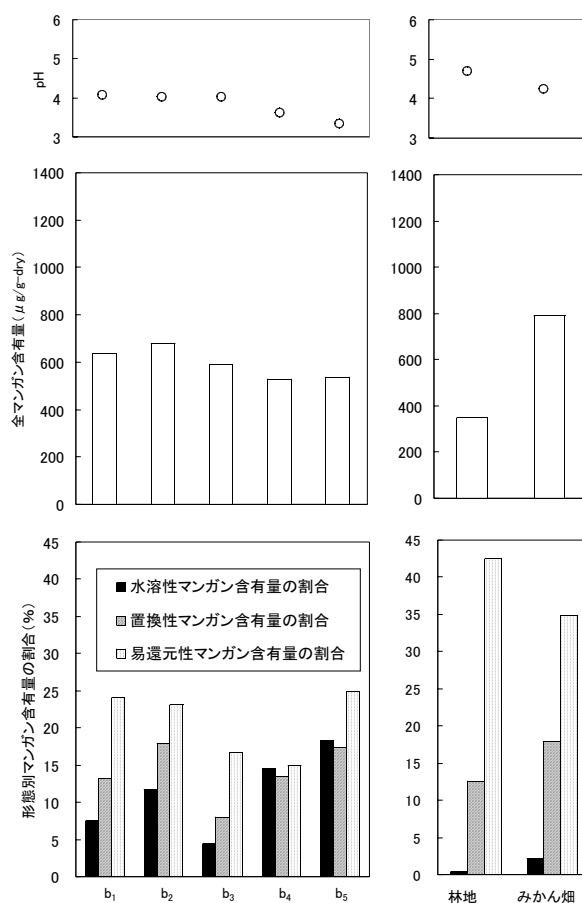


図3 茶畑b₁～b₅地点、林地及びみかん畑におけるpH、全マンガン含有量及び全マンガン含有量に対する形態別マンガン含有量の割合 (A₀層)

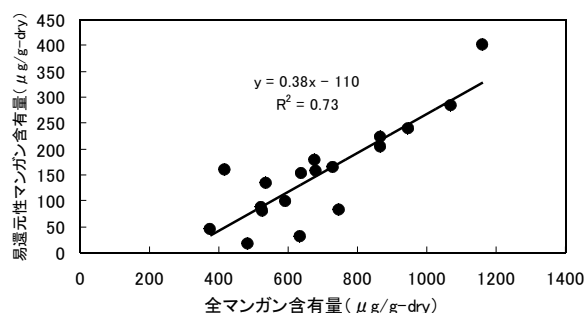


図4 全と易還元性マンガン含有量の関係 (A₀層)

3・2 pHと水溶性及び置換性マンガン含有量の関係

土壌中のマンガンの形態は、pH、酸化還元電位、水分、温度、微生物等の因子に大きく影響される^{10), 13), 21)~24)}。これらの因子のうち、酸性化した土壌では、pHの寄与がきわめて大きいことが知られている¹⁰⁾。本調査地域でpHの影響がみられた水溶性及び置換性マンガン含有量についてpHとの関係をさらに検討した。

水溶性マンガン含有量は、pHが4.5以下になると急増する²⁾。そこで、水溶性マンガン含有量(μg/g-dry)を[Mn]で表すと、pHとlog[Mn]の関係は、式(1) (n=17, 相関係数: 0.69)に従った(図5)。

$$\log[Mn] = -0.74 \text{ pH} + 4.3 \quad (1)$$

みかん畑土壌中の水溶性マンガン含有量は、pHが同程度の茶畑の土壌のそれとよく一致した。一方、林地土壌中の水溶性マンガン含有量は低値であったが、ばらつきの範囲内であると考えられた(図5)。よって、土壌中の水溶性マンガン含有量のpH依存性は、茶畑、林地及びみかん畑で相違ないことがわかった。

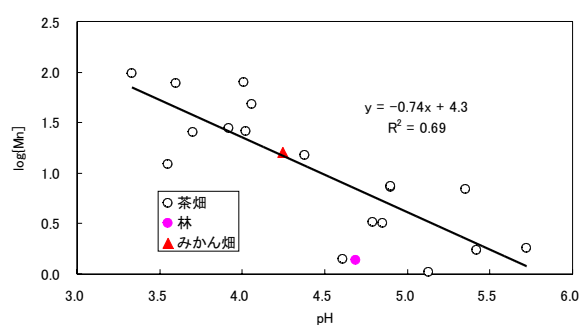


図5 pHと水溶性マンガン含有量の関係 (A₀層)

土壌のpHが5以下で、土壌に強く結合したマンガン及び酸化マンガンが減少し、吸着力の弱いマンガン及び水溶性マンガンが増加することにより、置換性マンガン含有量が増加することが報告されている¹⁶⁾。本調査においても置換性マンガン含有量は、ばらつきは大きい、pHの低下とともに増加する傾向がみられ

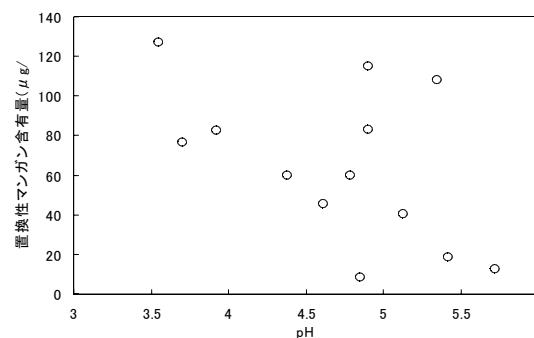


図6 pHと置換性マンガン含有量の関係 (A₀層)

た(図6)。

後藤ら¹⁵⁾の報告によると、茶畑土壌における置換性及び易還元性マンガン含有量は、土壌のpHと統計的に有意な正の相関関係が認められており、本調査とは異なる結果であった。これは、後藤らが調査した茶畑土壌は、極端に酸性化(pH3.3 - 4.0)が進行しているため、すでにマンガンが溶脱し、含有量が減少した状態となっていると考えられ、酸性化の進行した茶畑ほどマンガンの少ない傾向がみられたものと推察される。本調査地域の土壌は、茶葉収穫前の硫酸施肥によって一時的にpH4以下になることはあるが、茶葉収穫時期以外ではpH4.6 - 5.7で、極端には酸性化していない。そのため、本土壌では、後藤らが調査した茶畑土壌ほど土壌からのマンガン溶脱が進行していないと考えられる。

3・3 土層別pH及び形態別マンガン含有量

深さの異なる土壌に含まれるマンガン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及び全、水溶性、置換性及び易還元性マンガン含有量を求め、全マンガン含有量に対する形態別マンガン含有量の割合を算出した。結果を図7に示す。

0 - 30 cmの土壌のpHは低く、水溶性マンガン含有量の割合が高い傾向があった。これは、硫酸施肥による影響が考えられる。

全マンガン含有量及び置換性マンガン含有量の割合は深さによる相違は認められなかった。

易還元性マンガン含有量の割合は、深さが深くなるにつれ増加する傾向を示した。これは、表層でpHの低下により溶脱したマンガンが、pHが高くなる下層で酸化され、易還元性となり、その割合が増加した²³⁾ためと考えられる。

3・4 O層の形態別マンガン含有量

茶畑土壌の性質を考慮するうえで、施肥が大きく影響することがわかった。肥料は土壌表面に施肥される

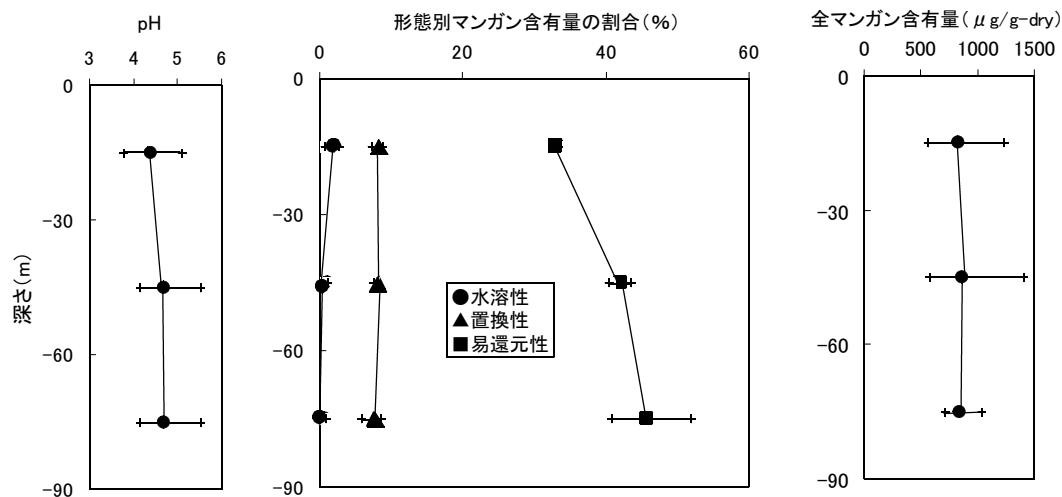


図7 土層別 pH 及び形態別マンガン含有量

ことから、茶畑土壌のごく表面の様子を把握する必要がある。そこで、O 層¹⁸⁾を採取し、全、水溶性、置換性及び還元性マンガン並びに鉄含有量を測定した。結果を表1に示す。3・1及び3・3で求められた結果と比較して、全ての形態でマンガン含有量は高い値を示した。O 層へのマンガン供給源としては、肥料、落葉及び整枝葉が考えられる。茶畑で使用された硫安にはマンガンは含まれておらず、有機肥料には、平均76 μ g/g-dry 含まれていたが、全マンガン含有量と比較して非常に少ないため、全マンガン含有量の増加への寄与は小さいものと考えられる。茶葉及び茶枝の全マンガン含有量及び鉄含有量を測定した結果を表1に示す。被子植物の葉の全マンガン含有量は、650 μ g/g-dry と報告されている²⁵⁾。本研究の茶葉の全マンガン含有量は、1300 μ g/g-dry で高い値であった。これは、茶畑土壌の pH が低いため、植物に吸収されやすい形態のマンガン（水溶性マンガン等）が、土壌中に多く含まれている。よって、他の植物と比較して茶樹がマンガンを多く吸収することができ、葉の全マンガン含有量が多くなったと考えられる。3・1で用いた土壌の鉄含有量を測定したところ、14 - 26（平均19）mg/g であった。O 層及び茶葉の全マンガン含有量は同程度であり、3・1で用いた土壌と比較して高かった。鉄含有量についても両者の測定結果は同程度であり、3・1で用いた土壌と比較すると1 / 10以下であった。一方、茶枝はマンガン含有量は比較的低く、鉄含有量は高い。このことから、O 層のマンガンの大部分は、落下した茶葉の分解に伴って供給されたものであると考えられる。

4 まとめ

茶畑土壌のA₀層の全マンガン含有量は、80 - 1200 μ g/g-dry で、他の調査値100 - 5000 μ g/g-dry¹⁾⁻¹⁴⁾の範囲内

表1 O 層、茶葉及び茶枝の形態別マンガン及び鉄含有量

	全	水溶性	置換性	易還元性	鉄
O 層	1700	41	380	320	800
茶葉	1300				230
茶枝	340				49000

単位： μ g/g-dry

であった。全マンガン含有量に対する水溶性及び置換性マンガン含有量の割合は、pHの低下とともに増加した。湧水のマンガン濃度の上昇は、土壌の pH の低下により水溶性及び置換性マンガン含有量の割合が増加したことが要因の一つであると考えられる。

易還元性マンガン含有量は、pHに依存せず、全マンガン含有量と正の相関を示したことは、今後さらに検討する必要がある。

pHと水溶性マンガン含有量の関係を求めたところ、式 $\log [\text{Mn}(\mu \text{ g/g-dry})] = -0.74\text{pH} + 4.3$ となり、置換性マンガン含有量は、pHの低下にともない増加した。

硫安施肥の影響によって、0 - 30 cmの深さの土壌のpHは低く、全マンガン含有量に対する水溶性マンガン含有量の割合は高かった。全マンガン含有量及び全マンガン含有量に対する置換性マンガン含有量の割合は、深さによる相違は認められなかった。全マンガン含有量に対する易還元性マンガン含有量の割合は、深さが深くなるにつれ、増加する傾向を示した。これは、表層でpHの低下により溶脱したマンガンが、pHが上昇する下層で酸化されたことによるものと考えられる。

O層の全マンガン含有量は1700 μ g/g-dryで高い値を示した。茶葉等の分析結果から、茶畑土壌表面へのマンガンの主な供給源は茶葉であると考えられる。

文献

- 1) 水質試験方法等調査専門委員会：上水試験方法解説編，385，(社)日本水道協会，東京，2001.
- 2) Y. Ishibashi, H. Matsuo, Y. Baba, Y. Nagafuchi, T. Imato and T. Hirata : Association of manganese effluent with the application of fertilizer and manure on tea field, *Water Research*, 38, 2821 - 2826, 2004.
- 3) 福岡県：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説明調査），環境庁委託調査，1998.
- 4) A. Yagi : Manganese flux associated with dissolved and suspended manganese forms in lake Fukami-ike, *Water Res.*, 30(8), 1823 - 1832, 1996.
- 5) M. Zaw, B. Chiswell : Iron and manganese dynamics in lake water, *Water Res.*, 33(8), 1900 - 1910, 1999.
- 6) E. D. Canfield, B. Thamdrup, W. J. Hansen : The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediment: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 3867 - 3883, 1993.
- 7) T. C. Driscoll, D. R. Fuller, M. D. Simon : Longitudinal variations in trace metal concentration in a northern forested ecosystem, *J. Environ. Qual.*, 17(1), 101 - 107, 1988.
- 8) 松岡功，宮坂正三，佐藤喜一郎：鉱山廃水中の Mn^{2+} イオンの溶出機構について—酸化マンガン鉱と Fe^{2+} イオンとの反応—，*水質汚濁研究*, 5(3), 145 - 150, 1982.
- 9) 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.
- 10) 札野豊，星川玄児：都市下水二次処理水の土壌還元における土壌中マンガンの溶脱について，*水処理技術*, 20(3), 207 - 212, 1979.
- 11) S. C. Jarvis : The forms of occurrence of manganese in some acidic soils, *J. Soil Sci.*, 35, 421 - 429, 1984.
- 12) P. A. McDaniel and S. W. Boul : Division S-5-soil genesis, morphology & classification, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 152 - 158, 1991.
- 13) W. P. Miller, D. C. Martens and L. W. Zelazny : Effects of manure amendmend on soil chemical properties and hydrous oxides, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, 856 - 861, 1985.
- 14) K. P. Vaidya, A. S. Chavan and J. H. Dongale : Distribution of different forms of manganese in lateritic soils of south coastal konkan zone of Maharashtra, *J. India Soc. Soil Sci.*, 42(4), 651 - 652, 1994.
- 15) 後藤逸男，小林功子，蛭木翠：茶園土壌中のアルミニウム・リンおよびマンガンの挙動，*日本土壌肥料化学雑誌*, 65(5), 538 - 546, 1994.
- 16) K. A. Handreck : Forms and extractability of manganese in potting media, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 26(3&4), 317 - 328, 1995.
- 17) 福岡県農政部農地計画課：土地分類基本調査，久留米編，1982.
- 18) 日本化学会編：土の化学，p74，学会出版センター，東京，1993.
- 19) 環境庁水質保全局水質管理課：底質調査方法とその解説，(社)日本環境測定分析協会，丸善，東京，1988.
- 20) R.P. Gambrell : Methods of soil analysis, 665 - 982, Soil Science Society of America, Inc. and American Society of Agronomy, Inc., USA, 1996.
- 21) W. スタム，J.J. モーガン：一般水質化学下，p495，共立出版株式会社，東京，1974.
- 22) D. E. Canfield, B. Thamdrup and J. W. Hansen : The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfic reduction, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3867 - 3883, 1993.
- 23) P. N. Froelich, G. P. Klinkhammer, M. L. Bender, N. A. Luedtke, G. R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman 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.
- 24) B. Thamdrup, R. N. Glud and J. W. Hansen : Manganese oxidation and in situ manganese fluxes from a coastal sediment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(11), 2563 - 2570, 1994.
- 25) H. J. M. Bown : Trace elements in biochemistry, 68 - 69, Academic press, London and New York, 1996.

Forms of manganese in soil on tea field

**Yuko ISHIBASHI*, Hiroshi MATSUO*, Yoshiteru BABA*,
Toshihiko IMATO** and Tatemasa HIRATA*****

**Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

***Kyushu University, Motooka 744,
Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan*

****Wakayama University, Sakaedai 930,
Wakayama 640-8510, Japan*

Manganese concentrations in spring water from a watershed area dominated by a tea field were higher than the recommended guideline (0.2 mg/l). The amount of manganese released is dependent on the characteristics of the soil in the tea field, provided the area is not a substantial source of manganese. The contents of total, water-soluble, exchangeable and easily-reducible manganese in the soil at the A₀ horizon in the tea field were estimated to identify the source of the elevated manganese concentration in the spring water. The ratio of the water-soluble and the exchangeable manganese contents to the total manganese content increased with decreasing pH. The relationship of pH and the water-soluble manganese content followed $\log[\text{Mn}] = -0.74\text{pH} + 4.3$. The ratio of the easily-reducible manganese content to the total manganese content was constant. One of the sources of the increased manganese concentration in spring water may be the increase in the ratio of the water-soluble and the exchangeable manganese contents in the soil as the result of acidification.

The contents of various forms of manganese in the soil were measured at depth of 0 - 30, 30 - 60 and 60 - 90 cm. The application of fertilizer decreased pH and increased the ratio of the water-soluble manganese content to the total manganese content at a depth of 0 - 30 cm. The total manganese content and the ratio of the exchangeable manganese content to the total manganese content did not depend on the depth. The ratio of the easily-reducible manganese content to the total manganese content increased deeper in soil. The dissolved manganese in the surface of the acidic soil may be oxidized and change to the easily-reducible manganese in deeper soil with an increased pH.

The content of total manganese was 1700 μ g/g-dry at O horizon. Tea leaves may be the major source of manganese in the surface of the soil.

[Key words; tea field, soil, total manganese, water-soluble manganese,
exchangeable manganese and easily-reducible manganese]

