IPCS

UNEP//ILO//WHO

国際化学物質簡潔評価文書

Concise International Chemical Assessment Document

No.63　Manganese and its Compounds：Environmental Aspects(2004)

マンガンおよびマンガン化合物：環境への影響

世界保健機関 国際化学物質安全性計画

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

2008

目 次

序 言
1. 要 約 …… 4
2. 物質の特定および物理的･化学的性質 …… 8
3. 分析方法 …… 8
4. 環境の暴露源 …… 10
4.1 自然界での発生源
4.2 人為的発生源
5. 環境中の移動・分布・変換・蓄積 …… 15
5.1 媒体間の移動・分布
5.2 変 換
5.3 蓄 積
6. 環境中の濃度 …… 22
7. 実験室および自然界の生物への影響 …… 28
7.1 必須栄養素
7.2 水生環境毒性
7.3 陸生環境毒性
8. 影響評価 …… 37
9. 国際機関によるこれまでの評価 …… 41

REFERENCES …… 42

APPENDIX 1—SOURCE DOCUMENT …… 76
APPENDIX 2—CICAD PEER REVIEW …… 78
APPENDIX 3—FINAL REVIEW BOARD …… 80
APPENDIX 4—OUTLINE OF THE SPECIES SENSITIVITY DISTRIBUTION METHOD (DUTCH STATISTICAL EXTRAPOLATION METHOD) USED TO DERIVE GUIDELINE VALUES FOR MANGANESE FOR THE PROTECTION OF AQUATIC SPECIES …… 83
APPENDIX 5—ABBREVIATIONS AND ACRONYMS …… 90

国際化学物質安全性カード
マンガン(ICSC0174) …… 92

二酸化マンガン(ICSC0175) 93
酸化マンガン(ICSC1398) 94
硫酸マンガン 1 水和物(ICSC0290) 95
シクロペンタジエニルトリカルボニルマンガン(ICSC0977) 96
メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル(MMT)(ICSC1169) 97
マンコゼブ(ICSC0754) 98

国際化学物質簡潔評価文書(Concise International Chemical Assessment Document)

No. 63　マンガンおよびマンガン化合物：環境への影響
(Manganese and its Compounds: Environmental Aspects)

序言

http://www.nihs.go.jp/hse/cicad/full/jogen.html
を参照

1. 要 約

マンガンおよびその化合物(環境への影響)に関する本 CICAD は、主として米国保健社会福祉省の米国毒物疾病登録庁 Agency for Toxic Substances and Disease Registry が作成した報告書、マンガンの毒性プロファイル(更新版) (ATSDR, 2000)に基づくものである。第 2 の情報源は、マンガンおよびその化合物に関する CICAD No. 12(IPCS, 1999a)、ならびにこれら 2 件の報告書作成後に公表された関連文献を確認するため、2002 年 12 月まで行われた関連データベースの包括的文献検索により確認されたデータである。マンガンのヒトの健康への影響評価に関する情報については、CICAD No. 12 (IPCS, 1999a)を参照されたい。CICAD No. 12 では、マンガン系殺菌剤は発生源と運命の情報のみ取り上げられており、この化学物質群の環境影響を評価する試みはなされていない。原資料の作成やピアレビューに関する情報を Appendix 1 に、本 CICAD のピアレビューに関する情報を Appendix 2 に示す。本 CICAD は、2003 年 9 月 8～11 日にブルガリアのバルナで開催された最終検討委員会で国際評価として承認された。最終検討委員会の会議参加者を Appendix 3 に示す。IPCS が別のピアレビュー過程(IPCS, 1999b,c, 2001, 2003a,b,c,d)で作成した、代表的マンガン化合物に関する国際化学物質安全性カード(ICSCs 174、175、290、754、977、1169、1398)も本 CICAD に転載する。

マンガン(Mn)は、天然に存在する元素で、岩石、土壌、および水中に認められる。環境中の至る所に存在し、地殻の約 0.1%を構成する。岩盤は大気中に認められるマンガンの主要な発生源である。波しぶき、森林火災、植生、および火山活動は、大気中マンガンのその他のおもな自然発生源である。溶存マンガンの主要発生源は、嫌気性環境での粒子状マンガン酸化物の還元、好気性環境における粒子状マンガン酸化物の直接還元、 Mn(II)含有鉱物の自然風化、および酸性環境である。土壌中に集積したマンガンの大半は地殻を起源とし、その他の供給源には大気からの直接の沈降、植物などの表層からの洗い落とし、植物組織からの浸出、葉・死滅した動植物・動物の排泄物などの流出や排出がある。環境中

の主要な人為的発生源には、都市下水の排出、下水汚泥、採鉱・選鉱、合金・スチール・鉄の製造による排出、化石燃料の燃焼、量ははるかに少ないが燃料添加剤の燃焼による排出などがある。

マンガンはおもに粒子状物質として大気中に放出され、粒子の運命や移動は、粒子の大きさ、密度、風速や風向に左右される。マンガン化合物には容易に水に溶けるものもある。水生環境では、主として Mn(II)および Mn(IV)という 2 形態で存在している。これら 2 形態間での移動は、非生物的、あるいは微生物を介した酸化還元によって起こる。マンガンの環境化学は pH と酸化還元状態によって大きく左右され、pH と酸化還元電位が低いと Mn(II)が大勢を占め、非腐植栄養水中で pH が 5.5 を超えるとコロイド状のオキシ水酸化物の割合が増大する。底質でのマンガン循環を左右するおもな化学的要因は、底質直上水の酸素含量、底質への酸素の浸透性、および底生生物による有機炭素供給量である。土壌中のマンガンは粒子状物質として大気中や水中へ移動することもあり、可溶性のマンガン化合物が土壌から浸出することもある。土壌中においては、マンガンの溶解度は 2 つの主要変数、すなわち pH と酸化還元電位によって決まる。

水中のマンガンは食物連鎖で低い栄養段階の水生生物相によって著しく生物濃縮される可能性がある。生物濃縮係数(BCF)は、海洋および淡水植物で 2000～20000、海洋の大型藻で 300～5500、潮間帯のイガイ類で 800～830、魚類で 35～930 と推定されている。水生無脊椎動物と魚類によるマンガン摂取は温度上昇とともに著しく増加し、pH の上昇とともに減少するが、溶存酸素はそれほど重大な影響を及ぼさない。マンガン取込みは塩分の低下とともに増大することが分かっている。

大気中のマンガン濃度は、遠隔地でもっとも低く(平均約 0.5～14 ng/m^3)、農村地域ではより高く(平均 40 ng/m^3)、都市部ではさらに高い(平均約 65～166 ng/m^3)傾向がある。発生源の周辺地域でもっとも高い大気中濃度を示す傾向があり、8000 ng/m^3 に達することもある。年平均濃度は、鋳物工場近辺の大気中で 200～300 ng/m^3 に達し、マンガン鉄およびケイ素マンガン工業近辺の大気中で 500 ng/m^3 を超えると考えられる。

基本的に人為的投入がない天然水中の溶存マンガン濃度は 10 から 10000 µg/L を超える範囲に及ぶこともある。しかしながら、自然の地表水中の溶存マンガン濃度は 1000 µg/L を超えることは稀であり、通常は 200 µg/L 未満である。

河川の底質中のマンガン濃度は 410～6700 mg/kg 乾燥重量の範囲であった。古い鉱山廃石堆積場から風で運ばれる粉塵のみならず、工業・住居地域からの投入を受ける都市の湖の底質は、最高で 13400 mg/L 乾燥重量を含有していた。100～1000 mg/kg 乾燥重量の底

質中マンガン濃度が潮間帯の干潟で報告されており、同様の総マンガン値が北アドリア海で認められた。バルト海の表層底質は平均 3550～8960 mg/kg 乾燥重量を含有していた。その高い濃度は鉄ーマンガン団塊と河川負荷に起因すると考えられた。

土壌中の総マンガンの自然(“バックグラウンド”)濃度は、<1～4000 mg/kg 乾燥重量であり、平均値はおよそ 300～600 mg/kg 乾燥重量である。

海藻中の平均マンガン濃度は 130～735 mg/kg 乾燥重量の範囲にあり、一方、貝類の濃度は 3～660 mg/kg 乾燥重量である。貝類の濃度が高いのはマンガンに富んだ底質と関係がある。海洋魚と淡水魚の組織中のマンガン濃度は、＜0.2～19 mg/kg 乾燥重量の範囲であることが多い。汚染した地表水に生息する魚では、100 mg/kg 乾燥重量を超える高濃度が報告されている。

陸生植物中のマンガン濃度は多くが 20～500 mg/kg の範囲に収まっている。コケモモを含むツツジ科の植物はマンガンを蓄積すると考えられている。2000～4000 mg/kg を超えた葉中マンガンレベルの報告が多数ある。さまざまな地域の鳥でみられる平均マンガン濃度は、卵で 1～5 mg/kg 乾燥重量、肝臓で 3～11 mg/kg 乾燥重量、羽毛で 0.3～40 mg/kg 乾燥重量である。さまざまな爬虫類と野生哺乳類の組織(肝臓、腎臓、および全身)に、最大 17 mg/kg 乾燥重量の平均マンガン濃度が認められている。

マンガンは、微生物、植物、および動物にとって必須栄養素である。陸生植物の栄養上のマンガン必要量はおよそ 10～50 mg/kg 組織である。重要な栄養レベルは種間および品種間で非常に異なる。石灰質土壌でもとくに排水不良で高有機質の土壌は、マンガン欠乏植物を産出するタイプの土壌である。

大部分の毒性試験はイオン化マンガンを用いて行われている。コロイド状、粒子状、および錯体化のマンガンの水生毒性についてはほとんど知られていない。しかし、一般に結合してこれらの形態になる金属の毒性は、水和イオン形態のものより低いと考えられている。藻類と原生動物では広い範囲の毒性値が認められ、もっとも感受性の高い生物種は、海洋珪藻のディチルム・ブライトウエリー(*Ditylum brightwellii*)および淡水藻類のイカダモ(*Scenedesmus quadricauda*)で、前者では生長阻害に基づく 5 日間の EC_{50} が 1.5 mg/L、後者では総葉緑素減少に基づく 12 日間の EC_{50} が 1.9 mg/L である。水生無脊椎動物に関する試験により、48 時間の LC_{50}/EC_{50} は 0.8 mg/L(オオミジンコ[*Daphnia magna*])から 1389 mg/L (端脚類の一種 Crangonyx pseudogracilis)の範囲に及び、最低の LC_{50} は軟水条件下(25 mg 炭酸カルシウム/L)でみられることがわかった。黄色蟹(*Cancer anthonyi*)の胚の生存率と孵化率の有意な低下が、濃度 0.01 mg/L による 7 日間の海水試験でみられた。魚類

の 96 時間 LC_{50} は、インドナマズ(Heteropneustes fossilis)の 2.4 mg/L から、銀サケ(Oncorhynchus kisutch)の 3350 mg/L の範囲に及び、LC_{50}最低値は軟水条件下(炭酸カルシウム 25 mg /L)で得られている。著しい胚の死亡率が硫酸マンガン 1 mg /L に 29 日間暴露したニジマス(Oncorhynchus mykiss)の卵で認められた。両生類による 1 件の胚－幼生期試験で、7 日間 LC_{50} の 1.4 mg/L が確認された。水生無脊椎動物と魚類における急性毒性は、水の硬度の上昇につれて低下する。キレート剤の添加はマンガンの毒性を軽減させることができる。マンガンはさらに有毒な金属の作用から生物を防御するという証拠がある。

野外では、金属汚染した河口でアオガニ(*Callinectes sapidus*)に高頻度で発生した殻の病変がマンガンの毒性に帰せられており、さらにスウェーデンの南東カテガット海峡における低酸素状態の後、ヨーロッパアカザエビ(*Nephrops norvegicus*)の鰓に二酸化マンガンが沈着し、えらを褐色や黒色に変色させ、甲羅に黒い腐食部位を発生させた。ある孵化場のニジマス(*Oncorhynchus mykiss*)の死亡率上昇とマンガン濃度(＜0.5～1 mg/L)に正の相関性があることが判明した。酸性雨は酸性化現象と金属濃度上昇の原因になっている。第 1 齢のブラウントラウト(*Salmo trutta*)を用いたケージ実験により、pH (4.5～5.4)と不安定な無機マンガンの濃度(0.1～0.4 mg/L)が、観察された死亡率の全てを説明していることが明らかになった。

陸生植物に対するマンガン毒性の症候は種によって大幅に異なり、葉に周縁部のクロロシス、壊死病斑、歪みなどが発生する。作物組織における毒性マンガン濃度は大幅に異なり、重要な値は 100～5000 mg/kg である。マンガンの毒性は酸性、排水不良、あるいは蒸気消毒した鉱質土壌で作物の生長を制限する主要な要因である。マンガンに対する耐性は、植物の種間および種内で大幅に異なる。マンガン耐性に影響する要因には、遺伝子型(種間・種内差)、ケイ素濃度、温度、光強度、生理学的葉齢、微生物活性、および根圏の特性がある。

地表の淡水データからは、春の雪解けによる出水など、流量の多い期間にマンガン濃度は高くなり、底質の定着域の役割を果たす湖の下流では低くなる傾向があることが示唆される。軟水の小河川、河川、および湖はもっとも感受性の高い淡水環境と考えられ、実験室試験と野外観察によれば、濃度がおよそ 1 mg/L の溶存マンガンが水生生物で毒性作用を引き起こす可能性がある。淡水環境の軟水の場合、50%の信頼度で 95%の生物種を保護するための指針値はマンガン 0.2 mg/L と算定された。他の要因である酸性雨、酸性鉱山排液、土地利用、都市下水の排出などは溶存マンガンレベルを上昇させ、それによってとくに軟水域の感受性の高い生物種に対するリスクを増大させる。自然界の生物に対するマンガンの潜在的毒性の評価では、試験および特定野外地域の双方におけるスペシエーションの状態を考慮に入れねばならない。海洋環境の場合、マンガンに富んだ底質からの溶存マンガ

ンの低酸素による放出時に、生物によって取り込まれ蓄積される。自然環境における懸濁底質、塩分、および酸素レベルによる軽減作用を勘案しても、海洋環境における有害影響は認められている。海洋環境の場合、50%信頼度での生物種の 95%保護に対する指針値はマンガン 0.3 mg/L と算定された。

マンガンの人為的放出による陸生環境へのリスクを評価する際、種々の物理的・化学的パラメータによって制御される地域の自然(“バックグラウンド”)濃度を考慮する必要がある。地域社会や生態系が異なれば、マンガンに対するそれらの環境の“通常の”暴露によって反応も異なるであろう。したがって、陸生環境に対し単一の指針値を設定することは適当ではない。

2. 物質の特定および物理的･化学的性質

マンガンおよび数種のもっとも重要なマンガン化合物に関し、一般名ならびに物質の特定および性質に関連する情報を、Table 1 に示す。マンガンは天然に存在する元素で、岩石、土壌、水、食物中に認められる。－3 から＋7 までの 11 の酸化状態で存在しうるが、もっとも一般的なものは+2 (e.g. 塩化マンガン[$MnCl_2$])、+4 (e.g. 二酸化マンガン[MnO_2])、+7 (e.g. 過マンガン酸カリウム[$KMnO_4$])である。マンガンとその化合物は固体として土壌中に、溶質や小粒子として水中に存在する。マンガン塩のほとんどは水に溶けやすく、溶解度の低いのはリン酸塩および炭酸塩のみである。マンガン酸化物(二酸化マンガン、四酸化マンガン)は水に溶けにくい。マンガンは大気中に小粉塵様粒子として存在することもある。

本文書に転載した国際化学物質安全性カードに、マンガンおよび代表的なマンガン化合物のその他の物理的･化学的性質を示す。

3. 分析方法

生体試料や環境試料中のマンガン測定には、原子吸光分析法がもっとも広く用いられている。蛍光・比色・中性子放射分析、およびプラズマ原子発光法も利用できる。マンガンを含む多検体の分析には、誘導結合プラズマ(ICP)原子発光分析法が頻用される。ほとんどの場合マンガンの異なる酸化状態を区別するのは不可能であるため、総マンガン量が測定される。これらの方法の検出限界は生物組織および体液で＜0.01～0.2 mg/kg、大気で 5～10 μg/m^3、水で 0.01～50 μg/L である(Kucera et al., 1986; Abbasi, 1988; Lavi et al., 1989; Mori et al., 1989; Chin et al., 1992; ATSDR, 2000)。

Table 1: Chemical identity of manganese and its compounds.[a]

	Manganese	Manganese chloride[b]	Manganese sulfate	Manganese tetroxide	Manganese dioxide	Potassium permanganate	MMT[c]	Maneb[d]	Mancozeb
Synonyms	Elemental manganese Colloidal manganese Cutaval[b]	Manganous chloride Manganese dichloride	Manganous sulfate Sulfuric acid manganese	Trimanganese tetroxide Mango-manganic oxide[e] Manganese oxide Hausmannite	Manganese peroxide Manganese binoxide Manganese black Battery manganese Pyrolusite	Permanganic acid, potassium salt[e] Chameleon mineral	Methylcyclopenta-dienyl manganese tricarbonyl[f] Methyl-cymantrene Antiknock-33 Manganese tricarbonyl methylcyclopenta-dienyl	Manganese ethylene-bis-dithiocarbamate Trimangol 80 Ethylene-bis(dithiocarbamic acid), manganous salt Dithane	Manganese ethylene-bis-(dithiocarbamate) (polymeric) complex with zinc salt Dithane M-45 Manzate Manzaeb Zimaneb
Chemical formula	Mn	$MnCl_2$	$MnSO_4$	Mn_3O_4	MnO_2	$KMnO_4$	$C_9H_7MnO_3$	$C_4H_6MnN_2S_4$	$C_4H_6MnN_2S_4 \cdot C_4H_6N_2S_4Zn$
CAS No.	7439-96-5	7773-01-5	7785-87-7	1317-35-7	1313-13-9	7722-64-7	12108-13-3	12427-38-2	8018-01-7
Relative molecular mass	54.94[e]	125.85[e]	151.00[e]	228.81[g]	86.94[e]	158.04[e]	218.10	265.31	541.03
Colour	Grey-white[g]	Pink[g]	Pale rose-red	Black[g]	Black	Purple	Dark orange-red[h]	Yellow-brown	Greyish-yellow
Physical state	Solid	Solid	Solid	Solid	Solid	Solid	Liquid[h]	Powder	Powder
Melting point	1244 °C[g]	650 °C	700 °C	1564 °C	535 °C	<240 °C (decomposes)	1.5 °C	Decomposes on heating	Decomposes without heating
Boiling point	1962 °C[g]	1190 °C[g]	Decomposes at 850 °C	No data	No data	No data	232.8 °C	No data	No data
Solubility	Dissolves in dilute mineral acids[g]	Very soluble in water (723 g/litre at 25 °C)[b]; soluble in alcohol	Soluble in water (520 g/litre at 5 °C)[b] and alcohol	Insoluble in water; soluble in hydrochloric acid	Soluble in hydrochloric acid; insoluble in water	Soluble in water (64 g/litre at 20 °C),[b] acetone, and sulfuric acid	Practically insoluble in water (0.029 g/litre at 25 °C)[b]; completely soluble in hydrocarbons	Slightly soluble in water; soluble in chloroform	Practically insoluble in water (0.006 g/litre at 25 °C)[b] as well as most organic solvents
Log K_{ow}[i]	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	3.7[j]		1.33[b]
HLC[i]	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	0.019[j]		

[a] Adapted from ATSDR (2000). All information obtained from Sax & Lewis (1987), except where noted.
[b] HSDB (1998).
[c] Zayed et al. (1994).
[d] Ferraz et al. (1988).
[e] Windholz (1983).
[f] NTP (1999).
[g] Lide (1993).
[h] Verschueren (1983).
[i] K_{ow} = octanol–water partition coefficient; HLC = Henry's law constant.
[j] Garrison et al. (1995).

マンガンの測定には、分析前に酸抽出／温浸処理が必要である。詳細は試料固有の特質によって異なるが、この処理には通常硝酸中での加熱、過酸化水素による酸化、不溶物を除去するための濾過や遠心分離などが含まれる(ATSDR, 2000)。

Meneses ら(1999)および Llobet ら(2002)は、土壌および草木に関し検出限界 0.02 mg/kg の誘導結合プラズマ(ICP)質量分析法を用いた。Pandey ら(1998)は、超音波ネブライザーを用いた連続 ICP 発光分析法を検出限界 0.001 µg/L で大気中粒子に用い、ICP 原子発光分析法を大気中粒子(Brewer & Belzer, 2001; Espinosa et al., 2001)、底質(Leivuori, 1998; Leivuori & Vallius, 1998)、甲殻類(Blackmore et al., 1998; Blackmore, 1999; Rainbow & Blackmore, 2001)、羽毛(Connell et al., 2002)、肝組織(Mason & Stephenson, 2001)に用いた。

Beklemishev ら(1997)は、水中マンガンの分析に触媒反応速度法を用いた。この方法は Mn(II)により触媒される指示反応(過ヨウ素酸カリウム[KIO4]による 3,3',5,5'-テトラメチルベンジジンの酸化)を利用するもので、紙ベースの吸着剤の表面で行われる。検出限界の 0.005 µg/L は、より定評のある他の方法よりはるかに低い。

水性媒体中のマンガンの遊離・錯体イオン測定に、核磁気共鳴法(Kellar & Foster, 1991)およびオンライン濃縮法(Resing & Mottl, 1992)が用いられた。後者は感度が高く、検出限界は 36 pmol/L(15mL の海水を濃縮した場合は 1.98 ng/L)であった。Sarzanini ら(2001)は、電熱原子化吸光分析とフローインジェクション前濃縮法を併用し、海水で同様の検出限界を達成した。

野外での痕跡量のマンガンのスペシエーション分析に、DGT 法(diffusive gradients in thin films)が用いられている。Denney ら(1999)は、一連の DGT 装置を酸化還元分岐点をまたいで配置し、層化河口水域における不安定なマンガンの濃度-深度のプロフィールを得た。Gauthreaux ら(2001)は、連続抽出法(変法)を用い、フレーム原子吸光分析法により底質中のマンガンの化学形態を分析した。各試料に関し、交換態、炭酸塩態、マンガン／鉄酸化物態、有機物態、残留物態といった異なる 5 画分で濃度が測定された。X 線吸収端近傍構造分光法などの手法を用いると、酸化状態のマンガンを野外で定量化できる(Bargar et al., 2000)。

4. 環境の暴露源

4.1 自然界での発生源

マンガンは環境中に広く存在し、地殻のほぼ 0.1%を占めている(NAS, 1973; Graedel, 1978)。卑金属として天然に存在しているのではなく、さまざまな硫化物、酸化物、炭酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩など 100 種以上の鉱物の 1 成分である(NAS, 1973)。もっともよくみられるマンガン含有鉱物は、軟マンガン鉱(二酸化マンガン)、菱マンガン鉱(炭酸マンガン[$MnCO_3$])、バラ輝石(ケイ酸マンガン)、ハウスマン鉱(四酸化マンガン[Mn_3O_4])などである(NAS, 1973; Windholz, 1983; US EPA, 1984; HSDB, 1998)。

黒雲母やアルカリ角閃石などのマンガン鉄鉱石にはマンガンが豊富に含まれ、マンガンに富む団塊(とくに北東太平洋にみられる、Schiele, 1991)が、コバルト、ニッケル、および銅とともに海底で認められている(Reimer, 1999; Ahnert & Borowski, 2000)。同様に、マンガン鉱床は、海底面の隆起によって露出した深海の硬質基板上に、舗装状の鉄･マンガン酸化物のクラストとして存在する(Ahnert & Borowski, 2000)。(海洋の)水圏へのその他のマンガン放出源は、ブラックスモーカー(海底からの熱水の噴出で、おもに鉄および硫化物を放出する)である(Gamo et al., 2001)。重要なマンガン発生源には、土壌、底質、変成岩、堆積岩などがある(Reimer, 1999)。

大気中マンガンのおもな発生源は地殻岩石である。その他、波しぶき、森林火災、植生、火山活動などが大気中マンガンの自然発生源である(Schroeder et al., 1987; Stokes et al., 1988)。Stokes ら(1988)は、大気中に放出されたマンガンの 2/3 が、自然発生源に由来すると推定した。南極海で採取された大気中の粒子状物質からは、マンガンの発生源が風化した地殻または海洋であることがわかった(Zoller et al., 1974)。大気による粉塵・土壌の巻き上げも大気中への重要な放出源であるが、これらによる大気への推定放出量は確認できなかった(US EPA, 1984)。溶存マンガンの主要発生源は、マンガン酸化物粒子を還元する土壌や底質、湿地、湖やフィヨルドの嫌気性深水層などの嫌気性環境である。その他の発生源としては、紫外線の有無に関わらず、有酸素環境での有機物によるマンガン酸化物粒子の直接的還元、Mn(II)含有鉱石の自然の風化、酸性排水その他の酸性環境などがある。土壌中に集積したマンガンは主として地殻に由来する。大気からの直接の沈降、植物などの表面からのウォッシュアウト、植物組織からの浸出、葉・死滅した動植物・動物の排泄物などの流出や排出によってもマンガンが土壌に集積する(Stokes et al., 1988)。

4.2 人為的発生源

環境中マンガンのおもな人為的発生源には、都市下水排出、下水汚泥、採鉱や選鉱(とくにニッケル)、合金・鋼鉄・鉄生産からの排出物、化石燃料の燃焼、量ははるかに少ないが燃料添加物燃焼による排出物がある。

1986 年に世界で産出した鉱石のマンガン含有量は、880 万トンと推定された。マンガン鉱の産出量およびその総金属マンガン含有量は、1990 年代を通じてほとんど変化しなかった(米国内務省[US Department of the Interior]、1993)。1995、1996、および 1997 年における世界の鉱石産出量はわずかに減少し、それに応じて総金属マンガン含有量もそれぞれ 800、810、770 万トンに減少した(米国内務省、1996、1998 年)。採掘可能なマンガン・鉄鉱床は、旧ソビエト連邦、南北アフリカ、南米、インド、中国などに存在する(Schiele, 1991)。ほとんどのマンガンは、露天鉱や浅い採掘抗で採掘される(NAS, 1973)。現代の製鋼技術が必要とするマンガンの単位消費量は少ないが、将来、世界における鉄鋼への需要が、とくに発展途上国でゆるやかに上昇すると予想される(米国内務省、1995、1998 年)。その他の産業でもマンガン需要(乾電池製造)は上昇すると考えられるが、これが産出量および使用量の世界的すう勢に及ぼす影響は比較的軽微である(EM, 1993、米国内務省、1995、1998 年)。

マンガン化合物は、マンガン鉱石や金属マンガンから生産される。金属マンガン(マンガン鉄)は、主として鋼鉄生産への使用とともに、硬度・剛性・強度を高めるために鋳鉄や超合金に使用される(NAS, 1973; US EPA, 1984; HSDB, 1998)。大部分(ほぼ 90%)のマンガンは、溶鉱炉でマンガン鉄に加工される(Schiele, 1991)。マンガン化合物にはさまざまな用途がある。二酸化マンガンは一般的に、乾電池、マッチ、花火、陶器やガラスの接着剤、アメジストガラスに使用され、他のマンガン化合物生産用の出発原料としても用いられる(NAS, 1973; Venugopal & Luckey, 1978; US EPA, 1984)。塩化マンガンは、他のマンガン化合物の前駆物質、有機化合物の塩素化触媒、あるいは必須微量ミネラル補給のための飼料添加物として用いられ、乾電池にも使用される(US EPA, 1984; HSDB, 1998)。硫酸マンガン($MnSO_4$)は、肥料や家畜の栄養補助剤として、あるいは釉薬、二ス、セラミック、殺菌剤にも用いられる(Windholz, 1983; US EPA, 1984; HSDB, 1998)。マンネブ Maneb(manganese ethylene-bis-dithiocarbamate エチレンビスジチオカルバミン酸マンガン)は、広域スペクトラムの接触性殺菌剤として、さらにはコムギのような小粒穀物の種子処理にも用いられる。したがってマンネブは、土壌および植物中マンガンの潜在源である(Ferraz et al., 1988; Ruijten et al., 1994)。過マンガン酸カリウムは、酸化剤・消毒剤・殺藻剤として、さらに金属洗浄・なめし・漂白用に、あるいは水処理工場およびごみ処理場の洗浄剤、生花や果物の保存剤として使用される(HSDB, 1998)。無鉛ガソリンのアンチノック剤である有機マンガン化合物 MMT(methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル)の生産は、まずメチルシクロペンタジエンに溶融ナトリウム金属を加え、メチルシクロペンタジエニルナトリウムを生成させる。次に無水二塩化マンガンを加えてメチルシクロペンタジエニルマンガンを生成、続いてこれを一酸化炭素と反応させて MMT を得る(NAS, 1973; US EPA, 1984; Sax & Lewis, 1987; HSDB, 1998; Kirk & Othmer, 2001)。MMT は、アルゼンチン、オースト

ラリア、ブルガリア、米国、フランス、ロシア連邦で使用が認められ、ニュージーランドでは条件付で認められている(Zayed et al., 1999; Zayed, 2001)。最近、大手生産業者であるEthyl Corp.は、MMT が 25 カ国で販売されていることを認めた(Kaiser, 2003)。

大気中へのマンガンのおもな人為的発生源は、産業排出(鉄合金生産および鉄や鋼鉄の鋳造所、発電所、コークス炉など)、化石燃料の燃焼、マンガン含有土壌の飛沫同伴などである(Lioy, 1983; US EPA, 1983, 1984, 1985a,b; Ruijten et al., 1994; ATSDR, 2000)。とくに二酸化マンガンや四酸化マンガン含有の粉塵や煙などによる大気汚染問題が、鉱石の採鉱・粉砕・精錬時および鋼鉄生産時に発生する(Schiele, 1991)。鉄マンガン合金 1 トンの生産に、ほぼ 2 トンのマンガン鉱石が必要とされる(Schiele, 1991)。都市部でみられる粒子状物質中のマンガンの主たる放出源は、鋼鉄産業からの排気であることが判明した(Sweet et al., 1993)。マンガンは、溶接や殺菌剤の適用など、その他の人間の行為によっても大気中に放出される(Ferraz et al., 1988; MAK, 1994; Ruijten et al., 1994)。Nriagu と Pacyna (1988)は、1983 年のマンガンの世界総排出量は 10560～65970 トンで、おもな排出源は石炭燃焼、非鉄金属の二次生産、および下水汚泥の焼却であると推測した。1978 年、米国での人為的発生源からの大気中への総排出量は 16400 トンで、そのうち約 80%(13200 トン)が産業施設、20%(3200 トン)が化石燃料の燃焼によるものであった(US EPA, 1983)。有害化学物質排出目録(Toxics Release Inventory [TRI])に報告される米国の産業発生源による大気排出量は、1987 年で総計 1200 トンであった(TRI87, 1989)。1991 年、米国の TRI の対象となる産業施設からの大気放出は、0～74 トンで、排出量なしと報告した州もあった(TRI91, 1993)。1996 年の大気放出量は 4000 トンと推定されており、環境への総放出量の 15%に相当する(TRI96, 1998)。Table 2 の数字(§6 参照)は、米国におけるマンガンの大気排出量が、大気汚染規制によって減少したことを示している。

MMT の燃焼によって、マンガンのリン酸塩や硫酸塩、さらには微量成分である四酸化マンガンなどのマンガン酸化物が排出される(NICNAS, 2003)。大気中に排出される粒子の大きさは、0.1～0.45 μm とさまざまである(Waldron, 1980)。MMT の燃焼生成物には、マンガンのリン酸塩や硫酸塩も含まれる(Zayed et al., 1999; Zayed, 2001)。都市部の大気汚染物質としての無機マンガンのおもな発生源には、とくに交通量の多い地域での MMT の燃焼が挙げられる(Sierra et al., 1998)。MMT は米国で長年ガソリン添加剤として用いられ、その結果マンガンが排出された。Davis ら(1988)によれば、自動車により排出されるマンガンが大気中マンガンに占める割合は、例えばマンガンのガソリンへの添加量がはるかに低い中部および北カリフォルニアと比較すると、南カリフォルニアなどの地域では著しく大きい(大気中総マンガン濃度のおよそ 40%)。排出源配分の統計モデルによれば、南カリフォルニアのマンガン中、自動車による放出量は約 13 ng/m^3 と計算され、中部および北カリフォルニアでの計算値のおよそ 4 倍であった。

カナダでは、燃料添加剤としての MMT の使用量は、1977 年以後徐々に増加している。ガソリン燃焼によるマンガン排出量は、1977 年から 1980 年代初期にかけて急増し、1985 年には推定 220 トンに達した(Jaques, 1984)。1990 年には、カナダでガソリン中の鉛が MMT に完全に置き換えられた(Loranger & Zayed, 1994)。MMT の使用量は、1989 年に 400 トンを超えるピークに達し、1983 年の使用量の 2 倍、1986 年の 1.5 倍を示したが、ガソリン中の濃度低減により、1992 年までには約 300 トンに低下した。しかし、1989～1992 年の産業発生源のないカナダ諸都市の大気中マンガンモニタリングデータには、この MMT 使用のピークは反映されなかった。大気中マンガン濃度(PM2.5、すなわち空気動力学的直径 2.5 以下の粒子状物質)に変化はなく、小都市で 11～13 ng/m^3、大都市で 20～25 ng/m^3 であった(Health Canada, 1994; Egyed & Wood, 1996)。マンガン排出量は、ガソリン中の MMT 濃度およびガソリンの使用形態によって異なる。ある調査報告によれば、カナダ・モントリオール市の 1990 年の大気試料中マンガン濃度と、交通量に相関関係がみられた(Loranger & Zayed, 1994)。しかし、同じ研究者らによるその後の調査では、ガソリン中の MMT からのマンガン排出率が 2 倍に上昇したと推定されたにもかかわらず、1991 年および 1992 年にはモントリオールの大気中マンガン濃度は低下した(Loranger & Zayed, 1994)。別の調査では、モントリオールにおける高いマンガン濃度は、1991 年に操業停止したケイ素・鉄マンガン工場が一因であることが示唆された(Egyed & Wood, 1996)。

MMT からの放出量が環境中マンガン総量に占める割合を把握することは、明らかに複雑な問題である。大気中マンガン量のどの程度が MMT に起因するかは、他の産業活動および道路粉塵や風で運ばれた粉塵による大幅な濃度変化のため不明瞭になる可能性があり、確証は困難である(Bankovitch et al., 2003)。しかし、モントリオールなどの都市で測定した総懸濁粒子状物質中、マンガンの占める割合は小さいかもしれないが、総懸濁粒子状物質濃度が低下しているにもかかわらず、マンガン濃度が一定であることを示していると考えられ、大気中のマンガン量における MMT からの放出量は軽視できない。不利な気象条件や多い交通量などの要因が、MMT に起因するマンガン濃度(PM2.5)の上昇をもたらす可能性がある(Wallace & Slonecker, 1997; Davis et al., 1998)。

マンガンは、産業施設からの排出によって、あるいは埋立地や土壌からの浸出液として水中に放出される(US EPA, 1979, 1984; Francis & White, 1987; TRI91, 1993)。その他、鉱山尾鉱や鉱液の海への廃棄も、海洋環境でもとくに熱帯地域ではマンガン発生源となっている(Florence et al., 1994)。Nriagu と Pacyna(1988)の推定によれば、1983 年における水界生態系への世界規模のマンガンの人為的総投入量は 109000～414000 トンで、おもな排出源は家庭廃水処理および下水汚泥処理であった。1991 年、米国におけるマンガンの産業廃棄量は、地表水へ 0～17.2 トン、公共下水への移動量が 0～57.3 トン、地下注入量が 0

～0.114 トンと報告された(TRI91, 1993)。1991 年に米国では、推定総量 58.5 トン、あるいは環境へのマンガン総放出量の 1%が水中に廃棄された(TRI91, 1993)。1996 年の水中への推定放出量は 870 トンであった(TRI96, 1998)。

地上投棄されるマンガン含有廃棄物が、土壌へ放出されるマンガンのおもな発生源である。Nriagu と Pacyna (1988)の推定によれば、1983 年の世界における土壌への人為的マンガン総放出量は 706000～2633000 トンで、主たる発生源は石炭飛灰であった。1991 年に報告された米国の陸部への産業放出量は 0～1000 トンであった。環境へのマンガン総放出量(3753 トン)の 50%以上は陸部へ放出された(TRI91, 1993)。1996 年の土壌への推定放出量は 21600 トンで、環境への総放出量の 80%に相当する(TRI96, 1998)。

5. 環境中の移動・分布・変換・蓄積

5.1 媒体間の移動・分布

蒸気圧は無視できるほどであるが、マンガン元素および無機マンガン化合物は、産業排出や土壌の巻上げに由来する懸濁粒子状物質として大気中に存在する可能性がある(US EPA, 1984)。対流圏においては、酸化物・硫酸塩・硝酸塩といった形態、あるいはその自然発生源である土壌や岩石と関連した無機複合体として認められる可能性がある(Stokes et al., 1988)。マンガン含有粒子は、主として重力沈降や降雨によって大気中から除去される(US EPA, 1984)。

マンガン含有の土壌粒子が大気中を運ばれる可能性がある。大気中におけるマンガンの運命と移動は、粒子の大きさと密度、および風速と風向きによって大きく左右される。懸濁粒子状物質中のマンガンの推定 80%が質量中央等価粒径(MMED)＜5 μm の粒子と結合しており、そのうち 50%が MMED＜2 μm の粒子と結合していると推定される。これらのデータの粒子が都市部のものか農村部のものかは不明である。しかし、大気中マンガン粒子の大きさは、発生源によって異なる傾向があり、小型粒子は鉄マンガンおよび乾電池工場の周辺に、大型粒子は採掘作業場周辺に多くみられることがわかっている(WHO, 1999)。海洋上空で採取した浮遊粒子(＞2 μm)には、平均濃度 1338 mg/kg のマンガンが含有されていた(Lee & Duffield, 1979)。これらのデータに基づくと、大気中の分布が広域に及ぶことが考えられる(IPCS, 1981)。Fergusson と Stewart (1992)によれば、銅、鉛、カドミウム、および亜鉛など他の金属とは異なり、マンガンの沈降には都市部・農村部間で場所によるばらつきがほとんどみられない。しかし、Mielke ら(2002)の報告によれば、米国ルイジアナ州ニューオーリンズの都市部のマンガン濃度は、農村部の濃度の 4 倍であった。マンガ

ンの大気反応に関して入手できる情報は非常に少ない(US EPA, 1984)。マンガンは二酸化イオウ、二酸化窒素と反応するが、この反応の大気中での発生は実証されていない。

マンガン流束の年間算術平均値は、米国チェサピーク湾で 1190 μg/m²(Scudlark et al., 1994)、スコットランドの入江で 1900 μg/m² であった(Hall et al., 1996)。1985～1987 年の地中海(コルシカ北西)へのマンガンの大気沈降速度は、0.0023～0.0072 μg/cm²/日であった。散発的だが激しいサハラ砂漠の砂嵐は、最高度のマンガン大気沈降を引き起こした(Remoudaki et al., 1991)。カナダ・ブリティッシュコロンビア州の Burnaby Lake で計算されたマンガン沈降速度は、350 μg/m²/日であった。全流域の年間沈着量は、7.7 トンと推定された(Brewer & Belzer, 2001)。

水生環境では、マンガンは主として Mn(II)および Mn(IV)という 2 形態で存在する。これらの 2 形態間での移行が、非生物的、あるいは微生物を介した酸化還元によって生じると考えられる(Nealson, 1983; Thamdrup et al., 2000; Heal, 2001)。マンガンの環境化学は pH および酸化還元状態によって大きく左右され、pH および酸化還元電位が低いと Mn(II)が大勢を占め、非腐植栄養水中で pH5.5 を超えるとコロイド状オキシ水酸化物の割合が上昇する(LaZerte & Burling, 1990)。鉱山からの酸性排水が流入する水域では、溶存マンガン濃度は pH 5.5 を超えると＜40 μg/L であったが、pH 3 未満では 250～4400 μg/L であった(Filipek et al., 1987)。同様に別の調査でも、マンガンの溶解が酸性鉱山排水の影響を受けるため、底質中マンガン濃度が pH 5.6～5.9 での 400 mg/kg から pH 3 未満では 8 mg/kg に低下した(Cherry et al., 2001)。

Mn(II)が有酸素環境に存在すると、一連の複雑な酸化／沈降および吸着反応が生じ、結果的に生物学的に利用不能な不溶性の二酸化マンガンが生成する。しかし、pH 8.5 未満の水中における Mn(II)の酸化反応速度は遅い(Zaw & Chiswell, 1999)。マンガンの酸化および沈降に必要な時間は、天然水中での数日間から合成水中での数年間の範囲である(Stokes et al., 1988)。しかし、酸化速度は pH の上昇に伴い、あるいは二酸化マンガンなどの触媒表面が存在すると上昇する(Huntsman & Sunda, 1980)。酸性鉱山排水からのマンガンに富んだ流入物が流れ込む小河川では、急速な酸化とマンガン酸化物の沈降がみられる(Scott et al., 2002)。Mn(II)の酸化やそれに続く二酸化マンガンの沈降などの一連の反応で、いくつかの形態のマンガン(溶存 Mn(II)、Mn(III)水和酸化物、粒子に吸着した Mn(II)、Mn(II)-リガンド錯体)が同時発生するが、各濃度は pH、無機炭素、有機炭素、硫酸塩、塩化物、温度、および時間といった要素に左右される(Stokest al., 1988)。酸素濃度の低い地下水では、Mn(IV)は化学物質と細菌の両者によって還元され、酸化数 2 の Mn(II)になる(Jaudon et al., 1989)。

天然水中には、マンガンと有機物結合の証拠はほとんどなく、溶存有機炭素への弱い結合がみられるのみである(L'Her Roux et al., 1998)。したがって、天然水中のマンガンスペシエーションの制御には、有機物との錯形成は重要な役割を果たさない。天然の溶存有機炭素濃度が高くても、有機結合したマンガンは少ないことがフィールド調査で確認された(Laxen et al., 1984)。Mn(II)イオンは Mn(IV)より溶けやすい。したがって、pH および酸化還元電位が低いほどマンガンのバイオアベイラビリティは高くなる(Heal, 2001)。塩化物、硝酸塩、硫酸塩が存在するとマンガンの溶解度は上昇し、水中での移動性や植物による取込みが増大する(Reimer, 1999)。Hart ら(1992)は、熱帯北オーストラリアの Magela Creek でマンガンのスペシエーションを調査し、温度が高く(30°C)細菌による酸化率が上昇すると、この川における通常の水中滞留時間内で Mn(II)と酸化種が平衡に達するとの仮説を立てた。これは、コロイド状マンガンが化学形態で優位を占めるに至るメカニズムの 1 つである。

高地の植林が地表水のマンガン濃度を上昇させているという証拠がある。1988～1996 年に英国で行われた現地調査では、集水域の平均マンガン濃度と針葉樹による被覆率とが高い正の相関関係を示している(Heal, 2001)。高いマンガン濃度の原因は、葉からの浸出および樹木が大気から捕捉した微細なミストや乾燥粒子中のマンガンの洗い流しである(Shanley, 1986; Heal, 2001)。針葉樹林からの落葉落枝もまた、土壌から流出水へのマンガン浸出を増大させると考えられる。針葉樹が植林された集水域の土壌や水の酸性化については広範囲にわたって報告されており、地表水の高いマンガン濃度と関連付けられている(Heal, 2001)。土地利用が高地の集水域のマンガン濃度にどの程度影響を与えるかは、集水域の水文地質学および土壌のタイプによって変ってくる(Heal, 2001; Heal et al., 2002)。Heal ら(2002)は、夏の基底流量および夏～秋の水文学的移行が、流出水における高いマンガン濃度の重要時期であることを確認した。滞留時間のかなり長い湖、河口、および海洋にマンガンが流入して始めて、化学反応が顕著になり、水系のスペシエーションが平衡に近づく (Laxen et al., 1984)。

マンガンは懸濁底質に吸着して川を移動することが多い。ブラジル・リオデジャネイロ市の Paraiba do Sul-Guandu River で認められた産業発生源(冶金および化学工場)からのマンガンの大半は、懸濁粒子に結合していた(Malm et al., 1988)。英国のさまざまな川に関し、マンガン濃度と懸濁底質濃度との正の相関関係が報告されている(Laxen et al., 1984; Neal et al., 1998, 2000)。可溶性マンガン化合物の土壌や底質への吸着傾向には著しいばらつきがみられ、主として土壌の陽イオン交換容量および有機組成に左右される(Hemstock & Low, 1953; Schnitzer, 1969; McBride, 1979; Curtin et al., 1980; Baes & Sharp, 1983; Kabata-Pendias & Pendias, 1984)。Laxen ら(1984)は、河川の“粒子”および“溶存”相が風化作用で分離され、懸濁底質や、さらには無酸素性の土壌や地下水から浸出する Mn(II)種の流入などにつながるという説を提示した。河川のスペシエーションは、主としてサン

プリング時の貯水池の水文地質学的状態に左右される。集水域の地質によってマンガン含有量の異なる懸濁底質が、さまざまな割合で Mn(II)種と混合するのである。

底質でのマンガン循環を左右するおもな化学的要因は、底質直上水中の酸素量、底質への酸素浸透性、および底生生物の炭素供給量である(Lynn & Bonatti, 1965; Grill, 1978; Balzer, 1982; Sundby et al., 1986; Hunt & Kelly, 1988)。水と底質間のマンガン交換は相互依存プロセスである。溶存 Mn(II)は粒子反応性であるため、底質と水との間の循環は維持される(Hunt, 1983)。ひとたび底質に取り込まれると、固相のマンガン酸化物(二酸化マンガン)は有機物の嫌気性分解中に可溶性 Mn(II)に還元される(Pohl et al., 1998)。底質間隙水と低層水との界面をはさんで Mn(II)の急な濃度勾配がみられ、その結果としての拡散プロセスによって底質から水への放出が生じる(Balzer, 1982; Kremling, 1983; Jung et al., 1996)。酸化還元境界における再循環は、豊富なマンガン層の形成に関わりがある。酸化還元境界の有酸素側に沈降するマンガンは酸化マンガン(IV)からなっている。この境界が底質表面方向や水柱中へと移動すると、酸化物は急速に還元・分解される。間隙水中の Mn(II)は拡散によりゆっくり除去されるため、炭酸塩の過飽和と沈殿が起きる可能性があり、不安定な酸化物が安定な炭酸塩に変換される。断続的な無酸素状態では、有酸素期における水柱からの二酸化マンガンの沈殿、底質への埋没、および炭酸塩への変換によって富化層が固定されると考えられる(Schaanning et al., 1988)。汽水混合時に低塩分(<7.5‰)で溶存マンガンの明らかな富化が認められた(L'Her Roux et al., 1998)。

土壌中では、マンガンの溶解度は pH および酸化還元電位という 2 つの主要変数によって決まってくる。土壌中の水溶性マンガン量は pH に正比例し、酸化状態がマンガン溶解度のもう 1 つの主要決定因子である。還元性条件下では、低酸化状態である Mn(II)が大勢を占めるため、冠水した土壌などの還元性状況下では溶存マンガン濃度が高くなる(Stokes et al., 1988)。これにより、通常冠水した土壌中ではマンガンのバイオアベイラビリティは高くなるが、場合によっては鉄による競合がみられるため、植物によるマンガン吸収量は減少するかまたは冠水の影響を受けないことがある(Adriano, 1986)。土壌および底質中マンガンの酸化状態は微生物活動によって変化する可能性がある(Geering et al., 1969; Francis, 1985)。Geering ら(1969)は、シルトロームや粘土質ロームの懸濁液中の Mn(II)が微生物によって酸化され、マンガン鉱物が沈殿するのを観察した。菌類は微量栄養素のバイオアベイラビリティを高めることが知られている。それに合わせて、糸状真菌トリコデルマ・ハルジアナム(*Trichoderma harzianum*)による難溶性二酸化マンガンの可溶化が、Altomare らによって報告されている(1999)。Herzl と Roevros(1998)は、ベルギーの Scheldt 川では、微生物による取り込みが河口の粒子相に移行する溶存マンガンのほぼ 60%に相当することを認めた。水生環境におけるマンガン循環で微生物の果たす役割は重要であると考えられているが、これらの体系に特有の微生物群は充分に解明されていない(Thamdrup et al.,

2000; Stein et al., 2001)。土壌によるマンガン保持に関わるメカニズムは 2 つに大別される。まず、陽イオン交換反応によってマンガンイオンと土壌粒子の荷電表面がマンガンの酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物を形成し、これらが他の金属に対する吸着部位を形成する。2 つ目は、マンガンが他の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物にリガンド交換反応によって吸着する(Evans, 1989)。

5.2 変換

天然の滞水層および底質系における MMT の分解は、嫌気条件下では非常にゆっくり進行することが明らかになった。MMT は、天然の水生および土壌環境で太陽光を欠くと分解しにくく、土壌や底質粒子に収着する傾向を持つことが分かっている。水生および土壌環境における MMT の半減期は、25°C でほぼ 0.2～1.5 年と算定された(Garrison et al., 1995)。光の存在下では MMT は急速に光分解し、四酸化マンガンへと容易に酸化されるマンガンカルボニルなどを生成することが確認されている(Garrison et al., 1995)。MMT は大気中で日光により急速に光分解し、半減期は 2 分未満と非常に短い(Ter Haar et al., 1975; Garrison et al., 1995)。さらに、日光に曝された浄化蒸留水中では一次速度式に従って急速に光分解し、半減期は 1 分未満と算定される(Garrison et al., 1995)。水中に放出されたマンネブは、非生物分解を受けると考えられ、分解速度は水の通気量および pH に依存する。さらに、陽光下の水中ではいくらか光分解も受けると考えられる。マンネブは水から大幅に蒸発することはないと考えられる。マンコゼブ(mancozeb)は、水中で急速に加水分解し、半減期は pH5～9 で 1～2 日未満である(ATSDR, 2000)。

MMT はその疎水性(オクタノール／水分配係数[log Kow]＝3.7)から、土壌や底質粒子に収着する可能性があることが示唆される(Garrison et al., 1995)。MMT は嫌気性条件下の河床底質では安定していることが判明した。また、底質中では光分解されないと考えられ、底質、底質間隙水、および水柱におけるマンガンの間で MMT が平衡を保つと考えられる(Garrison et al., 1995)。Calumpang ら(1993)は、シルト質埴壌土中で測定したマンコゼブの半減期を 2.9 日と報告した。別の試験では、土壌中のマンネブの半減期は 20～60 日と推定された(Rhodes, 1977; Nash & Beall, 1980)。Beach ら(1995)は、物理的・化学的性質を用いて土壌中のマンネブおよびマンコゼブの半減期を 70 日と推定した。

微生物が可溶性および固体マンガンを変換することが実験室で示されている。したがって、微生物は局所的マンガン循環にかなりの影響を及ぼす可能性がある。実験室でのマンガンの酸化剤および還元剤の生理学的・生化学的・構造的性質の研究に基づき、マンガン循環における微生物関与のモデルが提示されている。マンガンの酸化剤および還元剤の分布に関する野外分析、マンガン沈殿物の構造的性質、および野外での活性測定に基づき、

環境によっては微生物がマンガン循環において不可欠な役割を果たすという仮説が裏付けられる(Nealson, 1983)。微生物による Mn(II)の酸化速度は、非生物による場合の最大 10 万倍である(Tebo, 1991)。Johnson ら(1995)は、夏季の淡水ダムの表水層下部におけるマンガンの酸化には、微生物による触媒が圧倒的に重要であることを確認した。Bargar らは海洋バシラス(*Bacillus*)属の胞子による Mn(II)の Mn(IV)への酸化を観察し(2000)、Stein ら(2001)はマンガン酸化能を有する淡水細菌分離株 3 種を発見した。淡水ザリガニヤビー(*Cherax destructor*)の甲皮にみられる高濃度のマンガンは、マンガン酸化菌による生物膜形成の結果と考えられている(King et al., 1999)。Nealson ら(1991)は、黒海でマンガン還元菌を分離・確認した。80～90m(マンガン還元)ゾーンから分離した主要生物群は、シュワネラ(*Shewanella*)属の細菌であった。細菌が介した Mn(III)錯体の還元も研究室で観察されている(Kostka et al., 1995)。その他の試験では、海洋底質、湖水柱の有酸素域、非菌根植物の根圏などでマンガン還元菌が分離された(Posta et al., 1994; Bratina et al., 1998; Thamdrup et al., 2000)。

5.3 蓄積

マンガンは必須元素であり(§7.1 参照)、それゆえに植物と動物の両者によって活発に消化吸収・利用されるが、低栄養段階の水中生物によって著しく生物濃縮される可能性がある。生物濃縮係数(BCF)は、海洋および淡水植物 2000～20000、植物プランクトン 2500～6300、大型海藻類 300～5500、潮間帯のイガイ 800～830、魚類 35～930 と推定されている(Folsom et al., 1963; Thompson et al., 1972; Bryan & Hummerstone, 1973; Pentreath, 1973; Rai & Chandra, 1992)。海水魚は低栄養段階の生物ほどはマンガンを蓄積せず、通常の BCF は約 100 であることが、Ichikawa (1961)によって報告された。水生無脊椎動物および魚類によるマンガン取り込み量は気温とともに著しく増加し(Miller et al., 1980)、pH とともに減少する(Rouleau et al., 1996)が、溶存酸素による顕著な影響はみられない(Miller et al., 1980; Baden et al., 1995)。熱水噴出孔近くに生息する環形動物サツマハオリムシ(*Lamellibrachia Satsuma*)の BCF は、140000～300000 と報告されている(日本、鹿児島湾)(Ando et al., 2002)。マンガンの取り込み量は塩分の低下とともに増加することが分かっている(Struck et al., 1997)。マンガンの生物濃縮(食物連鎖の上位ほど濃度上昇)が生じるか否かについて、相反する報告がある。Kwasnik ら(1978)は、単純な淡水食物連鎖では生物濃縮はみられず、藻類、オオミジンコ、ファットヘッドミノウ(*Pimephales promelas*)の BCF はそれぞれ 911、65、23 であることを認めた。反対に、他の研究者らは弱い生物濃縮を認めている(Stokes et al., 1988)。

還元形態のマンガン Mn(II)は生物利用可能であり、底生動物相によって容易に取り込まれる。スウェーデン、カテガット湾南東部のマンガンに富む粘着性の微細泥質底質を常食

するロブスターは、秋の低酸素状態後にマンガンを蓄積する(Eriksson, 2000a)。溶存マンガンは主として鰓を介した移送により取り込まれ(Baden et al., 1995)、暴露濃度がMn(II)1.8 mg/L を超えると、マンガンがロブスターにより蓄積される(Baden et al., 1995; Baden & Neil, 1998)。研究室での溶存マンガンによる実験では、ロブスターに取り込まれたマンガンの大半は、“清浄な”海水中での 5 日間の排泄後に内部組織から失われていることが分かる(Baden et al., 1995, 1999)。ロブスターの卵内のマンガン濃度は、卵成熟期および胚形成期の大半を通し、ほぼ 5 mg/kg 乾重量で安定していたが、胚発生終了時に上昇し始め、孵化時には 120 mg/kg 乾重量に達していた(Eriksson, 2000b)。ヒトデ(*Asterias rubens*)は、BCF が 19 になる 23 日後まで溶存 ^{54}Mn を経時的・直線的に蓄積する。海水から蓄積されたマンガンは、一次速度式に従って排泄され、半減期 36 日であった。^{54}Mn を含む餌を摂取したヒトデは、69～83%を吸収・消化した。食物から蓄積したマンガンの排泄は 2-コンパートメントシステムとして解説され、半減期は 1.8 および 25 日であった(Hansen & Bjerregaard, 1995)。淡水ザリガニのヤビー(*Cherax destructor*)を用いた熱機械製紙工場からの廃水の生物蓄積試験では、ザリガニ中のマンガン濃度が一貫して高いことが実証された。しかし著者らは、観察された高レベルがザリガニによる積極的な取り込みではなく、マンガン酸化菌による甲皮上の生物膜形成に続く二酸化マンガンの沈殿によるものとの考えを示した(King et al., 1999)。

マンガンは、ほぼ中性の湖で認められる最低の天然濃度と一致させた濃度で、ブラウントラウト(*Salmo trutta*)の全組織に容易に蓄積された。最大 0.1 µg/L の ^{54}Mn に暴露したトラウトは、6 週間以内にマンガン 1.78 mg/kg(全身)を蓄積したが、これは定常状態濃度の95%に相当する。浄化速度は最初速く、1 週間後には放射標識したマンガンの 22%が失われた(Rouleau et al., 1995)。フミン酸およびフルボ酸を加えてもマンガン取込みへの影響はほとんどみられなかったが、エチルキサントゲン酸カリウム、ジエチルジチオリン酸ナトリウム、ジメチル - およびジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムなどのキレート剤は生物蓄積量を 40%減少させた(Rouleau et al., 1992)。

陸生植物は種によってマンガン蓄積能が大幅に異なる。通常、土壌中マンガンの絶対濃度は、pH、陽イオン交換能、ほかの陽イオンの濃度、有機含有量、気温、および微生物活動によって決まるマンガンの利用度ほどは植物にとって重要ではない。植物はマンガンを主として二価の状態で取り込む。植物による摂取量の差は、マンガン酸化物の分解を引き起こす植物の能力差によってある程度説明できる(Stokes et al., 1988)。キレート剤の使用により、マンガン濃度 500 および 1000 mg/kg でオクラ(*Abelmoschus esculentus*)の根、幹、葉のマンガン取り込み量が大幅に減少した(Denduluri, 1994)。

落葉落枝中の ^{54}Mn に 20 日間暴露したミミズ(*Lumbricus terrestris*)の BCF は 2 と算定

され、浄化半減期は 40 日であった(Sheppard et al., 1997)。

6. 環境中の濃度

National Research Council of Canada の報告(Stokes et al., 1988)によれば、大気中マンガン濃度は遠隔地でもっとも低く(平均約 0.5～14 ng/m^3)、農村部のほうが高く(平均 40 ng/m^3)、都市部ではさらに高い(平均約 65～166 ng/m^3)傾向がある(Table 2 参照)。他でも類似した濃度が報告されていることから、マンガンの年間平均濃度は、既知の発生源から遠く離れた地域で 10～30 ng/m^3、点発生源のない都市および農村地域で 10～70 ng/m^3 という結論に達した(WHO, 1999)。大気中濃度は発生源の周辺地域(鋳物工場のある地域など)でもっとも高い傾向があり、8000 ng/m^3 に達することもある(US EPA, 1984; Stokes et al., 1988)。大気中濃度の年間平均値は、鋳物工場付近で 200～300 ng/m^3 まで上昇し、マンガン鉄やケイ素マンガン工業付近で 500 ng/m^3 を超えると考えられる(WHO, 1999)。大気中濃度は多くの特定の場所で測定されている。例えば、カナダのバンクーバー地域では、1984 年の幾何平均濃度は＜10～30 ng/m^3 であった(Stokes et al., 1988)。Loranger と Zayed (1994)により、1981 年から 1992 年にかけてカナダのモントリオール市の交通量の多い地域と少ない地域における平均濃度が、それぞれ 20 および 60 ng/m^3 であることがわかった。より最近(1997)、同じ研究者らがモントリオール都市部の総マンガン濃度平均値が 27 ng/m^3 であると報告した。1960 年代の特定期間における年間平均濃度は、ドイツの 2 都市(フランクフルトとミュンヘン)で 3～16 ng/m^3、ベルギーで 42～455 ng/m^3、日本の都市で 20～800 ng/m^3 と報告された(WHO, 1999)。さらに最近の都市のエーロゾル分析で、平均マンガン濃度がトルコのカイセリ市で 80～350 ng/m^3 (Kartal et al., 1993)、インドの Bhilai で 154 ng/m^3(1995～1996 年)(Pandey et al., 1998)、スペインのセビリヤで 16.5 ng/m^3 (Espinosa et al., 2001)と判明した。

Table 2 で示すように、米国の大気中マンガン濃度は過去 30 年間にわたり低下しているが(Kleinman et al., 1980; US EPA, 1984)、この傾向は主として産業排出規制の導入によるものと考えられている(US EPA, 1984, 1985a)。カナダのオンタリオ州でも、大気中マンガンの年間平均濃度は総浮遊粒子濃度とともに低下している(Stokes et al., 1988)。

沈降物中の微量金属に関する世界的データのレビューで、湿性沈着物中のマンガン濃度の中央値は、都市部、農村部、および遠隔地でそれぞれ 23、5.7、0.19 μg/L であった(Galloway et al., 1982)。

Table 2: Average levels of manganese in air.

Type of location	Year	Average concentration (ng/m^3)	Range (ng/m^3)
Atmospheric air (worldwide)[a]	reported in 1982		
Remote			
- Continental		3.4	<0.18–9.30
- Oceanic		14.2	0.02–79
- Polar		0.5	0.01–1.5
Rural		40	6.5–199
Urban			
- Canada		65	20.0–270
- USA		93	5.0–390
- Europe		166	23.0–850
- Other		149	10.0–590
US ambient air[b]			
Non-urban	1953–1957	60	
	1965–1967	12	
	1982	5	
Urban	1953–1957	110	
	1965–1967	73	
	1982	33	
Source dominated	1953–1957	No data	
	1965–1967	250–8300	
	1982	130–140	

[a] Adapted from Stokes et al. (1988).
[b] Adapted from US EPA (1984).

外洋海水中マンガン濃度は0.4～10 µg/Lである(US EPA, 1984; Zeri et al., 2000)。北海、北東大西洋、英仏海峡、インド洋では、マンガン含有量が 0.03～4.0 µg/L と報告された。アイルランド海の沿岸水や英国海岸沖の北海では、0.2～25.5 µg/L の濃度が認められた(Alessio & Lucchini, 1996)。外海の無酸素層では、最大 500 µg/L という高濃度が報告されている(Lewis & Landing, 1991, 1992)。飽和率 16%未満の低酸素濃度状態では、溶存マン

ガン濃度が海水で通常認められる濃度を超え、1500 µg/L に迫るまで上昇する(Balzer, 1982)。

基本的に人為的発生源のない天然水中の溶存マンガン濃度は、10～＞10000 µg/L である(Reimer, 1999)。しかし、地表水中では 1000 µg/L を超えることは稀で、通常 200 µg/L 未満である(Reimer, 1999)。1974～1981 年に行われた米国河川水の 286 の試料調査では、溶存マンガン濃度は 11 µg/L(25 パーセンタイル)未満から 51 µg/L(75 パーセンタイル)超の範囲で(Smith et al., 1987)、中央値は 24 µg/L であった。米国カリフォルニア州の 2 つの地質帯における地下水中平均濃度は、20 および 90 µg/L であった(Deverel & Millard, 1988)。米国の危険有害廃棄物処理場で、高い水中濃度が(1000 µg/L を超えて)数多く検出され、産業発生源からの廃棄物が水を著しく汚染する場合もあると考えられる(ATSDR, 2000)。酸性(pH＜2.5)の鉱山排水が流入する水域で、最大 4400 µg/L の溶存マンガン濃度が記録された(Filipek et al., 1987)。ウェールズの河川の地表水はマンガン 0.8～28 µg/L を含有すると報告されている(Alessio & Lucchini, 1996)。Neal ら(1986)の報告によれば、ウェールズの 2 つの小河川のマンガン濃度は 41 および 30 µg/L で、降雨中の平均濃度は 2 µg/L と測定された。また、洪水の水は酸性で(pH～4.5)、可溶性マンガンに富んでいるとも報告している。英国の 37 河川、ならびにライン川、マース川およびそれらの支流のマンガン濃度は 1～530 µg/L であった(Alessio & Lucchini, 1996)。英国 6 河川の平均溶存マンガン濃度は 6～117 µg/L、粒子状マンガン濃度は 7～93 µg/L であることがわかった(Neal et al., 2000)。高いマンガン濃度は、河川の流量増加によって引き起こされる懸濁底質量の増加と関係がある。米国チェサピーク湾では、無酸素状態時で最大 237 µg/L のマンガン濃度が記録され(Eaton, 1979)、バルト海の無酸素低層水中のマンガン濃度は、700～800 µg/L 程度であることがわかった(Kremling, 1983)。夏の終わりには、米国コロラド州 Horsetooth Reservoir は完全に温度成層化しており、多量の鉄、マンガン、および金属に富む粒子の水柱への季節的な流入がみられる。Stein ら(2002)は、1999 年の夏にマンガン濃度をモニターした。原子吸光分析によるろ過以前の水中総マンガン濃度は 93 µg/L で、粒子の沈降後、誘導結合プラズマ(ICP)原子発光分光光度法で測定した総マンガン濃度は 213 µg/L であった。

中央グリーンランドで採取した 1967～1989 年代の雪コア試料中のマンガンは、0.016～0.236 µg/kg と測定された。マンガンの大部分は岩石および土壌ダストに由来することが判明し、考えられる“過剰”マンガンの発生源は、火山、自然植生火災、大陸生物相による排出、産業排出や MMT などの人為的発生源などである(Veysseyre et al., 1998)。

米国の South Platte River Basin から採取した(1992～1993 年)底質中のマンガン濃度は 410～6700 mg/kg 乾重量で、幾何平均値 1260 mg/kg 乾重量であった(Heiny & Tate, 1997)。米国チェサピーク湾に流入する川の底質中総マンガン濃度は 940～2400 mg/kg 乾重量であ

った(Hartwell et al., 2000)。工業および住宅地域からの流入に加え、古い鉱山廃石堆積場から風で運ばれる粉塵が流入する都市の湖(南アフリカ Germiston Lake)の底質には、970～13400 mg/kg 乾重量のマンガンが含まれていた(Sanders et al., 1998)。アラビア湾のマングローブの堆積物は 29～170 mg/kg 乾重量のマンガンを含有し、高い濃度と局所的地質に関連がみられた(Shriadah, 1999)。韓国沖の干潟では、底質中 100～1000 mg/kg 乾重量のマンガン濃度が報告された(Jung et al., 1996)。類似の総マンガン濃度 200～800 mg/kg 乾重量が北部アドリア海(イタリア)で認められ、平均 370 mg/kg 乾重量であった(Fabbri et al., 2001)。バルト海の表層底質の平均マンガン濃度は、3550(ボスニア海)、5070(フィンランド湾)、8960 mg/kg 乾重量(ボスニア湾)で、高い濃度は鉄マンガン質凝結物(マンガン団塊)および河川負荷によると考えられた(Leivuori, 1998)。底質間隙水は、濃度 0.2～24 mg/L の溶存マンガンを含有すると考えられ(Bryan & Hummerstone, 1973; Aller, 1994; Eriksson & Baden, 1998)、一方では底層水中の濃度は通常ほぼ 0.2～17 µg/L である(Hall et al., 1996)。

土壌中総マンガンの自然(“バックグラウンド”)濃度は＜1～4000 mg/kg 乾重量で、平均値はほぼ 300～600 mg/kg 乾重量である(Shacklette et al., 1971; Cooper, 1984; US EPA, 1985b; Adriano, 1986; Schroeder et al., 1987; Eckel & Langley, 1988; Rope et al., 1988)。Reimer (1999)は、カナダのブリティッシュコロンビア州の非汚染土壌の平均総マンガン濃度を、284～1359 mg/kg 乾重量と報告した。鉛精錬所からさまざまな距離にあるルーマニアの火山性土壌で、類似した総マンガン濃度が認められた(Donisa et al., 2000)。最大 1980 mg/kg 乾重量のマンガン濃度中央値が、米国ハワイ州ホノルルの都市部で報告されている(Sutherland & Tolosa, 2001)。マンガンが蓄積する土壌は、通常下層土であって表層土ではない(IPCS, 1981)。燃料添加剤として MMT を 25 年間使用した後、カナダの幹線道路近傍の土壌上層部でマンガンが高濃度に認められた。しかし、こういった使用によっては、土壌中の総マンガンも交換性マンガンも顕著に増加してはいない。幹線道路から離れるにつれマンガン濃度の低下傾向がみられたが、これは統計的に有意ではなかった(Bhuie et al., 2000; Bhuie & Roy, 2001)。ロシア連邦コラ半島の土壌中マンガン濃度は、一般に 100～500 mg/kg 乾重量だが、極度に汚染したポドゾル(銅／ニッケル複合製錬所)や浸食されたポドゾルには 3500 mg/kg が含有されていた(Barcan & Kovnatsky, 1998)。酸性土壌では高濃度が報告されることがあり、例えば米国ハワイ州オアフ島の農地は大半が玄武岩質由来のオキシゾル(oxisol)で構成されており、総マンガン濃度は 10000～40000 mg/kg であった(Fujimoto & Sherman, 1948)。

英国南西部の海草中マンガン濃度の幾何平均値は 128～392 mg/kg 乾重量であった(Bryan & Hummerstone, 1973)。海草 *Fucus vesiculosus* およびムラサキイガイ(*Mytilus edulis*)のマンガン濃度は、北海でそれぞれ 350 および 29 mg/kg 乾重量、バルト海で 735

および 46 mg/kg 乾重量であった(Struck et al., 1997)。米国北カロライナ州の金属汚染した河口で採取したアオガニ(*Callinectes sapidus*)の全組織(Weinstein et al., 1992)、および秋期低酸素状態後のスウェーデンカテガット海峡のヨーロッパアカザエビ(*Nephrops norvegicus*)に高濃度のマンガンが認められた。マンガンに富む底質に生息するロブスターは、全身の平均マンガン濃度が 92 mg/kg 乾重量であった(Eriksson, 2000a)。同様に、底質がマンガンに富む都市部の湖のサワガニ(*Potamonautes warreni*)は、平均濃度 662 mg/kg 乾重量を含有していた(Sanders et al., 1998)。

北西大西洋のイガイ(ムラサキイガイ[*Mytilus trossulus*]およびエゾイガイ[*Crenomytilus grayanus*])の平均マンガン濃度は 2.8～9.3 mg/kg 乾重量であった(Kavun et al., 2002)。厦門港(Xiamen Harbour)および香港の沿岸水中のフジツボ(タテジマフジツボ[*Balanus Amphitrite*]およびクロフジツボ[*Tetraclita squamosa*])のマンガン濃度は 5.9～277 mg/kg 乾重量であった(Blackmore et al., 1998; Blackmore, 1999; Rainbow & Blackmore, 2001)。1990 年代には、試料採取場所によってフジツボ類に高濃度のマンガンが認められ、おそらく大型建設プロジェクトに伴う浚渫および干拓により、金属に富んだ底質が再懸濁したことが原因と考えられる(Blackmore, 1999)。熱水孔付近に生息する環形動物サツマハオリムシ(*Lamellibrachia Satsuma*)の筋組織における 6 mg/kg のマンガン濃度が、Ando ら(2002)によって報告された。

海洋および淡水魚の組織に認められたマンガン濃度は、大体＜0.2～19 mg/kg 乾重量の範囲であった(Greichus et al., 1977, 1978; Capelli et al., 1987; Sindayigaya et al., 1994; Heiny & Tate, 1997)。米国の Lower Savannah River から採取した魚で、最大 40 mg/kg 湿重量(＞100 mg/kg 乾重量に相当)という酸性鉱山排水が原因と考えられる高いマンガン濃度が報告され(Winger et al., 1990)、汚染湖の場合は、平均肝臓中濃度 54 mg/kg 乾重量が報告された(Saad et al., 1981)。酸性湖(pH 5.2～5.5)のカワマス(*Salvelinus fontinalis*)の鰓蓋および鱗のマンガン濃度は、非酸性湖(pH 6.8～7.0)の場合の 1.6 倍であった(Moreau et al., 1983)。Bendell-Young と Harvey (1986)は、カナダのオンタリオ州中南部のほかの湖(pH 5.0～6.0)に比較し、酸性湖(pH 4.8)ではホワイトサッカー(*Catostomus commersoni*)の全組織でマンガン濃度が著しく高いことを認めた。

陸生植物のマンガン濃度は、大体 20～500 mg/kg の範囲である(Stokes et al., 1988)。Rautio ら(1998)は、複合製錬所(フィンランドのラップランドおよびロシア連邦のコラ半島)からさまざまな距離にあるヨーロッパアカマツ(*Pinus sylvestris*)の針葉を分析した。マンガン濃度は＜50～＞1200 mg/kg 乾重量で、製錬所近辺で最低濃度がみられたが、これは葉からの漏出や、イオウおよび重金属の堆積による土壌上層部からの陽イオン浸出の増大が原因と考えられる。スペイン Montcada の都市ごみ焼却炉近辺の土壌および植物の平均

マンガン濃度は、それぞれ 390～420 mg/kg 乾重量および 49～54 mg/kg 乾重量で(Meneses et al., 1999)、ニッケル／銅製錬所近辺の 7 種類のマッシュルームは 11～67 mg/kg を含有していた(Barcan et al., 1998)。ブルーベリーをはじめとするツツジ科の植物は、マンガンを蓄積するとされている。とくにローブッシュブルーベリー(*Vaccinium angustifolium*)およびコケモモ(*V. vitis-idaea*)の葉では、2000～4000 mg/kg を超えるマンガン濃度の報告が数多くみられる(Korcak, 1988)。湿地土壌(pH 4.0)から採取したスノーベリー(*Gaultheria hispidula*)およびブルーベリーの 1 種 *V. myrtilloidies* は、それぞれ 3000 および 2200 mg/kg のマンガンを含有していた(NAS, 1973)。

Menta と Parisi (2001)は、北イタリアの半農村地域で採取した陸生カタツムリ(エスカルゴ[*Helix pomatia*]およびブチグリ[*H. aspersa*])で、マンガン濃度 200～300 mg/kg 乾重量を消化腺に、10～20 mg/kg を足に認めた。しかし、コウラナメクジの 1 種 *Arion rufus* の場合は消化腺で 92 mg/kg、足で 394 mg/kg であった。植物のマンガン濃度が 150mg/kg の場所で、類似した濃度がニヨリチャコウラナメクジ(*Arion ater*)に認められたが、鉛／亜鉛の廃鉱近辺の汚染場所(植物中濃度は 207 mg/kg)では、消化腺と足のマンガン濃度はそれぞれ 210 および 26000 mg/kg 乾重量であった(Ireland, 1979)。著者らは、ナメクジに比較してカタツムリの足で認められた低濃度は、多量のカルシウムが殻形成に必要とされることに関係があるとの仮説を立てた。ラインデルタ地域の氾濫原から採取したアカミミズ(*Lumbricus rubellus*)には、平均濃度 100～120 mg/kg 乾重量のマンガンが含有されていた(Hendricks et al., 1995)。

さまざまな地域から採取した鳥の卵の平均マンガン濃度は、1～5 mg/kg 乾重量(Hothem et al., 1995; Hui et al., 1998; Burger et al., 1999)、肝臓中濃度は 3～11 mg/kg 乾重量であった(Hui et al., 1998; Burger & Gochfeld, 1999, 2000b)。Burger と Gochfeld (2000a)は、北太平洋の 12 種の海鳥の羽毛を分析し、平均濃度 0.3～2 mg/kg のマンガンを認めた。同一場所のコアホウドリ(*Diomedea immutabilis*)の羽毛のマンガン濃度のほうが高かった(4.5 mg/kg) (Burger & Gochfeld, 2000b)。コサギ(*Egretta garzetta*)およびゴイサギ(*Nycticorax nycticorax*)の羽毛には、濃度 1.7～22.6 mg/kg 乾重量のマンガンが認められた(Connell et al., 2002)。平均マンガン濃度は、1990 年代初期にコサギおよびゴイサギで報告されたもの(4.2～63.1 mg/kg)より低かった(Burger & Gochfeld, 1993)。シジュウカラ(*Parus major*)の羽毛には、平均濃度 17.4～43.8 mg/kg 乾重量が認められた(Janssens et al., 2001)。

米国フロリダ州中部の湖のアメリカアリゲーター(*Alligator mississippiensis*)では、平均マンガン濃度 1.2 mg/kg 湿重量が肝組織で、最高濃度 3.1 mg/kg が再生した尾で認められた(Burger et al., 2000)。アカミミガメ(*Trachemys scripta*)の卵には、4.5 mg/kg 乾重量の

マンガンが含有されており(Burger & Gibbons, 1998)、パインヘビ(*Pituophis melanoleucus*)の全身の平均濃度は 11.9～17 mg/kg 乾重量であった(Burger, 1992)。

バイカルアザラシ(*Phoca sibirica*)の筋肉・肝臓・腎臓組織の平均マンガン濃度はそれぞれ 0.12、2.1、0.84 mg/kg 湿重量で、加齢に伴い低下した(Watanabe et al., 1998)。ユーラシアカワウソ(*Lutra lutra*)の肝臓中平均マンガン濃度は、3.5～7.4 mg/kg 乾重量であった(Mason & Stephenson, 2001)。類似の平均濃度 7.3～8.8 mg/kg 乾重量が、ヨーロッパジネズミ(*Crocidura russula*)およびヨーロッパトガリネズミ(*Sorex araneus*)の腎臓でも認められた(Hendricks et al., 1995)。

7. 実験室および自然界の生物への影響

7.1 必須栄養素

微生物、植物、動物にとって、マンガンは必須栄養素である(Underwood, 1977; Woolhouse, 1983)。藻類生育用の培養基 (McLachlan, 1973)や、捕獲した魚類(Satoh et al., 1987)・鳥類・哺乳類(Underwood, 1977)の餌に、微量栄養素として添加しなくてはならない。多くの石灰質土壌には、作物の最適な生育のためにマンガン肥料が必要である(Woolhouse, 1983)。

とくにマンガンが枯渇した深海水が表層まで湧昇した場所では、マンガン不足が海洋性植物プランクトンの生長速度を制限することが実証されている(Huntsman & Sunda, 1980)。マンガン濃度は、小河川の微小植物種の組成に影響を与える可能性がある。実験では、マンガン濃度が低いと(＜0.04 mg/L)青緑藻および緑藻植物相が優勢になり、濃度が高くなると珪藻類が大勢を占めることが実証された(Patrick et al., 1969)。鉄およびマンガン濃度が高い中性の小河川では、マンガン鉄沈着細菌のブルームが発生し、酸化物の沈殿ゾーンがみられる。これらのブルーム内では、藻類の量は減少する(Wellnitz & Sheldon, 1995)。

高地の小河川(英国のウェールズおよびコーンウェル)では、大型無脊椎動物集団の全般的な構成は、マンガン濃度、pH、硝酸濃度と相関関係があり、集団のスコア(相対数、種の豊かさ、多様性)はマンガン濃度の上昇(0.003～0.6 mg/L)に伴い増加する(Hirst et al., 2002)。

マンガン欠乏食(マンガン 4.4 mg/kg 食餌)を 60 週間常食したニジマス(*Oncorhynchus mykiss*)に、白内障と短躯症が発現したが、成長に違いはみられなかった(Yamamoto et al., 1983)。Knox ら(1981)によれば、低マンガン食(1.3 mg/kg 食餌)の 24 週間の給餌期間に、マスの成長への影響は認められなかったが、血漿イオン値、肝のミネラル値、肝の酵素活

性には影響がみられた。実験により、捕獲したコイ(*Cyprinus carpio*)の正常な成長のためには、白身魚の食餌(マンガン 2～3 mg/kg 含有)にマンガン 10 mg/kg を(硫酸マンガンあるいは塩化マンガンとして)加える必要があることがわかった(Satoh et al., 1987)。コイが食餌から二酸化マンガンや炭酸マンガンを取り込む量は、低いことが判明した。

マンガンは、代謝で主要な役割を占める数々の金属酵素の 1 成分として、植物の生長に不可欠な栄養素である(Clarkson & Hanson, 1980; Woolhouse, 1983; Burnell, 1988)。陸生植物の栄養必要量は、マンガンではおよそ 10～50 mg/kg 組織である(Hannam & Ohki, 1988; Reisenauer, 1988)。栄養の重要レベルは、種間および品種によって大幅に異なっている(Reisenauer, 1988)。石灰質土壌でもとりわけ排水不良で有機質に富む土壌は、マンガン欠乏植物を生み出すタイプの土壌である。多くのマンガン欠乏例がとくに作物でみられる。米国南部の沿岸平原地帯の一部の土壌では、ピーナッツ(*Arachis hypogaea*)のマンガン欠乏が日常的な問題である。pH6.8 でマンガン欠乏が発生したが、土壌の pH を 6 に保つと、マンガン肥料の必要もなく、植物の生長にとって望ましい土壌となった。葉におけるマンガンの重要レベルは 12～15 mg/kg であった(Parker & Walker, 1986)。硫酸マンガン(マンガン 15 mg/kg)を高石灰質土壌に加えると、ダイズ(*Glycine max*)植物体の生長が促進された(Ahangar et al., 1995)。さまざまな植物種で重要値が計算されている。トウモロコシ(*Zea mays*)では葉で 10.6 mg/kg、粒で 4.9 mg/kg(Uribe et al., 1988)、オートムギ(*Avena sativa*)ではジエチレントリアミン 5 酢酸(DTPA)抽出マンガン 4.5 mg/kg 土壌、成熟葉身にはマンガン 19 mg/kg 乾重量、ササゲ(Vigna unguiculata)では DTPA 抽出マンガン 2.4 mg/kg 土壌、葉身でマンガン 41 mg/kg 乾重量である(Bansal & Nayyar, 1996, 1998)。

マンガンにニワトリの腱麻痺(骨変形を引き起こす疾患)予防の可能性があることが Wilgus ら(1936)によって実証されて以来ほぼ 50 年間、鳥類に対するマンガンの重要性が認められている。その後の調査で、マンガンは成長、産卵、ニワトリ胚の正常な発育にとって不可欠であり、数々の酵素の活性化に必須であることが示された(Underwood, 1977)。カゼイン-ブドウ糖食を常食するニワトリのマンガン最小必要量は、14 mg/kg 食餌であることが実験により示されている(Halpin & Baker, 1986)。

植物と動物は、しばしば欠乏限界といわれる一定濃度まで、必須栄養素としてマンガンを必要とする。しかし、このレベルより高い濃度では、毒性が認められることが多い。

7.2 水生環境毒性

ほとんどの毒性試験はイオン化マンガンを用いて行われている。コロイド状、粒状、および錯体のマンガンの水生毒性についてはほとんど知られていない。しかし、概して結合

してこれらの形態になる金属の毒性は、水和イオン形態のものより低いと考えられている。本 CICAD では、マンガン系殺菌剤については発生源および運命に関する情報のみを取り上げ、環境への影響評価は行っていない。水生植物相へのマンガンの影響に関する毒性試験を、Table 3 にまとめる。藻類に対する毒性値は幅広く、もっとも感受性の高い種は海洋珪藻類の *Ditylum brightwellii* および淡水藻の *Scenedesmus quadricauda* と考えられ、前者では生長に基づく 5 日間 EC_{50} が 1.5 mg /L、後者ではクロロフィル阻害に基づく 12 日間 EC_{50} が 1.9 mg/L である。

とくに青緑藻類で顕著であるが、藻類の中にはマンガンによって鉄欠乏を誘発されるものがあり、これによってクロロフィル合成阻害が生じる可能性がある(Csatorday et al., 1984)。このメカニズムは、機能の統合に鉄を必要とする活性部位に対する競合と考えられている。Csatorday ら(1984)は、藍色細菌(藍藻) *Anacystis nidulans* の色素フィコビリタンパク質合成において、テトラピロール合成経路のマグネシウム分枝に関与する機能部位への鉄の取込みをマンガンが阻害することを認めた。この作用部位は、プロトポルフィリン環へマグネシウムが挿入された後の段階で明らかになった。Rousch と Sommerfeld (1999)は、2 種の糸状緑藻(*Ulothrix minuta* および *U. fimbriata*)のクロロフィルα含有量が、15 日間にわたる濃度 20 mg/L のマンガンへの暴露によって減少したと報告した。クロロフィルαの減少は、合成されるクロロフィルαへの影響によるものか、あるいはクロロフィルαを切断する酵素クロロフィラーゼの活性増大によるものであったと考えられる。Abdel-Basset ら(1995)も、酵素クロロフィラーゼ(2 種の緑藻 *Chlorella fusca* と *Kirchneriella lunaris* から分離)の活性が、*in vitro* でマンガン 0.1 mg/L の存在下において増大したことを認めた。酸性鉱山排水の流入する小河川でよくみられる糸状緑藻類(*Ulothrix minuta* と *U. fimbriata*)では、マンガン(硫酸マンガンとして)濃度 20 mg/L による 15 日間の試験で有意な生長抑制が認められたが、汚染した小河川で一般的な pH レベルでは藻への影響はみられなかった(Rousch & Sommerfeld, 1999)。Wang (1986)の報告によれば、一般的なウキクサ(*Lemna minor* コウキクサ)の生長に基づく 4 日間 EC_{50} は、31 mg/L であった。マンガン(塩化マンガンとして)10 mg/L による 5 日間試験で、水生植物のクロモ(*Hydrilla verticillata*)の生長に対する有意な影響は認められなかったが、1 mg/L で酵素活性が有意に増大した(Byl et al., 1994)。

マンガンが微細藻類に対する他金属の毒性を軽減することができるという報告が数件ある。例えば、Sunda と Huntsman (1998a,b,c)は、カドミウム摂取量が遊離マンガンイオン濃度と反比例するため、マンガンが珪藻の *Thalassiosira pseudonana* や緑藻の *Chlorella pyrenoidosa* のカドミウム摂取に対し、防護作用をもつことを実証した。Skowroński ら(1988)も、マンガン 50 mg/L が微細緑藻の *Stichococcus bacillaris* でカドミウムの毒性を軽減したと報告した。同様にクラミドモナス属(*Chlamydomonas* sp)では、周囲のマンガン

Table 3: Toxicity of manganese to aquatic species.[a]

Organism	End-point	Salt	Manganese concentration (mg/litre)	Reference
Microalgae				
Marine				
Diatom (*Ditylum brightwellii*)	5-day EC_{50} (growth inhibition)	Cl_2	1.5	Canterford & Canterford (1980)
Diatom (*Nitzschia closterium*)	96-h EC_{50} (growth inhibition)	SO_4	25.7	Rosko & Rachlin (1975)
Diatom (*Asterionella japonica*)	72-h EC_{50} (growth inhibition)	Cl_2	4.9	Fisher & Jones (1981)
Green alga (*Chlorella stigmatophora*)	21-day EC_{50} (total cell volume reduction)	Cl_2	50	Christensen et al. (1979)
Freshwater				
Alga (*Scenedesmus quadricauda*)	12-day EC_{50} (growth inhibition)	SO_4	5	Fargašová et al. (1999)
	12-day EC_{50} (total chlorophyll reduction)	SO_4	1.9	Fargašová et al. (1999)
Alga (*Pseudokirchneriella subcapitata*)[b]	72-h EC_{50} (growth inhibition)		8.3	Reimer (1999)
	14-day EC_{50} (total cell volume reduction)	Cl_2	3.1	Christensen et al. (1979)
Protozoa				
Ciliated protozoan (*Tetrahymena pyriformis*)	1-h EC_{50} (non-specific esterase inhibition)	SO_4	27	Bogaerts et al. (1998)
	9-h EC_{50} (proliferation rate inhibition)	SO_4	210	Bogaerts et al. (1998)
Ciliated protozoan (*Spirostomum ambiguum*)	24-h LC_{50}	Cl_2	148	Nalecz-Jawecki & Sawicki (1998)
	24-h EC_{50} (deformations)	Cl_2	92.8	Nalecz-Jawecki & Sawicki (1998)
Invertebrates				
Marine				
American oyster (*Crassostrea virginica*)	48-h LC_{50}	Cl_2	16	Calabrese et al. (1973)
Softshell clam (*Mya arenaria*)	168-h LC_{50}	Cl_2	300	Eisler (1977)
Mussel (*Mytilus edulis*)	48-h EC_{50} (abnormal larvae)	SO_4	30	Morgan et al. (1986)
Sea urchin (*Heliocidaris tuberculata*)	72-h EC_{50} (abnormal larvae)		5.2[c]	Doyle et al. (2003)
Brine shrimp (*Artemia salina*)	48-h LC_{50}	Cl_2	51.8	Gajbhiye & Hirota (1990)
Copepod (*Nitocra spinipes*)	96-h LC_{50}		70	Bengtsson (1978)
Freshwater				
Sludge worm (*Tubifex tubifex*)	48-h LC_{50}	SO_4	208.1	Khangarot (1991)
	96-h LC_{50}	SO_4	170.6	Khangarot (1991)
	48-h LC_{50}	SO_4	171.4–350.2[d]	Rathore & Khangarot (2002)
	96-h LC_{50}	SO_4	164.6–275.7[d]	Rathore & Khangarot (2002)
Daphnid (*Daphnia magna*)	48-h LC_{50}	Cl_2	9.8	Biesinger & Christensen (1972)
	21-day LC_{50}	Cl_2	5.7	Biesinger & Christensen (1972)
	48-h EC_{50} (immobilization)	SO_4	8.3	Khangarot & Ray (1989)
	48-h LC_{50}		0.8–76.3[e]	Reimer (1999)
	48-h EC_{50} (immobilization)	Cl_2	4.7–56.1[f]	Baird et al. (1991)
	48-h EC_{50} (immobilization)	Cl_2	2.0	Sheedy et al. (1991)
	48-h EC_{50} (immobilization)	Cl_2	40	Bowmer et al. (1998)

Table 3 (Contd)

Organism	End-point	Salt	Manganese concentration (mg/litre)	Reference
Daphnid (*Daphnia magna*) (contd)	48-h EC_{50} (immobilization)	lactate	44	Bowmer et al. (1998)
	24-h EC_{50} (immobilization)	Cl_2	56	Sorvari & Sillanpää (1996)
Daphnid (*Daphnia obtusa*)	48-h EC_{50} (immobilization)	SO_4	37.4	Rossini & Ronco (1996)
Daphnid (*Ceriodaphnia dubia*)	48-h LC_{50}		9.1	Boucher & Watzin (1999)
	48-h LC_{50}	SO_4	5.7–14.5[g]	Lasier et al. (2000)
Amphipod (*Hyalella azteca*)	96-h LC_{50}		3.6–31[e]	Reimer (1999)
	96-h LC_{50}	SO_4	3.0–13.7[g]	Lasier et al. (2000)
Rotifer (*Brachionus calyciflorus*)	24-h LC_{50}	Cl_2	38.7	Couillard et al. (1989)
Copepod (*Canthocamptus* spp.)	48-h LC_{50}		54	Rao & Nath (1983)
Isopod (*Asellus aquaticus*)	48-h LC_{50}	Cl_2	771	Martin & Holdich (1986)
	96-h LC_{50}	Cl_2	333	Martin & Holdich (1986)
Amphipod (*Crangonyx pseudogracilis*)	48-h LC_{50}	Cl_2	1389	Martin & Holdich (1986)
	96-h LC_{50}	Cl_2	694	Martin & Holdich (1986)
Midge (*Chironomus tentans*)	96-h LC_{50}		5.8–94.3[e]	Reimer (1999)
Fish				
Freshwater				
Rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)	96-h LC_{50}		4.8[h]	Davies & Brinkman (1994)
	28-day LC_{50} (embryo-larval test)	Cl_2	2.9	Birge (1978)
Brown trout (*Salmo trutta*)	96-h LC_{50}		3.8–49.9[e]	Davies & Brinkman (1994, 1995)
Coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*)	96-h LC_{50}		2.4–17.4[e]	Reimer (1999)
Goldfish (*Carassius auratus*)	7-day LC_{50} (embryo-larval test)	Cl_2	8.2	Birge (1978)
Indian catfish (*Heteropneustes fossilis*)	96-h LC_{50}	Cl_2	3350	Garg et al. (1989b)
Indian freshwater murrel (*Channa punctatus*)	96-h LC_{50}	Cl_2	3010	Garg et al. (1989a)
Giant gourami (*Colisa fasciatus*)	96-h LC_{50}	SO_4	2850	Agrawal & Srivastava (1980)
	96-h LC_{50}	SO_4	3230	Nath & Kumar (1988)
Amphibians				
Narrow-mouthed toad (*Gastrophryne carolinensis*)	7-day LC_{50} (embryo-larval test)	Cl_2	1.4	Birge (1978)

[a] All freshwater tests were performed at pH 7–8.
[b] Formerly known as *Selenastrum capricornutum*.
[c] NOEC = 1.3 mg/litre.
[d] Range of mean LC_{50} values for temperatures ranging from 15 to 30 °C.
[e] Range of LC_{50} values for hardness ranging from 25 to 250 mg calcium carbonate/litre.
[f] Range of mean EC_{50} values for six different clones.
[g] Range of mean LC_{50} values for hardness ranging from 26 to 184 mg calcium carbonate/litre.
[h] Soft water.

濃度が低下すると細胞の亜鉛量が増加した(Sunda & Huntsman, 1998a)。マンガン 4 µg/L は、海洋珪藻類 *Nitzschia closterium* に対する銅の毒性も軽減することがわかった(Stauber & Florence, 1985)。マンガン酸化物は溶解度が低く表面積が大きいため、効率的な金属捕捉剤となる。しかし、海水中での二酸化マンガンへの酸化は緩慢にしか行われない。海水に加えられたマンガンは Mn(II)の状態に留まり、3 ヵ月間で 10%しか酸化されないことが判明した。しかし、藻類が存在すると、おそらくはスーパーオキシドによって Mn(II)は細胞表面で Mn(III)へと酸化されると考えられる。細胞に結びついたマンガン(Mn(II)や Mn(III)の水酸化物として)は、銅を吸着して細胞への銅の侵入を阻止した。珪藻類 *Nitzschia* では、細胞表面でマンガンと銅の競合結合がみられたが、銅は細胞内のマンガンには影響を与えなかった。さらにマンガンは、酸素分子の還元によって葉緑体で生成されるスーパ

ーオキシド・ラジカルの効果的な捕捉剤であることもわかった。過酸化水素や酸素へのスーパーオキシドの不均化を触媒し、藻類の細胞を更に保護する。

水生無脊椎動物の試験で、48 時間 LC_{50}/EC_{50} は 0.8 mg/L(オオミジンコ[*Daphnia magna*])～1389 mg/L(端脚類の 1 種 *Crangonyx pseudogracilis*)で、もっとも低い LC_{50} は軟水状態(炭酸カルシウム 25 mg/L)下で認められた(Table 3 参照)。マンガン感受性がもっとも高い淡水無脊椎動物は淡水二枚貝および甲殻類で、次が節足動物と貧毛類のようである。しかし海洋種では、カニの胚を除くと甲殻類はマンガンへの感受性が比較的低い。扁形動物を用いた試験で、Palladini ら(1980)は、Mn(II)が神経毒であり、シナプス前部のドパミン放出を阻害し、最終的にドパミン作動性細胞に不可逆的傷害を与えることを実証した。マンガン 100～1000 mg/L を硫酸マンガンまたは塩化マンガンとして加えると、ドパミン過剰刺激によってただちにこの扁形動物にらせん状の運動が誘発され、続いて 24～28 時間以内に死亡が認められた。オオミジンコの 24 時間 EC_{50} は、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)10 g/L を加えると 56 から 940 mg/L に、DTPA 100 g/L を加えると 2300 mg/L に上昇した(Sorvari & Sillanpää, 1996; van Dam et al., 1999)。イトミミズ(Tubifex tubifex)を用いた急性試験で、マンガンの毒性は 20～30°C の気温には影響されなかったが、15°C では毒性の上昇が認められた(Rathore & Khangarot, 2002)。急性毒性は水の硬度が上昇すると低下する。例えば、ヨコエビの 1 種 *Hyalella azteca* の 96 時間 LC_{50} は、硬度の上昇(炭酸カルシウム 26 から 164 mg/L)に伴い 3.0 から 13.7 mg/L へと上昇した(Lasier et al., 2000)。同様に、オオミジンコの急性毒性試験でも、硬度が炭酸カルシウム 25 から 250 mg/L に上昇すると、48 時間 LC_{50} も 0.8 から 76.3 mg/L に上昇した(Reimer, 1999)。

ヒトデ(*Asterias rubens*)は、マンガン(塩化マンガンとして)10 および 25 mg/L では死亡しなかった。50、100、200 mg/L に暴露したヒトデの生存期間中央値は、それぞれ 72、18、14.4 時間であった(Hansen & Bjerregaard, 1995)。6 日間試験で、マンガン 0.5 mg/L は、ヨコエビ科の 1 種 *Gammarus pulex* の摂餌率に有意な影響を与えなかった(Maltby & Crane, 1994)。Macdonald ら(1988)による 7 日間海水試験の報告では、マンガン(塩化マンガンとして)＞0.01 mg/L は、黄色蟹(*Cancer anthonyi*)胚の生存率と孵化率を有意に低下させた。しかし、この種は腹部で体外孵化させるため、胚は水中や底質中の汚染物質に絶え間なく暴露されることに留意する必要がある。濃度＞100 mg/L では、カニ胚の死亡率は 7 日間で 100%であった。濃度 0.01～10 mg/L での死亡率は 27～45%であったが、この反応は濃度依存性ではなかった。0.01～10 mg/L のマンガンでは、胚の孵化率もコントロールに比較して低下した。ミドリガニ(*Carcinus maenas*)の卵は、卵子形成時にマンガンおよび他の金属類を蓄積し、産卵時にもマンガンがキチン質の卵黄膜に吸着する(Martin, 1976)。このマンガンの生物濃縮が、他の無脊椎動物より低濃度でカニ胚が死亡し、幼生孵化が傷害を受ける理由である。

Lake Champlain の Outer Malletts Bay(米国バーモント州)の底質は、提唱された底質ガイドラインを超える濃度の砒素、マンガン、ニッケルを含有していることがわかった。底質間隙水に暴露したニセネコゼミジンコ(*Ceriodaphnia dubi*)の急性死亡率は、マンガン濃度(総マンガン 23～39 mg/L)に相関していた。EDTA を加えるか、または一時的に pH を 7 から 11 に上昇させると、間隙水の毒性は低下した(Boucher & Watzin, 1999)。米国ノースカロライナ州の金属汚染した河口で、アオガニ(*Callinectes sapidus*)の殻の病変が高い発生率を示し、マンガン毒性が原因とされた。罹患したカニでマンガン濃度が常に最高値を示していたからであるが、統計的因果関係は示されなかった(Weinstein et al., 1992)。スウェーデンのカテガット南東部では、低酸素状態後にヨーロッパアカザエビ(*Nephrops norvegicus*)の鰓に堆積した二酸化マンガンが、時に鰓を褐色や黒色に変色させ、甲皮に黒い腐植部位を発生させる(Baden et al., 1990)。

魚類の 96 時間 LC_{50} は、ギンザケ(*Oncorhynchus kisutch*)のマンガン 2.4 mg/L からインドナマズ(*Heteropneustes fossilis*)の 3350 mg/L までで、LC_{50} 最低値は軟水条件下(炭酸カルシウム 25 mg/L)で得られた(Table 3 参照)。両生類の胚 - 幼生試験で、7 日間 LC_{50} は 1.4 mg/L と確認された。ブラウントラウト(*Salmo trutta*)の初期生活段階試験(62 日間)では、水の硬度がマンガン毒性に有意な影響を与え、硬度上昇(炭酸カルシウム 30～450 mg/L)に伴い毒性は低下した(Stubblefield et al., 1997)。生存および成長に基づく 25%抑制濃度(IC_{25})は、炭酸カルシウム 30 mg/L でのマンガン 4.7 g/L から炭酸カルシウム 450 mg/L でのマンガン 8.7 mg/L の範囲であった。しかし、無影響濃度(NOEC)には同様の傾向はみられず、最低報告値は硬度が炭酸カルシウム 150 mg/L でマンガン 2.8 mg/L であったことに留意する必要がある。魚類へのマンガンの毒性メカニズムに関するほとんどの報告では、観測可能な影響を得るために非現実的に高いマンガン濃度が用いられている。Wepener ら(1992)は、南アフリカでティラピア属の 1 種 *Tilapia sparrmanii* に対するマンガン(塩化マンガンとして添加)の毒性を調べた。過去の試験とは対照的に、マンガンは環境的に妥当な濃度である Witwatersrand 地域の水の平均濃度 4.43 mg/L で、pH7.4 と 5 の両方で試験された。96 時間の暴露後に死亡例は認められなかったが、赤血球、ヘモグロビン、平均細胞体積、ヘマトクリット、および白血球の値が有意に低減した。赤血球およびヘマトクリット値の低減は内出血によるもので、腸粘膜および腎臓の壊死の結果と考えられる。マンガン誘発性の貧血も顕著であり、脾臓と腎臓の造血組織の損傷によるものと考えられた。平均細胞体積の減少は、出血により未成熟な赤血球が放出されたためである。ヘム生合成の主要酵素であるデルタアミノデブリン酸脱水素酵素(ALA-D)活性が上昇しており、*Tilapia sparrmanii* の周囲の低酸素状態を補っていた。著者らによれば、白血球の減少はコルチコステロイド分泌量の増加によるもので、環境ストレスに対する非特異的反応と考えられる。

軟水試験で、硫酸マンガン 1 mg/L に 29 日間暴露したニジマス(*Oncorhynchus mykiss*)の卵で、著しい胚死亡率が認められ(Lewis, 1976)、ブラウントラウト(Salmo trutta)卵黄嚢稚魚では、pH6.5 でマンガン(塩化マンガンとして)6400 nmol/L に 30 日間暴露後、カルシウムおよびナトリウム値が有意に低下した(Reader et al., 1989)。ニジマス稚魚は、最大 10 mg/L までの硫酸マンガンを有意に回避することはなかった(Lewis, 1976)。

1966 年に米国アーカンソー州の魚卵孵化場で、ニジマスの死亡率上昇が認められた。死亡率とマンガン濃度(＜0.5～1 mg/L)の間に正相関が認められ、無酸素ゾーンと含酸素ゾーンの接触面におけるマンガン酸化態の存在が、高い死亡率を説明しうると考えられた(Nix & Ingols, 1981)。スウェーデンの山岳地域の小河川では、酸性降雨が酸性化現象(acid episodes)を引き起こし、鉄、アルミニウム、マンガンなどの金属濃度上昇の原因となっている。1980 年代にブラウントラウトの第 1 齢魚でケージ実験が行われた。カノニカル分布分析では、pH4.5～5.4 で濃度 0.1～0.4 mg/L の不安定な無機マンガンによって、観察されたすべての死亡が説明できることがわかった。マスの鰓内外への蓄積率は、不安定な無機マンガン濃度と相関していた(Nyberg et al., 1995)。

7.3 陸生環境毒性

陸生植物へのマンガン毒性の症状は種によるばらつきが大きく、葉の周縁部クロロシス、壊死性病斑、歪みなどがある(Woolhouse, 1983)。作物によっては、マンガンが綿の縮葉病(Adams & Wear, 1957)やジャガイモの葉柄の条斑壊死(Robinson & Hodgson, 1961)など、目に見える障害の原因となることもある。そのような場合には、程度の差はあるが、鉄、マグネシウム、カルシウムなどの無機栄養素不足の誘発が関与している。作物組織へのマンガンの毒性濃度には著しいばらつきがあり、重要値は 100～5000 mg/kg である(Hannam & Ohki, 1988)。

マンガン毒性は、酸性、排水不良、または蒸気消毒した鉱質土壌での作物の生育を制限する主要因である。総マンガン 15 g/kg 含有する米国ハワイ州の酸性(pH 4.4)オキシゾル土壌は、スイカ(*Citrullus lanatus*)を正常に育てるために石灰で処理して pH を 5.7 以上にあげ、水溶性マンガン濃度を 2 mg/L 未満とする必要がある(Hue & Mai, 2002)。土壌の酸性化はアルミニウムやマンガンなどの金属の水溶性を高める。土壌酸性化は、酸性沈殿物、建設プロジェクトで地表に現れた酸性土壌、産業による酸性沈殿物などによって引き起こされる可能性がある。毒性量のマンガンを含有する土壌の pH(＜5.5)は、毒性量のアルミニウム含有土壌の pH(＜4)よりも概して高い(Foy et al., 1978, 1988)。マンガンは根よりも芽に蓄積する傾向があり、目に見える葉の症状を引き起こす(Loneragan, 1988)。一方、アルミニウム毒性は、はっきりした葉の症状はなく、主として根に傷害を引き起こす。水耕試

験で認められたマンガン毒性の葉の症状として、50 mg/L で若葉全体のクロロシス(シラカバ[*Betula platyphylla japonica*])、＞1 mg/L で古い葉の周縁部および葉脈間の褐色斑点が認められた(Kitao et al., 2001)。Kaus と Wild (1998)は、鉄欠乏クロロシスと類似の症状を示すベイマツ(*Pseudotsuga menziesii viridis*)が、クロロシスを示さない樹木より目だって多量のマンガンを蓄積していることに気付いた。北日本の紅葉落葉樹の葉には土壌中の過剰なマンガンが蓄積することが分かっており、結果として、光刺激による純光合成速度が低下した(Kitao et al., 1997)。

ドイツ北部ハーツ山脈の葉状着生地衣フクロゴケ(*Hypogymnia physodes*)の被覆率と、オウシュウトウヒ(*Picea abies*)の樹皮中マンガン濃度の間に負の相関関係が認められた(Hauck et al., 2001)。培養実験では、フクロゴケの粉芽の生長が環境濃度のマンガンによって阻害されることが明らかになっている(Hauck et al., 2002b)。フクロゴケに関するさらなる毒性試験で、カルシウムとマグネシウムのマンガン毒性軽減作用は、少なくともある程度はマンガン取り込み量の減少によるものであることがわかった(Hauck et al., 2002a)。

マンガンへの耐性には、植物種間および種内で著しいばらつきが認められる(Woolhouse, 1983)。マンガン耐性に影響を与える要因は、遺伝子型(種間・種内差)、ケイ素濃度、気温、光強度、生理的葉齢、微生物活性、根圏の性質などである(Horst, 1988)。インゲンマメ(*Phaseolus vulgaris*)(Foy et al., 1988; González & Lynch, 1999)、リョクトウ(*Vigna radiate*)(Rout et al., 2001)、コメ(*Oryza sativa*)(Rout et al., 2001; Lidon, 2002)などの作物には、遺伝子によるマンガン耐性の大幅なばらつきがみられる。ツツジ科の植物はマンガンを蓄積するとされている(§5.3 参照)。高い葉中マンガン濃度(2000～4000 mg/kg 以上)が、目に見える毒性症状や低生長を伴うことはない(Korcak, 1988)。ササゲ(*Vigna unguiculata*)のマンガン耐性は、葉のアポプラストにおける遊離 Mn(II)濃度および Mn(II)媒介酸化還元反応によって異なる(Horst et al., 1999)。生長の初期段階での過剰マンガンに対するコメの耐性は、根細胞からの排除、および気孔面積の変化過程における芽への転流の生理的抑制と密接に関連していた(Lidon, 2002)。ケイ素は、ある植物種のマンガン耐性を高めることが分かっている(Bowen, 1972; Horst & Marschner, 1978)。Rogalla と Römheld (2002)は、キュウリ(*Cucumis sativus*)のケイ素を介したマンガンへの耐性は、細胞膜へのマンガン結合の強化とシンプラスト内のマンガン濃度低下の結果であると結論した。Hauck ら(2002b)は、着生地衣類のフクロゴケはマンガン毒性に対する感受性が強いことを、実験室と現地の両方で認めた。ドイツ北部ハーツ山脈のオウシュウトウヒの森での観察により、細胞外マンガン摂取量およびカルシウム・マグネシウム損失量が少なく、細胞内のマグネシウム／マンガン比が高いと、野外の固着地衣 *Lecanora conizaeoides* のマンガン耐性を高める可能性があることもわかった。

48時間接触試験で、シマミミズ(*Eisenia fetida*)に対する LC_{50} は硝酸マンガン 230 μg/cm²、過マンガン酸カリウム 600 μg/ cm² であった(Diaz-Lopez & Mancha, 1994)。活性汚泥を用いた 8 週間毒性試験で、試験した最高濃度(マンガン 22000 mg/kg を硫酸マンガンとして)でも、シマミミズの成長への有意な影響は認められなかった(Hartenstein et al., 1981)。マンガン(4.3 μmol/g)を加えた肥料に 8 週間暴露したシマミミズには、9.3 mg/kg 体重が含有され(コントロールは 1.9 mg/kg 体重)、精子細胞の著しい損傷がみられた(Reinecke & Reinecke, 1997)。自由生活土壌線虫(*Caenorhabditis elegans*)への 24 時間 LC_{50} は、総マンガン 98～132 mg/kg、遊離イオン(硝酸マンガンとして)76～108 mg/kg と報告された(Tatara et al., 1997, 1998)。

セグロカモメ(*Larus argentatus*)の雛鳥への酢酸マンガン(25 mg/kg 体重)の単回腹腔内注入後、成長と行動に有意な有害影響がみられた(Burger & Gochfeld, 1995)。Sierra ら(1998)の報告によれば、マンガン 239 μg/m³ の四酸化マンガンの粉塵に、13 週間(1 日 7 時間で週 5 日)暴露したカワラバト(*Columba livia*)では、有意な毒性は認められなかった。

8. 影響評価

マンガンは環境中の至るところに存在し、地殻の約 0.1%を構成する。地殻岩石が大気中に認められるマンガンの主たる発生源である。その他の大気中マンガンのおもな自然発生源は、波しぶき、森林火災、植生、火山活動であり、人為的放出には、合金・鋼鉄・鉄生産による排出、化石燃料の燃焼、程度は低いが燃料添加剤の燃焼による排出がある。大気中マンガン濃度は、傾向として遠隔地でもっとも低く(平均約 0.5～14 ng/m³)、農村部でより高く(平均 40 ng/m³)、都市部ではさらに高い(約 65～166 ng/m³)。発生源周辺地域でもっとも高い大気中濃度を示す傾向がある。生物では、大気を介したマンガンの摂取や影響に関する情報が比較的少ない。しかし、大気は、水生および陸生コンパートメントへのマンガンの主要発生源となる可能性がある。

水生環境におけるマンガンの環境化学は、pH および酸化還元状態に大きく支配される。pH と酸化還元電位が低くなると Mn(II)が優勢となり、非腐植栄養水中で pH が 5.5 を超えるとコロイド状マンガンのオキシ水酸化物の割合が増す。基本的に人為的発生源とのかかわりのない天然水中の溶存マンガン濃度は、10 μg/L～＞10 mg/L の範囲である。しかしながら、天然地表水中では濃度が 1 mg/L を超えることはほとんどなく、通常は 0.2 mg/L 未満である。酸性鉱山排水の流入水域では、最大 4 mg/L の溶存マンガン濃度が報告されている。底質でのマンガン循環を左右するおもな化学的要因は、底質直上水中の酸素量、底質への酸素浸透量、底生生物の炭素供給量などである。低酸素状態下では、底質直上のマン

ガンに富んだ水中で溶存マンガン濃度が上昇し、生物に取り込まれる可能性がある。水中のマンガンは、低栄養段階の生物相に著しく生物濃縮される可能性がある。水生無脊椎動物や魚類によるマンガン摂取量は、気温とともに著しく増加し、pH 上昇に伴い減少する。また、塩分の低下とともに摂取量が増加することも分かっている。

ほとんどの毒性試験は、可溶性 Mn(II)塩を用いて行われている。コロイド状、粒子状、および錯体マンガンの水生毒性についてはほとんど分かっていないが、一般に、結合してこれらの形態になる金属の毒性は、水和イオン形態のものより低いと考えられている。急性および慢性毒性試験について Figure 1 にまとめる。毒性試験はほぼ例外なく中性に近い pH で行われている。藻類や原生動物では毒性値の範囲は広い。もっとも感受性の高い種は海洋珪藻および淡水藻類で、前者では生長に基づく 5 日間 EC_{50} がマンガン 1.5 mg/L、後者ではクロロフィル阻害に基づく 12 日間 EC_{50} が 1.9 mg/L であった。水生無脊椎動物に関する試験で、48 時間 LC_{50}/EC_{50} は 0.8～1389 mg/L と判明した。海水中＞0.01 mg/L のマンガンで、カニ胚の生存率および孵化率が著しく低下したが、濃度反応関係が認められなかったためこれらのデータをリスク評価に使用しなかった。魚類では、96 時間 LC_{50} は 2.4 ～ 3350 mg/L の範囲である。慢性毒性試験では、硫酸マンガン 1 mg/L でマスの卵に有意な胚死亡率が認められた。両生類の胚・幼生単回試験の結果、7 日間 LC_{50} が 1.4mg/L と確認された。水生無脊椎動物および魚類のマンガン毒性は、水の硬度によって著しく影響を受ける。Figure 2 は、水の硬度に対する毒性試験の結果をプロットしたものである。もっとも感受性の高い水生生物は､炭酸カルシウム 50mg/L 未満の硬度でマンガンの毒性作用をもっとも受けやすいことが、この図からも明確である。

野外では、金属汚染した河口のカニに多発する殻の病変がマンガン毒性に起因するとされ、スウェーデンのカテガット南東部では、低酸素状態後にロブスターの鰓への二酸化マンガン沈着によって鰓が褐色や黒色へと変色し、甲皮に腐食部位が生じた。孵化場でのニジマスの死亡率上昇は、マンガン濃度(＜0.5～1 mg/L)と正相関を示した。酸性雨は酸性化現象(acid episode)と金属濃度の上昇をもたらしている。第 1 齢のブラウントラウトでのケージ実験では、pH(4.5～5.4)および不安定な無機マンガン濃度(0.1～0.4 mg/L)によって、観察された死亡のすべてを説明できることがわかった。

地表の淡水データからは、春の雪解けによる出水など、流量の多い期間にマンガン濃度は高くなり、底質の定着域の役割を果たす湖の下流では低くなる傾向があることが示唆される。軟水の小河川、河川、湖などはもっとも感受性の高い淡水環境と考えられ、実験室試験や野外観察から、溶存濃度が 1 mg/L 程度のマンガンが、水生生物に毒性を引き起こす可能性があることが明らかになった。その他の要因である酸性雨、酸性鉱山排水、土地利用、都市下水の排出などは、溶存マンガンレベルを上昇させ、それによってとくに軟水域

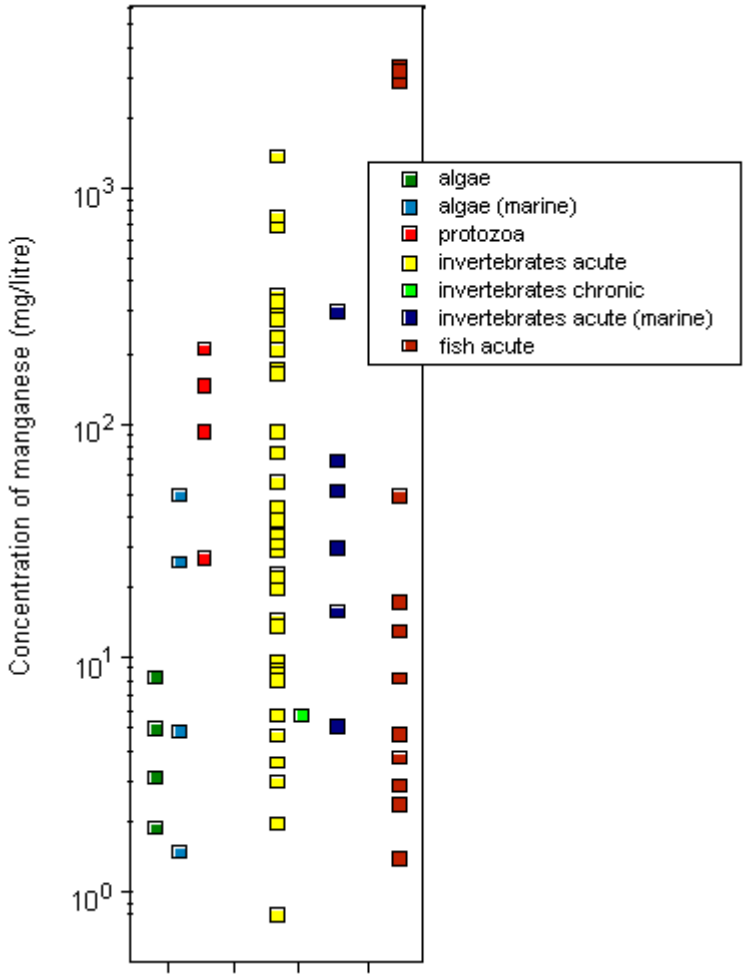


Fig. 1: Toxicity of manganese to aquatic organisms

の感受性の高い種に対するリスクが増大する。野外の生物へのマンガンの潜在的毒性の評価では、試験と特定野外地域の両方において、スペシエーションの状態を考慮する必要がある。マンガンについて世界規模で単一の指針値を設定することは、あまり価値がないと考えられる。海洋環境では、マンガンに富んだ底質からの低酸素期における溶存マンガン放出時に、マンガンが生物によって取り込まれ、蓄積される可能性がある。カニによる実験室試験では、0.01 mg/L という低濃度のマンガンが有害作用を引き起こし得ることが示唆されるが、これにはマンガン蓄積の関与が考えられる。懸濁底質、塩分、酸素濃度などによる軽減効果の可能性を考慮しても、野外での有害作用は認められている。

以上でまとめた範囲内で、海洋および淡水環境におけるマンガン毒性に関し、確率論的手法を用いて示唆的な指針値を導き出すことができる。これは、データセットが充分多量にあるからである。用いた方法論を Appendix 4 に詳述する。

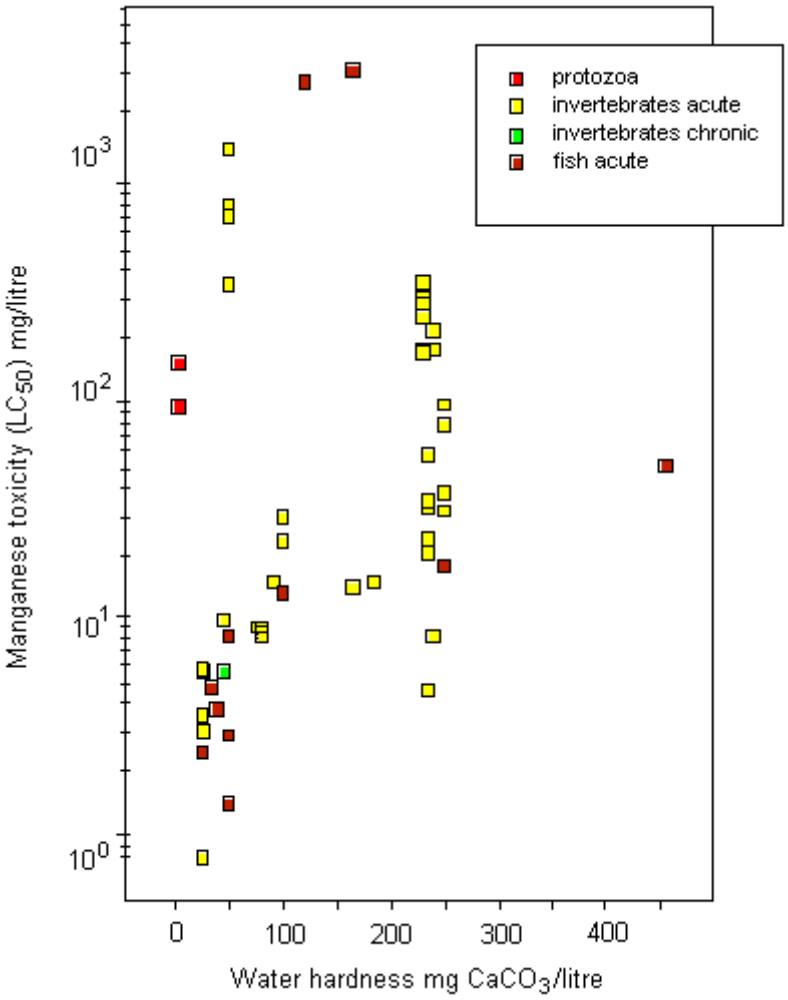


Fig. 2: A plot of manganese toxicity against water hardness

海洋環境では、指針値を導き出すために 9 種類の毒性値を選択した。毒性値の選択基準および基準値を Appendix 4 に記す。これらの急性値をまず慢性推定値に変換し、つぎに Appendix 4 に記した係数を用いて NOEC の推定値に変換した(Table A-1 参照)。50%の信頼度で 95%の海洋種を保護するための指針値は、マンガン 0.3 mg/L と算定された(Figure A-1、Appendix 4 参照) [1]。

淡水環境に関しては、21 のデータポイントを用いて同様に導出した。さらなる詳細に関

[1] 文献レビューの受付終了後に別の調査が確認されたため、海洋の指針値に 4 つのデータポイントが追加される。これらのデータポイントを含めると、海洋生物に対する指針値が 0.4 mg/L となり、不確実係数は低下する(さらなる情報は Appendix 4 を参照)。

しては、Appendix 4 と Table A-2 を参照のこと。軟水中の淡水種に関する指針値は、0.2 mg/L である(Appendix 4 の Figure A-2 参照)。

土壌中総マンガンの自然(“バックグラウンド”)濃度は＜1～4000 mg/kg、平均値はほぼ 300～600 mg/kg である。土壌中では、マンガンの溶解度は 2 つの主要変数、すなわち pH と酸化還元電位によって決まる。陸生植物中のマンガン濃度は、20～500 mg/kg の範囲にある傾向がみられる。ブルーベリーをはじめとするツツジ科の植物は、マンガンを蓄積すると考えられている。2000～4000 mg/kg を上回る葉中マンガン濃度が数多く報告されている。このように高い葉中濃度が、目で見える毒性症状や低生長を引き起こすことはない。マンガンは陸生植物にとって必須栄養素であり、必要量は大体 10～50 mg/kg 組織である。重要栄養レベルは種間および品種間で大幅に異なる。石灰質土壌でもとくに排水不良で有機物質に富む土壌は、マンガン欠乏植物を産出するタイプの土壌であり、このような地域では、作物の生育を高めるためマンガン肥料がよく使用される。

陸生植物へのマンガン毒性の症状は種によって大きく異なり、葉に周縁部のクロロシス、壊死性病斑、歪みなどが発生する。作物組織の毒性マンガン濃度には著しいばらつきがあり、重要値は 100～5000 mg/kg である。マンガン毒性は、酸性、排水不良、あるいは蒸気消毒した鉱質土壌で、作物の生育を制限するおもな要因である。下水汚泥の廃棄処分は、地域の土壌の性質次第で、植物へのさらなるマンガン発生源となりうる。マンガンへの耐性は、植物の種間および種内で大幅に異なる。マンガン耐性に影響を与える要因は、遺伝子型(種間・種内差)、ケイ素濃度、気温、光強度、生理学的葉齢、微生物活性、根圏の特性などである。

人為的マンガン放出による環境リスク評価に際しては、さまざまな物理的・化学的パラメータによって制御される地域の自然(“バックグラウンド”)レベルを考慮しなくてはならない。さらに、酸性化物質の放出、土地利用、浚渫などの人為的な活動も、マンガンのスペシエーション、さらにはバイオアベイラビリティを決定する地域条件に影響を与える。地域社会や生態系が異なると、マンガンへの“通常の”暴露状態によって反応も異なる。したがって、陸生環境に対して単一の指針値を算定することは適切でない。

9. 国際機関によるこれまでの評価

環境へのマンガンおよびマンガン化合物の影響に関し、これまで国際機関による評価はなかったようである。

REFERENCES

Abbasi SA (1988) Synergistic extraction and atomic absorption spectrometric determination of manganese in environmental samples using *N-p*-aminophenyl-2-furyl-acrylohydroxamic acid and trioctylmethyl ammonium cation. *Analytical Letters*, 21(10):1935–1944.

Abdel-Basset R, Issa AA, Adam MS (1995) Chlorophyllase activity: effects of heavy metals and calcium. *Photosynthetica*, 31:421–425.

Adams F, Wear JI (1957) Manganese toxicity and soil acidity in relation to crinkle leaf of cotton. *Soil Science Society of America Proceedings*, 21:305–308.

Adriano DC (1986) *Trace elements in the terrestrial environment*. New York, NY, Springer-Verlag.

Agrawal SJ, Srivastava AK (1980) Haematological responses in a fresh water fish to experimental manganese poisoning. *Toxicology*, 17(1):97–100.

Ahangar AG, Karimian N, Abtahi A, Assad MT, Emam Y (1995) Growth and manganese uptake by soybean in highly calcareous soils as affected by native and applied manganese and predicted by nine different extractants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26(9–10):1441–1454.

Ahnert A, Borowski C (2000) Environmental risk assessment of anthropogenic activity in the deep sea. *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recover*y, 7(4):299–315.

Aldenberg T, Slob W (1993) Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 25:48–63.

Alessio L, Lucchini R (1996) Manganese and manganese compounds. In: Argentesi F, Roi R, Sevilla Marcos JM, eds. *Data profiles for selected chemicals and pharmaceuticals 3, 4, 5*. Ispra, European Commission, Joint Research Centre.

Aller RC (1994) The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound: Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O_2, and C_{org} flux on diagenetic reaction balances. *Journal of Marine Research*, 52:259–295.

Altomare C, Norvell WA, Björkman T, Harman GE (1999) Solubilization of phosphates and micronutrients by the plant-growth-promoting and biocontrol fungus *Trichoderma harzianum* Rifai 1295-22. *Applied Environmental Microbiology*, 65:2926–2933.

Ando T, Yamamoto M, Tomiyasu T, Hashimoto J, Miura T, Nakano A, Akiba S (2002) Bioaccumulation of mercury in a vestimentiferan worm living in Kagoshima Bay, Japan. *Chemosphere*, 49:477–484.

ANZECC/ARMCANZ (2000) *Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality*. National Water Quality Management Strategy, Australian and New Zealand Environment Conservation Council, and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand (further information can be found at http://www.environment.gov.au/water/quality/).

ATSDR (2000) *Toxicological profile for manganese (update). Draft for public comment*. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Baden SP, Neil DM (1998) Accumulation of manganese in the haemolymph, nerve and muscle tissue of *Nephrops norvegicus* (L.) and its effect on neuromuscular performance. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 119A(1):351–359.

Baden SP, Pihl L, Rosenberg R (1990) Effects of oxygen depletion on the ecology, blood physiology and fishery of the Norway lobster *Nephrops norvegicus* (L.). *Marine Ecology – Progress Series*, 67:141–155.

Baden SP, Eriksson SP, Weeks JM (1995) Uptake, accumulation and regulation of manganese during experimental hypoxia and normoxia by the decapod *Nephrops norvegicus* (L.). *Marine Pollution Bulletin*, 31(1–3):93–102.

Baden SP, Eriksson SP, Gerhardt L (1999) Accumulation and elimination kinetics of manganese from different tissues of the Norway lobster *Nephrops norvegicus* (L.). *Aquatic Toxicology*, 46(2):127–137.

Baes CFI, Sharp RD (1983) A proposal for estimation of soil leaching and leaching constants for use in assessment models. *Journal of Environmental Quality*, 12:17–28.

Baird DJ, Barber I, Bradley M, Soares AMVM, Calow P (1991) A comparative study of genotype sensitivity to acute toxic stress using clones of *Daphnia magna* Straus. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 21(3):257–265.

Balzer W (1982) On the distribution of iron and manganese at the sediment/water interface: thermodynamic versus kinetic control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46:1153–1161.

Bankovitch V, Carrier G, Gagnon C, Normandin L, Kennedy G, Zayed J (2003) Total suspended particulate manganese in ambient air in Montreal 1981–2000. *Science of the Total Environment,* 308(1–3):185–193.

Bansal RL, Nayyar VK (1996) Critical deficiency level of manganese for cowpea (*Vigna unguiculata*) grown on loamy sand. *Acta Agronomica Hungarica*, 44(2):191–195.

Bansal RL, Nayyar VK (1998) Determination of critical limit with built-up levels of manganese for oats (*Avena sativa*) grown on loamy sand. *Acta Agronomica Hungarica*, 46(1):71–76.

Barcan V, Kovnatsky E (1998) Soil surface geochemical anomaly around the copper–nickel metallurgical smelter. *Water, Air and Soil Pollution*, 103(1–4):197–218.

Barcan VS, Kovnatsky EF, Smetannikova MS (1998) Absorption of heavy metals in wild berries and edible mushrooms in an area affected by smelter emissions. *Water, Air and Soil Pollution*, 103(1–4):173–195.

Bargar JR, Tebo BM, Villinski JE (2000) *In situ* characterization of Mn(II) oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(16):2775–2778.

Beach ED, Fernandez-Cornejo J, Huang WY (1995) The potential risks of groundwater and surface water contamination by agricultural chemicals used in vegetable production. *Journal of Environmental Science and Health*, A30(6):1295–1325.

Beklemishev MK, Stoyan TA, Dolmanova IF (1997) Sorption-catalytic determination of manganese directly on a paper-based chelating sorbent. *Analyst*, 122:1161–1165.

Bendell-Young LI, Harvey HH (1986) Uptake and tissue distribution of manganese in the white sucker (*Catostomus commersoni*) under conditions of low pH. *Hydrobiologia*, 133:117–125.

Bengtsson BE (1978) Use of a harpacticoid copepod in toxicity tests. *Marine Pollution Bulletin*, 9:238–241.

Bhuie AK, Roy DN (2001) Deposition of Mn from automotive combustion of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl beside the major highways in the Greater Toronto Area, Canada. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51:1288–1301.

Bhuie AK, McLaughlin D, Roy DN (2000) Exposure of urban ecosystems to Mn and Pb contaminants from gasoline additives beside a major highway in the Greater Toronto Area, Canada. *Forestry Chronicle,* 76:251–258.

Biesinger KE, Christensen GM (1972) Effects of various metals on survival, growth, reproduction, and metabolism of *Daphnia magna*. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 29:1691–1700.

Birge WJ (1978) Aquatic toxicology of trace elements of coal and fly ash. In: Thorp JH, Gibbons JW, eds. *Energy and environmental stress in aquatic systems.* Augusta, GA, US Department of Energy, pp. 219–240 (US Department of Energy Symposium Series 48; CONF-771114).

Blackmore G (1999) Temporal and spatial biomonitoring of heavy metals in Hong Kong coastal waters using *Tetraclita squamosa*. *Environmental Pollution*, 106(3):273–283.

Blackmore G, Morton B, Huang ZG (1998) Heavy metals in *Balanus amphitrite* and *Tetraclita squamosa* (Crustacea: Cirripedia) collected from the coastal waters of Xiamen, China. *Marine Pollution Bulletin*, 36(1):32–40.

Bogaerts P, Senaud J, Bohatier J (1998) Bioassay technique using nonspecific esterase activities of *Tetrahymena pyriformis* for screening and assessing cytotoxicity of xenobiotics. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(8):1600–1605.

Boucher AM, Watzin MC (1999) Toxicity identification evaluation of metal-contaminated sediments using an artificial pore water containing dissolved organic carbons. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(3):509–518.

Bowen JE (1972) Manganese–silicon interaction and its effect on growth of Sudangrass. *Plant and Soil*, 37:577–588.

Bowmer CT, Hooftman RN, Hanstveit AO, Venderbosch PWM, van der Hoeven N (1998) The ecotoxicity and the biodegradability of lactic acid, alkyl lactate esters and lactate salts. *Chemosphere*, 37(7):1317–1333.

Bratina BJ, Stevenson BS, Green WJ, Schmidt TM (1998) Manganese reduction by microbes from oxic regions of the Lake Vanda (Antarctica) water column. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(10):3791–3797.

Brewer R, Belzer W (2001) Assessment of metal concentrations in atmospheric particles from Burnaby Lake, British Columbia, Canada. *Atmospheric Environment*, 35(30):5223–5233.

Bryan GW, Hummerstone LG (1973) Brown seaweed as an indicator of heavy metals in estuaries in south-west England. *Journal of the Marine Biological Association of the U.K.*, 53:705–720.

Burger J (1992) Trace element levels in pine snake hatchlings: tissue and temporal differences. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 22:209–213.

Burger J, Gibbons JW (1998) Trace elements in egg contents and egg shells of slider turtles (*Trachemys scripta*) from the Savannah River site. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 34(4):382–386.

Burger J, Gochfeld DJ (1993) Heavy metal and selenium levels in feathers of young egrets and herons from Hong Kong and Szechuan China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 25:322–327.

Burger J, Gochfeld M (1995) Growth and behavioral effects of early postnatal chromium and manganese exposure in herring gull (*Larus argentatus*) chicks. *Pharmacology, Biochemistry and Behavior*, 50(4):607–612.

Burger J, Gochfeld M (1999) Heavy metals in Franklin's gull tissues: Age and tissue differences. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(4):673–678.

Burger J, Gochfeld M (2000a) Metal levels in feathers of 12 species of seabirds from Midway Atoll in the northern Pacific Ocean. *Science of the Total Environment*, 257(1):37–52.

Burger J, Gochfeld M (2000b) Metals in Laysan albatrosses from Midway Atoll. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 38(2):254–259.

Burger J, Woolfenden GE, Gochfeld M (1999) Metal concentrations in the eggs of endangered Florida scrub-jays from central Florida. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 37(3):385–388.

Burger J, Gochfeld M, Rooney AA, Orlando EF, Woodward AR, Guillette LJ (2000) Metals and metalloids in tissues of American alligators in three Florida lakes. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 38(4):501–508.

Burnell JN (1988) The biochemistry of manganese in plants. In: Graham RD, Hannam RJ, Uren NC, eds. *Manganese in soils and plants*. Dordrecht, Kluwer Publishers, pp. 125–137.

Byl TD, Sutton HD, Klaine SJ (1994) Evaluation of peroxidase as a biochemical indicator of toxic chemical exposure in the aquatic plant *Hydrilla verticillata*, Royle. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13(3):509–515.

Calabrese A, Collier RS, Nelson DA, MacInnes JR (1973) The toxicity of heavy metals to embryos of the American oyster *Crassostrea virginica*. *Marine Biology*, 18:162–166.

Calumpang SMF, Medina MJB, Roxas NP (1993) Movement and degradation of mancozeb fungicide and its metabolites, ethylenethiourea and ethyleneurea, in silty clay loam soils. *International Journal of Pest Management*, 39:161–166.

Canterford GS, Canterford DR (1980) Toxicity of heavy metals to the marine diatom *Ditylum brightwellii* (West) Grunow: correlation between toxicity and metal speciation. *Journal of the Marine Biological Association of the U.K.*, 60:227–242.

Capelli R, Minganti V, Bernhard M (1987) Total mercury, organic mercury, copper, manganese, selenium and zinc in Sarda from the Gulf of Genoa. *Science of the Total Environment*, 63:83–99.

Chapman PM, Fairbrother A, Brown D (1998) A critical evaluation of safety (uncertainty) factors for ecological risk assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17:99–108.

Cherry DS, Currie RJ, Soucek DJ, Latimer HA, Trent GC (2001) An integrative assessment of a watershed impacted by abandoned mined land discharges. *Environmental Pollution*, 111(3):377–388.

Chin CS, Johnson KS, Coale KH (1992) Spectrophotometric determination of dissolved manganese in natural waters with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol: application to analysis *in situ* in hydrothermal plumes. *Marine Chemistry*, 37(1–2):65–82.

Christensen ER, Scherfig J, Dixon PS (1979) Effects of manganese, copper and lead on *Selenastrum capricornutum* and *Chlorella stigmatophora*. *Water Research*, 13(1):79–92.

Clarkson DT, Hanson JB (1980) The mineral nutrition of higher plants. *Annual Review of Plant Physiology*, 31:239–298.

Connell DW, Wong BSF, Lam PKS, Poon KF, Lam MHW, Wu RSS, Richardson BJ, Yen YF (2002) Risk to breeding success of Ardeids by contaminants in Hong Kong: Evidence from trace metals in feathers. *Ecotoxicology*, 11(1):49–59.

Cooper WC (1984) The health implications of increased manganese in the environment resulting from the combustion of fuel additives: a review of the literature. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 14:23–46.

Couillard Y, Ross P, Pinel-Alloul B (1989) Acute toxicity of six metals to the rotifer *Brachionus calyciflorus*, with comparisons to other freshwater organisms. *Toxicity Assessment*, 4(4):451–462.

Csatorday K, Gombos Z, Szalontai B (1984) Mn^{2+} and Co^{2+} toxicity in chlorophyll biosynthesis. *Cell Biology*, 81:476–478.

Curtin D, Ryan J, Chaudhary RA (1980) Manganese adsorption and desorption in calcareous Lebanese soils. *Journal of the Soil Science Society of America*, 44:947–950.

Davies PH, Brinkman SF (1994) *Acute and chronic toxicity of manganese to exposed and unexposed rainbow and brown trout*. Fort Collins, CO, Colorado Division of Wildlife (Federal Aid Project #F-243R-1) [cited in Reimer, 1999].

Davies PH, Brinkman SF (1995) *Acute and chronic toxicity of manganese to brown trout (Salmo trutta) in hard water*. Fort Collins, CO, Colorado Division of Wildlife (Federal Aid Project #F-243R-2) [cited in Reimer, 1999].

Davis DW, Hsiao K, Ingels R, Shiklya J (1988) Origins of manganese in air particulates in California. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 38(9):1152–1157.

Davis JM, Jarabek AM, Mage DT, Graham JA (1998) The EPA health risk assessment of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT). *Risk Analysis*, 18(1):57–70.

Denduluri S (1994) Reduction of manganese accumulation by ethylenediamine tetraacetic acid and nitrilo triacetic acid in okra (*Abelmoschus esculentus* L.) grown in sewage-irrigated soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 52(3):438–443.

Denney S, Sherwood J, Leyden J (1999) *In situ* measurements of labile Cu, Cd and Mn in river waters using DGT. *Science of the Total Environment*, 239(1–3):71–80.

Deverel SJ, Millard SP (1988) Distribution and mobility of selenium and other trace elements in shallow groundwater of the western San Joaquin Valley, CA. *Environmental Science & Technology*, 22:697–702.

Diaz-Lopez G, Mancha R (1994) Usefulness of testing with *Eisenia fetida* for the evaluation of agrochemicals in soils. In: Donker MH, Eijsackers H, Heimbach F, eds. *Ecotoxicology of soil organisms*. Boca Raton, FL, Lewis Publishers, pp. 251–256.

Donisa C, Mocanu R, Steinnes E, Vasu A (2000) Heavy metal pollution by atmospheric transport in natural soils from the northern part of Eastern Carpathians. *Water, Air and Soil Pollution*, 120(3–4):347–358.

Doyle CJ, Pablo F, Lim RP, Hyne RV (2003) Assessment of metal toxicity in sediment pore water from Lake Macquarie, Australia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology,* 44:343–350.

Eaton A (1979) The impact of anoxia on Mn fluxes in the Chesapeake Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43:429–432.

Eckel WP, Langley WD (1988) A background-based ranking technique for assessment of elemental enrichment in soils at hazardous waste sites. In: *Superfund '88: Proceedings of the 9th National Conference, Washington, DC.* Silver Spring, MD, Hazardous Materials Control Research Institute, pp. 282–286.

Egyed M, Wood GC (1996) Risk assessment for combustion products of the gasoline additive MMT in Canada. *Science of the Total Environment*, 189–190:11–20.

Eisler R (1977) Acute toxicities of selected heavy metals to the softshell clam, *Mya arenaria*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 17(2):137–144.

EM (1993) *The economics of manganese*, 7th ed. London, Roskill Information Services, Ltd.

Eriksson SP (2000a) Temporal variations of manganese in the haemolymph and tissues of the Norway lobster, *Nephrops norvegicus* (L.). *Aquatic Toxicology*, 48(2–3):297–307.

Eriksson SP (2000b) Variations of manganese in the eggs of the Norway lobster, *Nephrops norvegicus* (L.). *Aquatic Toxicology*, 48(2–3):291–295.

Eriksson SP, Baden SP (1998) Manganese in the haemolymph and tissues of the Norway lobster, *Nephrops norvegicus*, along the Swedish west-coast, 1993–95. *Hydrobiologia*, 375–376:255–295.

Espinosa AJF, Ternero-Rodriguez M, Barragan de la Rosa FJ, Jimenez-Sanchez JC (2001) Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmospheric Environment*, 35(14):2595–2601.

Evans LJ (1989) Chemistry of metal retention by soils: Several processes are explained. *Environmental Science & Technology*, 23:1048–1056.

Fabbri D, Gabbianelli G, Locatelli C, Lubrano D, Trombini C, Vassura I (2001) Distribution of mercury and other heavy metals in core sediments of the northern Adriatic Sea. *Water, Air and Soil Pollution*, 129(1–4):143–153.

Fargašová A, Bumbalova A, Havranek E (1999) Ecotoxicological effects and uptake of metals (Cu^{+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Mo^{6+}, Ni^{2+}, V^{5+}) in freshwater alga *Scenedesmus quadricauda*. *Chemosphere*, 38(5):1165–1173.

Fergusson JE, Stewart C (1992) The transport of airborne trace elements copper, lead, cadmium, zinc and manganese from a city into rural areas. *Science of the Total Environment*, 121:247–269.

Ferraz HB, Bertolucci PHF, Pereira JS, Lima JGC, Andrade LAF (1988) Chronic exposure to the fungicide maneb may produce symptoms and signs of CNS manganese intoxication. *Neurology*, 38(4):550–553.

Filipek LH, Nordstrom DK, Ficklin WH (1987) Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California. *Environmental Science & Technology*, 21:388–396.

Fisher NS, Jones GJ (1981) Heavy metals and marine phytoplankton: Correlation of toxicity and sulfhydryl-binding. *Journal of Phycology*, 17:108–111.

Florence TM, Stauber JL, Ahsanullah M (1994) Toxicity of nickel ores to marine organisms. *Science of the Total Environment*, 148:139–155.

Folsom TR, Young DR, Johnson JN, Pillai KC (1963) Manganese-54 and zinc-65 in coastal organisms of California. *Nature*, 200:327–329.

Foy CD, Chaney RL, White MC (1978) The physiology of metal toxicity in plants. *Annual Review of Plant Physiology*, 29:511–566.

Foy CD, Scott BJ, Fisher JA (1988) Genetic differences in plant tolerance to manganese toxicity. In: Graham RD, Hannam RJ, Uren NC, eds. *Manganese in soils and plants*. Dordrecht, Kluwer Publishers, pp. 293–307.

Francis AJ (1985) *Anaerobic microbial dissolution of toxic metals in subsurface environments*. Upton, NY, Brookhaven National Laboratory (Report No. BNL-36571).

Francis CW, White GH (1987) Leaching of toxic metals from incinerator ashes. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 59:979–986.

Fujimoto C, Sherman GD (1948) Behavior of manganese in the soil and the manganese cycle. *Soil Science*, 66:131–145.

Gajbhiye SN, Hirota R (1990) Toxicity of heavy metals to brine shrimp *Artemia*. *Journal of the Indian Fisheries Association*, 20:43–50.

Galloway JN, Thornton JD, Norton SA, Volchock HL, McLean RAN (1982) Trace metals in atmospheric deposition: A review and assessment. *Atmospheric Environment*, 16(7):1677–1700.

Gamo T, Chiba H, Yamanaka T, Okudaira T, Hashimoto J, Tsuchida S, Ishibashi J, Kataoika S, Tsunogai U, Okamura K, Sano Y, Shinjyo R (2001) Chemical characteristics of newly discovered black smoker fluids and associated hydrothermal plumes at the Rodrigues Triple Junction, Central Indian Ridge. *Earth & Planetary Science Letters*, 193:371–379.

Garg VK, Garg SK, Tyagi SK (1989a) Hematological parameters in fish *Channa punctatus* under the stress of manganese. *Environment & Ecology*, 7(3):752–755.

Garg VK, Garg SK, Tyagi SK (1989b) Manganese induced haematological and biochemical anomalies in *Heteropneustes fossilis*. *Journal of Environmental Biology*, 10(4):349–353.

Garrison AW, Cipollone MG, Wolfe NL, Swank RR (1995) Environmental fate of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14(11):1859–1864.

Gauthreaux K, Hardaway C, Falgoust T, Noble CO, Sneddon J, Beck MJ, Beck JN (2001) Manganese species migration in soil at the Sabine National Wildlife Refuge, Louisiana. *Journal of Environmental Monitoring*, 3(5):487–492.

Geering HR, Hodgson JF, Sdano C (1969) Micronutrient cation complexes in soil solution. IV. The chemical state of manganese in soil solution. *Soil Science Society of America Proceedings*, 33:81–85.

González A, Lynch J (1999) Tolerance of tropical common bean genotypes to manganese toxicity: performance under different growing conditions. *Journal of Plant Nutrition*, 22(3):511–525.

Graedel TE (1978) Inorganic elements, hydrides, oxides, and carbonates. In: *Chemical compounds in the atmosphere*. New York, NY, Academic Press, pp. 35–41, 44–49.

Greichus YA, Greichus A, Amman BA, Call DJ, Hamman DCD, Potts RM (1977) Insecticides, polychlorinated biphenyls and metals in African lake ecosystems. I: Hartbeenspoort Dam, Transvaal and Voëlvlei Dam, Cape Province, Republic of South Africa. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 6:371–383.

Greichus YA, Greichus A, Amman BD, Hopcraft J (1978) Insecticides, polychlorinated biphenyls and metals in African lake ecosystems. III. Lake McIlwaine, Rhodesia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 19:454–461.

Grill EV (1978) The effect of sediment–water exchange on manganese deposition and nodule growth in Jervis Inlet, British Columbia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42:485–494.

Hall IR, Hydes DJ, Statham PJ, Overnell J (1996) Dissolved and particulate trace metals in a Scottish sea loch: an example of a pristine environment? *Marine Pollution Bulletin*, 32:846–854.

Halpin KM, Baker DH (1986) Manganese utilization in the chick: effects of corn, soybean meal, fish meal, wheat bran, and rice bran on tissue uptake of manganese. *Poultry Science*, 65(5):995–1003.

Hamilton K (1995) *The Australian directory of registered pesticides*. Brisbane, University of Queensland, Centre for Pesticide Application and Safety.

Hannam RJ, Ohki K (1988) Detection of manganese deficiency and toxicity in plants. In: Graham RD, Hannam RJ, Uren NC, eds. *Manganese in soils and plants*. Dordrecht, Kluwer Publishers, pp. 243–259.

Hansen SN, Bjerregaard P (1995) Manganese kinetics in the sea star *Asterias rubens* (L.) exposed via food or water. *Marine Pollution Bulletin*, 31(1–3):127–132.

Hart BA, Currey NA, Jones MJ (1992) Biogeochemistry and effects of copper, manganese and zinc added to enclosures in Island Billabong, Magela Creek, northern Australia. *Hydrobiologia*, 230:98–134.

Hartenstein R, Neuhauser EF, Narahara A (1981) Effects of heavy metal and other elemental additives to activated sludge on growth of *Eisenia foetida*. *Journal of Environmental Quality*, 10(3):372–376.

Hartwell SI, Alden RW, Wright DA, Ailstock S, Kerhin R (2000) Correlation of measures of ambient toxicity and fish community diversity in a Chesapeake Bay tributary, Maryland, USA: A biological, chemical, and geological assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(7):1753–1763.

Hauck M, Jung R, Runge M (2001) Relevance of element content of bark for the distribution of epiphytic lichens in a montane spruce forest affected by forest dieback. *Environmental Pollution*, 112:221–227.

Hauck M, Mulack C, Paul A (2002a) Manganese uptake in the epiphytic lichens *Hypogymnia physodes* and *Lecanora conizaeoides*. *Environmental and Experimental Botany*, 48(2):107–117.

Hauck M, Paul A, Mulack C, Fritz E, Runge M (2002b) Effects of manganese on the viability of vegetative diaspores of the epiphytic lichen *Hypogymnia physodes*. *Environmental and Experimental Botany*, 47:127–142.

Heal KV (2001) Manganese and land-use in upland catchments in Scotland. *Science of the Total Environment*, 265(1–3):169–179.

Heal KV, Kneale PE, McDonald AT (2002) Manganese in runoff from upland catchments: temporal patterns and controls on mobilization. *Hydrological Sciences Journal*, 47(5):769–780.

Health Canada (1994) *Canadian Environmental Protection Act. Human health risk assessment for priority substances.* Ottawa, Ontario, Minister of Supply and Services Canada.

Heiny JS, Tate CM (1997) Concentration, distribution, and comparison of selected trace elements in bed sediment and fish tissue in the South Platte River Basin, USA, 1992–1993. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 32:246–259.

Hemstock GA, Low PF (1953) Mechanisms responsible for retention of manganese in the colloidal fraction of soil. *Soil Science*, 76:331–343.

Hendricks AJ, Ma WC, Brouns JJ, de Ruiter-Dijkman EM, Gast R (1995) Modelling and monitoring organochlorine and heavy metal accumulation in soils, earthworms, and shrews in Rhine Delta floodplains. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 29:115–127.

Herzl V, Roevros N (1998) Kinetic study of manganese behavior in the Scheldt estuary. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 235(1–2):261–265.

Hirst H, Juttner I, Ormerod SJ (2002) Comparing the responses of diatoms and macroinvertebrates to metals in upland streams of Wales and Cornwall. *Freshwater Biology*, 47(9):1752–1765.

Horst WJ (1988) The physiology of manganese toxicity. In: Graham RD, Hannam RJ, Uren NC, eds. *Manganese in soils and plants*. Dordrecht, Kluwer Publishers, pp. 175–188.

Horst WJ, Marschner H (1978) Effect of silicon on manganese tolerance of bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.). *Plant and Soil*, 50:287–303.

Horst WJ, Maier P, Fecht M, Naumann A, Wissemeier AH (1999) The physiology of manganese toxicity and tolerance in *Vigna unguiculata* (L.) Walp. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 162:263–274.

Hothem RL, Roster DL, King KA, Keldsen TJ, Marois KC, Wainwright SE (1995) Spatial and temporal trends of contaminants in eggs of wading birds from San Francisco Bay, California. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14:1319–1331.

HSDB (1998) *Hazardous substances data bank*. Bethesda, MD, National Institutes of Health, National Library of Medicine.

Hue NV, Mai Y (2002) Manganese toxicity in watermelon as affected by lime and compost amended to a Hawaiian acid oxisol. *Hortscience*, 37(4):656–661.

Hui CA, Takekawa JY, Baranyuk VV, Litvin KV (1998) Trace element concentrations in two subpopulations of lesser snow geese from Wrangel Island, Russia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 34(2):197–203.

Hunt CD (1983) Incorporation and deposition of Mn and other trace metals by flocculent organic matter in a controlled marine ecosystem. *Limnology and Oceanography*, 28:302–308.

Hunt CD, Kelly JR (1988) Manganese cycling in coastal regions: Response to eutrophication. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 26:527–558.

Huntsman SA, Sunda WG (1980) The role of trace metals in regulating phytoplankton. In: Morris I, ed. *The physiological ecology of phytoplankton*. Berkeley, CA, University of California, pp. 285–328.

Ichikawa R (1961) On the concentration factors of some important radionuclides in marine food organisms. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 27:66–74.

IPCS (1981) *Manganese*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 17).

IPCS (1999a) *Manganese and its compounds*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Concise International Chemical Assessment Document 12).

IPCS (1999b) *Manganese sulphate monohydrate*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (International Chemical Safety Card 0290).

IPCS (1999c) *Manganese, cyclopentadienyltricarbonyl*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (International Chemical Safety Card 0977).

IPCS (2001) *Manganese oxide*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (International Chemical Safety Card 1398).

IPCS (2003a) *Manganese*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (International Chemical Safety Card 0174).

IPCS (2003b) *Manganese dioxide*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (International Chemical Safety Card 0175).

IPCS (2003c) *Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (International Chemical Safety Card 1169).

IPCS (2003d) *Mancozeb*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (International Chemical Safety Card 0754).

Ireland MP (1979) Distribution of essential and toxic metals in the terrestrial gastropod *Arion ater*. *Environmental Pollution*, 20:271–278.

Janssens E, Dauwe T, Bervoets L, Eens M (2001) Heavy metals and selenium in feathers of great tits (*Parus major*) along a pollution gradient. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(12):2815–2820.

Jaques AP (1984) *National inventory of sources and emissions of manganese — 1984*. Ottawa, Ontario, Environment Canada, Conservation and Protection, Environmental Protection Service.

Jaudon P, Massiani C, Galea J, Rey J, Vacelet E (1989) Groundwater pollution by manganese — manganese speciation — application to the selection and discussion of an *in situ* groundwater treatment. *Science of the Total Environment*, 84:169–183.

Johnson D, Chiswell B, Ohalloran K (1995) Microorganisms and manganese cycling in a seasonally stratified fresh-water dam. *Water Research*, 29(12):2739–2745.

Jung HS, Lee CB, Cho YG, Kang JK (1996) A mechanism for the enrichment of Cu and depletion of Mn in anoxic marine sediments, Banweol intertidal flat, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 32:782–787.

Kabata-Pendias A, Pendias H (1984) *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, FL, CRC Press.

Kaiser J (2003) Manganese: A high-octane dispute. *Science*, 300:926–928.

Kartal S, Dogan M, Rojas CM, Van Grieken RE (1993) Composition and sources of atmospheric particulate matter at Kayseri, central Turkey. *Science of the Total Environment*, 133:83–97.

Kaus A, Wild A (1998) Nutrient disturbance through manganese accumulation in Douglas fir. *Chemosphere*, 36(4–5):961–964.

Kavun VY, Shulkin VM, Khristoforova NK (2002) Metal accumulation in mussels of the Kuril Islands, north-west Pacific Ocean. *Marine Environmental Research*, 53(3):219–226.

Kellar KE, Foster N (1991) Determination of the relative amounts of free and complexed manganese ions in aqueous solution by nuclear magnetic resonance. *Analytical Chemistry*, 63(24):2919–2924.

Khangarot BS (1991) Toxicity of metals to a freshwater tubificid worm, *Tubifex tubifex* (Muller). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 46:906–912.

Khangarot BS, Ray PK (1989) Investigation of correlation between physicochemical properties of metals and their toxicity to the water flea *Daphnia magna* Straus. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 18(2):109–120.

King HM, Baldwin DS, Rees GN, McDonald S (1999) Apparent bioaccumulation of Mn derived from paper-mill effluent by the freshwater crayfish *Cherax destructor* — The role of Mn oxidising bacteria. *Science of the Total Environment*, 226(2–3):261–267.

Kirk RE, Othmer F, eds. (2001) *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, 4th ed. Vol. 15. New York, NY, John Wiley & Sons, p. 996.

Kitao M, Lei TT, Koike T (1997) Comparison of photosynthetic responses to manganese toxicity of deciduous broad leaved trees in northern Japan. *Environmental Pollution*, 97(1–2):113–118.

Kitao M, Lei TT, Nakamura T, Koike T (2001) Manganese toxicity as indicated by visible foliar symptoms of Japanese white birch (*Betula platyphylla* var. *japonica*). *Environmental Pollution*, 111(1):89–94.

Kleinman MT, Pasternack BS, Eisenbud M, Kneip T (1980) Identifying and estimating the relative importance of airborne particulates. *Environmental Science & Technology*, 14:62–65.

Knox D, Cowey CB, Adron JW (1981) The effect of low dietary manganese intake on rainbow-trout (*Salmo gairdneri*). *British Journal of Nutrition*, 46(3):495–501.

Korcak RF (1988) Response of blueberry species to excessive manganese. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 113(2):189–193.

Kostka JE, Luther GW, Nealson KH (1995) Chemical and biological reduction of Mn(III)–pyrophosphate complexes — potential importance of dissolved Mn(III) as an environmental oxidant. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(5):885–894.

Kremling K (1983) The behaviour of Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe, and Mn in anoxic Baltic waters. *Marine Chemistry*, 13:87–108.

Kucera J, Soukal L, Faltejsek J (1986) Low level determination of manganese in biological reference materials by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 107(6):361–369.

Kwasnik GM, Vetter RJ, Atchison GJ (1978) The uptake of manganese-54 by green algae (*Protococcoidal chlorella*), *Daphnia magna*, and fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Hydrobiologia*, 59:181–185.

Lasier PJ, Winger PV, Bogenrieder KJ (2000) Toxicity of manganese to *Ceriodaphnia dubia* and *Hyalella azteca*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 38(3):298–304.

Lavi N, Lux F, Al-Fassi ZB (1989) Determination of magnesium, aluminum, phosphorus, copper and manganese in biological fluids by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 129(1):93–102.

Laxen DPH, Davison W, Woof C (1984) Manganese chemistry in rivers and streams. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48:2107–2111.

LaZerte BD, Burling K (1990) Manganese speciation in dilute waters of the Precambrian Shield, Canada. *Water Research*, 24:1097–1101.

Lee RE, Duffield FV (1979) Sources of environmentally important metals in the atmosphere. *Advances in Chemistry Series*, 172:146–171.

Leivuori M (1998) Heavy metal contamination in surface sediments in the Gulf of Finland and comparison with the Gulf of Bothnia. *Chemosphere*, 36(1):43–59.

Leivuori M, Vallius H (1998) A case study of seasonal variation in the chemical composition of accumulating suspended sediments in the central Gulf of Finland. *Chemosphere*, 36(10):2417–2435.

Lewis BL, Landing WM (1991) The biogeochemistry of Mn and Fe in the Black Sea. *Deep-Sea Research*, 38(Suppl. 2):773–803.

Lewis BL, Landing WM (1992) The investigation of dissolved and suspended particulate trace metal fractionation in the Black Sea. *Marine Chemistry*, 40(1–2):105–141.

Lewis M (1976) Effects of low concentrations of manganous sulfate on eggs and fry of rainbow trout. *Progressive Fish-Culturist*, 38(2):63–65.

L'Her Roux L, Le Roux S, Appriou P (1998) Behaviour and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. *Marine Pollution Bulletin*, 36(1):56–64.

Lide DR, ed. (1993) *CRC handbook of chemistry and physics.* Boca Raton, FL, CRC Press.

Lidon FC (2002) Rice plant structural changes by addition of excess manganese. *Journal of Plant Nutrition*, 25(2):287–296.

Lioy PJ (1983) Air pollution emission profiles of toxic and trace elements from energy related sources: status and needs. *Neurotoxicology*, 4(3):103–112.

Llobet JM, Schuhmacher M, Domingo JL (2002) Spatial distribution and temporal variation of metals in the vicinity of a municipal solid waste incinerator after a

modernization of the flue gas cleaning systems of the facility. *Science of the Total Environment*, 284(1–3):205–214.

Loneragan JF (1988) Distribution and movement of manganese in plants. In: Graham RD, Hannam RJ, Uren NC, eds. *Manganese in soils and plants*. Dordrecht, Kluwer Publishers, pp. 113–124.

Loranger S, Zayed J (1994) Manganese and lead concentrations in ambient air and emission rates from unleaded and leaded gasoline between 1981 and 1992 in Canada: a comparative study. *Atmospheric Environment*, 28(9):1645–1651.

Loranger S, Zayed J (1997) Environmental contamination and human exposure to airborne total and respirable manganese in Montreal. *Air and Waste Management*, 47:983–989.

Lynn DC, Bonatti E (1965) Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. *Marine Geology*, 3:457–474.

Macdonald JM, Shields JD, Zimmer-Faust RK (1988) Acute toxicities of eleven metals to early life-history stages of the yellow crab *Cancer anthonyi*. *Marine Biology*, 98(2):201–207.

MAK (1994) *Manganese and its inorganic compounds.* Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area (MAK). Weinheim, VCH.

Malm O, Pfeiffer WC, Fiszman M, Azcue JM (1988) Transport and availability of heavy metals in the Paraiba do Sul-Guandu River system, Rio de Janeiro State, Brazil. *Science of the Total Environment*, 75:201–209.

Maltby L, Crane M (1994) Responses of *Gammarus pulex* (Amphipoda, Crustacea) to metalliferous effluents: Identification of toxic components and the importance of interpopulation variation. *Environmental Pollution*, 84(1):45–52.

Martin JL (1976) Accumulation de Fe, Cu, Zn, Mg, Mn, et Co dans l'ovaire de *Carcinus maenus* L. au cours de l'ovogenèse. *Comptes Rendus des Séances de la Société de Biologie et de ses Filiales,* 170:157–162.

Martin TR, Holdich DM (1986) The acute lethal toxicity of heavy metals to peracarid crustaceans (with particular reference to fresh-water Asellids and Gammarids). *Water Research*, 20(9):1137–1147.

Mason CF, Stephenson A (2001) Metals in tissues of European otters (*Lutra lutra*) from Denmark, Great Britain and Ireland. *Chemosphere*, 44(3):351–353.

McBride MB (1979) Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces. *Journal of the Soil Science Society of America*, 43:693–698.

McLachlan J (1973) Growth media — marine. In: Stein JR, ed. *Handbook of phycological methods, culture methods and growth measurements*. Cambridge, Cambridge University Press, pp. 25–51.

Meneses M, Llobet JM, Granero S, Schuhmacher M, Domingo JL (1999) Monitoring metals in the vicinity of a municipal waste incinerator: Temporal variation in soils and vegetation. *Science of the Total Environment*, 226(2–3):157–164.

Menta C, Parisi V (2001) Metal concentrations in *Helix pomatia*, *Helix aspersa* and *Arion rufus*: A comparative study. *Environmental Pollution*, 115(2):205–208.

Mielke HW, Gonzales CR, Powell E, Shah A, Mielke PW (2002) Natural and anthropogenic processes that concentrate Mn in rural and urban environments of the Lower Mississippi River Delta. *Environmental Research*, 90(2):157–168.

Miller DW, Vetter RJ, Atchinson GJ (1980) Effect of temperature and dissolved oxygen on uptake and retention of ^{54}Mn in fish. *Health Physics*, 38(2):221–225.

Moreau G, Barbeau C, Frenette JJ, Saintonge J, Simoneau M (1983) Zinc, manganese, and strontium in opercula and scales of brook trout (*Salvelinus fontinalis*) as indicators of lake acidification. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 40(10):1685–1691.

Morgan JD, Mitchell DG, Chapman PM (1986) Individual and combined toxicity of manganese and molybdenum to mussel, *Mytilus edulis*, larvae. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 37(2):303–307.

Mori I, Fujita Y, Ikuta K, Nakahashi Y, Kato K (1989) Highly sensitive and selective fluorimetric methods for the determination of iron (III) and manganese (II) using fluorescein–hydrogen peroxide–triethylenetetramine and fluorescein–hydrogen peroxide–triethylenetetramine/iron, respectively. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 334(3):252–255.

Nalecz-Jawecki G, Sawicki J (1998) Toxicity of inorganic compounds in the spirotox test: A miniaturized version of the *Spirostomum ambiguum* test. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 34(1):1–5.

NAS (1973) *Medical and biological effects of environmental pollutants: manganese*. Washington, DC, National Academy of Sciences, National Academy Press.

Nash RG, Beall ML (1980) Fate of maneb and zineb fungicides in microagroecosystem chambers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28:322–330.

Nath K, Kumar N (1988) Impact of manganese intoxication on certain parameters of carbohydrate metabolism of a freshwater tropical perch, *Colisa fasciatus*. *Chemosphere*, 17(3):617–624.

Neal C, Smith CJ, Walls J, Dunn S (1986) Major, minor and trace element mobility in the acidic upland forested catchment of the upper River Severn, mid-Wales. *Journal of the Geological Society, London*, 143:635–648.

Neal C, Robson AJ, Wass P, Wade AJ, Ryland GP, Leach DV, Leeks GJL (1998) Major, minor, trace element and suspended sediment variations in the River Derwent. *Science of the Total Environment*, 210–211:163–172.

Neal C, Jarvie HP, Whitton BA, Gemmell J (2000) The water quality of the River Wear, north-east England. *Science of the Total Environment*, 251–252:153–172.

Nealson KH (1983) The microbial manganese cycle. In: Krumbein WE, ed. *Microbial geochemistry*. Oxford, Blackwell, pp. 191–221.

Nealson KH, Myers CR, Wimpee BB (1991) Isolation and identification of manganese-reducing bacteria and estimates of microbial Mn(IV)-reducing potential in the Black Sea. *Deep-Sea Research Part A — Oceanographic Research Papers*, 38:S907–S920.

NICNAS (2003) *Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT).* Sydney, National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, 150 pp. (Priority Existing Chemical Assessment Report No. 24).

Nix J, Ingols R (1981) Oxidized manganese from hypolimnetic water as a possible cause of trout mortality in hatcheries. *Progressive Fish-Culturist*, 43(1):32–36.

Nriagu JO, Pacyna JM (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333:134–139.

NTP (1999) *NTP chemical health and safety data*. Research Triangle Park, NC, US Department of Health and Human Services, National Toxicology Program.

Nyberg P, Andersson P, Degerman E, Borg H, Olofsson E (1995) Labile inorganic manganese — An overlooked reason for fish mortality in acidified streams? *Water, Air and Soil Pollution*, 85(2):333–340.

OECD (1992) *Report of the OECD workshop on extrapolation of laboratory aquatic toxicity data to the real environment*. Paris, Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD Environment Monograph No. 59).

OECD (1995) *Guidance document for aquatic effects assessment.* Paris, Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD Environment Monograph No. 92).

Palladini G, Margotta V, Carolei A, Hernandez MC (1980) Dopamine agonist performance in *Planaria* after manganese treatment. *Experientia*, 36:449–450.

Pandey PK, Patel KS, Subrt P (1998) Trace elemental composition of atmospheric particulate at Bhilai in central-east India. *Science of the Total Environment*, 215(1–2):123–134.

Parker MB, Walker ME (1986) Soil pH and manganese effects on manganese nutrition of peanut. *Agronomy Journal*, 78:614–620.

Patrick R, Crum B, Coles J (1969) Temperature and manganese as determining factors in the presence of diatom or blue-green algal floras in streams. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 64(2):472–478.

Pentreath RJ (1973) The accumulation from water of ^{65}Zn, ^{54}Mn, ^{58}Co, and ^{59}Fe by the mussel, *Mytilus edulis*. *Journal of the Marine Biological Association of the U.K.*, 53:127–143.

Pohl C, Hennings U, Petersohn I, Siegel H (1998) Trace metal budget, transport, modification and sink in the transition area between the Oder and Peene rivers and the southern Pomeranian Bight. *Marine Pollution Bulletin*, 36(8):598–616.

Posta K, Marschner H, Romheld V (1994) Manganese reduction in the rhizosphere of mycorrhizal and nonmycorrhizal maize. *Mycorrhiza*, 5(2):119–124.

Rai UN, Chandra P (1992) Accumulation of copper, lead, manganese and iron by field populations of *Hydrodictyon reticulatum* (Linn.) Lagerheim. *Science of the Total Environment*, 116(3):203–211.

Rainbow PS, Blackmore G (2001) Barnacles as biomonitors of trace metal availabilities in Hong Kong coastal waters: changes in space and time. *Marine Environmental Research*, 51(5):441–463.

Rao SVR, Nath KJ (1983) Biological effect of some poisons on *Canthocamptus* (Crustacea spp.). *International Journal of Environmental Studies*, 21(3–4):271–275.

Rathore RS, Khangarot BS (2002) Effects of temperature on the sensitivity of sludge worm *Tubifex tubifex* Müller to selected heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 53(1):27–36.

Rautio P, Huttunen S, Lamppu J (1998) Effects of sulphur and heavy metal deposition on foliar chemistry of Scots pines in Finnish Lapland and on the Kola peninsula. *Chemosphere*, 36(4–5):979–984.

Reader JP, Everall NC, Sayer MDJ, Morris R (1989) The effects of eight trace metals in acid soft water on survival, mineral uptake and skeletal calcium deposition in yolk-sac fry of brown trout, *Salmo trutta* L. *Journal of Fish Biology*, 35:187–198.

Reimer PS (1999) *Environmental effects of manganese and proposed freshwater guidelines to protect aquatic life in British Columbia* [MSc thesis]. Vancouver, B.C., University of British Columbia.

Reinecke SA, Reinecke AJ (1997) The influence of lead and manganese on spermatozoa of *Eisenia fetida* (Oligochaeta). *Soil Biology and Biochemistry*, 29(3–4):737–742.

Reisenauer HM (1988) Determination of plant-available soil manganese. In: Graham RD, Hannam RJ, Uren NC, eds. *Manganese in soils and plants*. Dordrecht, Kluwer Publishers, pp. 87–98.

Remoudaki E, Bergametti G, Losno R (1991) On the dynamic of the atmospheric input of copper and manganese into the western Mediterranean Sea. *Atmospheric Environment*, 25A(3–4):733–744.

Resing JA, Mottl MJ (1992) Determination of manganese in seawater using flow injection analysis with on-line preconcentration and spectrophotometric detection. *Analytical Chemistry*, 64(22):2682–2687.

Rhodes RC (1977) Studies with manganese [^{14}C]ethylenebis(dithiocarbamate) ([^{14}C]maneb) fungicide and [^{14}C]ethylenethiourea ([^{14}C]ETU) in plants, soil, and water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 25:528–533.

Robinson DB, Hodgson WA (1961) The effect of some amino acids on manganese toxicity in potato. *Canadian Journal of Plant Science*, 41:436–437.

Rogalla H, Römheld V (2002) Role of leaf apoplast in silicon-mediated manganese tolerance of *Cucumis sativus* L. *Plant Cell and Environment*, 25(4):549–555.

Rope SK, Arthur WJ, Craig TH, Craig EH (1988) Nutrient and trace elements in soil and desert vegetation of southern Idaho. *Environmental Monitoring and Assessment*, 10:1–24.

Rosko JJ, Rachlin JW (1975) The effect of copper, zinc, cobalt and manganese on the growth of the marine diatom *Nitzschia closterium*. *Bulletin of the Torrey Botanical Club*, 102(3):100–106.

Rossini GDB, Ronco AE (1996) Acute toxicity bioassay using *Daphnia obtusa* as a test organism. *Environmental Toxicology and Water Quality*, 11(3):255–258.

Rouleau C, Pelletier E, Tjälve H (1992) Bioconcentration and distribution of $^{54}Mn^{2+}$ and effects of chelating agents in the brown trout, *Salmo trutta*. *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1863:330–339.

Rouleau C, Tjälve H, Gottofrey J, Pelletier E (1995) Uptake, distribution and elimination of $^{54}Mn(II)$ in the brown trout (*Salmo trutta*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14(3):483–490.

Rouleau C, Tjälve H, Gottofrey J (1996) Effects of low pH on the uptake and distribution of $^{54}Mn(II)$ in brown trout (*Salmo trutta*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(5):708–710.

Rousch JM, Sommerfeld MR (1999) Effect of manganese and nickel on growth of selected algae in pH buffered medium. *Water Research*, 33(10):2448–2454.

Rout GR, Samantaray S, Das P (2001) Studies on differential manganese tolerance of mung bean and rice genotypes in hydroponic culture. *Agronomie*, 21(8):725–733.

Ruijten MWMM, Sall HJA, Verberk MM, Smink M (1994) Effect of chronic mixed pesticide exposure on peripheral and autonomic nerve function. *Archives of Environmental Health*, 49(3):188–195.

Saad MAH, Erzat AA, el-Rayio OA, Hafez H (1981) Occurrence and distribution of chemical pollutants in Lake Maryut, Egypt. II: Heavy metals. *Water, Air and Soil Pollution*, 16:401–407.

Sanders MJ, Du Preez HH, Van Vuren JHJ (1998) The freshwater river crab, *Potamonautes warreni*, as a bioaccumulative indicator of iron and manganese pollution in two aquatic systems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 41(2):203–214.

Sarzanini C, Abollino O, Mentasti E (2001) Flow-injection preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometry determination of manganese in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 435(2):343–350.

Satoh S, Takeuchi T, Watanabe T (1987) Availability to carp of manganese in white fish-meal and of various manganese compounds. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 53(5):825–832.

Sax NI, Lewis RJ (1987) *Hawley's condensed chemical dictionary*. New York, NY, Van Nostrand Reinhold Company.

Schaanning M, Næs K, Egeberg PK, Bomé F (1988) Cycling of manganese in the permanently anoxic Drammensfjord. *Marine Chemistry*, 23:365–382.

Schiele R (1991) Manganese. In: Merian E, ed. *Metals and their compounds in the environment — Occurrence, analysis and biological relevance.* Weinheim, VCH, pp. 1035–1044.

Schnitzer M (1969) Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. *Soil Science Society of America Proceedings*, 33:75–81.

Schroeder WH, Dobson M, Kane DM (1987) Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: a review. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 37:1267–1285.

Scott DT, McKnight DM, Voelker BM, Hrncir DC (2002) Redox processes controlling manganese fate and transport in a mountain stream. *Environmental Science & Technology*, 36(3):453–459.

Scudlark JR, Conko KM, Church TM (1994) Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake Bay: CBAD study year 1 results. *Atmospheric Environment*, 28(8):1487–1498.

Shacklette HT, Hamilton JC, Boerngen JG, Bowles JM (1971) *Elemental composition of surficial materials in the coterminous United States*. Washington, DC, US Geological Survey (Professional Paper 574-D).

Shanley JB (1986) Manganese biogeochemistry in a small Adirondack forested lake watershed. *Water Resources Research*, 22(12):1647–1656.

Sheedy BR, Lazorchak JM, Grunwald DJ, Pickering QH, Pilli A, Hall D, Webb R (1991) Effect of pollution on freshwater organisms. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, 63:619–696.

Sheppard SC, Evenden WG, Cornwell TC (1997) Depuration and uptake kinetics of I, Cs, Mn, Zn and Cd by the earthworm (*Lumbricus terrestris*) in radiotracer-spiked litter. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(10):2106–2112.

Shriadah MMA (1999) Heavy metals in mangrove sediments of the United Arab Emirates shoreline (Arabian Gulf). *Water, Air and Soil Pollution*, 116(3–4):523–534.

Sierra P, Chakrabarti S, Tounkara R, Loranger S, Kennedy G, Zayed J (1998) Bioaccumulation of manganese and its toxicity in feral pigeons (*Columba livia*) exposed to manganese oxide dust (Mn_3O_4). *Environmental Research*, 79(2):94–101.

Sindayigaya E, Van Cauwenbergh R, Robberecht H, Deelstra H (1994) Copper, zinc, manganese, iron, lead, cadmium, mercury and arsenic in fish from Lake Tanganyika, Burundi. *Science of the Total Environment*, 144:103–115.

Skowroński T, Pawlik B, Jakubowski M (1988) Reduction of cadmium toxicity to green microalga *Stichococcus bacillaris* by manganese. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 41:915–920.

Smith RA, Alexander RB, Wolman MG (1987) Water-quality trends in the nation's rivers. *Science*, 235:1607–1615.

Sorvari J, Sillanpää M (1996) Influence of metal complex formation on heavy metal and free EDTA and DTPA acute toxicity determined by *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 33(6):1119–1127.

Stauber JL, Florence TM (1985) Interactions of copper and manganese: A mechanism by which manganese alleviates copper toxicity to the marine diatom, *Nitzschia closterium* (Ehrenberg) W. Smith. *Aquatic Toxicology*, 7:241–254.

Stein LY, La Duc MT, Grundl TJ, Nealson KH (2001) Bacterial and archeal populations associated with freshwater ferromanganous micronodules and sediments. *Environmental Microbiology,* 3(1):10–18.

Stein LY, Jones G, Alexander B, Elmund K, Wright-Jones C, Nealson KH (2002) Intriguing microbial diversity associated with metal-rich particles from a freshwater reservoir. *FEMS Microbiology Ecology*, 42(3):431–440.

Stokes PM, Campbell PGC, Schroeder WH, Trick C, France RL, Puckett KJ, LaZerte B, Speyer M, Hanna JE, Donaldson J (1988) *Manganese in the Canadian environment*. Ottawa, Ontario, National Research Council of Canada, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality (NRCC No. 26193).

Struck BD, Pelzer R, Ostapczuk P, Emons H, Mohl C (1997) Statistical evaluation of ecosystem properties influencing the uptake of As, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn in seaweed (*Fucus vesiculosus*) and common mussel (*Mytilus edulis*). *Science of the Total Environment*, 207:29–42.

Stubblefield WA, Brinkman SE, Davies PH, Garrison TD (1997) Effects of water hardness on the toxicity of manganese to developing brown trout (*Salmo trutta*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(10):2082–2089.

Sunda WG, Huntsman SA (1998a) Interactions among Cu^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+} in controlling cellular Mn, Zn and growth rate in the coastal alga *Chlamydomonas. Limnology and Oceanography*, 43:1055–1064.

Sunda WG, Huntsman SA (1998b) Control of Cd concentrations in a coastal diatom by interactions among free ionic Cd, Zn, and Mn in seawater. *Environmental Science and Technology*, 32:2961–2968.

Sunda WG, Huntsman SA (1998c) Interactive effects of external manganese, the toxic metals copper and zinc, and light in controlling cellular manganese and growth in a coastal diatom. *Limnology and Oceanography*, 43:1467–1475.

Sundby B, Anderson LG, Hall POJ, Iverfeldt Å, van der Loeff MMR, Westerlund SFG (1986) The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment–water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50:1281–1288.

Sutherland RS, Tolosa CA (2001) Variation in total and extractable elements with distance from roads in an urban watershed, Honolulu, Hawaii. *Water, Air and Soil Pollution*, 127(1–4):315–338.

Sweet CW, Vermette SJ, Lansberger S (1993) Sources of toxic trace elements in urban air in Illinois. *Environmental Science & Technology*, 27:2502–2510.

Tatara CP, Newman MC, McCloskey JT, Williams PL (1997) Predicting relative metal toxicity with ion characteristics: *Caenorhabditis elegans* LC50. *Aquatic Toxicology*, 39(3–4):279–290.

Tatara CP, Newman MC, McCloskey JT, Williams PL (1998) Use of ion characteristics to predict relative toxicity of mono-, di- and trivalent metal ions: *Caenorhabditis elegans*. *Aquatic Toxicology*, 42(4):255–269.

Tebo BM (1991) Manganese(II) oxidation in the suboxic zone of the Black Sea. *Deep-Sea Research Part A — Oceanographic Research Papers*, 38:S883–S905.

Ter Haar GL, Griffing ME, Brandt M (1975) Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl as an antiknock: Composition and fate of manganese exhaust products. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 25:858–860.

Thamdrup B, Rossello-Mora R, Amann R (2000) Microbial manganese and sulfate reduction in Black Sea shelf sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(7):2888–2897.

Thompson SE, Burton CA, Quinn DJ, Ng YC (1972) *Concentration factors of chemical elements in edible aquatic organisms*. Livermore, CA, University of California, Lawrence Livermore Laboratory, Bio-Medical Division.

TRI87 (1989) *Toxics release inventory.* Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances.

TRI91 (1993) *Toxics release inventory.* Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances.

TRI96 (1998) *Toxics release inventory.* Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances.

Underwood EJ (1977) *Trace elements in human and animal nutrition*. New York, NY, Academic Press.

Uribe E, Martens DC, Brann DE (1988) Response of corn (*Zea mays* L.) to manganese application on Atlantic Coastal Plain soils. *Plant and Soil*, 112(1):83–88.

US Department of the Interior (1993) *Manganese statistical compendium.* Washington, DC, US Bureau of Mines.

US Department of the Interior (1995) *Mineral industry surveys. Manganese.* Washington, DC, US Bureau of Mines/US Geological Survey.

US Department of the Interior (1996) *Manganese commodity summary (annual).* Washington, DC, US Bureau of Mines/US Geological Survey.

US Department of the Interior (1998) *Mineral industry surveys. Manganese.* Washington, DC, US Bureau of Mines/US Geological Survey.

US EPA (1979) *Sources of toxic pollutants found in influents to sewage treatment plants. VI. Integrated interpretation*. Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Office of Water Planning and Standards (Report No. EPA 440/4-008; NTIS No. PB81-219685).

US EPA (1983) *Human exposure to atmospheric concentrations of selected chemicals.* Vol. II. Report prepared for Office of Air Quality Planning and Standards, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, by Systems Applications, Inc., San Rafael, CA (NTIS No. PB83-265249).

US EPA (1984) *Health assessment document for manganese. Final draft*. Cincinnati, OH, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development (Report No. EPA/600/8-83/013F).

US EPA (1985a) Decision not to regulate manganese under the *Clean Air Act*. US Environmental Protection Agency. *Federal Register*, 50:32627–32628.

US EPA (1985b) *Locating and emitting air emissions from sources of manganese*. Research Triangle Park, NC, US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards (Report No. EPA/450/4-84/007h).

van Dam RA, Barry MJ, Ahokas JT, Holdway DA (1999) Investigating mechanisms of diethylenetriamine pentaacetic acid toxicity to the cladoceran, *Daphnia carinata*. *Aquatic Toxicology*, 46(3–4):191–210.

Venugopal B, Luckey TD (1978) Toxicity of group VII metals. In: *Metal toxicity in mammals. 2. Chemical toxicity of metals and metalloids*. New York, NY, Plenum Press, pp. 261–271.

Verschueren K (1983) *Handbook of environmental data on organic chemicals*. New York, NY, Van Nostrand Reinhold.

Veysseyre A, van de Velde K, Ferrari C, Boutron C (1998) Searching for manganese pollution from MMT anti-knock gasoline additives in snow from central Greenland. *Science of the Total Environment*, 221(2–3):149–158.

Waldron HA (1980) *Metals in the environment*. London, Academic Press.

Wallace L, Slonecker T (1997) Ambient air concentrations of fine ($PM_{2.5}$) manganese in US national parks and in California and Canadian cities: The possible impact of adding MMT to unleaded gasoline. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47(6):642–652.

Wang W (1986) Toxicity tests of aquatic pollutants by using common duckweed. *Environmental Pollution (Series B)*, 11(1):1–14.

Warne MS (1998) *Critical review of methods to derive water quality guidelines for toxicants and a proposal for a new framework.* Canberra, Environment Australia (Supervising Scientist Report 135).

Watanabe I, Tanabe S, Amano M, Miyazaki N, Petrov EA, Tatsukawa R (1998) Age-dependent accumulation of heavy metals in Baikal seal (*Phoca sibirica*) from the Lake Baikal. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 35:518–526.

Weinstein JE, West TL, Bray JT (1992) Shell disease and metal content of blue crabs, *Callinectes sapidus*, from the Albemarle–Pamlico estuarine system, North Carolina. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 23:355–362.

Wellnitz TA, Sheldon SP (1995) The effects of iron and manganese on diatom colonization in a Vermont stream. *Freshwater Biology*, 34(3):465–470.

Wepener V, Van Vuren JHJ, Du Preez HH (1992) Effect of manganese and iron at a neutral and acidic pH on the hematology of the banded tilapia (*Tilapia sparrmanii*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 49:613–619.

WHO (1999) *WHO air quality guidelines for Europe*, 2nd ed. Copenhagen, World Health Organization, Regional Office for Europe.

Wilgus HS, Norris LC, Heuser GF (1936) The role of certain inorganic elements in the cause and prevention of perosis. *Science*, 84:252–253.

Windholz M, ed. (1983) *The Merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. Rahway, NJ, Merck and Company.

Winger PV, Schultz DP, Johnson WW (1990) Environmental contaminant concentrations in biota from the Lower Savannah River, Georgia and South Carolina. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 19:101–117.

Woolhouse HW (1983) Toxicity and tolerance in the responses of plants to metals. In: Lange OC, Nobel PS, Osmond CB, Ziegler H, eds. *Encyclopedia of plant physiology II.* Vol. 12B. New York, NY, Springer-Verlag, pp. 245–300.

Yamamoto H, Satoh S, Takeuchi T, Watanabe T (1983) [Effects on rainbow trout of deletion of manganese or trace elements from fish meal diet.] *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 49(2):287–293 (in Japanese).

Zaw M, Chiswell B (1999) Iron and manganese dynamics in lake water. *Water Research*, 33(8):1900–1910.

Zayed J (2001) Use of MMT in Canadian gasoline: health and environmental issues. *American Journal of Industrial Medicine*, 39(4):426–433.

Zayed J, Gérin G, Loranger S, Sierra P, Bégin D, Kennedy G (1994) Occupational and environmnetal exposure of garage workers and taxi drivers to airborne manganese arising from the use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in unleaded gasoline. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 55:53–58.

Zayed J, Vyskocil A, Kennedy G (1999) Environmental contamination and human exposure to manganese — Contribution of methylcyclopentadienyl manganese

tricarbonyl in unleaded gasoline. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 72(1):7–13.

Zeri C, Voutsinou-Taliadouri F, Romanov AS, Ovsjany EI, Moriki A (2000) A comparative approach of dissolved trace element exchange in two interconnected basins: Black Sea and Aegean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 40(8):666–673.

Zoller WH, Gladney ES, Duce RA (1974) Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science*, 183:198–200.

APPENDIX 1 — SOURCE DOCUMENT

ATSDR (2000) *Toxicological profile for manganese (update). Draft for public comment.* Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry

The *Toxicological profile for manganese (update)* (ATSDR, 2000) was prepared by the Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) through a contract with the Research Triangle Institute. Copies of the profile can be obtained from the ATSDR website (http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/) or from:

Division of Toxicology
Agency for Toxic Substances and Disease Registry
Public Health Service
US Department of Health and Human Services
1600 Clifton Road NE, Mailstop E-29
Atlanta, Georgia 30333
USA

M. Williams-Johnson, Division of Toxicology, ATSDR, and K.B. Altshuler, S.W. Rhodes, and L. Kolb, Sciences International, Inc., Alexandria, Virginia, contributed to the development of the toxicological profile as chemical manager and authors. The profile has undergone three ATSDR internal reviews, including a Health Effects Review, a Minimal Risk Level Review, and a Data Needs Review. An external peer review panel was assembled for the updated profile for manganese. The panel consisted of the following members: Professor M. Aschner, Wake Forest University, Winston-Salem, North Carolina; Professor C. Newland, Auburn University, Auburn, Alabama; Professor D. Mergler, CINBOISE, Université du Québec à Montréal, Montreal, Quebec, Canada; and Professor J. Zayed, University of Montreal, Montreal, Quebec, Canada. These experts collectively have knowledge of manganese's physical and chemical properties, toxicokinetics, key health end-points, mechanisms of action, human and animal exposure, and quantification of risk to humans. All reviewers were selected in conformity with the conditions for peer review specified in Section 104(I)(13) of the US *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act*, as amended.

Scientists from ATSDR reviewed the peer reviewers' comments and determined which comments were to be included in the profile. A listing of the peer reviewers' comments not incorporated in the profile, with a brief explanation of the rationale for their exclusion, exists as part of the administrative record for this compound. A list of databases reviewed and a list of unpublished documents cited are also included in the administrative record. The citation of the peer review panel should not be understood to imply its approval of the profile's final content.

APPENDIX 2 — CICAD PEER REVIEW

The draft CICAD on environmental aspects of manganese and its compounds was sent for review to IPCS national Contact Points and Participating Institutions, as well as to identified experts. Comments were received from:

J. Ahlers, Umweltsbundesamt, Berlin, Germany

M. Baril, Institut de Recherche en Santé et en Sécurité du Travail du Québec, Montreal, Canada

R. Benson, Drinking Water Program, US Environmental Protection Agency, Denver, CO, USA

C. Cooke, Health & Safety Executive, Bootle, Merseyside, United Kingdom

P. Copestake, TAC Ltd., Surrey, United Kingdom

J.M. Davis, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, USA

I. Desi, University of Szeged, Szeged, Hungary

L. Fishbein, Fairfax, VA, USA

A. Juhasz, University of South Australia, Mawson Lakes, SA, Australia

U. Kierdorf, Justus-Liebig-University of Giessen, Giessen, Germany

M.-T. Lo, Health Canada, Ottawa, Ontario, Canada

D.R. Lynam, Ethyl Corporation, Richmond, VA, USA

M. Nordberg, Karolinska Institute, Stockholm, Sweden

S. Schmidt, Fraunhofer Institute for Toxicology and Experimental Medicine, Hanover, Germany

P. Schulte, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH, USA

J. Stauber, CSIRO Energy Technology, Bangor, NSW, Australia

K. Victorin, Karolinska Institute, Stockholm, Sweden

M. Vojtisek, National Institute of Public Health, Prague, Czech Republic

A. Weyers, BUA Office of Ecotoxicology, Dresden, Germany

M. Williams-Johnson, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, USA

Following the advice of the peer reviewers, the Final Review Board recommended the generation of a probabilistic risk characterization for aqueous environments. This was prepared by the authors and then peer reviewed by Dr J. Stauber (CSIRO Energy Technology, NSW, Australia) and Drs J. Chapman and M. Warne (Department of Environment and Conservation, NSW, Australia), and Dr R. Smith, Hydrobiology Pty Ltd, Brisbane, Australia.

APPENDIX 3 — FINAL REVIEW BOARD

Varna, Bulgaria
8–11 September 2003

Members

Dr I. Benchev, Sofia, Bulgaria

Dr R. Chhabra, National Institute of Environmental Health Sciences, Research Triangle Park, NC, USA

Dr C. De Rosa, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Centers for Disease Control and Prevention, Atlanta, GA, USA

Dr S. Dobson, Centre for Ecology and Hydrology, Monks Wood, Abbots Ripton, Huntingdon, Cambridgeshire, United Kingdom

Dr G. Dura, National Institute of Environment, József Fodor Public Health Centre, Budapest, Hungary

Dr L. Fishbein, Fairfax, VA, USA

Dr H. Gibb, National Center for Environmental Assessment, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA

Dr R.F. Hertel, Federal Institute for Risk Assessment, Berlin, Germany

Mr P. Howe, Centre for Ecology and Hydrology, Monks Wood, Abbots Ripton, Huntingdon, Cambridgeshire, United Kingdom

Dr S. Ishimitsu, Division of Safety Information on Drug, Food and Chemicals, National Institute of Hygienic Sciences, Tokyo, Japan

Dr D. Kanungo, Central Insecticides Board, Directorate of Plant Protection, Quarantine & Storage, Ministry of Agriculture, Haryana, India

Dr J. Kielhorn, Fraunhofer Institute for Toxicology and Experimental Medicine, Hanover, Germany

Ms B. Meek, Environmental Health Directorate, Health Canada, Ottawa, Ontario, Canada

Dr T. Morita, Division of Safety Information on Drug, Food and Chemicals, National Institute of Hygienic Sciences, Tokyo, Japan

Mr F.K. Muchiri, Directorate of Occupational Health and Safety Services, Nairobi, Kenya

Dr L. Olsen, Biological Monitoring & Health Assessment Branch, Division of Applied Research & Technology, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH, USA

Dr N. Rizov, National Center of Hygiene, Medical Ecology and Nutrition, Sofia, Bulgaria

Dr P. Schulte, Education and Information Division, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH, USA

Dr J. Sekizawa, Faculty of Integrated Arts and Sciences, Tokushima University, Tokushima, Japan

Dr F.P. Simeonova, Sofia, Bulgaria

Dr S. Soliman, Faculty of Agriculture, Alexandria University, El Shatby, Alexandria, Egypt

Dr J. Stauber, CSIRO Energy Technology, Centre for Advanced Analytical Chemistry, Bangor, NSW, Australia

Mr P. Watts, Toxicology Advice & Consulting Ltd, Surrey, United Kingdom

Ms D. Willcocks, National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, Sydney, NSW, Australia

Dr K. Ziegler-Skylakakis, European Commission, Luxembourg

Observers

Dr S. Jacobi, Degussa AG, Fine Chemicals, Hanau-Wolfgang, Germany

Mr M. Southern, Shell International Petroleum Company Ltd, London, United Kingdom

Dr W. ten Berge, DSM, Heerlen, The Netherlands

Secretariat

Dr A. Aitio, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland

Mr T. Ehara, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland

APPENDIX 4 — OUTLINE OF THE SPECIES SENSITIVITY DISTRIBUTION METHOD (DUTCH STATISTICAL EXTRAPOLATION METHOD) USED TO DERIVE GUIDELINE VALUES FOR MANGANESE FOR THE PROTECTION OF AQUATIC SPECIES

Introduction

The traditional approach to using single-species toxicity data to protect field ecosystems has been to apply standardized assessment factors, safety factors, or application factors to the lowest toxicity figure for a particular chemical. The magnitude of these safety factors depends on whether acute or chronic toxicity figures are available and the degree of confidence that one has in whether the figures reflect the field situation. Most of the factors are multiples of 10, and larger factors are applied where there is less certainty in the data. For example, a factor of 1000 is generally used for acute data, except for essential elements, including manganese, where a factor of 200 is applied. This factor of 200 includes a factor of 10 for extrapolating from laboratory to field, a further factor of 10 for a limited data set, and a factor of 2 for conversion of an acute end-point to a chronic end-point for an essential metal.

Concerns have often been raised as to the arbitrary nature of assessment factors (Chapman et al., 1998) and the fact that they do not conform to risk assessment principles. OECD (1992) recommended that assessment factors be used only when there are inadequate data to allow statistical extrapolation methods to be used.

The following sections briefly outline the statistical extrapolation method used to derive the manganese guidance values for the protection of marine and freshwater aquatic organisms for this CICAD. Much of the text is taken directly from the *Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality* (ANZECC/ARMCANZ, 2000).

Use of statistical extrapolation methods

New methods using statistical risk-based approaches have been developed over the last decade for deriving guideline (trigger) values. These are based on calculations of a statistical distribution of laboratory ecotoxicity data and attempt to offer a predetermined level of protection, usually 95%. The approach of Aldenberg & Slob (1993) has been adopted in the Netherlands, Australia, and New Zealand for guideline derivation and is recommended for use by the Organisation for Economic Co-operation

and Development (OECD). It was chosen because of its theoretical basis, its ease of use, and the fact that it has been extensively evaluated. Warne (1998) compared in detail the risk-based and assessment factor approaches used in various countries.

The Aldenberg & Slob (1993) method uses a statistical approach to protect 95% of species with a predetermined level of confidence, provided there is an adequate data set. This approach uses available data from all tested species (not just the most sensitive species) and considers these data to be a subsample of the range of concentrations at which effects would occur in all species in the environment. The method may be applied if toxicity data, usually chronic NOEC values, are available for at least five different species from at least four taxonomic groups. Data are entered into a computer program and generally fitted to a log-logistic distribution. A hazardous concentration for *p* per cent of the species (HC_p) is derived. HC_p is a value such that the probability of selecting a species from the community with a NOEC lower than HC_p is equal to *p* (e.g., 5%, HC_5). HC_5 is the estimated concentration that should protect 95% of species. A level of uncertainty is associated with this derived value, and so values with a given confidence level (e.g., 50% or 95%) are computed in the program by attaching a distribution to the error in the tail (Figure A-1). The ANZECC/ ARMCANZ (2000) guidelines use the median of 50% confidence.

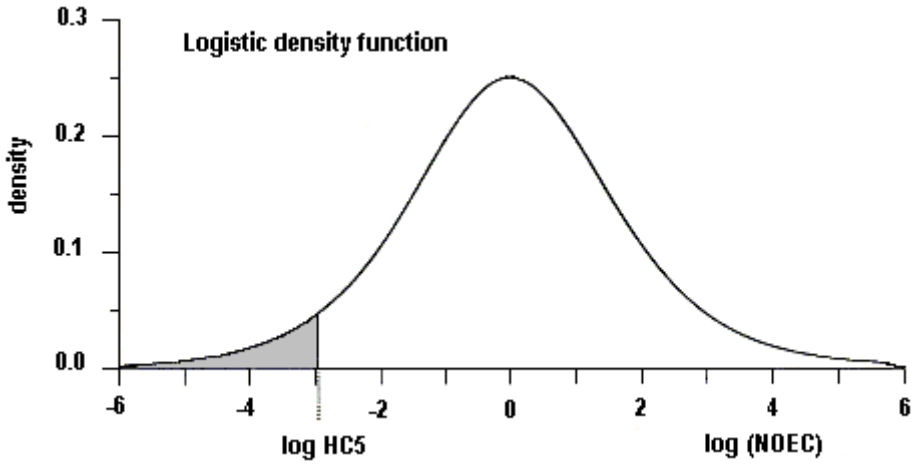


Fig. A-1: The Dutch statistical approach for the derivation of trigger values (from Aldenberg & Slob, 1993)

HC_5 is estimated by dividing the geometric mean of the NOEC values for *m* species by an extrapolation factor *k* (OECD, 1995), where:

$$K = exp^{(s_m \times k)}$$

and where:

- s_m is the sample standard deviation of natural logarithm of the NOEC values for *m* species,
- *k* is the one-sided tolerance limit factor for a logistic or normal distribution (from computer simulations).
- Where acute LC_{50} data are used to derive a guidance value, the acute data are converted to chronic values using a conversion factor of 2 for essential metals.
- The Aldenberg & Slob (1993) extrapolation method is based on several critical assumptions, outlined below. Many of these are common to other statistical distribution methods:
- The ecosystem is sufficiently protected if theoretically 95% of the species in the system are fully protected.
- The distribution of the NOECs is symmetrical (not required in the ANZECC/ARMCANZ [2000] modification).
- The available data are derived from independent random trials of the total distribution of sensitivities in the ecosystem.
- Toxicity data are distributed log-logistically, i.e., a logistic distribution is the most appropriate to use.
- There are no interactions between species in the ecosystem.
- NOEC data are the most appropriate data to use to set ambient environmental guidelines.
- NOEC data for five species are a sufficient data set.

Modification of the Aldenberg & Slob (1993) approach

The Aldenberg & Slob (1993) approach assumes the data are best fitted to a log-logistic distribution. For some data sets, however, a better fit is obtained with other models. By using a program developed by CSIRO Biometrics, the data are compared with a range of statistical distributions called the Burr family of distributions, of which the log-logistic distribution is one case. The program determines the distribution that best

fits the available toxicity data and calculates the HC_5 with 50% confidence (ANZECC/ARMCANZ, 2000); this method has been used to calculate the HC_5 for manganese.

Application to the data set for manganese

For both the marine and freshwater risk assessments, acute LC_{50} values were converted to chronic values using an acute to chronic ratio (ACR) of 2 (normally an ACR of 10 is used; however, because manganese is an essential element, a factor of 2 was used following ANZECC/ARMCANZ [2000] guidelines). Both these extrapolated acute values and chronic EC_{50}s were then converted to chronic NOECs by applying a factor of 5, according to ANZECC/ARMCANZ (2000) guidelines. In other words, each acute LC_{50} was divided by 10 (i.e., 2×5) and each algal EC_{50} value (regarded as chronic) was divided by 5 prior to the species sensitivity distribution being undertaken. It would be better to use experimentally derived acute to chronic conversion factors, but these were not available for manganese.

Marine guidance value

Nine marine data were used from Table 3 (see section 7.2), and from these data were calculated chronic NOECs (see Table A-1). Non-standard test end-points or end-points of uncertain significance, such as total cell reduction volume, were not included.

Table A-1: Toxicity end-points and calculated chronic NOECs used in the derivation of a marine guidance value.

Organism	End-point	Manganese concentration (mg/litre)	Calculated chronic NOEC (mg/litre)
Microalgae			
Diatom (*Ditylum brightwellii*)	5-day EC_{50} (growth inhibition)	1.5	0.3
Diatom (*Nitzschia closterium*)	96-h EC_{50} (growth inhibition)	25.7	5.1
Diatom (*Asterionella japonica*)	72-h EC_{50} (growth inhibition)	4.9	1
Invertebrates			
American oyster (*Crassostrea virginica*)	48-h LC_{50}	16	1.6
Softshell clam (*Mya arenaria*)	168-h LC_{50}	300	30
Mussel (*Mytilus edulis*)	48-h EC_{50} (abnormal larvae)	30	6
Sea urchin (*Heliocidaris tuberculata*)	72-h EC_{50} (abnormal larvae)	5.2	1
Brine shrimp (*Artemia salina*)	48-h LC_{50}	51.8	5.2
Copepod (*Nitocra spinipes*)	96-h LC_{50}	70	7

Using the calculated chronic NOECs, the $HC_5(50)$, i.e., the hazardous concentration to protect 95% of species with 50% confidence — a "safe" value to ensure protection against chronic toxicity for most marine species — was 0.3 mg manganese/litre (see Figure A-2).

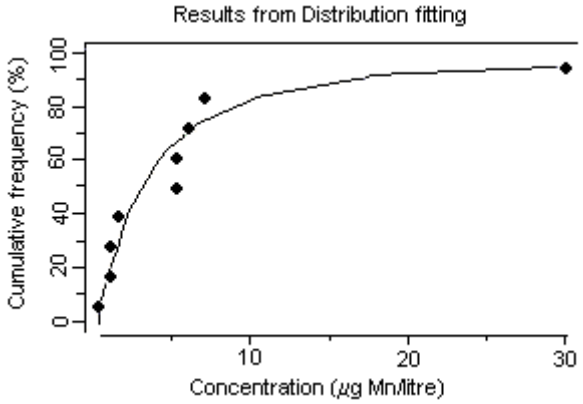


Fig. A-2: Probability curve for manganese in the marine environment using actual and derived data from Table A-1

It should be noted that further Australian studies were provided after the cut-off date. Adding these data — a NOEC for *Nitzschia closterium* (algal) growth rate inhibition over 72 h of 18 mg manganese/litre, a 96-h LC_{50} for tiger prawn (*Penaeus monodon*) survival of 26.1 mg manganese/litre, a 96-h LC_{50} for Australian bass (*Macquaria novemaculeata*) of 100 mg manganese/litre, and a 60-h NOEC for rock oyster (*Saccostrea glomerata*) larval abnormalities of 1 mg manganese/litre — and converting them in the same way to chronic NOECs (18, 2.6, 10, and 1 mg manganese/litre, respectively) gives an $HC_5(50)$ of 0.4 mg manganese/litre. These extra data points improve the distribution of the data (the method requires unimodality of distribution) and decrease uncertainty.

Freshwater guidance value

Twenty-one freshwater data were used from Table 3 (see section 7.2), and from these data, chronic NOECs were calculated (see Table A-2). Non-standard test end-points or end-points of uncertain significance, such as total cell volume reduction and deformations, were not included. Geometric means of multiple test results from the same species over the same time period were calculated.

Table A-2: Toxicity end-points and calculated chronic NOECs used in the derivation of a freshwater guidance value.

Organism	End-point	Manganese concentration (mg/litre)	Calculated chronic NOEC (mg/litre)
Microalgae			
Alga (*Scenedesmus quadricauda*)	12-day EC_{50} (growth inhibition)	5	1
Alga (*Pseudokirchneriella subcapitata*)[a]	72-h EC_{50} (growth inhibition)	8.3	1.7
Protozoa			
Ciliated protozoan (*Spirostomum ambiguum*)	24-h LC_{50}	148	14.8
Invertebrates			
Sludge worm (*Tubifex tubifex*)	96-h LC_{50}	168[b]	16.8
Daphnid (*Daphnia magna*)	48-h EC_{50} (immobilization)	9.4[c]	0.9
Daphnid (*Daphnia obtusa*)	48-h EC_{50} (immobilization)	37.4	3.7
Daphnid (*Ceriodaphnia dubia*)	48-h LC_{50}	7.2[b]	0.7
Amphipod (*Hyalella azteca*)	96-h LC_{50}	3.3[b]	0.3
Rotifer (*Brachionus calyciflorus*)	24-h LC_{50}	38.7	3.9
Copepod (*Canthocamptus* spp.)	48-h LC_{50}	54	5.4
Isopod *(Asellus aquaticus)*	96-h LC_{50}	333	33.3
Amphipod (*Crangonyx pseudogracilis*)	96-h LC_{50}	694	6.9
Midge (*Chironomus tentans*)	96-h LC_{50}	5.8	0.6
Fish			
Rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)	28-day LC_{50} (embryo-larval test)	2.9	0.3
Brown trout (*Salmo trutta*)	96-h LC_{50}	3.8	0.4
Coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*)	96-h LC_{50}	2.4	0.2
Goldfish (*Carassius auratus*)	7-day LC_{50} (embryo-larval test)	8.2	0.8
Indian catfish (*Heteropneustes fossilis*)	96-h LC_{50}	3350	335
Indian freshwater murrel (*Channa punctatus*)	96-h LC_{50}	3010	301
Giant gourami (*Colisa fasciatus*)	96-h LC_{50}	3034[b]	303.4
Amphibians			
Narrow-mouthed toad (*Gastrophryne carolinensis*)	7-day LC_{50} (embryo-larval test)	1.4	0.1

[a] Formerly known as *Selenastrum capricornutum*.

[b] Geometric mean of LC_{50} values for this species for the same time period.

[c] Geometric mean of EC_{50} values for this species for the same time period.

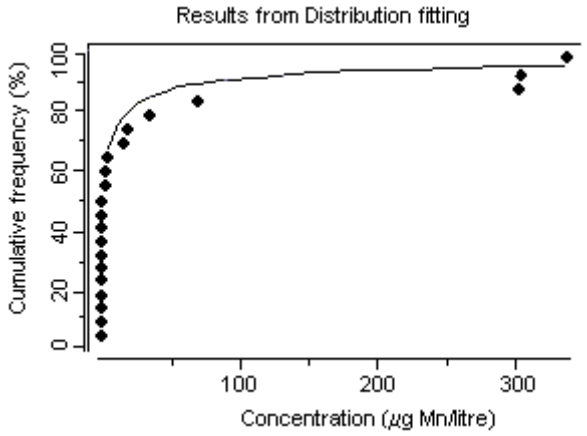


Fig. A-3: Probability curve for manganese in the freshwater environment using actual and derived data from Table A-2

Using the calculated chronic NOECs, the $HC_5(50)$, i.e., the hazardous concentration to protect 95% of species with 50% confidence — a "safe" value to ensure protection against chronic toxicity for most freshwater species in soft water — was 0.2 mg manganese/litre (see Figure A-3).

APPENDIX 5 — ABBREVIATIONS AND ACRONYMS

ACR	acute to chronic ratio
ALA-D	delta-aminolevulinic dehydratase
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (USA)
BCF	bioconcentration factor
CICAD	Concise International Chemical Assessment Document
DGT	diffusive gradients in thin films
DTPA	diethylenetriaminepentaacetic acid
EC_{50}	median effective concentration
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid
EHC	Environmental Health Criteria monograph
HC_p	hazardous concentration for *p* per cent of species
$HC_5(50)$	hazardous concentration to protect 95% of species with 50% confidence
HLC	Henry's law constant
IC_{25}	inhibitory concentration at which a 25% effect occurs
ICP	inductively coupled plasma
ICSC	International Chemical Safety Card
ILO	International Labour Organization
IPCS	International Programme on Chemical Safety
K_{ow}	octanol–water partition coefficient
LC_{50}	median lethal concentration
MMED	mass median equivalent diameter

MMT	methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl
NOEC	no-observed-effect concentration
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PIM	Poison Information Monograph
$PM_{2.5}$	particulate matter with an aerodynamic diameter less than or equal to 2.5 μm
TRI	Toxics Release Inventory (USA)
UNEP	United Nations Environment Programme
USA	United States of America
WHO	World Health Organization

国際化学物質安全性カード

マンガン ICSC番号:0174

マンガン
MANGANESE
(粉末)
Mn
原子量:54.9

CAS登録番号:7439-96-5
RTECS番号:OO9275000
ICSC番号:0174

災害／暴露のタイプ	一次災害／急性症状	予防	応急処置／消火薬剤
火災	可燃性。	**裸火禁止。**	乾燥砂、特殊粉末消火薬剤。
爆発	空気中で粒子が細かく拡散して爆発性の混合気体を生じる。	粉塵の堆積を防ぐ。密閉系、粉塵防爆型電気および照明設備。	
身体への暴露		**粉塵の拡散を防ぐ！ (妊娠中の)女性への暴露を避ける！**	
吸入	咳。	局所排気または呼吸用保護具。	新鮮な空気、安静。医療機関に連絡する。
皮膚		保護手袋。	洗い流してから水と石鹸で皮膚を洗浄する。
眼		安全ゴーグル、または粉末の場合には呼吸用保護具と眼用保護具の併用。	数分間多量の水で洗い流し(できればコンタクトレンズをはずして)、医師に連れて行く。
経口摂取	腹痛、吐き気。	作業中は飲食、喫煙をしない。	口をすすぐ。医療機関に連絡する。

漏洩物処理	貯蔵	包装・表示
・こぼれた物質を容器内に掃き入れる。 ・残留分を注意深く集め、安全な場所に移す。 ・個人用保護具:有害粒子用P2フィルター付マスク。	・酸から離しておく。 ・乾燥。	

重要データは 次ページ参照

Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities © IPCS CEC 1993

国際化学物質安全性カード

マンガン ICSC番号:0174

重要データ

物理的状態; 外観:
灰～白色の粉末。

物理的危険性:
粉末や顆粒状で空気と混合すると、粉塵爆発の可能性がある。

化学的危険性:
水と徐々に、水蒸気や酸とかなり急速に反応し、引火性/爆発性の気体(水素[ICSC番号 0001])を生成し、火災や爆発の危険をもたらす。

許容濃度:
TLV:0.2 mg/m³ (TWA) (ACGIH 2006)。

MAK:0.5 mg/m³(吸入性画分); 妊娠中のリスクグループ:C (DFG 2006)。
(訳注:詳細は DFG の List of MAK and BAT values を参照)

暴露の経路:
体内への吸収経路:エーロゾルの吸入、経口摂取。

吸入の危険性:
20℃ではほとんど気化しない。しかし拡散すると、浮遊粒子が急速に有害濃度に達することがある。

短期暴露の影響:
この物質のエーロゾルは気道を刺激する。

長期または反復暴露の影響:
肺、中枢神経系に影響を与え、気管支炎、肺炎、神経障害、神経精神障害(マンガン中毒)を起こしやすくすることがある。動物試験では人で生殖・発生毒性を引き起こす可能性があることが示されている。

物理的性質

・沸点:1962℃
・融点:1244℃
・密度:7.47 g/cm³
・水への溶解性:溶けない

環境に関するデータ

・環境に有害な場合がある。水生生物への影響にとくに注意すること。

注

・暴露の程度によっては、定期検診が必要である。
・このカードに記載された勧告事項はフェロマンガンにも適用される。

付加情報

© IPCS, CEC, 1993

訳注：掲載の ICSC 日本語版は本 CICAD 日本語版作成時のものです。ICSC は更新されることがあります。http://www.nihs.go.jp/ICSC/　を参照してください。

国際化学物質安全性カード

二酸化マンガン

ICSC番号:0175

二酸化マンガン
MANGANESE DIOXIDE
Manganese(IV)oxide
Manganese peroxide
MnO_2
分子量:86.9

CAS登録番号:1313-13-9
RTECS番号:OP0350000
ICSC番号:0175
EC番号:025-001-00-3

災害／暴露のタイプ	一次災害／急性症状	予防	応急処置／消火薬剤
火災	不燃性だが、他の物質の燃焼を助長する。	**可燃物との接触禁止。**	周辺の火災時：適切な消火薬剤を使用する。
爆発			
身体への暴露		**粉塵の拡散を防ぐ！** **(妊娠中の)女性への暴露を避ける！**	
吸入	咳。	局所排気または呼吸用保護具。	新鮮な空気、安静。医療機関に連絡する。
皮膚		保護手袋。	洗い流してから水と石鹸で皮膚を洗浄する。
眼		安全ゴーグル、または粉末の場合には呼吸用保護具と眼用保護具の併用。	数分間多量の水で洗い流し(できればコンタクトレンズをはずして)、医師に連れて行く。
経口摂取	腹痛、吐き気。	作業中は飲食、喫煙をしない。	口をすすぐ。医療機関に連絡する。

漏洩物処理	貯蔵	包装・表示
・こぼれた物質を容器内に掃き入れる。湿らせてもよい場合は、粉塵を避けるために湿らせてから掃き入れる。 **・おがくず他可燃性吸収剤に吸収させてはならない。** **・この物質を環境中に放出してはならない。** ・個人用保護具：有害粒子用P2フィルター付マスク。	・可燃性物質、還元性物質から離しておく。	・EU分類 記号：Xn R：20/22 S：(2-)25

重要データは 次ページ参照

ICSC番号:0175

Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities © IPCS CEC 1993

国際化学物質安全性カード

二酸化マンガン

ICSC番号:0175

重要データ

物理的状態; 外観:
黒～茶色の粉末。

物理的危険性:

化学的危険性:
553℃以上に加熱すると分解して、酸化マンガン(III)および酸素を生じ、火災の危険性を増大させる。強力な酸化剤で、可燃性物質や還元性物質と激しく反応し、火災や爆発の危険をもたらす。加熱すると、アルミニウムと激しく反応する。

許容濃度:
TLV：(Mnとして) 0.2 mg/m³ (TWA) (ACGIH 2006)。

MAK：0.5 mg/m³(吸入性画分); 妊娠中のリスクグループ：C (DFG 2006)。
(訳注：詳細は DFG の List of MAK and BAT values を参照)

暴露の経路:
体内への吸収経路：エーロゾルの吸入、経口摂取。

吸入の危険性:
20℃ではほとんど気化しない。しかし拡散すると、浮遊粒子が急速に有害濃度に達することがある。

短期暴露の影響:
この物質のエーロゾルは気道を刺激する。

長期または反復暴露の影響:
肺、中枢神経系に影響を与え、気管支炎、肺炎、神経障害、神経精神障害(マンガン中毒)を起こしやすくすることがある。動物試験では人で生殖・発生毒性を引き起こす可能性があることが示されている。

物理的性質

・融点(分解する)：553℃
・密度：5.0 g/cm³
・水への溶解性：溶けない

環境に関するデータ

・環境に有害な場合がある。水生生物への影響にとくに注意すること。

注

・暴露の程度によっては、定期検診が必要である。

付加情報

ICSC番号:0175
更新日：2003.11

二酸化マンガン

© IPCS, CEC, 1993

訳注：掲載の ICSC 日本語版は本 CICAD 日本語版作成時のものです。ICSC は更新されることがあります。http://www.nihs.go.jp/ICSC/　を参照してください。

国際化学物質安全性カード

酸化マンガン ICSC番号:1398

酸化マンガン
MANGANESE OXIDE
Trimanganese tetraoxide
Manganomanganic oxide
Mn_3O_4
分子量228.8

CAS登録番号:1317-35-7
RTECS番号:OP0895000
ICSC番号:1398

災害／暴露のタイプ	一次災害／急性症状	予防	応急処置／消火薬剤
火災	不燃性。火災時に刺激性あるいは有毒なフュームやガスを放出する。		周辺の火災時：適切な消火薬剤を用いる。
爆発			
身体への暴露		粉塵の拡散を防ぐ！ (妊娠中の)女性への暴露を避ける！	
吸入	咳。	換気、局所排気、または呼吸用保護具。	新鮮な空気、安静。医療機関に連絡する。
皮膚		保護手袋。	汚染された衣服を脱がせる。洗い流してから水と石鹸で皮膚を洗浄する。
眼		安全ゴーグル、または呼吸用保護具と眼用保護具の併用。	多量の水で洗い流す(できればコンタクトレンズ'包はずして)。医療機関に連絡する。
経口摂取			

漏洩物処理	貯蔵	包装・表示
・個人用保護具：有害粒子用P2フィルター付マスク。 ・こぼれた物質を容器内に掃き入れる。残留分を注意深く集め、安全な場所に移す。		

重要データは 次ページ参照

Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities © IPCS CEC 1993

国際化学物質安全性カード

酸化マンガン ICSC番号:1398

重要データ

物理的状態; 外観:
茶～黒色の結晶性粉末。

物理的危険性:

化学的危険性:

許容濃度:
TLV (Mnとして):0.2 mg/m³ (TWA) (ACGIH 2006)。

MAK (Mnとして) (吸入性画分):0.5 mg/m³;妊娠中のリスクグループ: C (DFG 2006)。
(訳注:詳細はDFGのList of MAK and BAT valuesを参照)

暴露の経路:
体内への吸収経路:エーロゾルの吸入、経口摂取。

吸入の危険性:
20℃ではほとんど気化しない。しかし、拡散すると浮遊粒子が急速に有害濃度に達することがある。

短期暴露の影響:
機械的刺激を引き起こすことがある。

長期または反復暴露の影響:
肺、中枢神経系に影響を与え、気管支炎、肺炎、神経障害、神経精神障害(マンガン中毒)にかかりやすくすることがある。動物試験では、人で生殖・発生毒性を引き起こす可能性があることが示されている。

物理的性質
・融点:1564℃
・密度:4.8 g/cm³
・水への溶解度:溶けない

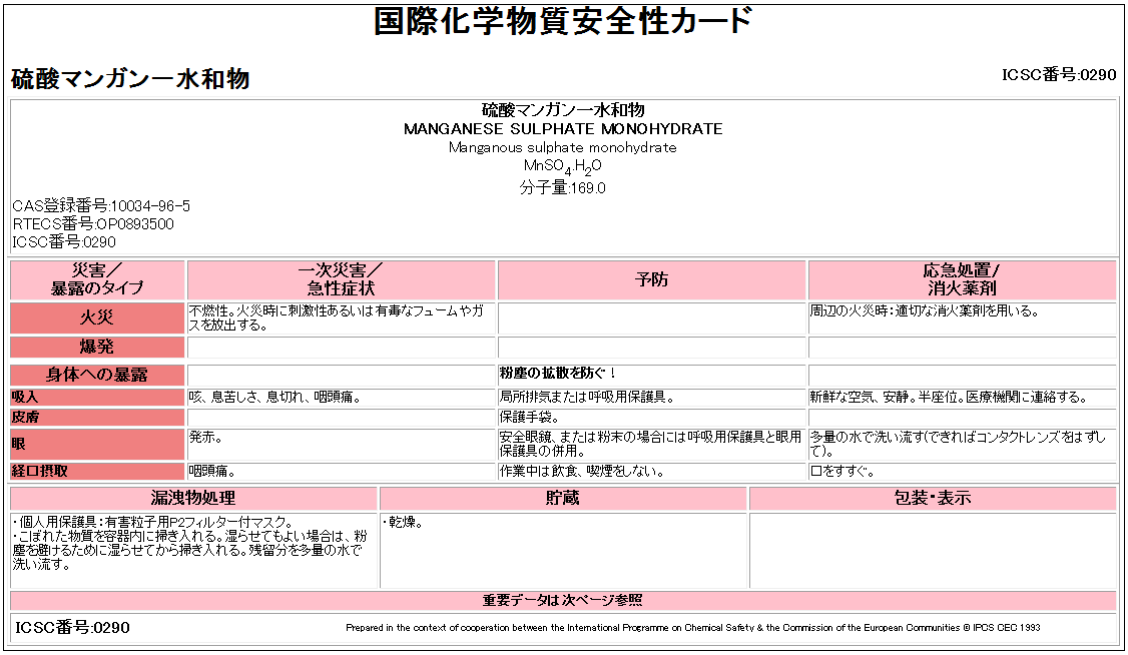
環境に関するデータ

注
・ハウスマン鉱(Hausmannite)として自然界に存在する。
・暴露の程度によっては、定期検診を勧める。

付加情報

© IPCS, CEC, 1993

訳注：掲載の ICSC 日本語版は本 CICAD 日本語版作成時のものです。ICSC は更新されることがあります。http://www.nihs.go.jp/ICSC/　を参照してください。



国際化学物質安全性カード

硫酸マンガン一水和物

ICSC番号:0290

硫酸マンガン一水和物
MANGANESE SULPHATE MONOHYDRATE
Manganous sulphate monohydrate
$MnSO_4.H_2O$
分子量:169.0

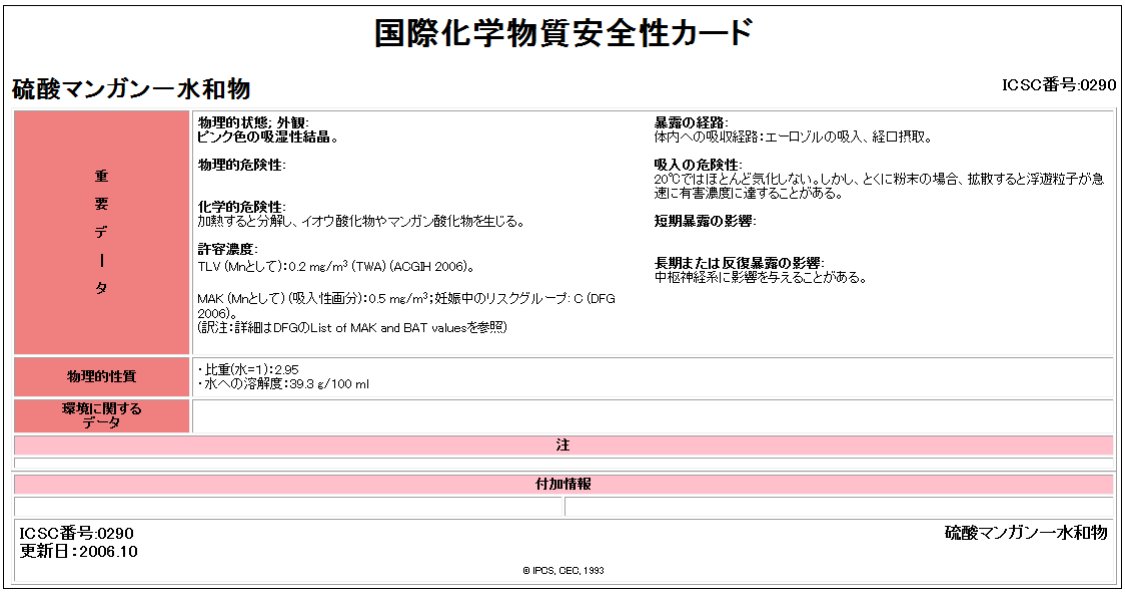
CAS登録番号:10034-96-5
RTECS番号:OP0893500
ICSC番号:0290

災害／暴露のタイプ	一次災害／急性症状	予防	応急処置／消火薬剤
火災	不燃性。火災時に刺激性あるいは有毒なフュームやガスを放出する。		周辺の火災時：適切な消火薬剤を用いる。
爆発			
身体への暴露		粉塵の拡散を防ぐ！	
吸入	咳、息苦しさ、息切れ、咽頭痛。	局所排気または呼吸用保護具。	新鮮な空気、安静。半座位。医療機関に連絡する。
皮膚		保護手袋。	
眼	発赤。	安全眼鏡、または粉末の場合には呼吸用保護具と眼用保護具の併用。	多量の水で洗い流す(できればコンタクトレンズをはずして)。
経口摂取	咽頭痛。	作業中は飲食、喫煙をしない。	口をすすぐ。

漏洩物処理	貯蔵	包装・表示
・個人用保護具：有害粒子用P2フィルター付マスク。 ・こぼれた物質を容器内に掃き入れる。湿らせてもよい場合は、粉塵を避けるために湿らせてから掃き入れる。残留分を多量の水で洗い流す。	・乾燥。	

重要データは次ページ参照

Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities © IPCS CEC 1993



国際化学物質安全性カード

硫酸マンガン一水和物

ICSC番号:0290

重要データ

物理的状態; 外観:
ピンク色の吸湿性結晶。

物理的危険性:

化学的危険性:
加熱すると分解し、イオウ酸化物やマンガン酸化物を生じる。

許容濃度:
TLV (Mnとして):0.2 mg/m³ (TWA) (ACGIH 2006)。

MAK (Mnとして) (吸入性画分):0.5 mg/m³;妊娠中のリスクグループ: C (DFG 2006)。
(訳注:詳細はDFGのList of MAK and BAT valuesを参照)

暴露の経路:
体内への吸収経路:エーロゾルの吸入、経口摂取。

吸入の危険性:
20℃ではほとんど気化しない。しかし、とくに粉末の場合、拡散すると浮遊粒子が急速に有害濃度に達することがある。

短期暴露の影響:

長期または反復暴露の影響:
中枢神経系に影響を与えることがある。

物理的性質
・比重(水=1):2.95
・水への溶解度:39.3 g/100 ml

環境に関するデータ

注

付加情報

© IPCS, CEC, 1993

訳注：掲載の ICSC 日本語版は本 CICAD 日本語版作成時のものです。ICSC は更新されることがあります。http://www.nihs.go.jp/ICSC/　を参照してください。

国際化学物質安全性カード

シクロペンタジエニルトリカルボニルマンガン

ICSC番号:0977

シクロペンタジエニルトリカルボニルマンガン
MANGANESE, CYCLOPENTADIENYLTRICARBONYL
Cyclopentadienyl manganese tricarbonyl
MCT
$C_8H_5MnO_3/C_5H_5-Mn(CO)_3$
分子量:204.1

CAS登録番号:12079-65-1
RTECS番号:OO9720000
ICSC番号:0977
国連番号:2811

災害／暴露のタイプ	一次災害／急性症状	予防	応急処置／消火薬剤
火災	可燃性。加熱すると、破裂の危険を伴う圧力上昇が起こる。火災時に刺激性もしくは有毒なフュームやガスを放出する。	**裸火禁止。**	粉末消火薬剤、二酸化炭素。
爆発			火災時:ドラム缶などに水を噴霧して冷却する。
身体への暴露		**作業環境管理を厳密に！**	**いずれの場合も医師に相談！**
吸入	息切れ。	細かい粉塵やミストの吸入を避ける。局所排気または呼吸用保護具。	新鮮な空気、安静。半座位。必要な場合には人工呼吸。医療機関に連絡する。
皮膚	**吸収される可能性あり！**発赤。	保護手袋、保護衣。	汚染された衣服を脱がせる。洗い流してから水と石鹸で皮膚を洗浄する。医療機関に連絡する。
眼		安全ゴーグル、または粉末の場合には呼吸用保護具と眼用保護具の併用。	数分間多量の水で洗い流し(できればコンタクトレンズをはずして)、医師に連れて行く。
経口摂取	痙攣、咳、息苦しさ、息切れ。	作業中は飲食、喫煙をしない。	口をすすぐ。水に活性炭を懸濁した液を飲ませる。吐かせる(**意識がある場合のみ**！)。多量の水を飲ませる。医療機関に連絡する。

漏洩物処理	貯蔵	包装・表示
・こぼれた物質を密閉式 容器内に掃き入れる;湿らせてもよい場合は、粉塵を避けるために湿らせてから掃き入れる。 ・残留分を注意深く集め、安全な場所に移す。 ・(特別個人用保護具：自給式呼吸器付完全保護衣)。	・食品や飼料から離しておく。 ・涼しい場所。 ・不活性ガス下に保管。	・破損しない包装;破損しやすい包装のものは密閉式の破損しない容器に入れる。 ・食品や飼料と一緒に輸送してはならない。 ・国連危険物分類(UN Haz Class):6.1

重要データは次ページ参照

ICSC番号:0977
Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities © IPCS CEC 1993

国際化学物質安全性カード

シクロペンタジエニルトリカルボニルマンガン

ICSC番号:0977

重要データ

物理的状態; 外観:
明るい黄色の結晶

物理的危険性:

化学的危険性:
加熱すると分解し、有毒で腐食性のフュームを生じる。

許容濃度:
TLV (Mnとして): 0.1 mg/m³(TWA) (皮膚) (ACGIH 2001)

暴露の経路:
体内への吸収経路:蒸気の吸入、経皮、経口摂取

吸入の危険性:
20℃で気化すると、空気が汚染されてやや急速に有害濃度に達することがある。

短期暴露の影響:
皮膚を刺激する。肺、神経系に影響を与え、肺水腫、痙攣を生じることがある。

長期または反復暴露の影響:
肺、神経系に影響を与えることがある。

物理的性質	・昇華点:75～77℃ ・水への溶解性:溶けにくい
環境に関するデータ	

注

・肺水腫の症状は 2～3 時間経過するまで現われない場合が多く、安静を保たないと悪化する。したがって、安静と経過観察が不可欠である。
・医師または医師が認定した者が、適切なスプレー剤を直ちに使用することを検討する。
・この物質の人の健康への影響に関するデータが不十分なので、最大の注意を払う必要がある。
・**作業衣を家に持ち帰ってはならない。**

付加情報

© IPCS, CEC, 1993

訳注：掲載の ICSC 日本語版は本 CICAD 日本語版作成時のものです。ICSC は更新されることがあります。http://www.nihs.go.jp/ICSC/　を参照してください。

国際化学物質安全性カード

メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル

ICSC番号:1169

メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル
METHYLCYCLOPENTADIENYL MANGANESE TRICARBONYL
MMT
$C_9H_7MnO_3$
分子量:218.1

CAS登録番号:12108-13-3
RTECS番号:OP1450000
ICSC番号:1169
国連番号:2810

災害／暴露のタイプ	一次災害／急性症状	予防	応急処置／消火薬剤
火災	可燃性である。火災時に刺激性もしくは有毒なフュームやガスを放出する。	**裸火禁止。**	粉末消火薬剤、水噴霧、泡消火薬剤、二酸化炭素。
爆発	96℃以上では、蒸気/空気の爆発性混合気体を生じることがある。	96℃以上では、密閉系および換気。	
身体への暴露		**ミストの発生を防ぐ！　作業環境管理を厳密に！**	
吸入	腹痛、めまい、頭痛、息苦しさ、吐き気、咳、咽頭痛。	換気、局所排気、または呼吸用保護具。	新鮮な空気、安静。必要な場合には人工呼吸。医療機関に連絡する。
皮膚	**吸収される可能性あり**！発赤、痛み。	保護手袋、保護衣。	汚染された衣服を脱がせる。洗い流してから水と石鹸で皮膚を洗浄する。
眼	発赤、痛み。	安全眼鏡、または呼吸用保護具と眼用保護具の併用。	数分間多量の水で洗い流し(できればコンタクトレンズ**を**はずして)、医師に連れて行く。
経口摂取	「吸入」参照。	作業中は飲食、喫煙をしない。食事前に手を洗う。	口をすすぐ。吐かせる(**意識がある場合のみ**！)。医療機関に連絡する。

漏洩物処理	貯蔵	包装・表示
・漏れた液を密閉式の容器に集める。 ・残留液を砂または不活性吸収剤に吸収させて安全な場所に移す。 ・自給式呼吸器付化学保護衣。 ・**この物質を環境中に放出してはならない。**	・食品や飼料から離しておく。	・食品や飼料と一緒に輸送してはならない。 ・国連危険物分類(UN Hazard Class):6.1 ・国連包装等級(UN Packing Group):I

重要データは次ページ参照

ICSC番号:1169　Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities © IPCS CEC 1993

国際化学物質安全性カード

メチルシクロペンタジエニルマンガントリカルボニル

ICSC番号:1169

重要データ

物理的状態; 外観:
特徴的な臭気のある、濃橙色の液体

物理的危険性:

化学的危険性:
燃焼すると、有毒で刺激性のフューム(マンガン酸化物、一酸化炭素など)を生成する。光の影響下で分解する。

許容濃度:
TLV(Mnとして):0.2 mg/m³(TWA)(皮膚)(ACGIH 2003)

暴露の経路:
体内への吸収経路:吸入、経皮、経口摂取

吸入の危険性:
20℃で気化したとき、空気は汚染されても有害濃度に達しないか、達してもきわめて遅く有害濃度に達する。しかし噴霧もしくは拡散するとかなり急速に有害濃度に達する。

短期暴露の影響:
眼、皮膚を刺激する。中枢神経系、腎臓、肝臓、肺に影響を与え、組織障害を生じることがある。高濃度の場合、死に至ることがある。医学的な経過観察が必要である。

長期または反復暴露の影響:

物理的性質

・沸点:231.7℃
・融点:2.2℃
・比重(水=1):1.39
・水への溶解性:溶けない
・蒸気圧:6.2 Pa(20℃)
・引火点:96℃(C.C.)
・log Pow(オクタノール/水分配係数):3.7

環境に関するデータ

・水生生物に対して毒性が強い。

注

・**作業衣を家に持ち帰ってはならない。**

Transport Emergency Card(輸送時応急処理カード):TEC(R)−61G1−I

付加情報

© IPCS, CEC, 1993

訳注：掲載の ICSC 日本語版は本 CICAD 日本語版作成時のものです。ICSC は更新されることがあります。http://www.nihs.go.jp/ICSC/　を参照してください。

国際化学物質安全性カード

マンコゼブ　　ICSC番号:0754

マンコゼブ
MANCOZEB
Manganese ethylenebis(dithiocarbamate)(polymeric)complex with zinc salt
Manzeb
Manganese-zinc ethylenebis(dithiocarbamate)
$C_4H_6N_2S_4Mn \cdot C_4H_6N_2S_4Zn$
分子量:541.0

CAS登録番号:8018-01-7
RTECS番号:ZB3200000
ICSC番号:0754
国連番号:2210
EC番号:006-076-00-1

災害／暴露のタイプ	一次災害／急性症状	予防	応急処置／消火薬剤
火災	可燃性である。火災時に刺激性もしくは有毒なフュームやガスを放出する。	**裸火禁止。**	粉末消火薬剤、水噴霧、泡消火薬剤、二酸化炭素。
爆発	空気中で粒子が細かく拡散して爆発性の混合気体を生じる。	粉塵の堆積を防ぐ；密閉系、粉塵防爆型電気および照明設備。	
身体への暴露		**粉塵の拡散を防ぐ！　あらゆる接触を避ける！**	
吸入	咳、咽頭痛。	局所排気または呼吸用保護具。	新鮮な空気、安静。医療機関に連絡する。
皮膚	発赤	保護手袋、保護衣。	汚染された衣服を脱がせる。洗い流してから水と石鹸で皮膚を洗浄する。
眼	発赤、痛み。	安全ゴーグル、または呼吸用保護具と眼用保護具の併用。	数分間多量の水で洗い流し(できればコンタクトレンズをはずして)、医師に連れて行く。
経口摂取	下痢、吐き気、嘔吐。b,5b,12b	作業中は飲食、喫煙をしない。食事前に手を洗う。	口をすすぐ。吐かせる(**意識がある場合のみ！**)。

漏洩物処理	貯蔵	包装・表示
・**下水に流してはならない。** ・こぼれた物質を密閉式容器内に掃き入れる。 ・残留分を注意深く集め、安全な場所に移す。 ・(特別個人用保護具：有害粒子用P2フィルター付マスク)。	・消火により生じる流出物を収容するための用意。 ・酸、食品や飼料から離しておく。 ・乾燥。 ・換気のよい場所に保管。	・気密。 ・食品や飼料と一緒に輸送してはならない。 ・海洋汚染物質。 ・EU分類 記号：Xi R：37-43 S：2-8-24/25-46 ・国連危険物分類(UN Hazard Class)：4.2 ・国連の副次的危険性による分類(UN Subsidiary Risks)：4.3 ・国連包装等級(UN Packing Group)：III

重要データは 次ページ参照

Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities © IPCS CEC 1993

国際化学物質安全性カード

マンコゼブ　　ICSC番号:0754

重要データ

物理的状態; 外観:
帯灰～黄色の粉末

物理的危険性:
粉末や顆粒状で空気と混合すると、粉塵爆発の可能性がある。

化学的危険性:
加熱あるいは酸、水分との接触により徐々に分解して、有毒で刺激性のフューム(イオウ酸化物、窒素酸化物、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、硫化水素、硫化炭素、エチレンチウラムスルフィド、エチレンビスイソチオシアナート、エチレン尿素、2-メルカプトイミダゾリンなど)を生じる。

許容濃度:
TLV は設定されていない。

暴露の経路:
体内への吸収経路：エーロゾルの吸入、経口摂取

吸入の危険性:
20℃ではほとんど気化しない；しかし拡散すると、浮遊粒子が急速に有害濃度に達することがある。

短期暴露の影響:
眼、気道を刺激する。皮膚を軽度に刺激する。

長期または反復暴露の影響:
反復または長期の接触により、皮膚が感作されることがある。

物理的性質

・融点以下で分解する：b,14b,15
・比重(水=1)：1.92b
・水への溶解性：溶けない
・蒸気圧：ほとんどない(20℃)
・引火点：138℃(O.C.)
・log Pow (オクタノール/水分配係数)：1.33b,32

環境に関するデータ

・水生生物に対して毒性が強い。
・通常の使用法でも環境中へ放出される。不適切な廃棄などによるさらなる放出を避けるよう十分注意すること。

注

・関連物質のマネブは長期間暴露後他の影響も引き起こすことがある。
・製剤に溶剤が使用されている場合は、その溶剤のICSCも参照のこと。
・市販の製剤に用いられている溶剤が、この物質の物性および毒性を変化させることがある。
・Aimcozeb、Crittox MZ、Dithane 945、Dithane M-45、Fore、Karamate、Mancozin、Manzate 200、Manzin、Nemispor、Penncozeb、Phytox MZ、Riozeb、Vondozeb Plus はいずれも商品名である。
・夾雑物や分解産物である2-メルカプトイミダゾリン[ICSC1148]、マネブ[ICSC0173]、ジネブ[ICSC0350]も参照のこと。

Transport Emergency Card(輸送時応急処理カード)：TEC(R)－42S2210

付加情報

© IPCS, CEC, 1993

訳注：掲載の ICSC 日本語版は本 CICAD 日本語版作成時のものです。ICSC は更新されることがあります。http://www.nihs.go.jp/ICSC/　を参照してください。