

1) はじめに

Stumm and Morgan (1981)は、溶存酸素の低濃度の条件下で溶存有機物質は MnO_2 を Mn^{2+} に還元することを示唆した。Trimble and Ehrlich (1968)、Verdouw and Dekkers (1980)は有機物添加培養実験によって、マンガン還元菌が MnO_2 を Mn^{2+} に還元する際に、溶存有機態炭素(DOC)を水素供与体として消費分解することを報告した。

すでに第2章で述べたように深見池においては、酸化マンガンの高濁度層が化学躍層に存在し、それ以下では深水層に向かい、高濃度の Mn^{2+} が分布する。これは、化学躍層の下部においてマンガン還元が活発に進んでいることを暗示する。この化学躍層における二酸化マンガンの還元過程に、微生物活動と有機物がどのように寄与しているかを明らかにする目的で、酸化還元境界層としての化学躍層におけるマンガンとDOCの鉛直分布を調べると共に、採取湖水の培養実験により溶存態・懸濁態のマンガンとDOCの濃度変化の定量的関係を求め、DOCの利用と共役して起こる微生物のマンガン還元への関与度を明らかにすることを試みた。

2) 方法

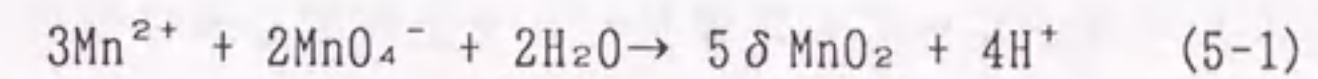
各深度よりサイフォンで取られた試水を、ミリポアスイネックスろ過器(予め蒸留水で洗浄したミリポアHAフィルターを装置したもの)を用いて、加圧ろ過した後、そのろ液について Mn^{2+} とDOCの分析を、フィルター上に残った懸濁物について懸濁態マンガン(PMn)の分析を行なった。

溶存有機態炭素(DOC)の分析は、上記ろ液を用いて、第2章に述べた方法で測定した。

マンガン還元菌の培養はPMn濃度が高い4~5m深度の湖水をそのまま、又は、湖水中のPMnをヌクレポアフィルター(孔径 $0.4\mu\text{m}$ 、直径47mm)で4倍に濃縮したものを、各深度の試水に1:1の割合で混合し、それぞれを試験管にいれ空気を遮断して密栓、 20°C の暗所に放置し培養した。コントロールとして、同様に処理した試水に、 HgCl_2 (1mM; 最終濃度)を添加したものを同時に培養した(1982年8月)。

又、1983年7月にはPMn濃度が最大(水深4.25m)の試水30 mlに0.5g δ MnO₂と1mMのグルコース(最終濃度)を添加して培養を行ない、バクテリアの増殖に伴う全炭酸、DMn、DOC及びグルコース量の経日変化を求めた。又、5、8、11日目の途中でHgCl₂を添加して微生物活動を抑えた試水についても同様に変化を追求した。

添加した δ MnO₂は、Balistreri and Murray (1982)の方法により、KMnO₄とNaOHを加えた蒸留水に、MnCl₂·4H₂Oを加え1時間煮沸し、生じた生成物に蒸留水を加え、遠心分離を繰り返し、洗浄後、凍結乾燥、粉末にしたものである。この操作では、次の反応式で δ MnO₂が形成される。



なお、生成した δ MnO₂の、O:Mnは1.94±0.2である(Balistreri and Murray, 1982)。グルコースはアンスロン試薬法(Trimble and Ehrlich, 1968)による吸光度法で定量した。

①マンガン還元菌の計数：PYG培地(桜井氏培地、1975)又はペプトン合成培地(ペプトン2g、酵母エキス1.0g、コハク酸0.5gを1Lの蒸留水に溶解)をリン酸緩衝液でpH8.2に調整したものに δ MnO₂を添加した後、ネジ栓試験管に満たしオートクレイブ滅菌した培地に、4段階に希釈した湖水(3.5m, 4.0m, 4.25m, 4.5m, 5.0m)をそれぞれ8連植えつけ、2週間培養後、MPN法により菌の計数を行った。なお、マンガン還元菌の増殖の判定は培養液のメンブランフィルターろ液中のMn²⁺有無により行なった。

②DO¹⁴Cの菌体への同化と無機化に伴うマンガン還元菌の¹⁴CO₂生成の測定：用いたDO¹⁴Cの調整は、以下の方法によった。深見池表層水(5L)のプランクトン(70~3 μ m)濃縮液30mlを、湖水100mlに懸濁させ、NaH¹⁴CO₃(Amersham, 200 μ Ci)を5ml、リン酸緩衝溶液5mlをそれぞれ加え、実験室の蛍光灯下で24時間照射後、細胞内生産物の体外への排出促進のため17時間暗室で放置した後、ミリポアーHAフィルターでろ過し、1N HClを加えてpH2に調整し、これに脱炭酸した空気をさらにソーダーアスベスト管を通してバブリンクし、無機炭酸を追い出した。尚、追い出した¹⁴CO₂は別のソーダーアスベスト管に連結し吸収し取り除いた。脱炭酸したろ液は、酸をアルカリで中和後、ミリポアーフィルター0.22 μ mでろ過し、

アンプル中で凍結保存した。

$DO^{14}C$ 無機化と菌体への $DO^{14}C$ 取り込み量は、ガラス瓶(内容積60ml)に9月29日の5m層の試水をオーバーフローさせて採取し、ゴム栓で密栓し、 $DO^{14}C$ (586 μgC)と1ml δMnO_2 (10mg $\cdot ml^{-1}$)を加えてインキュベート(10時間)した。インキュベート終了後、3mlホルマリン(37%)を添加し、反応を停止させた。

菌体への $DO^{14}C$ 取り込み量の測定は、インキュベート試水から20mlを抜き取り、メンブランフィルター(Millipore GS, 24 mm)でろ過した。また、 $DO^{14}C$ 無機化については、1mlの2N H_2SO_4 を試水瓶に加え、ソーダーアスベストで脱炭酸した空気でバブリングして、遊離 $^{14}CO_2$ を1.5ml monoethanolamine methyl cellosolve 混合液(1:2)を充填した8連の小チューブ管でトラップした。メンブランフィルターと0.5 mlの $^{14}CO_2$ 吸収液の放射能は5ml scintillation cocktail (Dojin Sintisol XE-H)を用いて液体シンチレーションカウンター(Aloka LSC-651)で計測した。

3) 結果

3-1 深見池におけるマンガン、DOC及びマンガン還元菌の鉛直分布

1978年から1982年までの観測期間中に見られた分布の内、典型的な溶存態マンガン(DMn)と懸濁態のマンガン(PMn)の鉛直分布を図5-1に示す。DMnが3.0mから出現し、深水層に向かって増加し、5m以深で $1.5mg \cdot l^{-1}$ の極大値が観測された。酸化還元環境が急変する3.5~5.0m層においては、溶存酸素は $1.0 mgO_2 \cdot l^{-1}$ から $0.1 mgO_2 \cdot l^{-1}$ へと急減するのに対して、硫化水素は $0.1 mgH_2S \cdot S \cdot l^{-1}$ から $1.9 mgH_2S \cdot S \cdot l^{-1}$ へと急増する。この様な変化に伴い、この層内の酸化還元電位は4.75m層で+60 mVから5.0m層では0 mV以下まで低下した。DMnは3.5mより増加を始め、4.5~5m深度で最大値に達する。PMnは2.5m~4.25mの深度で集積しているが、この層の特色は、DOCの極小値が見られることであった。この様な、PMn極大層における顕著なDOCの低下は1981年7月29日にも認められた。

先に述べたように、微生物学的マンガンの還元は、微生物の働きにより、有機物を水素供与体としておこる。従って、PMn極大層で見られたDOCの低下と、それ以深での Mn^{2+} の急激な増加は、微生物的マンガンの還元が化学躍層で活発に進んで

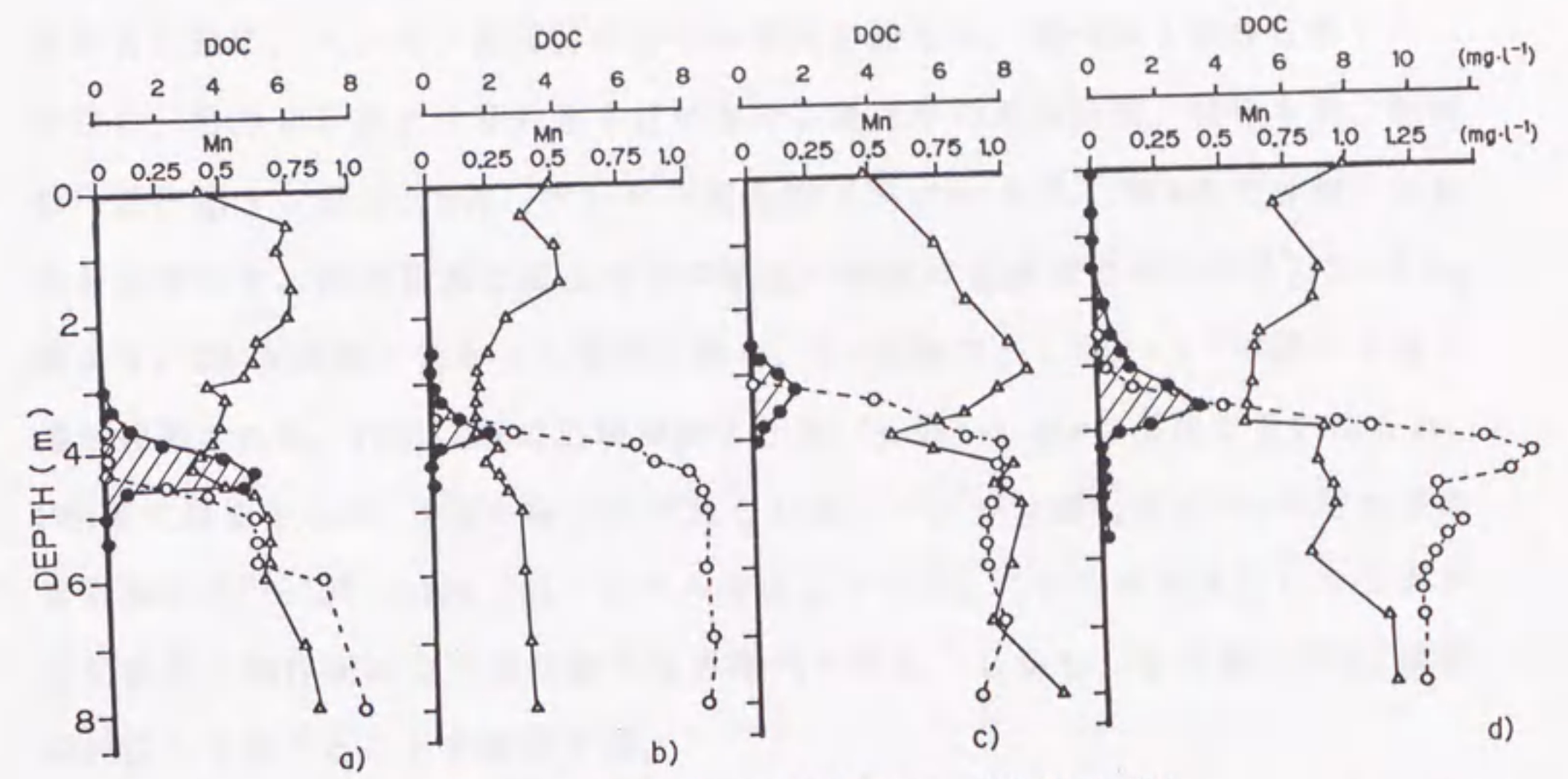
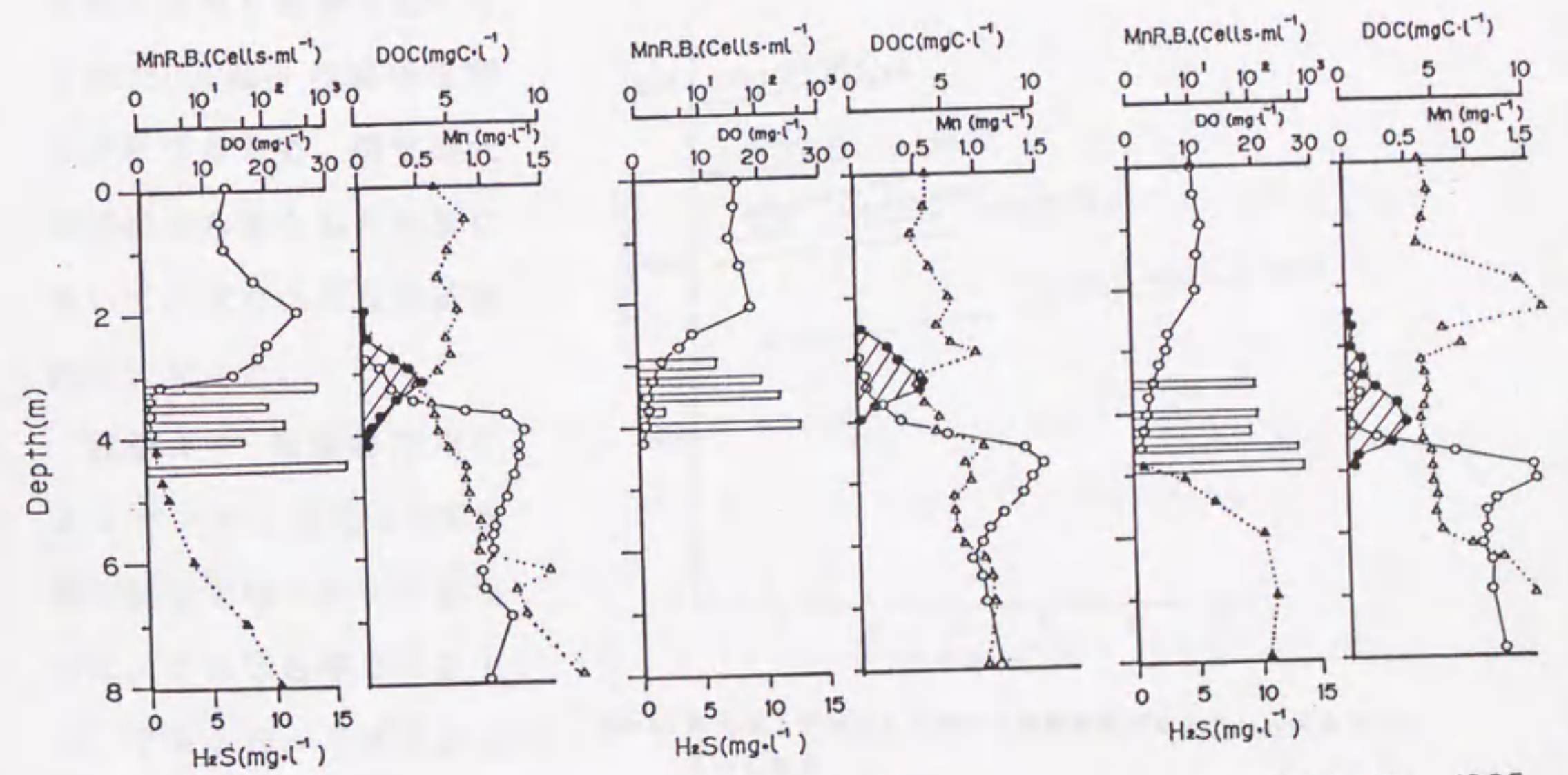


図5-1 深見池における溶存有機炭素と溶存態・懸濁態マンガンの鉛直分布
 DOC (△)、懸濁態マンガン (●)、溶存態マンガン (○)
 a): 1978年8月13日, b): 1980年7月23日, c): 1981年7月29日, d): 1982年7月31日



July 30 Aug. 29 Sept. 27 1985
 図5-2 DO, H₂S, PMn, DMn, DOC, マンガン還元菌の鉛直分布
 各測定日の左側: DO (○), H₂S (▲), マンガン還元菌 (□)
 右側: PMn (●), DMn (○), DOC (▲)
 採水日: 1985年7月30日, 8月29日, 9月27日

いることを暗示する。そこで、1985年からの調査では、マンガンとDOCの鉛直分布と共に、マンガン還元菌の分布の調査を始めた。B5-2は1985年7月30日、8月29日及び9月27日における湖水中の溶存酸素、硫化水素、懸濁態・溶存態マンガン、DOC、マンガン還元菌（図中Mn R.B.; MPN法で計測）の鉛直分布を示す。溶存酸素と硫化水素の濃度が非常に低濃度で共存する3.5~5.0m層より、DMnが深層に向かって増加し始め、4~5m層で、 $1.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に達する極大値が観測された。PMnはDMnの出現深度より浅い2.5m~4.25mの深度で見いだされ、PMn極大層を中心に、DOCの極小値が見られる。マンガン還元菌はDMnの増加が始まる3mに $10^2\sim 10^3\text{ cells}\cdot\text{ml}^{-1}$ レベル存在していた。これらの事実は、マンガン還元は微生物作用により酸化還元境界層内で進み、しかも、その還元でDOC消費が共役して起こることを暗示する。

3-2 培養実験によるマンガンの微生物還元とそれに伴うDOC消費の解析

酸化還元境界層中におけるマンガン還元を果たす微生物の分布と現場で見いだされたDOC減少の関係を明らかにするため、酸化還元境界層から取られた湖水について、次のような培養実験を行なった。

実験1：微生物作用によるマンガン還元とDOC消費の関係を明らかにするために、1979年6月21日、7月5日、7月29日に、酸化還元境界層から採集した試水をふ卵瓶（100ml）に空気を入れないように満たし、密栓して培養

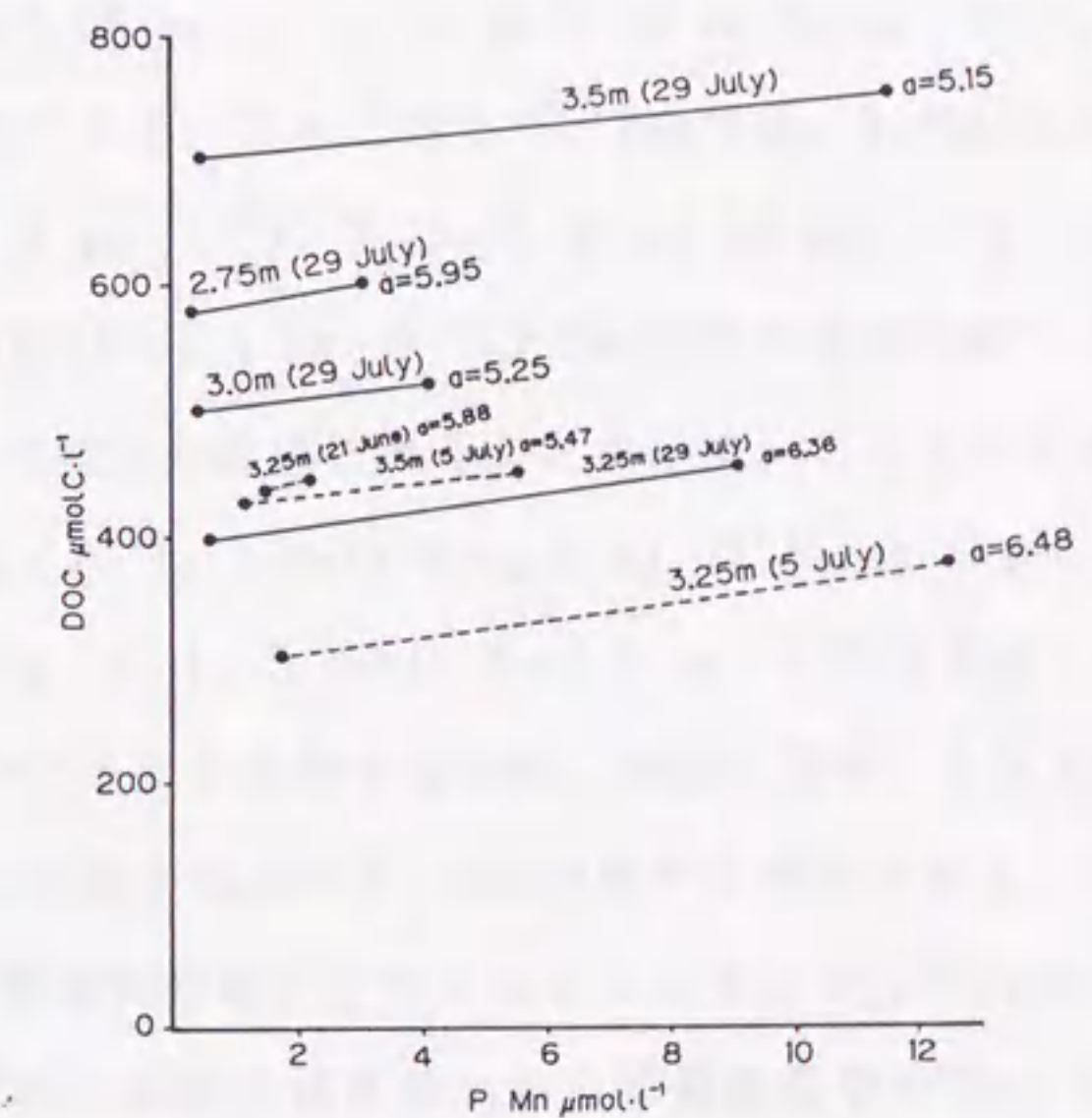


図5-3 深見池より採水した試水の培養実験によるPMn減少とDOC消費

深見池の酸化還元境界層付近で採集した各深度の試水をふ卵瓶（100ml）中で培養（20℃、暗室）し、得られた経日変化の結果から、開始日より減少したPMnとDOCの変化が直線の期間についての2点の値を図中に示した。図中のaの値はDOC/PMn(モル量)でDOC減少の内、PMnの無機化に関与する割合を示し、平均値は 5.78 ± 0.48 である。（採日：1979年6月21日、7月5日、7月29日）

(20℃)し、PMnとDOC量の経日変化を求めた。№5-3はPMnとDOCの経時変化が直線的な期間の前後におけるPMnとDOCの濃度(モル)の量的関係を示す。採集深度及び日時が異なる6つの試料について、DOC($\mu\text{molC}\cdot\text{l}^{-1}$)とPMn($\mu\text{molMn}\cdot\text{l}^{-1}$)の減少比 $\Delta\text{DOC}/\Delta\text{PMn}$ は、5.15-6.48(平均 5.78 ± 0.48)とほぼ一定の値を示した。ここで見られた、DOC減少が微生物の働きによるとすれば、酸化還元境界層では、Mnの還元1モルに対して、5.78モルが微生物によりDOC消費されることを本実験は意味している。

実験2： 実験1で見いだされた変化が確かに微生物の働きによるかどうかを検討するため、前述の方法で述べたようにPMn濃度が極大値を示した酸化還元境界層の湖水を4倍に濃縮し、この10 mlを酸化還元境界層から採水した湖水20 mlに添加し一定期間培養した。№5-4左に示す様に、時間と共にPMnが減少するのに対応してDMnの増加とDOCの減少が起こる。2.75m、3.0m、3.25m、3.5m、3.75mの深度の結果を以下に述べる。PMnでは、2.75m($0.22\rightarrow 0.00\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、3.0m($0.21\rightarrow 0.00\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、3.25m($0.35\rightarrow 0.00\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、3.5m($0.60\rightarrow 0.05\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、3.75m($1.05\rightarrow 0.15\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)と低下する。これに対して、DMnでは、2.75m($0.02\rightarrow 0.24\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、3.0m($0.02\rightarrow 0.18\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、3.25m($0.06\rightarrow 0.38\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、3.5m($0.09\rightarrow 0.58\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、3.75m($0.15\rightarrow 1.1\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)とPMn減少とほぼ対応して増加した。これは、DMnはPMnの還元により生成されることを示す。この変化に対応して、DOCは2.75m($4.7\rightarrow 3.1\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、3.0m($4.4\rightarrow 3.5\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、3.25m($4.3\rightarrow 3.6\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、3.5m($5.0\rightarrow 2.9\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、3.75m($5.8\rightarrow 2.7\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)と減少した。

この変化が微生物によるものかどうかを検討するため、同様に処理した試水に、 HgCl_2 を加えた系では、PMnとDOCの僅かな減少と、DMnの僅かな増加がある。この変化は吸着や化学的酸化などの物理化学的プロセスによるものと考えられる。従って、№5-4左と№5-4右のそれぞれの直線の傾きの比から培養期間中のPMn、DMn、DOCの変化における物理化学的及び微生物的過程の関与度を推定できる。№5-4左における各深度の値より求めたPMn、DMn、DOCの傾きの平均値はそれぞれ、 1.37 ± 0.85 、 -1.22 ± 0.80 、 $24.5\pm 5.5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$ 、であり、№5-4右におけるそれらは、 0.071 ± 0.014 、 -0.05 ± 0.014 、 $1.67\pm 0.24\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$ 、である。従って、この№5-4左と№5-4右の比較より $\Delta\text{PMn}(\text{HgCl}_2)/\Delta\text{PMn}=0.052$ 、

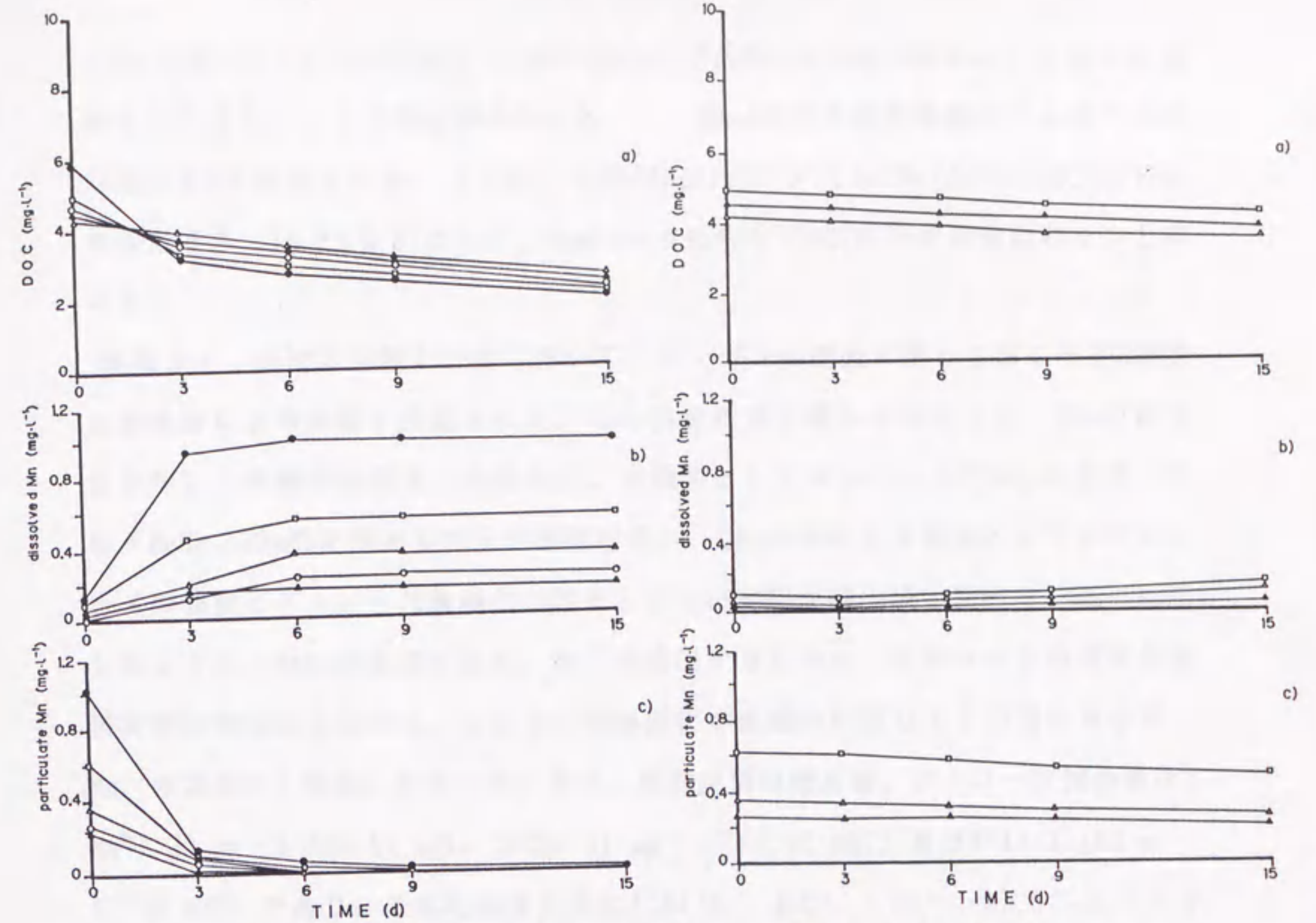


図5-4 培養実験系における溶存有機炭素と溶存態・懸濁態マンガンの経日変化
 左側：深見池の懸濁態マンガン極大値層より採水したし試水を4倍に濃縮し、この10mlを各深度の試水20mlに加え、20℃、暗所で培養。(1982年8月24日、深見池)
 右側：同様に処理した各試水に、 $HgCl_2$ (最終濃度を0.001M)を加えたブランク。(1982年8月11日、深見池)、2.75m(○), 3.0m(△), 3.25m(◇), 3.5m(□), 3.75m(●)
 a):DOC, b):DMn, c):PMn

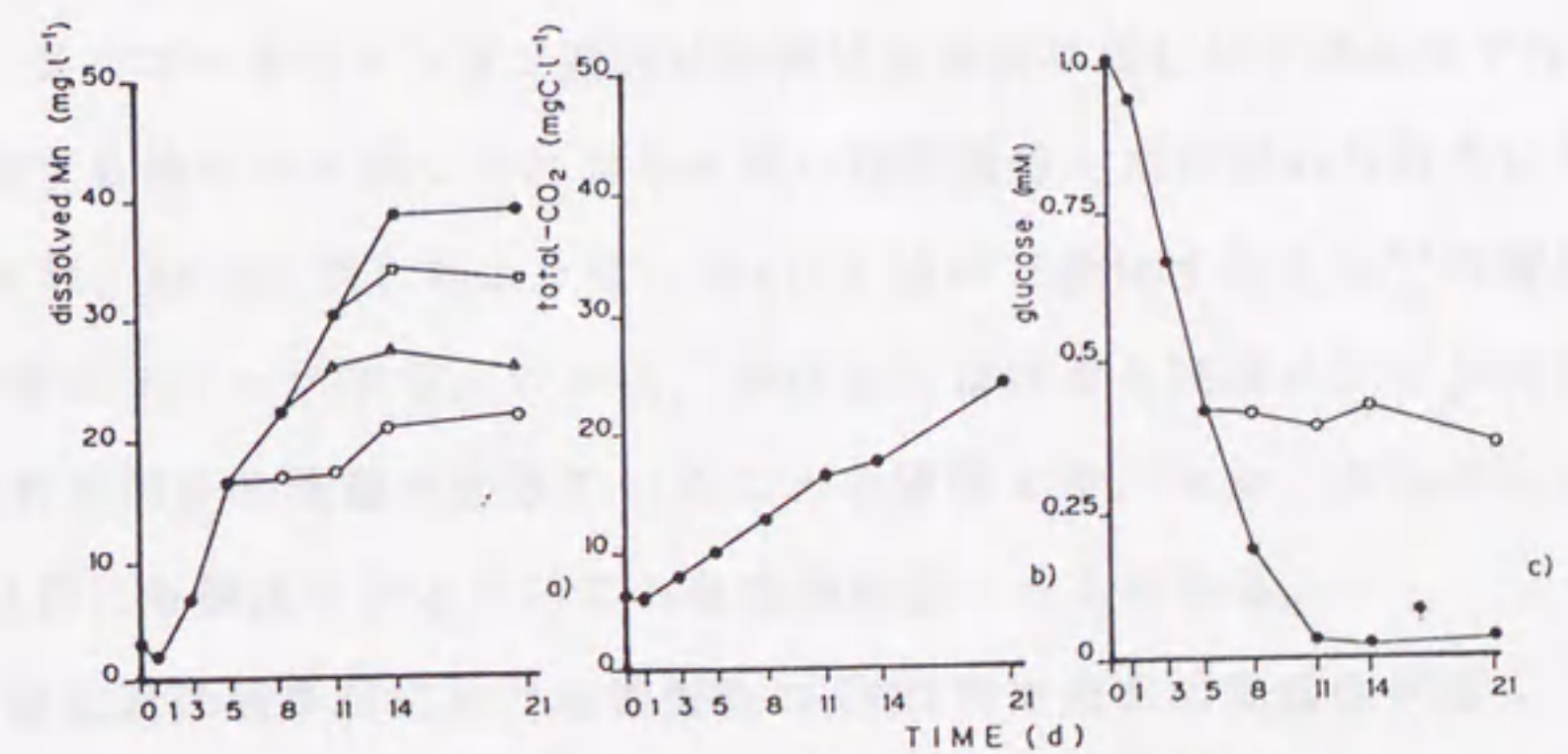


図5-5 培養実験系における溶存態マンガン、全炭酸、グルコースの経日変化
 深見池の懸濁態マンガン極大値層より採水した試水に、 MnO_2 とグルコース(1mM)を加えて、20℃、暗所で培養。培養の5日(○)、8日(△)、11日(□)に、一部試水を採取し、 $HgCl_2$ (最終濃度を0.001M)を加えて、その後の経過を求めたものを○印、△印、□印でそれぞれ示す。a): Mn^{2+} , b):T- CO_2 , c):グルコース(1983年7月21日)

$\Delta \text{DMn}(\text{HgCl}_2) / \Delta \text{DMn} = 0.041$ 、 $\Delta \text{DOC}(\text{HgCl}_2) / \Delta \text{DOC} = 0.068$ が得られ、これらが物理化学的還元による変化と考えられる。又、 N5-4 左より微生物活動によるマンガン還元とDOC消費の比は、 $(\Delta \text{DOC} - \Delta \text{DOC}(\text{HgCl}_2)) / (\Delta \text{PMn} - \Delta \text{PMn}(\text{HgCl}_2))$ より推定でき、 14.3 ± 2.81 となり、Mnの1モルに対してDOCは14モル使われたことになる。

実験3： 前述の実験1と2において、マンガンの還元に伴って起こるDOC消費は微生物による消費と推定された。この消費内容を確認するために、PMnの最大値を示した水深から採取した試水に、有機物としてグルコース(1mM)を加え、更に δMnO_2 (192mM)を添加して21日間培養し、DMnの溶出と有機物としてのグルコースの消費とグルコース無機化の結果としての無機炭酸生成を調べた。 N5-5 に示したように、 MnO_2 の還元により、 Mn^{2+} が溶出すると共に、グルコースの消費と無機炭酸の増加が見られる。これらの経時変化が直線的に進む11日間における Mn^{2+} の遊離から判断したマンガン還元と無機炭酸の増加量、グルコース減少量は、 $\text{Mn}^{2+} : 30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (0.55 mM)、 $\Sigma \text{CO}_2 : 11 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (0.92 mMC) 及びグルコース： $180 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (6 mMC) であり、それらの変化比はグルコース： ΣCO_2 ： $\text{Mn} = -11.0 : 1.7 : 1$ モル比に相当した。マンガン還元1モルに対し、グルコース1.7モルが酸化され、11モルが消費される。この結果は、グルコースの消費はグルコース酸化分解の6.5倍に当たることを示す。後述する様に、グルコースを水素供与体とするマンガン還元では、化学量論的にはマンガン1モルに1/2モルのグルコースが消費される。従って、グルコースはマンガン還元に必要な水素供与体としてばかりでなく、試験中に共存する他のバクテリアのエネルギー源や菌体生産に用いられていることも示す。なお、 N5-5 に示したように、 HgCl_2 を途中で添加すると Mn^{2+} の増加、DOCの減少が殆どストップする。これは、実験2におけると同様に、マンガンの還元、DOC消費が微生物活動で起きていることを実証する。なお、グルコースの値が、21日目にも検出されるが、これは実験誤差と考えられる。

実験4：酸化還元境界層における微生物のDOC利用効率の実験的把握

実験3により、微生物活動によるマンガン還元と平行してDOCの消費があることが実験的に認められた。微生物活動によるマンガン還元に伴って起こる有機炭素の消費は、マンガン還元の水素供与体として使われる部分と、マンガン還元微

生物の増殖に必要な炭素源として用いられる部分と、他の微生物に用いられる部分とがある。マンガン還元菌の増殖に用いられるDOCと、水素供与体に用いられるDOCの相対的な割合を明らかにするため、マンガン還元菌の発達する代表的な時期と考えられる9月下旬に、前述の方法で述べたように、現場の植物プランクトンを用いて $DO^{14}C$ を作り、それを用いて、酸化還元境界層の5mの試水に δMnO_2 を添加したものと、 δMnO_2 を添加しないコントロールについて、10時間インキュベート後、メンブランフィルター(0.22 μm)でろ別し、フィルター上にろ別されたものを菌体同化量、ろ液中の $^{14}CO_2$ 量が無機化量として、両者の相対値から細菌によるDOCの同化と無機化への関与度を調べた。

その結果、 δMnO_2 を添加した系では、添加しない系に比べて $DO^{14}C$ 無機化活性の促進(14.4%)が認められた。メンブランフィルター上に残るもの、即ち、微生物の菌体に同化されるものは、微生物による全利用($DO^{14}C$ の菌体への同化量と無機化による $^{14}CO_2$ 生成量の合計)の $63.7 \pm 0.3\%$ であった。

4) 考察

PMnが集積し、 Mn^{2+} のマンガンの増加が始まる深見池の酸化還元境界層(3.0-5m)において、マンガン還元菌の局在と、DOCの鉛直分布における極小値が見い出された。これらの結果は、これら酸化還元境界層で、有機物を消費してマンガン還元反応が進んでいる可能性を暗示する。

この内容を検討するために、本研究では現場湖沼水の培養実験により、マンガンの還元と有機物の消費の関係を実験的に調べ、マンガンの還元反応の他に有機物が他のプロセスで消費されていることが示された。しかし、現場での深見池の酸化還元境界層におけるDOC変動が全く他の要因で支配されるならば、微生物活動と結びつけて論議するのは無意味となる。そこで、現場におけるDOC減少を左右する要因について先ず考察を行なう。

酸化還元境界層におけるDOCの変動を左右する因子は、その時における生物活動と懸濁態有機炭素(POC)からの溶出によるDOC生産、微生物活動や物理化学的要因によるDOC消費、他の水塊との間のDOC移送がある。今、水平的にはDOC、POC分布は均一であり、かつ拡散によるDOCの鉛直的輸送のみあると考えると、酸化

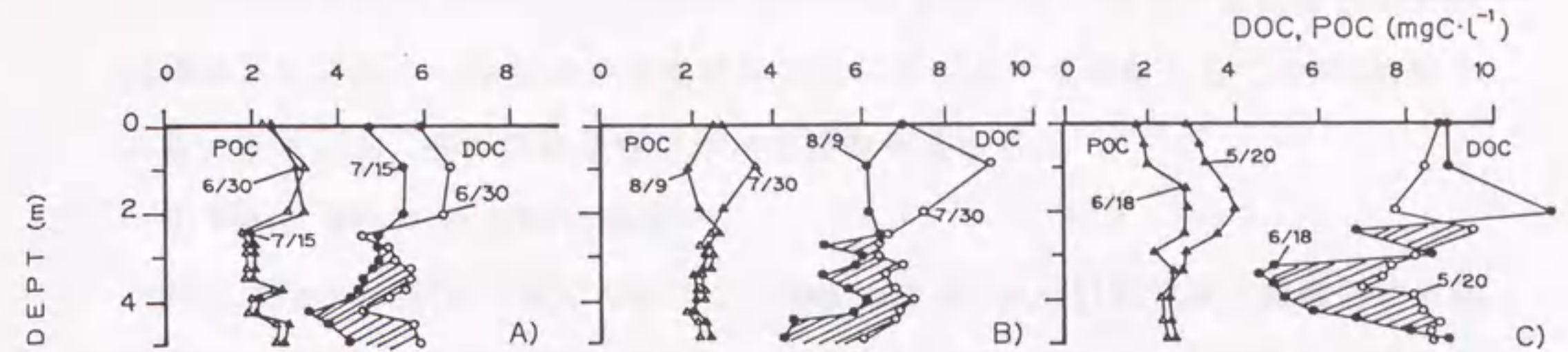


図5-6 DOCとPOCの経時変動

図上：酸化還元境界層のDOCとPOCの2期間における鉛直分布。

(////)はこの間の濃度減少を示す

A):1986年6月30日~7月15日、 B):1986年7月30日~8月9日、 C):1987年5月30日~6月18日

還元境界層のDOC変動は、同じ層内におけるDOCの供給と消費で大きく決められると考えて良い。DOCは、酸化還元境界層で鉛直上方からの供給やPOCからも僅かに生産されるものと考え、次の3つの期間、(A)1986年6月30日~7月15日、(B)1986年7月30日~8月9日、(C)1987年5月20日~6月18日におけるPOC、DOCの経時変化を調べた。

図5-6に示すように、それぞれの期間、POC量は表水層において減少が見られるが、2-3m以深の酸化還元境界層における経時変動は少ない。これに対し、DOCは、表水層、深水層共に大きく減少し、鉛直上方からの供給の影響は少ないと判断される。2-5m層の水柱について計算すると、A、B、Cの各期間における平均減少速度は $\text{mgC} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ として、DOCは0.079、0.095、0.22であるのに対して、POCは0.0082、0.0075、0.0072と一桁以上小さい。従って、これらの3期間を通じての平均値として見ると、POCの変化はDOC変化の1/10以下にしか過ぎない。これは酸化還元境界層における微生物活動と共役して起こる有機物消費を考えるに当たり、現場で見られるDOC減少を基に論議を進めることが可能であることを示す。

酸化還元境界層においてDOCの減少を引き起こす機構としては、上記の微生物活動による消費を考えると次の6つがある。①PMn及び懸濁態鉄(PFe)へのDOCの吸着、②Mn及びFeの酸化物によるDOCの化学的酸化、③マンガン還元菌によるマンガン還元に必要な水素供与体としてのDOCの利用と菌体生産へのDOC利用、④脱窒素菌による炭素、エネルギー源としてのDOC利用(Terai et al., 1987)、

⑤紅色非硫黄細菌 (Pfennig, 1967) による水素供与体の利用と炭素源としての利用並びに⑥他の一般従属栄養細菌等によるエネルギー炭素源としてのDOC消費である。以下、①、②、③の過程について論議を進める。

① PMn、PFeへのDOCの吸着

PMn、PFeへのDOCの吸着について、Stumm and Morgan (1981)は、実験的に有機物の多くは Mn^{2+} や Fe^{2+} の酸化により生成される二酸化マンガン (MnO_2)、水酸化鉄 ($Fe(OH)_3$) の懸濁態に吸着されると報告した。深見池の酸化還元境界層において、 Mn^{2+} や Fe^{2+} の酸化で生じるPMn、PFeにDOC吸着が顕著であれば、POCの鉛直分布において、この層で若干高いPOC濃度が測定されるはずである。しかし、POCの鉛直分布からは MnO_2 の高濁度層で有意なPOCの増加は認められなかった。従って、吸着があっても、DOC濃度の減少をもたらすほどに顕著な吸着はなかったと判断して良い。特に、鉄については後述の様に、PFeがPMn層の下層で出現するため、その寄与度はより少ないと考えて良い。

② DOCの化学的酸化

酸化還元境界層における、DOC減少の第2の可能性として、Fe(III)のFe(II)への化学的還元に伴うDOCの消費が考えられる (Verdouw and Dekkers, 1980)。Fe(III)の水和酸化物である懸濁体鉄 (PFe) の極大値は、 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ の変化の酸化還元電位が $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$ より低いため、酸化マンガン懸濁物の極大値よりも深い深度で出現するのが常である (Koyama and Tomino, 1967)。本観測においても、PFe極大値はPMn極大値層の50cm~75cm下層で見られるが、鉛直分布におけるDOCの減少層はPMn極大層かこれよりも上層で出現している。このことから、深見池に見られるDOC減少への鉄の化学的還元の寄与度は少ないと考えて良い。

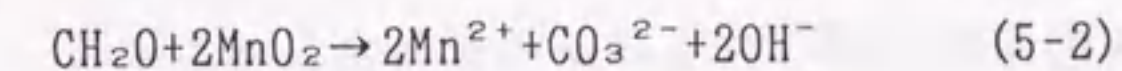
なお、本実験2において、 $HgCl_2$ を加えた実験系で僅かなDOC減少が観測された。この僅かなDOC減少は MnO_2 による無機的なDOCの酸化による消費及び吸着と考えられる。B5-4で示した試水の濃縮系と $HgCl_2$ 添加系とのDOC減少の直線の変化の傾き比から、0.068(6.8%)が得られ、吸着はどちらの系にも同様にあるとすれば、この値はPMnによる無機的なDOC消費と推定された。

③ マンガン還元菌によるDOC利用

海洋や土壌でのマンガン還元は有機物の微生物的無機化と共役して起こる

(Mann and Quastel, 1946; Hochster and Quastel, 1951)。Ehrlich (1963, 1966, 1968)やTrimble and Ehrlich (1968, 1970)は電子供与体としてグルコースを用いて、バクテリアがMn(IV)をMn(II)に還元することをマンガンノジュールで示した。湖水では、Ingols and Wilroy (1963)はバクテリアによる二酸化マンガンの還元において、リグニンとタンニンの添加はMn(II)の生成を促進することを報告した。Dubinina (1973)は湖底堆積物に沈降したマンガン酸化物は、多くの微生物の還元的活性により還元されることを報告した。加村と吉田(1971)はMnO₂/Mn(II)の反応が起こる酸化還元電位より下位の還元菌は、70%以上MnO₂還元能を有すると報告している。

微生物活動によりマンガンが還元される場合、基質としての有機物(CH₂O)がマンガンの還元により、無機化されたとすると、その反応は、次の式で表される。



この反応における変化のモル比はMn:C=2:1でなければならない。しかし、本研究において、深見池の酸化還元境界層より採取した湖水を用いての培養実験では、(5-2)式から理論的に期待されるより、はるかに多くのDOCが消費された。即ち、深見池の酸化還元境界層の培養実験1では、1モルのマンガン還元に対して、5.78モルのDOC消費があった。又、実験2の湖水を濃縮した系では、マンガン1モルに対してDOC14モルの消費があった。グルコースとMnO₂を添加した実験3では1モルのマンガン還元に対して、11モルのグルコースの消費と1.7モルのグルコースの無機化があった。(5-2)式に示したマンガン還元菌による有機物利用の化学量論的式から判断して、マンガン1モルの還元には水素供与体として酸化無機化される有機物は0.5モルであるので、消費されたDOCの内、実験1では0.5モル/5.78モル=8.65%が、実験2では0.5モル/14=3.57%、実験3では0.5モル/11=4.55%が水素供与体としてマンガン還元を利用されたと考えて良い。残りのDOC消費はマンガン還元菌の菌体生産における利用と、他の従属栄養生物による利用と判断される。

マンガン還元菌の菌体生産に伴うDOCの同化利用速度は直接現場で把握することは出来ないが、酸化還元境界層から取られた試水について、DO¹⁴Cを用いて、MnO₂を添加したものと、無添加のものとのDO¹⁴C取り込み量の差を求めた培養実

験（実験4）により、菌体生産効率は64%、水素供与体として無機分解された割合は36%であることが示された。

Terai (1987) は ^{14}C 標識酢酸塩を用いて、深見池と木崎湖における酸化還元境界層（それぞれ4-4.5m層、21-24m層）における菌体生産と無機化の割合を求め、それぞれ66%、34%の値を得ている。Kato and Stable (1984) はConstance湖において、 DO^{14}C （植物プランクトンの細胞外排出有機物）、グルコースのいずれも無機化効率 $48 \pm 14\%$ であるとしている。又、Kato and Sakamoto (1983) は木崎湖におけるアミノ酸、グルコースの無機化効率を36%、32-42%（平均37%）と報告し、本研究で得られた値と非常に近い。この菌体生産効率がマンガン還元菌の菌体生産効率を示すとすれば、実験3におけるグルコース11モルの内 $0.5 \times 100 / 36 = 1.39$ モルはマンガン還元菌に利用され、 $11 - 1.4 = 9.6$ モルは他の微生物利用による消費と推定できる。これは、グルコース全消費のそれぞれ13%、87%に相当する。同じように、実験1の結果が、深見池の酸化還元境界層の現場におけるマンガン還元と有機物消費の結果を反映しているとするれば、同実験で見られたDOC消費の内、マンガン還元に伴うDOCの無機化率は8.7%、マンガン還元菌の菌体生産利用率は15.6%、及び他の従属栄養微生物の利用76%は、現場水塊における夫々の変化を示していると考えて良い。なお、実験3における菌体生産効率は、自然湖水についての実験1の菌体生産効率より低い。これは、実験3は炭素源と MnO_2 が濃縮された系であったために、菌体生産効率が低くなったためではないかと判断される。又、実験2の湖水を濃縮した系においても、菌体生産効率は、DOC消費の10%と低い。以上の理由から、深見池におけるマンガン還元に伴う炭素収支の計算には、人為的变化を加えていない実験1の結果を用いることで近似できると判断される。

5) まとめ

夏期成層期深見池の調査において、 MnO_2 の集積があり、 Mn^{2+} が深さと共に増加を始める3.5~5m深度の酸化還元境界層でDOCの鉛直分布に極小値が見出された。この層に、 $10^2 \sim 10^3 \text{ cells} \cdot \text{ml}^{-1}$ レベルのマンガン還元菌の局在的分布が夏の成層期に見られた。なお、 δMnO_2 を添加した試水の培養で、 DO^{14}C 無機化の促進(14%)が認められた。

深見池の酸化還元境界層より採取した試水を用い、 $DO^{14}C$ の菌体への同化と無機化に伴うバクテリアの菌体生産と無機化効率を求め、同化率64%、無機化率36%が得られた。

酸化還元境界層より取られた湖水をそのまま培養した系、濃縮PMnやグルコースを添加した培養系において、微生物作用によるDOC消費と平行して、PMnが Mn^{2+} に還元されることが認められた。マンガン還元1モルに対するDOC、グルコースの減少は、自然湖水系で5.8モル、湖水の濃縮系で14モル、グルコース系で11モルであった。

試水をそのまま培養したとき、マンガン還元菌によるDOC消費率8.7%が、最も現場に近い値と判断された。同化効率による菌体生産を加味すると、マンガン還元によるDOC消費は、全DOC消費の24%となった。又、 $HgCl_2$ を添加した系における変化より無機的なPMnによるDOC消費は6.8%と推定された。

1) はじめに

湖沼内の物質循環において、一次生産者の生産活動に伴い、水中の各種溶存無機物はプランクトン体内に取り込まれ、有機物となる。一方、生産された有機物は動物プランクトンやバクテリアの作用で分解を受けながら、他の沈降無機物と共に水中を沈降し、堆積する。特に、深見池では、表水層において植物プランクトンの生産があると共に、酸化還元境界層付近には、各種光合成細菌の生産があるため、湖沼全体の内部生産に由来する深水層への沈降もかなり大きいと考えられる。上野(1952)によれば、1952年に深見池の最大深度は9.3mとしたが、1978年の測深結果では、8.5mと浅くなっている。流出排水口の位置が動いていないことから考えて、30年の間に水位の変化がなかろうと考えられる。第2章で述べたように本湖では富栄養化が著しく、一次生産が高まり、湖底への有機物堆積が増えたと判断される。

深見池の酸化還元境界層付近では、還元層から上方に移送された Mn^{2+} が酸化層で酸化されると懸濁態マンガンとなる。一般にこの懸濁態マンガンの濃度が非常に大きいときには、褐色の濁りをもたらす(Spencer et al., 1972; 塩沢ら, 1978)。Davison et al. (1982)はLake Estwaiteの研究で、中層部における粒状マンガンの供給には、湖底堆積物から溶出した $Mn(II)$ が酸化層で酸化されたものばかりでなく、外部から供給された沈降性粒子マンガンの大きな影響を持つとした。この様に、成層した湖沼の還元的深水層中の溶存態マンガンの主な供給源としては、沈降中の懸濁物質、湖底堆積物(Spencer et al., 1972; Davison, 1981; Davison and Woof, 1984)及び湖底堆積物間隙水中(Davison and Tipping, 1984)からの溶出とがあり、それぞれの供給における重要性は個々の湖で異なると考えられる。

このような沈降堆積過程の内容とそれが深見池の炭素、マンガン循環に占める位置を明らかにするため、湖内での生産による有機物沈降と、酸化還元の変化に伴うマンガンの沈降粒子量を求めた。

2) 方法

1978年から1979年までの2年間にわたり、2週間毎に3mと6mの深度でトラップ実験を試みた。用いた装置は、塩化ビニール製トラップ（高さ32.3cm、内径4.2cm）で、これの2セットを湖心の水深3mと6mに設置し、2週間ごとに回収、沈降粒子を採集した。回収物はガラス繊維ろ紙（ワットマン GF/C, 47mm、430℃で3時間空焼きしたもの）でろ過後、105℃で乾燥し沈澱物を秤量、その一部をPOC、PONの分析に供し、CHNコダー（YANAKO MT-3型）で定量、他はテフロン加圧分解容器を用い王水で溶解し、マンガンと鉄（原子吸光法）の分析に供した。

3) 結果

3-1 沈降粒子のフラックス

乾燥重量に換算した全沈降粒子（乾燥重量、 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ）、粒状有機炭素（POC、 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ）及びマンガンの沈降フラックス（ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ）の季節変化を図6-1、図6-2、図6-3に、更にそれぞれの四季別平均値（春：3、4、5月、夏：6、7、8、9、10月中旬、秋：10下旬、11月、冬：12、1、2月）とFe/Mn比を図6-4にそれぞれ示す。深度3mにおける全沈降フラックスの最大値は $36\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ （11月）、6mでは $41\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ （12月初め）である。6月から9月の成層期には両深度とも小さくなるが、3mと6mとの比較では、6m層の方が大きく、これは後に述べる様に、酸化還元境界層における光合成硫黄細菌の高い生産の結果と考えられる。

マンガン沈降フラックスの季節変化は、水深3mと6mとで類似した季節変化のパターンが認められた。沈降フラックスは6月から9月の成層期に小さく（平均値3m： $0.005\text{ gMn}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ；6m： $0.005\text{ gMn}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ）、循環期初期の11月に大きく（3mと6mの深度での最大値は $0.104\text{ gMn}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ と $0.175\text{ gMn}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ）、それ以後の循環期に小さくなる傾向が見られる。平均値では3mで $0.043\text{ gMn}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 、6mで $0.041\text{ gMn}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ がそれぞれ得られた。

この様に、循環期の始めにマンガンが大きい理由は、深水層に集積している溶解態マンガンの拡散と湖水の鉛直混合により上層に移動し、酸化物を生成し、沈澱するためと考えられる。

有機態沈降フラックスについて見ると、図6-2に示したように、年間を通じて、

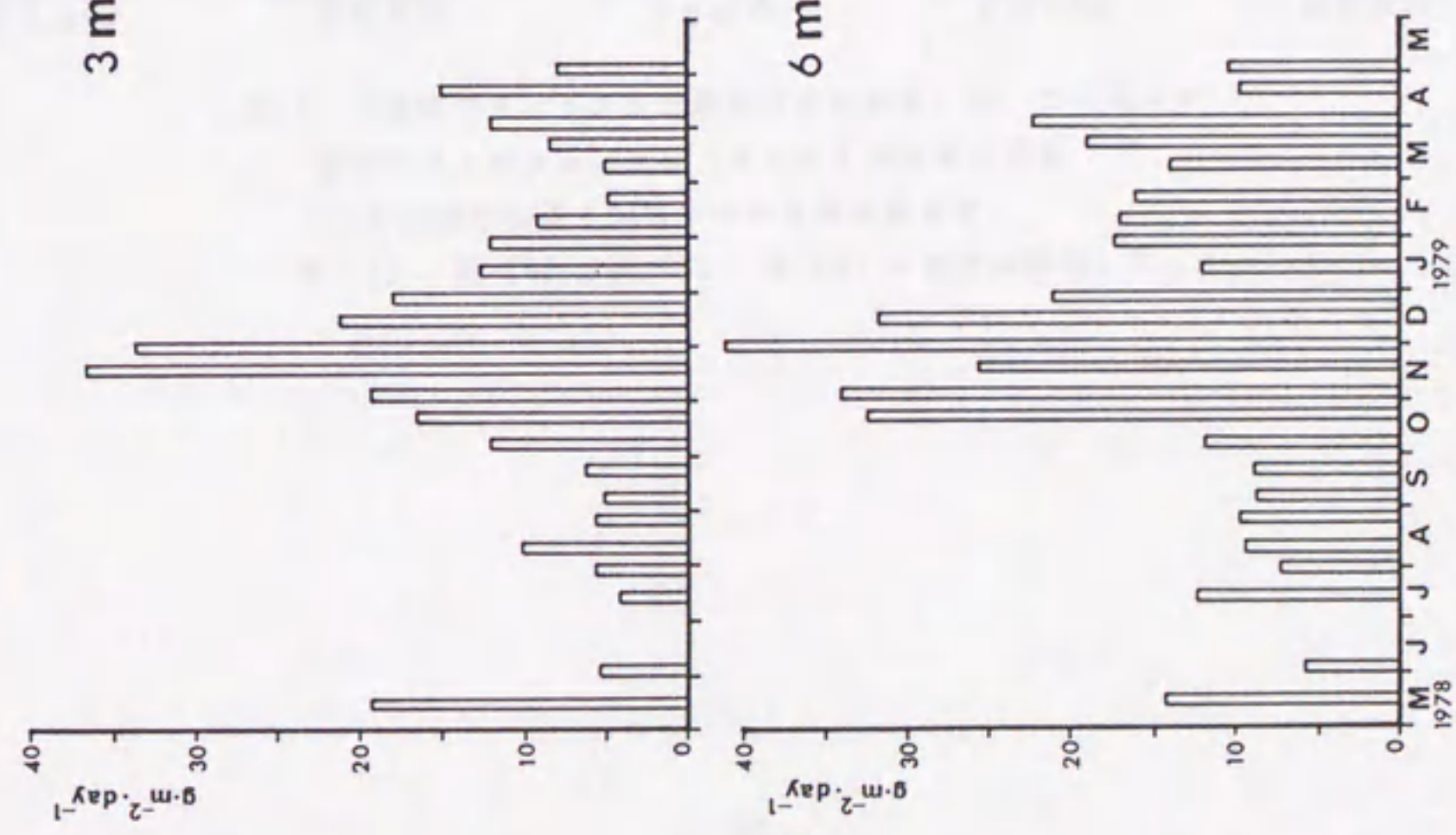


図6-1 沈降粒子のフラックス重量 ($g \cdot m^{-2} \cdot day^{-1}$) の季節変化
 採集：湖心において、3m (図上側) と6m (図下側) にプラスチック製トラップ (500ml, 表面積15.5cm²; 高さ15.5cm, 直径2.2cm) を設置し、1978年~1979年に2週間ごとに回収。

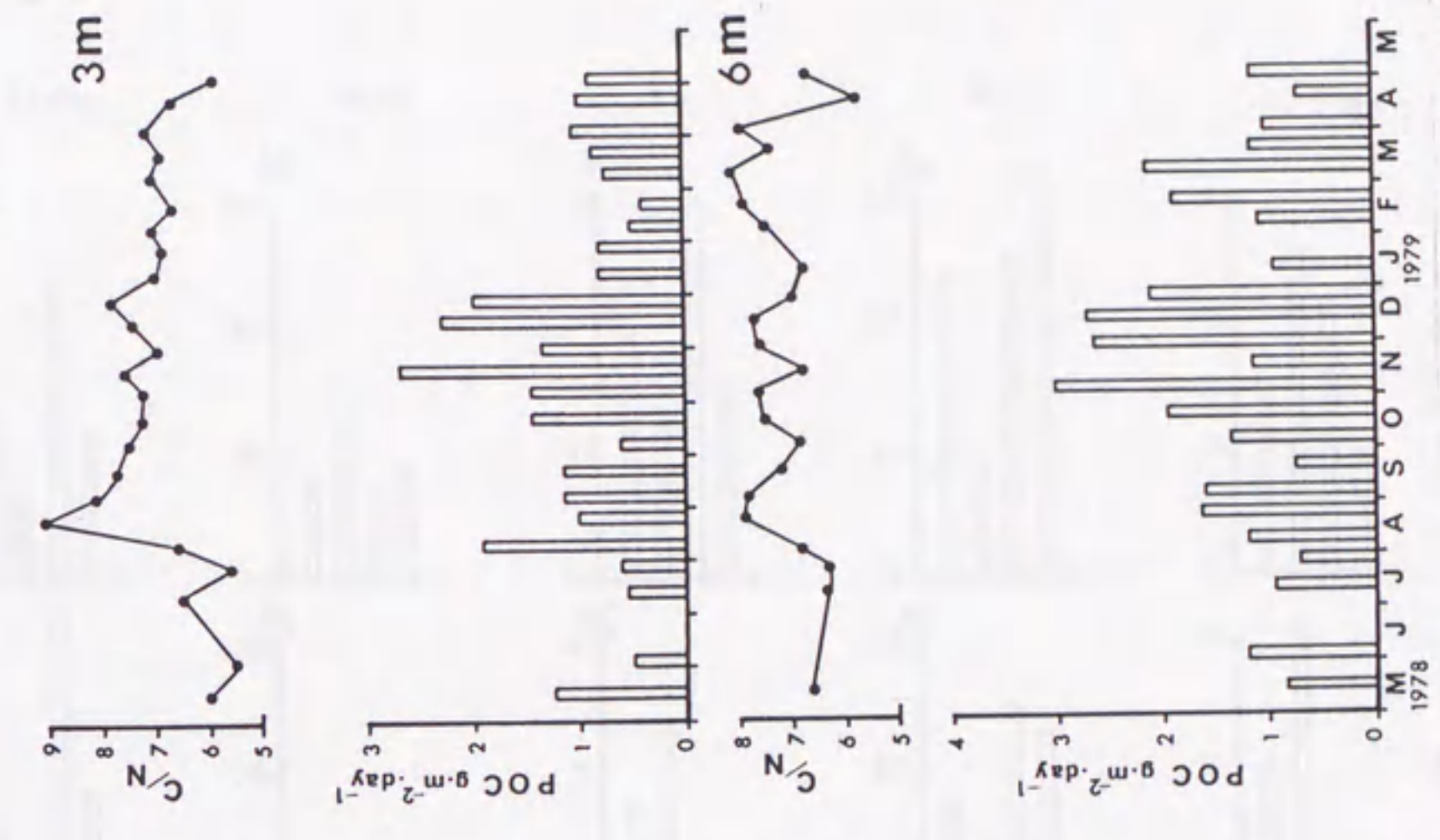


図6-2有機炭素沈降フラックス ($g \cdot m^{-2} \cdot day^{-1}$) とC/Nの季節変化 (図6-1参照)

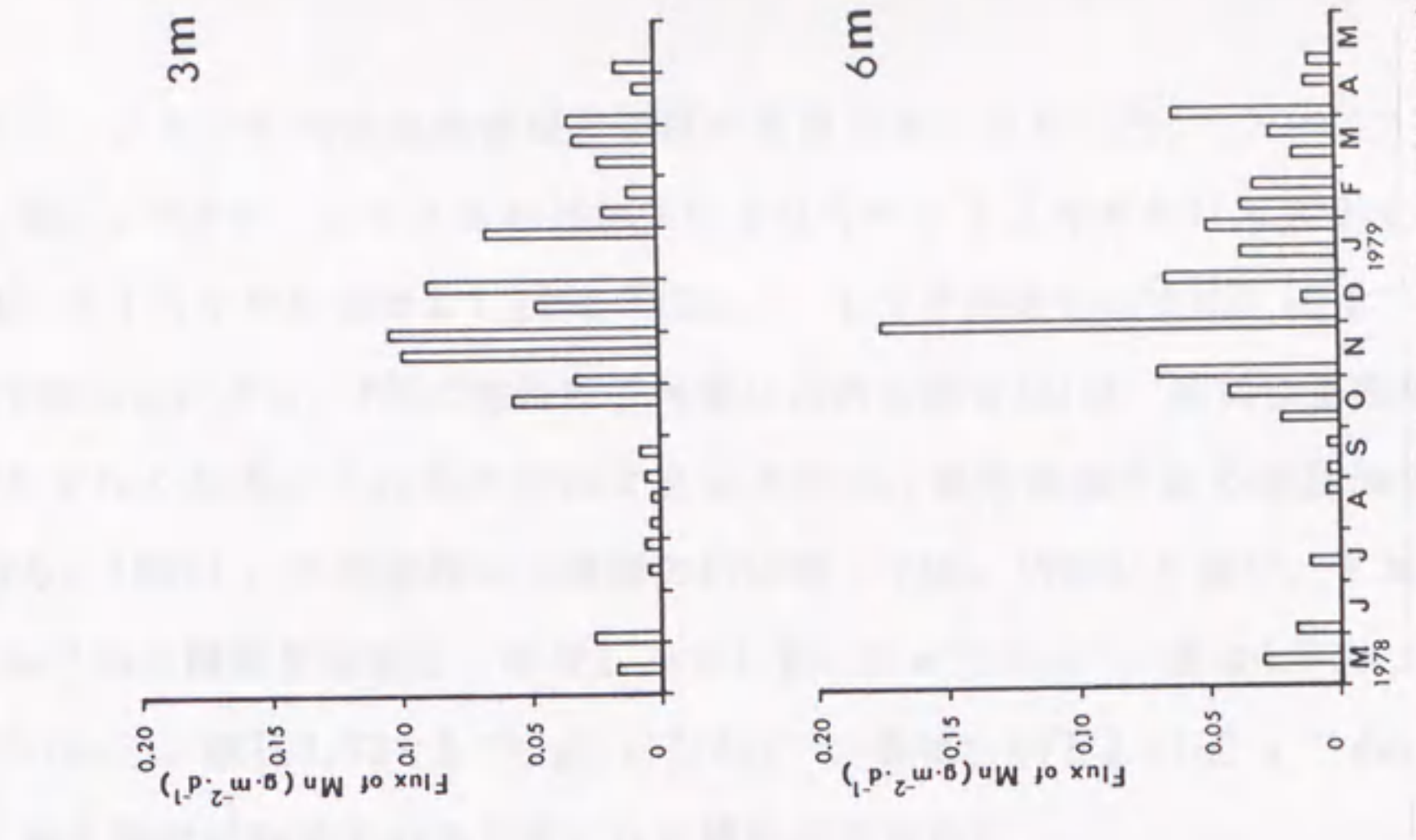


図6-3 マンガン沈降フラックス ($g \cdot m^{-2} \cdot day^{-1}$) の季節変化 (図6-1参照)

植物プランクトンと光合成緑色硫黄細菌の生産が高いため、POCフラックスは大きい。特に、POCフラックスは3mと6m共に10月から12月にかけて大きく、最大値は、11月中旬に3mで $2.7 \text{ gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、11月始めに6mでは $3 \text{ gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ であった。また、POCの沈降粒子重量に占める割合(%)は、秋には夏期の約1/2と少なくなる。これらの沈降フラックスは、富栄養湖である諏訪湖の2倍(渡辺ら、1982)、中栄養湖の木崎湖の約10倍(小山、1980)と高い。また、POCの3mと6mの期間平均値は、春は 1.34 と $1.29 \text{ gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、夏は 1.01 と $1.18 \text{ gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、秋は 1.73 と $2.19 \text{ gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、冬は 1.09 と $2.11 \text{ gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となり、春を除けば6mの方がやや高くなる傾向が示された。

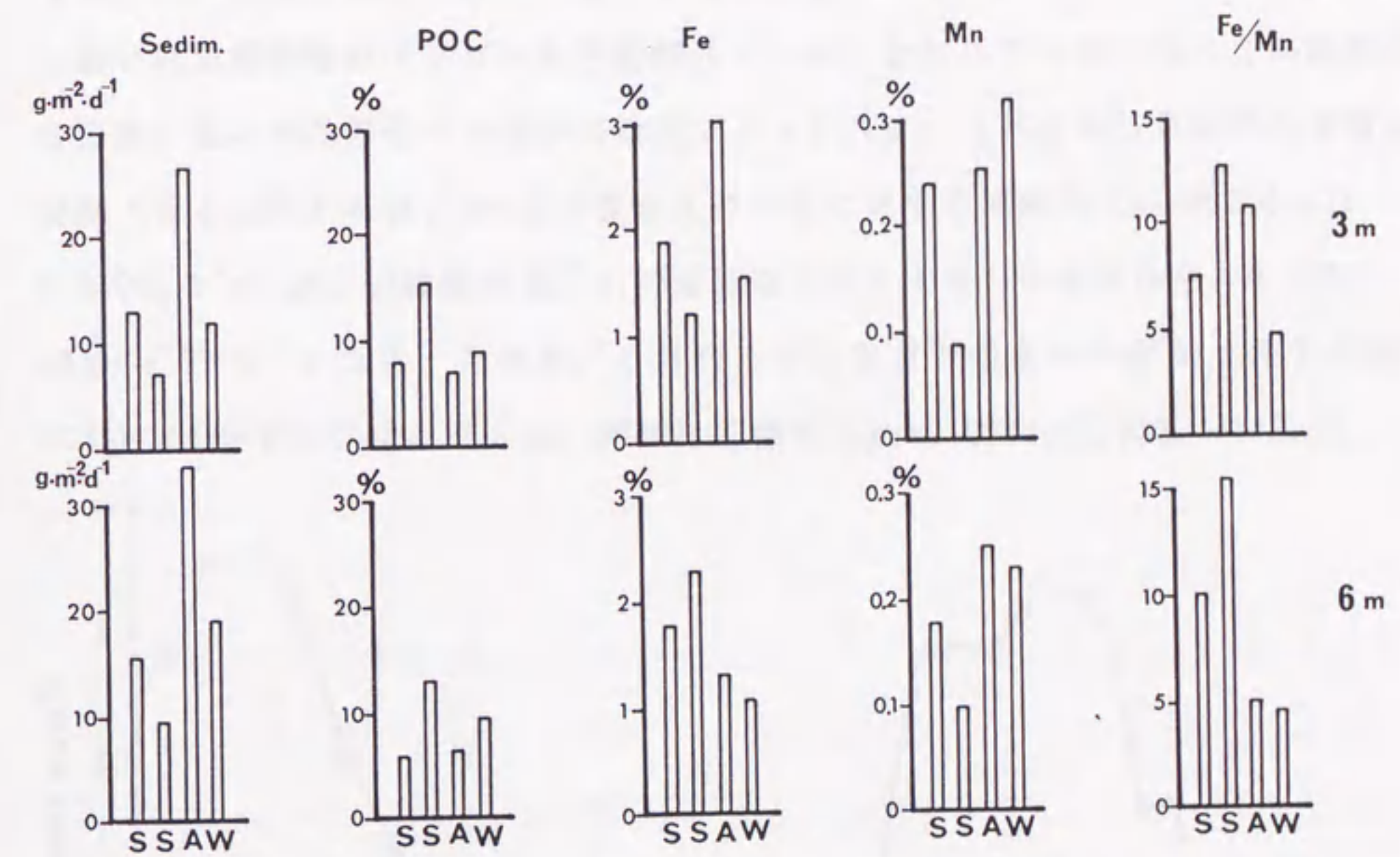


図4 全沈降フラックスと沈降粒子中の炭素、鉄、マンガン百分率およびFe/Mn(モル比)の四季平均値
1978年~1979年の3m層と6m層における測定結果を、
春(S)、夏(S)、秋(A)、冬(W)の四季に整理した。

3-2 マンガンの溶存化と懸濁化

DMnのPMnへの変化過程と、その季節変化を明らかにするため、1978年7月から1979年10月までの1年間における溶存態と懸濁態のマンガンの水柱内における現存量($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)の変動を図6-5示す。1978年と1979年の変化はほぼ同様であった。4月の下旬より5月の中旬にかけてDMnの顕著な増加がある。この変化は、DMnの鉛直濃度勾配最大値が、3月下旬から7月29日まで、5.5m-6.0m層→5.0m-5.5m層→4.5m-5.0m層→4.0m-4.5m層へ徐々に浅い方へ上ってゆくことと平行して起きている。

夏期の成層期に湖水中に溶存態として存在したマンガンを、循環期に酸化されて沈降し、湖底表面に沈積し、湖水の還元状態が強まると共に再び溶出する溶解し易い湖底堆積物のマンガンを再溶解性マンガンを以下に述べる。この湖底泥の溶解し易い再溶解性マンガンの溶出フラックスは、3月から5月初めの成層発達期(54日間)には、DMn現存量変化の日数に対する回帰式($y_1=0.0081x_1+0.0100$, $r^2=0.95$; y_1 は現存量、 x_1 の基線は3月11日)の傾きから、 $0.0081 \text{ gMn}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ となる。その後、5月初めから6月下旬までの期間(37日間)におけるDMn溶出フラックスは、同様に回帰式($y_2=0.093x_2+0.623$, $r^2=0.97$;

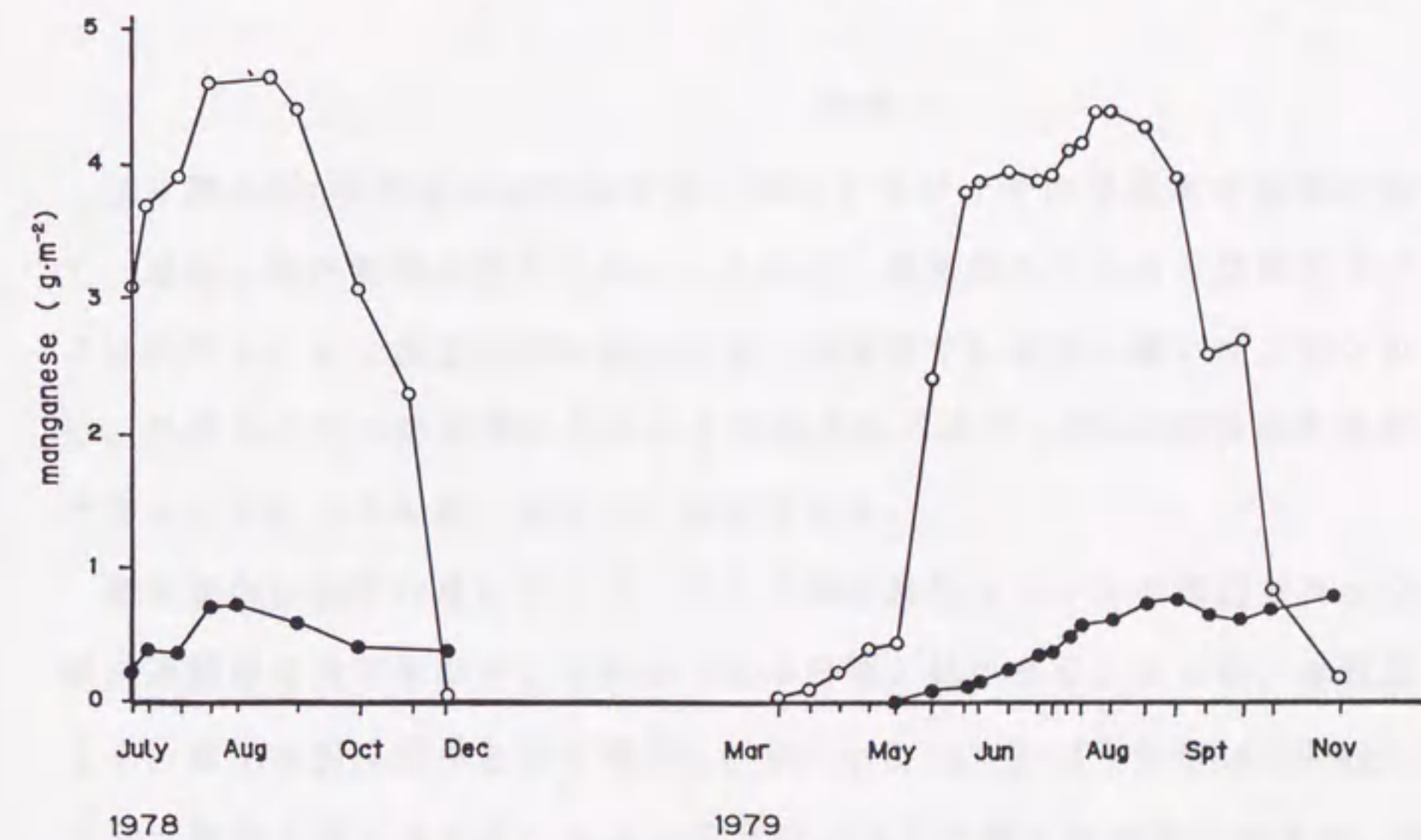


図6-5 深見池におけるマンガンの現存量の変化
湖水中の溶存態(○)と懸濁態(●)のマンガンの現存量
($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)の1978年から1979年の結果を示した。

y_2 は現存量、 x_2 の基線は5月4日)の傾きから、 $0.093 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ と非常に大きくなる。この理由は、5月初めから6月下旬にかけ、水温躍層の発達が進むと共に、深水層の水温が急速に上がり、深層の還元化が促進され、4月下旬までは7m以深で $0.5 \text{ mgH}_2\text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ であった H_2S 濃度が、4mで $0.5 \text{ mgH}_2\text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ 、湖底泥直上水で $6 \text{ mgH}_2\text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ と急上昇しすることが示すように、還元層が発達するためと考えられる(図2-3、下)。この様にして、6月下旬の成層期前期までに深水層中には約 $4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ のDMnの蓄積が生じる。

他方、酸化還元境界層におけるPMn蓄積速度は、5月初めから7月下旬(86日間)におけるPMn現存量変化の日数に対する回帰式($y_3=0.0064x_3-0.0543$, $r^2=0.95$; y_3 は現存量、 x_3 の基線は5月4日)の傾きから、 $0.0064 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ となり、その後のPMn蓄積量はほぼ一定となる。なお、この成層期間を通じての平均値として、PMnの現存量は成層前期で $0.30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 、成層後期で $0.40 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ となり、DMnは $3.88 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ と $4.04 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ であった(総量は、図2-2の深見池湖盆形態計測表の各深度の面積と今回の測定結果から、PMn: 8 kg、DMn: 21 kgと推定される)。成層期が終わり、湖水の循環が始まると、DMn現存量は急激に減少し、これに対応してPMnが増加、循環期には $\text{DMn} < \text{PMn}$ となる。

4) 考察

深水層のDMn現存量は成層期中期に増加するが、その後湖水の循環が始まるまで、ほぼ一定の傾向が認められた。これは、成層期のマンガン沈降粒子フラックスは小さく、かつ後述の様に湖水の還元的環境でも溶解し難いマンガン粒子のため、外来性のものの影響が少ないと判断されるので、DMnの増加は間隙水からのフラックスによるものであると、推定される。

湖底泥から溶解し易いマンガンである再溶解性マンガンの溶出フラックスは成層発達期の3月下旬から5月初め(54日間)は小さく、その後、水温変化が大きく、硫化水素濃度が急速に増加し、4mで $0.5 \text{ mgH}_2\text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ から8mで $6 \text{ mgH}_2\text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ と還元層が上昇するに伴い6月下旬まで(37日間)は非常に大きい。DMn現存量の日変化のそれぞれの回帰式の傾きから、 $8.1 \text{ mgMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $93 \text{ mgMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ と推定される。この値は、Elderfield (1976)による内湾での0.16-16

$\text{mgMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、Schaanning (1988)のDrammens fjordにおける、11 or 1-6 $\text{mgMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ の報告と溶出初期の値は非常に近かったが、5月から6月の急速な溶出フラックスは非常に大きいと示唆される。これらの湖底泥からのマンガン溶出に、マンガン還元菌が作用していることはいずれも推定されているが、その溶出メカニズムやその量的な把握については今後の課題といえる。

マンガンの沈降に関しては、Davison et al. (1982)はEsthwaite Water湖の循環期に $0.0041 \sim 0.0193 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ であること、Stabel and Kleiner (1983)はConstance湖において、循環期のMnフラックスは $0.002 \sim 0.023 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、また、年間のマンガン沈降量は全沈降粒子量の $0.001 \sim 1.32\%$ を占めるが、停滞期には 0.001% 以下に低下するとそれぞれ報告した。なお、微生物が関与しているかについての報告はいずれもない。深見池の循環期におけるマンガンのフラックスは平均で3mで $0.041 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、4mで $0.042 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ と上記のいずれの湖よりも大きい。又、全沈降フラックスに占める割合は 0.1 から 0.32% であるので、Constance湖と同程度と考えられる。

成層期を通じての平均としてマンガン沈降粒子フラックスは3mと6mで $0.005 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ と同値であることから外来性と推定され、かつ、このマンガン沈降粒子は還元的環境である6mにおいても溶解せず、粒状マンガンとしてトラップされることから判断して、強酸以外には溶解し難いマンガンと推定される。そのため、湖底に、徐々に堆積すると考えられる。

循環期のマンガン沈降粒子の平均は、3m層と6m層で $0.043 \sim 0.041 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ と大きい。この理由は成層期間、深水層に集積していた溶存態マンガンを酸化され、これが徐々に沈降していると考えられ、このマンガン粒子が湖底に沈積し、次年度の供給源になると示唆される。

粒状有機炭素のフラックスは成層期後期の10月は少なく、循環期初期の11月から12月に大きい変化を示し、沈降粒子全量フラックスの季節変化とは必ずしも対応しない。これに対して、懸濁態マンガンと懸濁態鉄のフラックスは秋に大きい。これはこの時期までに深水層に溶存態として集積したマンガンと鉄が湖水の循環が始まると共に酸化され懸濁化し、沈降し始めたためと考えられる。

粒状有機炭素のフラックスの3mと6mとの平均値の比較において、夏に 1.01 と

1.18 $\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、秋に1.73と2.19 $\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ と、6mの方がやや高くなる傾向が示された。これは、酸化還元境界層における光合成硫黄細菌の生産活動に原因するのではないかと判断される。

四季別に整理した図から明瞭に判断できるように、秋には全沈降フラックスは大きくなるが、POCのフラックスはむしろ小さくなり、逆にマンガンが大きくなることが注目された。この理由は深水層に集積している溶存態マンガンが湖水の混合により上層に移動し、酸化物を生成し、沈澱することを意味していると考えられる。

湖底堆積物表面の平均含水量(82%)、比重(1.076)および全沈降フラックスの四季の平均値(深度6mについて、春:95日;15.7 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、夏:130日;9.61 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、秋:50日;33.6 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、冬:90日;18.6 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$)から小山ら(1989)の方法により年間全沈降フラックスの厚さを算出すると3.1 $\text{cm}\cdot\text{year}^{-1}$ となる。

5) まとめ

成層期のマンガン沈降粒子フラックスは、3m層と6m層でいずれも0.005 $\text{gMn}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となっていることから、これは外来性で、還元的環境でも溶解し難いマンガン粒子で、湖底堆積物として堆積すると推定された。

循環期においては、3m層と6m層で、0.043-0.041 $\text{gMn}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ とほぼ同値で、このマンガン粒子が湖底に沈積し、湖水が還元的になると再び溶出する再溶解性マンガンと示唆された。

湖底に沈積した、溶解し易い再溶解性マンガンの溶出フラックスは、湖水が還元状態になる3月下旬から認められるが、特に還元層が急速に発達する、5月初めから6月下旬かけて大きく、現存量の日変化の回帰式の傾きから0.093 $\text{gMn}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ となり、この間に深水層中のDMnの大部分(約4 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)が蓄積されることが認められた。

酸化還元境界層における懸濁態マンガンの蓄積速度は、5月初めから7月下旬までの現存量の日変化の回帰式の傾きから0.0064 $\text{gMn}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ で、それ以後はほぼ一定となった。

沈降粒子中のマンガンは、循環期については全沈降フラックス中の0.1から0.32%であった。

粒状有機炭素(POC)フラックスは3mと6m共に10月から12月にかけて大きく、最大値は、11月中旬に3mで $2.7 \text{ gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、11月始めに6mで $3 \text{ gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ であった。また、POCの沈降粒子重量に占める割合(%)は、秋には夏期の約1/2と少なくなる。

POCフラックスは、成層期の3mと6mとの比較において、6mの方が3mより高くなる傾向が示され、これは、酸化還元境界層における光合成硫黄細菌の生産に原因すると判断された。

全沈降フラックスは秋に大きくなるが、POCはむしろ小さくなり、逆にマンガンの大きく、深水層に集積している溶存態マンガンが湖水の混合により上層に移動し、酸化物を生成し、沈澱するためと考えられた。

1) 水柱内における各代謝の相互関連

半閉鎖的な湖沼生態系では、植物プランクトンなど独立栄養生物により生産された有機物は、生産層では従属栄養生物の生産を支えるが、有機物の一部は下方に沈降して深水層の還元化を遅らすとともに、沈降した有機物に依存する還元的な微生物代謝系を発達させる。本研究で調査項目となった深見池内の諸現象、諸変化の多くは、上述のような湖内における連鎖反応的な代謝の部分過程であり、それぞれ相互に密接に支配しあって、全体としての深見池における炭素とマンガンの循環を規定していると考えられる。

本研究で明らかにされた事実をもとに組み立てると、深見池における各部分代謝の相互関連は次の様になっていると判断される。まず、深見池生態系全体を特色づける場の特性は、湖盆が湖の表面積の割に深く、かつ風の影響を受け難いことである。このため、夏には極めて安定した水温成層構造が発達する。第2の特色は、湖外からの栄養塩の供給が多く、有機物の一次生産活動が活発であるため、深層への有機物供給が極めて多いことである。その結果、夏の成層期には特異的に、深水層は著しく還元的となる。そのうえ、湖水の硫酸イオンの濃度が高いため硫酸還元の進行により硫化水素が深水層に蓄積する。その結果、酸化還元境界層下部で、光合成硫黄細菌による有機物生産が進む。他方、酸化的表水層から沈降してきた粒状マンガンは、酸化還元境界層でマンガン還元菌の働き及び H_2S によって還元され2価のマンガンとなるが、その一部は有機態マンガンとなる。他方、酸化還元層の上部へ拡散で運ばれた2価のマンガンは酸化されて、懸濁態マンガンの高濁度層が発達する。酸化還元境界層の下部では、溶存無機マンガンと溶存有機物を使用しての紅色非硫黄細菌の増殖が局在的にすすむ。溶存有機物はマンガン還元菌や他の従属栄養細菌による利用が加わり、酸化還元境界層で有意な減少を示す。図7-1に深見池の夏期の水温成層期におけるこの様な各要素の鉛直分布の代表例を示すが、これらの分布パターンは上述の場の環境構造の中でおこる連鎖的な代謝反応の結果として作られると判断して良い。

2) 深見池における炭素代謝

本研究において、深見池生態系における炭素代謝は、夏の成層期と秋から冬にかけての湖水の循環期とで、その性格が大きく異なることを示した。夏の成層期は、水温躍層を境に密度成層が成立し、酸化的な表水層における植物プランクトンによる光合成と酸化還元境界層における緑色硫黄細菌による光合成で有機物の一次生産がすすむ。ここで作られた有機物の一部は生産層のなかで、動物プランクトンとバクテリアにより分解され、残りが深水層に沈降していく。1978～1980年の調査結果によると、一日当たりの平均値として夏期の生産層における植物プランクトンによる有機炭素の生産は $3.69 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ であり、このうちの $1.01 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 、つまり27%が、生産層下部の3mに沈降する。酸化還元境界層上部における光合成細菌による生産は、 ^{14}C 法による光合成活性の比較から、植物プランクトンの生産量の3.3%(p45)なので $0.12 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ となる。このため、酸化還元境界層下部の6mに沈降する有機炭素は、この光合成細菌の生産が加わるために、 $1.18 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ と大きくなる。従って、酸化還元境界層下部には、植物プランクトンと光合成細菌の生産の総計の $3.81 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ のうちの31%が沈降することになる。第5章で述べた生産層中のPOC、DOCの経時変化が、この期間の有機炭素の生産と分解沈降のバランスを示しているとすると、夏の成層期間の生産層における有機炭素の収支は、生産による増加よりは分解沈降による損失が大きく、深水層の還元化の進行に影響を与えていると判断される。

他方、冬の循環期では、表水層、深水層の界層分化がなくなり、全水柱が酸化的となり、期間平均として $3.28 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ の総生産の内、 $0.27 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ が呼吸で消費され、残りの $3.01 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ の70.0%の $2.11 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ が深水層に沈降する。このように、生産層で生産された有機炭素の深水層への沈降は、夏期 $1.18 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ (31%)、冬期 $2.11 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ (70%)と、冬期の方が大きい。この有機物沈降量とその一次生産に対する比率は、他の湖沼での報告値(Fukushima, et al., 1987)と比較して、著しく大きい。これは、富栄養湖で一次生産が著しく高く、かつ生産層下部が還元的であるのに水深が浅く、分解による損失が少ないためであると判断される。

酸化還元境界層で見られたDOCの変動は、水の流動による水平移送が無視できるものと仮定すると、拡散による供給と同層における微生物活動による生産と分解のバランスで決められると判断される。DOCの生産過程については、本研究では一切の情報をうることはできなかった。酸化還元境界層におけるDOCの分解消費については、同層から取られた試水の培養実験に基づく解析により、6-9月の期間平均として、無機化学的酸化による消費が一部(7%)認められた(第5章)他は、24%がマンガン還元菌による消費(第5章)、17%が紅色非硫黄細菌に利用(第4章)されていることが示された(図7-1)。従来、水域のDOCの分解消費に個々の菌群がどの程度寄与しているのかを明らかにした報告はないが、本研究において、酸化還元境界層に局在するマンガン還元菌と紅色非硫黄細菌により、DOC

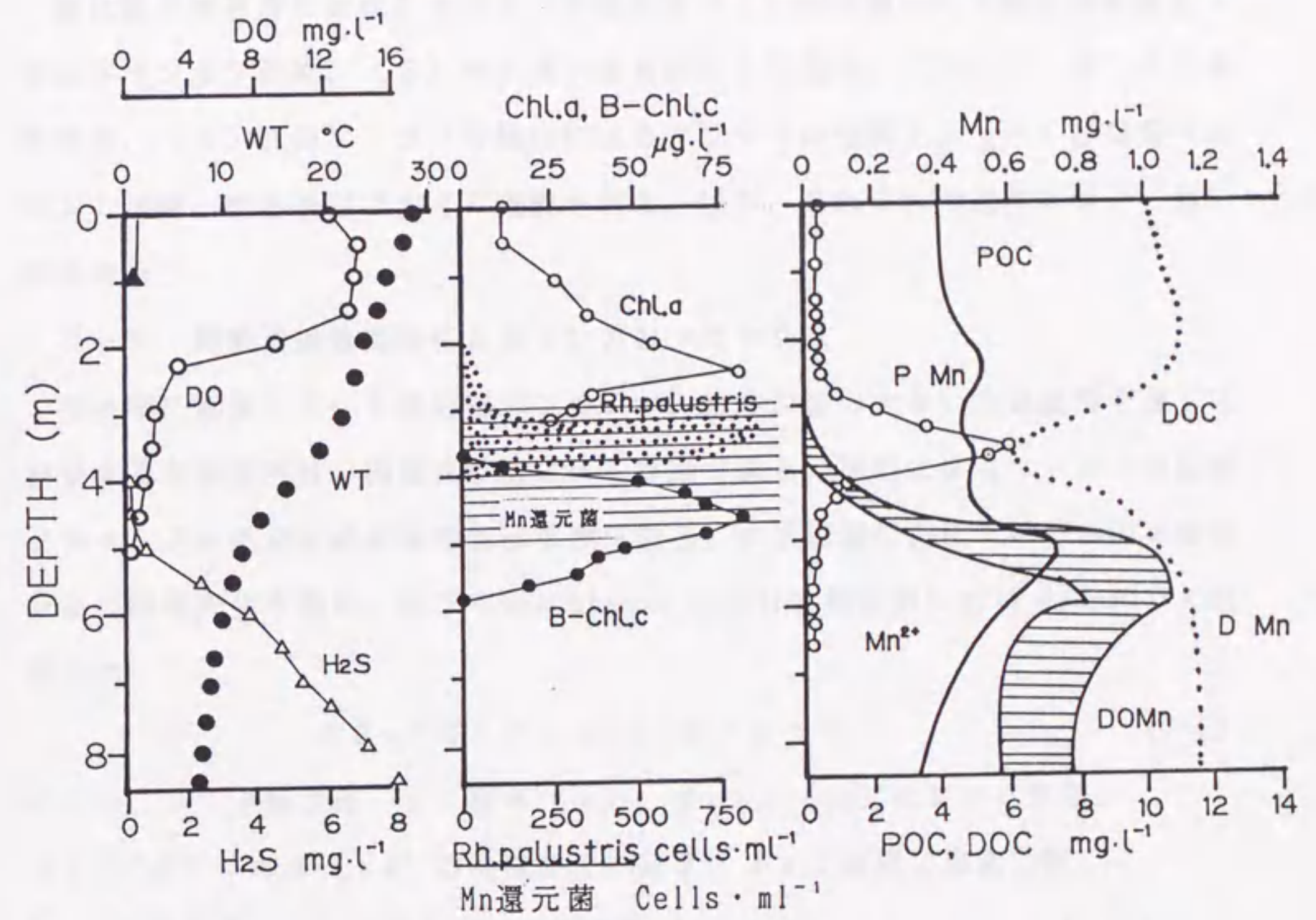


図7-1 深見池の成層期における植物プランクトン・光合成バクテリア・マンガン還元菌・マンガン・DOC・POCの模式図

これまでに得られたそれぞれの測定結果を参考にして、1979年7月29日の観測結果を基にし作成。DOCについてはその減少量を示した。

DOC減少量	—	A:マンガン還元菌	24%
		B:紅色非硫黄細菌	17%
		C:無機化学的酸化	7%
		D:一般従属栄養細菌と吸着	52%

消費の約4割が説明され、残り5割のDOC利用の内容について個々には特定できないが、一般従属栄養細菌による利用と考えられる。今後、一般従属栄養細菌を含めて、トレーサー法等で直接的な手法により、DOC利用における各細菌の関与度を検証することが不可欠である。

3) 深見池におけるマンガンの循環

3-1 湖内におけるマンガン循環の支配因子

前章までに、マンガン還元に関わる微生物過程全般について定性的に論じてきた。深見池におけるマンガン循環に関わる各過程の相互関係を論ずるため、本項では、夏期成層期の酸化還元境界層におけるマンガンの働きに関わる各過程について定量的な考察を試みる。

酸化還元境界層におけるマンガンの働きは(1)深水層からの鉛直渦拡散による溶存マンガン供給、(2)マンガン還元菌による還元、(3)マンガンの化学的還元、(4)2価マンガンの酸化によるマンガンの懸濁化、(5)懸濁態マンガンの沈降、の5過程で大きく支配される。以下、それぞれの過程について量的評価を行う。

3-2 鉛直渦拡散係数によるマンガンフラックス

深水層に蓄積している溶存態マンガンが、密度勾配の大きい水温躍層を通じて移動する主要過程は、鉛直渦拡散による移動である。拡散によるマンガンの鉛直フラックスの推定に必要な鉛直渦拡散係数は、水温躍層付近における水温の鉛直分布の経時変化を基に、以下のHutchinson (1957)の熱拡散の式(7-1)を用いて計算した。

$$d\theta_z/dt = k_z (d^2\theta/dz^2) \quad (7-1)$$

ここで、 θ : 全層温度、 z : 深さ (m)、 θ_z : z (m) における水温、 $d\theta_z/dt$: 水深 (z m) の温度変化、 $d\theta/dz$: 全層の温度勾配、 k_z : 拡散係数を示す。この(7-1)式から

$$(\theta_z - C) = C_1 e^{-az} \quad (7-2)$$

$$\log(\theta_z - C) = \log C_1 - az \log e \quad (7-3)$$

式を導いた。ここで、 C_1 は見かけ上の表面水温で、(7-3)より求められる片対数グラフ上の y 切片 ($z=0$) より求められる。 C は湖水の循環期の水温を示す。

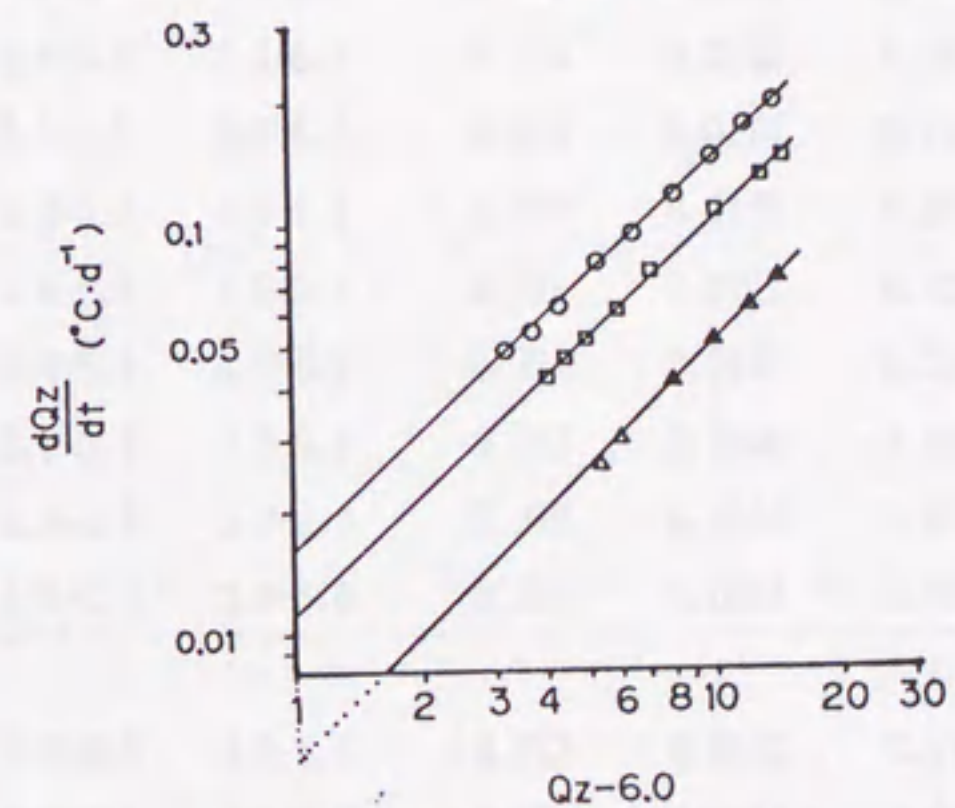
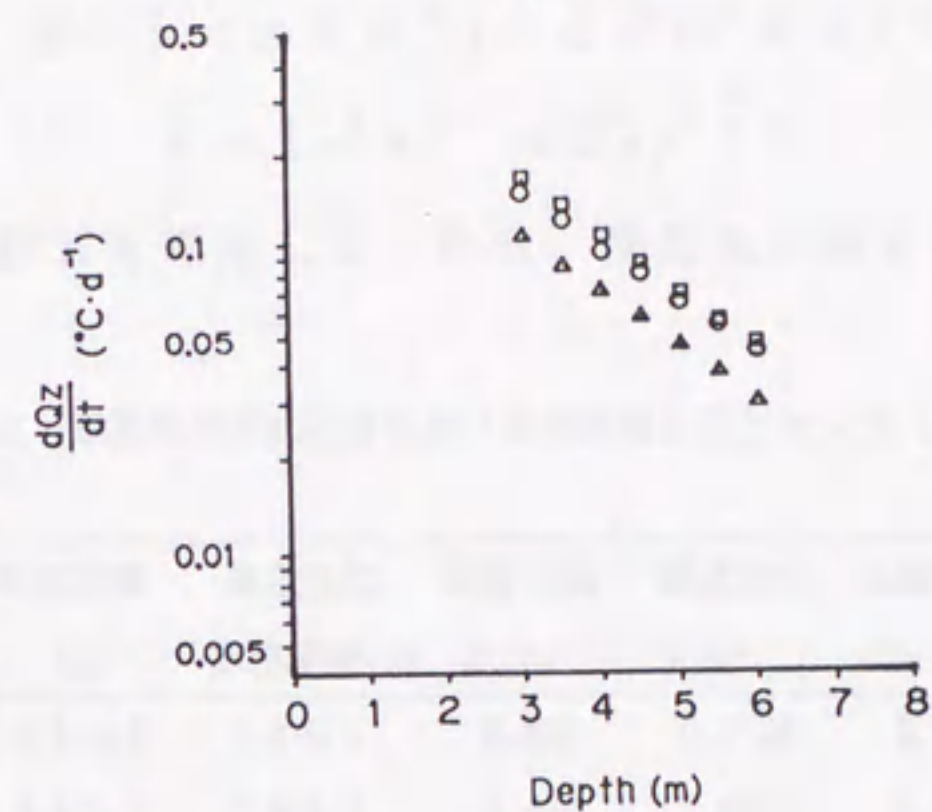
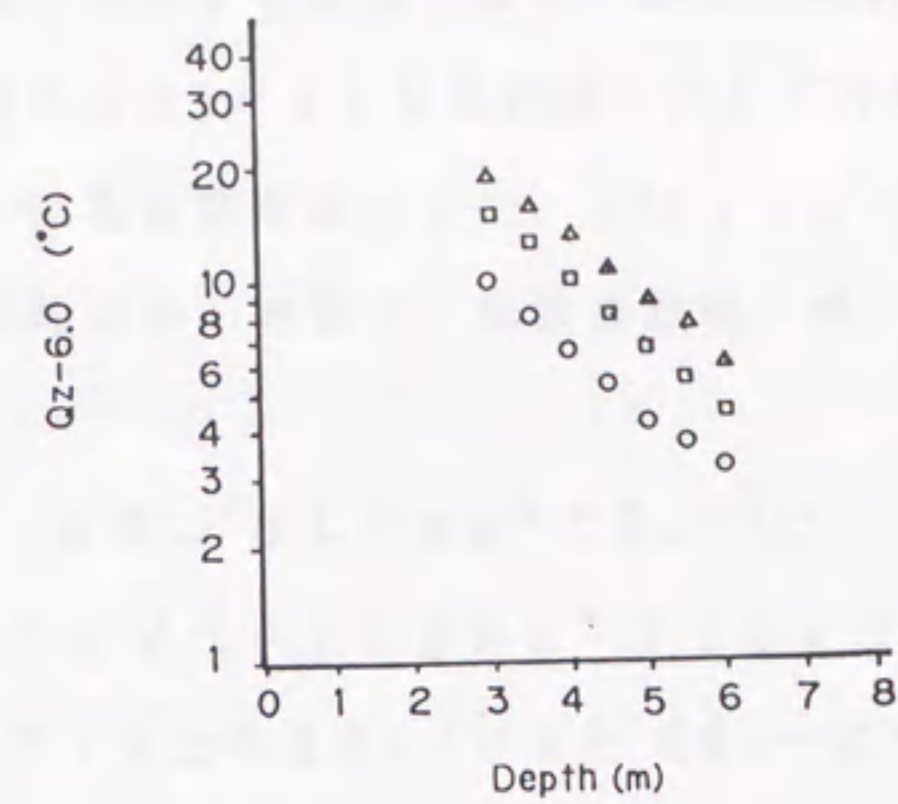


図7-2 深見池における拡散係数の算出法(1979)

図中のA)とB)は各深度における温度について、(Q-C) (Cとしては深見池の循環期の水温6℃を与える)と単位時間の温度変化(dQ/dt)とを水深に対して片対数グラフ上にプロットしたものである。直線の傾きである温度勾配(a)が等しいことからaを決定する。C)は(Q-6.0)とdQ/dtを両対数グラフ上にプロットしたもので、Q-6.0=1のy軸上の切片がdQ/dtに相当するので回帰直線を外挿により、dQ/dt値を求め、拡散係数(K)を算出した。

O: 4月8日~6月5日, □: 6月5日~7月9日, △: 6月5日~9月24日

この式から a (深さに対する水温の傾き) が求められる。次に、 $(\theta_z - C)$ と一定期間の温度変化 $d\theta_z/dt$ を各深度に対して片対数グラフ上にプロットする。これにより、拡散係数を算出した。a は $\log(\theta_z - C)$ の片対数グラフ上での 2 深度間の傾きから求めた。拡散係数は、式 (7-1) より導かれた次式で計算した。

$$d\theta_z/dt = k a^2 (\theta_z - C) \quad (7-4)$$

$$\log d\theta_z/dt = \log k a^2 + \log(\theta_z - C) \quad (7-5)$$

(7-5) で、両対数グラフ上の $d\theta_z/dt$ と $(\theta_z - C)$ の交点 $(\theta_z - C = 1)$ が、 $\log k a^2 (= d\theta_z/dt)$ の値に相当することから、

$$K = 1/a^2 \cdot d\theta_z/dt \quad (7-6)$$

を導き、拡散係数 K を算出した。なお、深見池の場合は $C = 6.0^\circ\text{C}$ である。

表7 深見池の水温躍層における渦拡散係数とマンガンフラックス

調査時期	水温躍層 (m)	拡散係数 算出範囲(m)	温度勾配 dt/dz	温度変化 dQ/dt	拡散係数 $\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$	Mn濃度勾配 $\text{gMn} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$	Mnフラックス $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$
1979年							
Apr. 8 ~ Apr. 22	2.5-5.0	3.0-5.5	0.392	0.0159	0.1035	0.500	0.0517
Apr. 22 ~ Apr. 29	2.5-5.5	3.0-5.5	0.379	0.0344	0.2395	0.946	0.2266
Apr. 29 ~ May 4	2.5-6.5	3.5-6.5	0.370	0.0362	0.2644	0.984	0.2602
May 4 ~ May 20	2.5-6.0	3.0-6.5	0.370	0.0174	0.1271	1.002	0.1274
May 20 ~ June 5	3.0-6.0	2.5-6.5	0.376	0.0130	0.0920	0.890	0.0818
June 5 ~ June 10	3.5-5.5	2.0-5.5	0.371	0.0117	0.0850	1.410	0.1199
June 10 ~ June 25	3.5-5.5	3.0-6.0	0.374	0.0115	0.0822	1.184	0.0973
June 25 ~ July 9	3.5-5.5	3.0-6.5	0.372	0.0096	0.0694	1.450	0.1007
July 9 ~ July 15	3.5-5.0	3.0-6.0	0.378	0.0038	0.0264	1.410	0.0372
July 15 ~ July 29	3.5-5.0	3.0-6.0	0.363	0.0024	0.0180	1.340	0.0241
Apr. 8 ~ June 5	3.0-6.0	3.0-6.5	0.372	0.0157	0.1132	1.051	0.1190
June 5 ~ July 9	3.5-5.5	3.0-6.5	0.372	0.0112	0.0811	1.398	0.1133
June 5 ~ Sept. 24	3.0-5.0	3.0-6.5	0.376	0.0043	0.0304	1.419	0.0432

以上の式を用いた拡散係数の計算ステップの例を附7-2に示す。この方法に従い、1979年4月8日～6月5日、6月5日～7月9日および6月5日～9月24日のそれぞれの期間における拡散係数を算出した。同様にして算出した4月から7月までの一定期間（表に示した）における拡散係数と、この期間の水温躍層、拡散係数算出範囲の深度、温度勾配、単位時間の温度変化、マンガン濃度勾配及びマンガンフラックスを表7に示した。深見池の水温躍層付近の拡散係数は成層発達期には大きく、成層期後期に向けて徐々に小さくなる傾向が認められた。Matsuyama (1978)は同様なHutchinson (1957)の方法より水月湖で拡散係数を求め、3mから7mの深度で $0.129 \text{ m}^2 \cdot \text{day}^{-1}$ であると報告した。

Golterman (1975)によると、1つの湖水中で、拡散係数は水温躍層で小さく、その上下で大きくなること、深さや季節の違いにより大きく変化し、成層が始まる直前と成層期とで1桁以上前者が大きいと述べている。高橋(1987)によると木崎湖では、拡散係数は $0.01 \sim 0.147 \text{ m}^2 \cdot \text{day}^{-1}$ の中で変動し、水温躍層中では小さく、それ以外では1桁大きい。拡散係数の大きい値としては Sweers (1970)のOntario湖での $0.17 \sim 0.65 \text{ m}^2 \cdot \text{day}^{-1}$ やJassby and Powell (1975)のCastle湖(カリフォルニア州)での $0.432 \text{ m}^2 \cdot \text{day}^{-1}$ 、Emerson et al. (1979)のSaaniich Inlet (Fjord)で $4.2 \pm 1.6 \text{ m}^2 \cdot \text{day}^{-1}$ の報告値がある。

表7に示した拡散係数とDMnの濃度勾配を用いて、深見池の停滞期(6月～9月)における深水層からのDMnのフラックスを求めた。この期間の拡散係数は $0.0304 \text{ m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ 、マンガン濃度勾配の平均値は $1.42 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$ であるので、マンガンの上方の鉛直フラックスは $0.043 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ となる。このMnフラックスの値から計算すると、停滞期における深水層の溶存態マンガンの平均滞留時間は92日となる(現存量は第6章で述べたように、成層期前期 $3.88 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 、成層期後期 $4.04 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ である)。

Mn^{2+} の鉛直フラックスについては、海洋生態系では多くの報告があるが、湖沼生態系では報告例が少ない。Delfino (1968)はMendota湖(水深22m)の21m層において、湖水の停滞が始まる6月21日から7月25日の1カ月期間のDMnの日変化から鉛直フラックスを求め、 $0.015 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ と報告した。同様な鉛直フラックスとしては、Stabel and Kleiner (1983)はConstance湖で $5.5 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ 、

Carignan and Lean (1991)は0.05から0.20 $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ をそれぞれ報告している。深見池の場合、 Mn^{2+} フラックスは成層発達期の4月から5月は0.051-0.260 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ と大きい、成層期前期は0.024-0.100 (成層期間全体として0.043) $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ と小さくなる。

3-3 微生物学的マンガン還元によるMnフラックス

PMnからの Mn^{2+} 溶出の内、マンガン還元菌の還元作用によるDMnフラックスは、以下の方法で推定した。湖水中のDOC減少から第4章と第5章で述べたように、酸化還元境界層においてDOCの有意な減少が観測される。更に、全炭酸(T- CO_2)の増加もこの層で認められる。そこでDOCの減少は同層での微生物活動によるものと考えた。DOC極小値を示した深度の上下層について、それぞれDOC濃度勾配を算出し、この上下の平均値とすでに述べた拡散係数 ($0.0304 \text{ m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)とから計算し、成層期の平均DOCフラックスとしては0.32 $\text{mmolC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ の値が得られた。第5章に述べたように、培養実験によりマンガン還元菌によるDOC消費はマンガン還元菌の同化効率を加味すると、酸化還元境界層におけるDOC消費の24%に関与している。マンガン1モルの還元に1/2モルのDOCが化学量論的に消費されるので、上述のDOCフラックスとDOC利用率から計算すると、マンガン還元菌のマンガン還元作用による Mn^{2+} の生成としてのDMnフラックスの平均値は $4.2 \times 10^{-3} \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ($0.32 \times 10^{-3} \times 54.9 \times 0.24$)となる。この値は深水層からの Mn^{2+} のDMnフラックス ($0.043 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)の9.8% ($\approx 10\%$)に相当することが認められた。

マンガン還元菌のマンガン還元作用による現場での Mn^{2+} の生成速度についての報告値はほとんど無い。室内でのマンガンの溶出実験に関してはEhrlich (1963)、Trimble and Ehrlich (1968)は1%グルコースと1%ペプトンを含む培地を用いてマンガンノジュールに海底から純粋分離したマンガン還元菌を培養し、 Mn^{2+} 溶出速度を13.6-82.2 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ と報告している。同様な分離菌を用いた培養により、Burdige and Nealson (1985)は0.091-8.5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ の、Vrind et al. (1986)は1.5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ のマンガン還元溶出速度をそれぞれ報告している。湖水から分離したマンガン還元菌による溶出速度に関しては、Myers and Nealson (1988a)とLovely et al. (1989)がOneida湖 (New York)から分離した菌により0.109 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、68.6 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ の値をそれぞれ報告している。これら室内実験

の値は、深見池の現場でのフラックスよりはるかに大きい。

3-4 湖底堆積物間隙水中からのDMnフラックス

第2章で述べたように、夏の成層期の湖底堆積物中には湖底直上中におけるよりはるかに高濃度にDMnが含まれている。従って、夏期成層期には湖底堆積物から湖水への溶存態マンガンの移送が当然あると期待される。そこで、湖底堆積物間隙水から湖水中へのDMnの鉛直フラックスを、次のMasuzawa (1987)の次式を用いて算出した。

$$F = -\phi^n D_0 \frac{\Delta C}{\Delta Z} \quad (7-7)$$

ここで、 F :フラックス、 ϕ :間隙率
 D_0 :分子拡散係数、 $\Delta C / \Delta Z$:平均濃度勾配

なお、堆積物中の間隙率は、

$$\phi = \frac{W_c}{W_c + \frac{1 - W_c}{d_s}} \quad \text{で示される。ここで、} W_c \text{:含水率(0.82)、}$$

d_s :固体の堆積密度=2.65 (Masuzawa, 1987)、 $n=3$ (n は堆積物の種類による定数で、泥の場合には3、Masuzawa, 1987)とそれぞれ仮定した。分子拡散係数の D_0 はLi and Gregory (1974)の報告した Mn^{2+} に対する D_0 値を深見池の底泥温度8℃(8月)を基に換算、 4.16×10^{-6} ($cm^2 \cdot s^{-1}$)とした。平均濃度勾配 $\Delta C / \Delta Z$ は、1978年8月、1988年6月における湖底堆積物直上と湖底堆積物間隙水中のDMn値の平均濃度勾配から $1.03 \mu g \cdot cm^{-3} \cdot cm^{-1}$ と推定した。以上より、湖底堆積物間隙水からのMnフラックス $2 \text{ mgMn} \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ が得られた。これと同様な湖底堆積物間隙水中からのマンガン溶出についてはDavison and Tipping (1984)の報告がある。

3-5 DOMnのフラックス

第2章に述べたように、微生物作用により還元された Mn^{2+} の内、一部は有機物と結びついて溶存有機態マンガン(DOMn)の形になると考えられる。ここで、DOMnは分子量分画された分子量1,000-50,000画分(フラクション-C)とし、DOMnのフラックスを以下の方法で計算した。まず、計算の基礎に必要な深水層中のDOMn

現存量は、第2章で示した深水層中のDOMn/DMnの平均値(0.30)にDMn現存量 $4.04 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ (p77)を乗じて、DOMn現存量は $1.21 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ と推定した。DOMnフラックスは第2章で求めた1987年7月の最大濃度勾配の値 $0.445 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$ (p29)と表7のマンガン濃度勾配値 $1.42 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$ との比較から、DOMnはDMnの30%に相当すると計算された。この値を深水層からのDMnフラックス $0.0432 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ に乗じて、 $0.012 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ を算出した。又、湖底泥間隙水中からのDOMnフラックスは1978年8月と1988年6月の0~8cmのDOMn/DMnの平均値(0.40)に底泥からのDMnフラックス $0.002 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ を乗じて、 $0.001 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ を算出した。

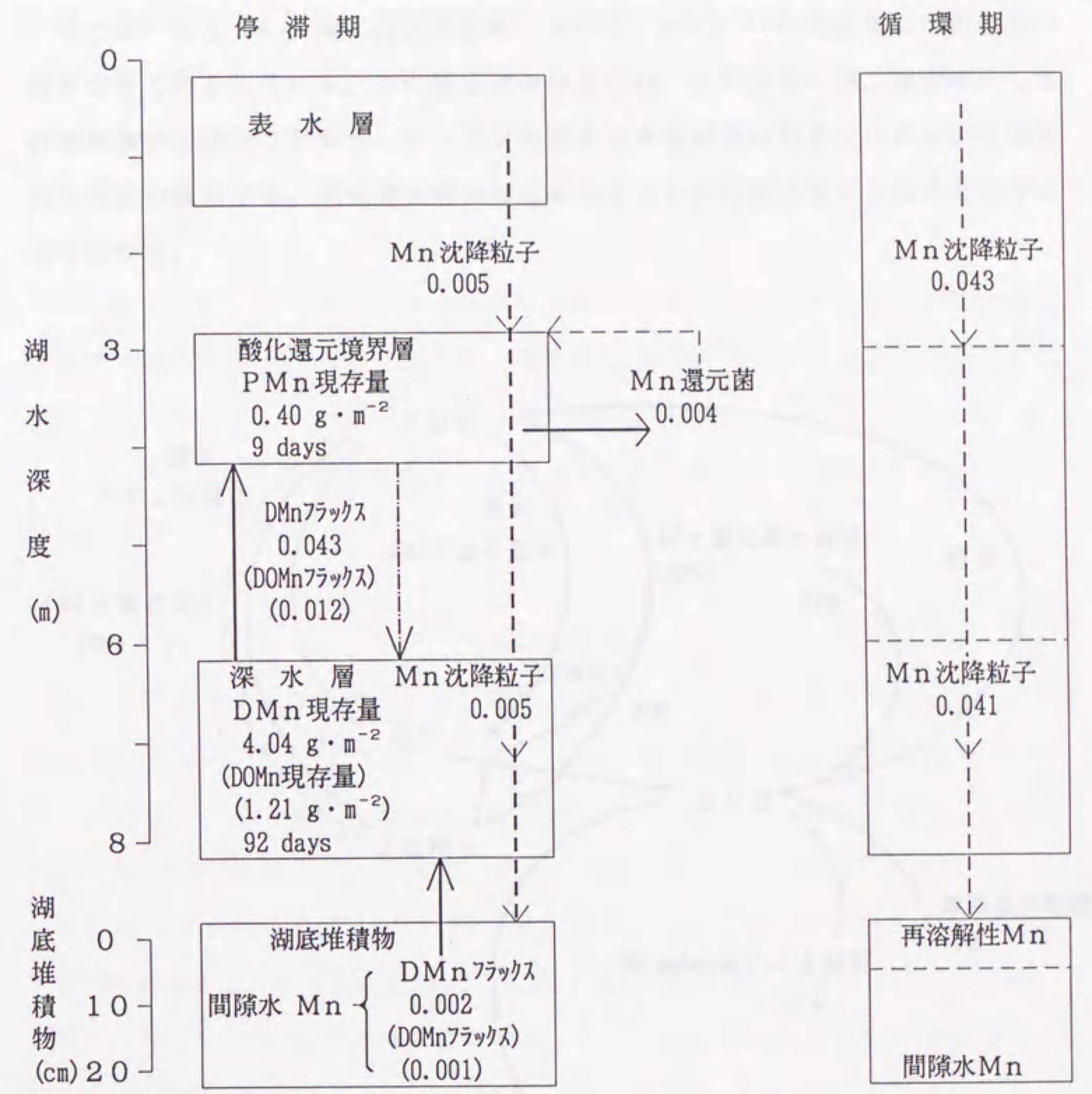
3-6 懸濁態マンガンのフラックス

懸濁態マンガン沈降フラックスは、6月から9月の成層期に小さく(期間平均値, 3m: $0.005 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$; 6m: $0.005 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)、循環期初期の11月に大きく(3mと6mの深度では $0.104 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ と $0.175 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)、それ以後は小さく、循環期の平均値は、3mで $0.043 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、6mで $0.041 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ がそれぞれ得られた。成層期初期の酸化還元境界層におけるPMn生成速度は、5月始めから6月中旬における日変化より、 $0.004 \text{ mgMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ であった。酸化還元境界層のPMn現存量は成層前期で $0.30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 、成層後期で $0.40 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ となり、酸化還元境界層のPMnの平均滞留時間は9日である。成層期が終わり、湖水の循環が始まると、PMnが増加し循環期には $\text{DMn} < \text{PMn}$ となる。

3-7 深見池におけるマンガンの循環

以上述べてきた深見池におけるマンガンの鉛直拡散、フラックス、湖底堆積物間隙水からの拡散フラックス、懸濁態マンガンの沈降フラックスの数値をとりまとめ、深見池内のマンガンの循環を示すと図7-3になる。図は停滞期(左)と循環期(右)に分けて図示した。

DMn、DOMnフラックスは酸化還元境界層では $0.043 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.012 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、間隙水では $0.002 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.001 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ であった。また酸化還元境界層のマンガン還元菌によるDMnフラックスは $0.004 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ となり、このマンガン還元菌によるフラックスはDMnフラックスの10%に相当することが認められた。



↑ ↓: Mnフラックス ($g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$)
 日数はMn滞留時間

図7-3 深見池における生物地球化学的マンガンの循環

一方、循環期にはMn沈降粒子が $0.041 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ あり、溶解し易い再溶解性Mnとして翌年度のDMnの供給源として湖底に沈積することが認められた。

3-8 微生物活動との共役におけるマンガンと炭素循環

以上述べたように、酸化還元境界層における、DMn及びPMnの変化には微生物作用が大きく関与している。この微生物の作用には、エネルギー源、炭素源として有機炭素が必要なことから、マンガンの動きと有機炭素の動きとの間に、密接な共役関係が成立する。酸化還元境界層におけるこの共役関係をまとめると以下のようなになる。

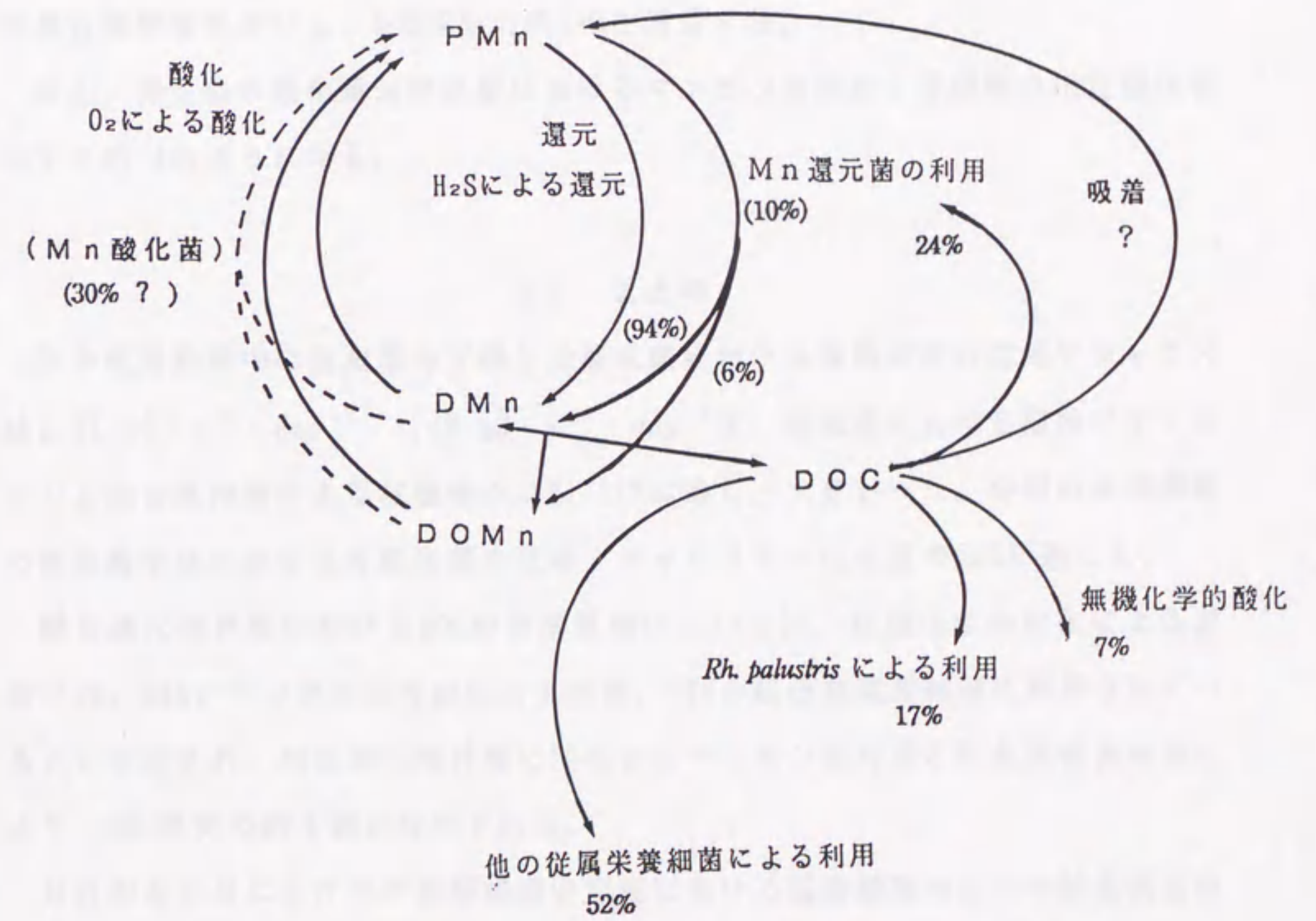


図7-4 深見池の酸化還元境界層におけるマンガンの循環に関わる微生物と炭素循環との関係

循環期に湖底に沈殿堆積した懸濁態マンガンは湖底泥内で還元化が進行するに
したがって、溶存化し、湖水中に溶出し上方フラックスとして酸化層に到達した後、
化学的過程と微生物過程で酸化されPMnを形成する。Kawashima et al. (1985)に
よると化学的過程による酸化は70%、微生物過程による酸化が30%と考えられる。

マンガン還元菌によるマンガン還元にあたりDOCを消費するが、それは同層に
おける全DOC消費の24%を占める。なお、マンガン還元菌の作用によるDMnの生成
割合は全マンガン還元の10%に相当し、この10%中、 Mn^{2+} が94%で、残り6%は、
DOMnが占める(第2章)と示唆される。

酸化還元境界層でこの様にして生成した Mn^{2+} を利用して生育する光合成非硫黄
細菌の *Rh. palustris* は、DOCを炭素源、水素供与体として利用することにより、酸
化還元境界層における、DOC減少の内17%を消費する。

以上、深見池の酸化還元境界層におけるマンガンの動きと有機物の相互関係を
示すと図7-4のようになる。

4) まとめ

夏の成層期間中に生産層の下部と深層水底における有機炭素の沈降フラックス
は $1.01 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 、 $1.18 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ で、生産層における植物プランク
トンと光合成細菌による有機物の27%、31%に達し、大きかった。冬期の全循環期
の深水層水底における有機炭素の沈降フラックスも一次生産の70%に達した。

酸化還元境界層におけるDOCの分解消費については、無機化学的酸化による消
費が7%、24%がマンガン還元菌による消費、17%が紅色非硫黄細菌に利用されてい
ることが示され、酸化還元境界層に局在するマンガン還元菌と紅色非硫黄細菌に
より、DOC消費の約4割が説明された。

6月から9月にかけての夏期成層安定期における温度躍層付近での鉛直渦拡散
係数、湖底堆積物間隙水中の分子拡散係数、堆積物直上水と間隙水中のマンガン
濃度勾配等からマンガンフラックスを計算した。溶存態マンガン(DMn)・溶存有
機態マンガン(DOMn)のフラックスは酸化還元境界層では、それぞれ $0.043 \text{ gMn} \cdot$
 $\text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.012 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ で、湖底-堆積物境界層では $0.002 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot$
 d^{-1} 、 $0.001 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ であった。

... (faint text) ...

... (faint text) ...

酸化還元境界層のマンガン還元菌によるDMnフラックスは $0.004 \text{ gMn} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ で、この層の全溶存態マンガンフラックスの10%であった。

以上の研究を通じて、深見池の酸化還元境界層における、マンガンの酸化と還元、有機物の供給と消費、光合成非硫黄細菌の増殖は、有機物とマンガンの受授を通じて密接な相互関係にあることが明かとなった。特に、マンガンとDOCは酸化還元環境の中で、2つの細菌の増殖に重要な役割を果たしていることが明らかとなり、今後の酸化還元境界層における物質代謝の研究に貴重な知見を提起できたと考えられる。

謝辞

研究を始めるにあたり、研究テーマを与えて戴き、陸水学的立場よりの研究の指導を戴いた、西条八束名古屋大学名誉教授、その後の生態学的立場よりの本研究のとりまとめの指導を戴くと共に、本論文の全体を通して根本から検討し直し戴いた名古屋大学大気水圏科学研究所坂本充教授に感謝申し上げます。また、寺井久慈助教授には、微生物学的指導と励ましを戴いた。地球化学的考察を進めるにあたり、マンガン、鉄の循環に関わる無機地球化学的立場からのとりまとめには、名古屋大学大気水圏科学研究所増澤敏行助教授に終始適切な助言とご批評を戴きましたことを深く感謝します。また本研究の第2章、6章の現地観測で協力して戴いた元泰阜中学校長下平勇先生、第4章で紅色非硫黄細菌の同定をして戴いた東京都立大学松浦克美、渡辺泰徳両博士、並びに本研究を進めるにあたり終始協力戴いた前名古屋女子大学長谷成子講師に謝意を表します。

最後に深見池現地調査のために便宜を計って戴いた長野県下伊那郡阿南町の町当局に深く感謝の意を表します。

- Agate, A. D. and H. A. Deshpande (1977): Leaching of manganese ores using *Arthrobacter* species. p243-250, In ed. W. Schwartz. Conference Bacterial Leaching. Braunshweig-Stockheim. New York.
- Aiken, G. R., D. M. Mcknight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy (1985): Humic Substances in Soil, Sediment and Water. John Wiley and Sons, New York, p692.
- Alberts, J. L., J. E. Schindler, K. E. Nutter and E. Davis (1976): Elemental infrared spectrophotometric and electron spin resonance investigations of non-chemically isolated humic material. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 369-372.
- Aller, R. C. (1980): Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. 2. Fe and Mn. p351-415, In Ed. B. Saltzman. *Advances in Geophysics*. 22, Estuarine Physics and Chemistry: studies in Long Island Sound. Academic Press, New York. p415.
- Andren, A. W. and R. C. Harris (1975): Observations on the association between mercury and organic matter dissolved in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39: 1253-1257.
- Baccini, P. and U. Suter (1979): Melimex, and experimental heavy metal pollution study: chemical speciation and biological availability of copper in lake water. *Schweiz. Z. Hydrol.*, 41: 291-314.
- Balistreri, L. S. and J. W. Murray (1982): The surface chemistry of

δ MnO₂ in major ion of seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1041-1052.

Balistreri, L. S., J. W. Murray and B. Paul (1992a): The cycling of iron and manganese in the water column of Lake Sammanish, Washington. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 510-528.

Balistreri, L. S., J. W. Murray and B. Paul (1992b): The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of Lake Sammamish, Washington. Response to seasonally anoxic conditions. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 529-548.

Balzer, W. (1982): On the distribution of iron and manganese at the sediment/ water interface: thermodynamic versus kinetic control. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1151-1161.

Beijerinck, M. W. (1913): Oxydation des Manganbikarbonats durch Bacterien und Pilze. *Folia microbiol.*, 2: 123-134.

Benes, P., E. I. Gjessing and E. Steinnes (1976): Interaction between humes and trace elements in fresh water. *Water Res.*, 10: 711-716.

Bendschneider, K. and R. J. Robinson (1952): A new spectrophotometric method for determination of nitrite in sea water. *J. Mar. Res.*, 11: 87-96.

Bromfield, S. M. and D. J. David (1976): Sorption and oxidation of manganese ions and reductions of manganese oxide by cell suspensions of a manganese oxidizing bacterium. *Soil Biol. Biochem.*, 8: 37-43.

Bromfield, S. M. and V. B. D. Skerman (1950): Biological oxidation of manganese in soils. *Soil. Sci.*, 69: 337-348.

Buffle, J. (1984): Natural organic matter and metal organic interactions in aquatic systems. p165-221. In *Metal Ions in biological Systems*. 18. Dekker. New York.

Burdige, D. J. and J. M. Gieskes (1983): A pore water/solid phase diagenetic model for manganese in marine sediments. *Am. J. Sci.*, 28: 29-47.

Burdige, D. J. and P. E. Kepkay (1983): Determination of bacterial manganese oxidation rates in sediments using an in-situ dialysis technique, 1. laboratory studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 1907-1916.

Burdige, D. J. and K. H. Nealson (1985): Microbial manganese reduction by enrichment cultures from coastal marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 50:491-497.

Burdige, D. J. and K. H. Nealson (1986): Chemical and microbiological studies of Sulfides-Mediated manganese reduction. *Geomicrobiol. J.* 4 :361-387.

Campbell., P. and T. Torgersen (1980): Maintenance of iron meromixis by iron redeposition in a rapidly flushed monimolimnion. *Can. J. Fish Aqua. Sci.*, 37: 1303-1313.

Carignan, R. and D. R. S. Lean (1991): Regeneration of dissolved substances in seasonally anoxic lake: The relative importance of processes occurring in the water column and in the sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 36: 683-707.

Chapnick, S. D., W. S. Moore and K. H. Nealson (1982): Microbially mediated manganese oxidation in a freshwater lake. *Limnol. Oceanogr.*, 27: 1004-1014.

Chiswell, B. and M. B. Mokhtar (1986): The speciation of manganese in freshwaters. *Talanta*, 33: 669-672.

Clayton, R. K. and W. R. Sistrom (1983): *The Photosynthetic Bacteria*. Plenum Press, New York, p946.

Cohen, Y., W. E. Krumbein and M. Shilo (1977): Distribution of photosynthetic microorganisms and primary production. *Limnol. Oceanogr.*, 22: 609-620.

Cronan, D. S., R. L. Thomas (1970): Ferromanganese concretions in Lake Ontario. *Can. J. Earth Sci.*, 7: 1347-1349.

Culver, D. A. and G. J. Brunskill (1969): Fayetteville Green Lake, New York. V., Studies of primary production and zooplankton in a meromictic lake. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 862-873.

Czeczuga, B. and F. Grandski (1973): Relationship between extracellular and allular production in the sulphuric green bacterium *Chlorobium limicola* Nads. (chlorobacteriaceae) as compared to primary produc-

tion of phytoplankton. *Hydrobiologia*, 42: 85-95.

Damiani, V. and R. L. Thomas (1974): The surficial sediments of the big bay section of the bay of quite, Lake Ontario. *Can. J. Earth Sci.*, 11:1562-1576.

Damiani, V, A. Ferrario, G. Gavelli and R. L. Thomas (1976): Trace metal composition and fractionation of Mn, Fe, S, P, Ba and Si in the Bay of quite fresh water ferro-manganese concretions, Lake Ontario. p 83-93, In ed. H. L. Golterman, *Interactions between Sediments and Fresh Water*. Junk and Pudok, Netherlands, p 473.

Davison, W. (1981): Supply of iron and manganese to an anoxic lake basin. *Nature*, 290: 241-243.

Davison, W., C. Woof and E. Rigg (1982): The dynamics of iron and manganese in a seasonally anoxic lake; Direct measurement of fluxes using sediment traps. *Limnol. Oceanogr.*, 27: 987-1003.

Davison, W. and E. Tipping (1984): Treading in Mortimer's footsteps: The geochemical cycling of iron and manganese in Esthwaite water. *Fresh-water Biol. Assoc. Annu. Rep.*, 52: 91-101.

Davison, W. and C. Woof (1984): A study of the cycling of manganese and other elements in a seasonally anoxic lake; Rothering Mere. *U. K. Water Res.*, 18: 727-734.

Delfino, J. J. (1968): Aqueous environmental chemistry of manganese. Ph. D. Thesis, University of Wisconsin. p 365.

Delfino, J. J. and G. F. Lee (1968): Chemistry of manganese in Lake Mendota; Wisconsin. Environ. Sci. Technol., 2: 1094-1100.

Dubinina, G. A. (1973): 5. Ecology of freshwater organism, 1. Aquatic bacteria; The significance of microbiological processes in lacustrine manganese ore formation. Verh. Int. Verein. Limnol., 18: 1261-1276.

Dubinina, G. A. (1978): Functional role of bivalent iron and manganese oxidation in Leptothrix pseudoochraceae. Mikrobiolog, 47:783-789.

Eaton, A. (1979): The impact of anoxia on Mn fluxes in the Chesapeake Bay. Geochim. Cosmochim. Acta, 43: 429-300.

Edgington, D. N. and E. Callender (1970): Minor element geochemistry of Lake Michigan ferro-manganese nodules. Earth and Planet. Sci. Letters, 8:97-100.

Edmond, J. M., K. L. von Damm, R. E. McDuff and C. I. Measures (1982): Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. Nature, 297: 187-191.

Ehrlich, H. L. (1963): Bacteriology of manganese nodules, 1. Bacterial action on manganese in nodule enrichments. Appl. Microbiol., 11: 15-19.

Ehrlich, H. L. (1966): Reactions with manganese by bacteria from marine ferromanganese nodules. Dev. Ind. Microbiol., 7: 279-286.

Ehrlich, H. L. (1968): Bacteriology of manganese nodules, 2. Manganese oxidation by cell-free extract from a manganese nodule bacterium. J. Appl. Microbiol., 16: 199-202.

Ehrlich, H. L. (1980): Bacterial leaching of manganese ores. p609-614, In eds P. W. Trudinger, M. R. Walter and B. J. Ralph. Biogeochemistry of Ancient and Modern Environments. Australian Academy of Science. Canberra.

Ehrlich, H. L. (1981): Geomicrobiology. Marcel Dekker. Inc. New York.

Ehrlich, H. L. (1987): Manganese oxide reduction as form of anaerobic respiration. Geomicrobiol. J., 5: 423-431.

Elderfield, H. (1976): Manganese fluxes to the oceans. Mar. Chem., 4: 103-132.

Emerson, S. (1976): Early diagenesis in anaerobic lake sediments; Chemical equilibrium in interstitial waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 40: 925-934.

Emerson, S., R. E. Cranston and P. S. Liss (1979): Redox species in a reducing fjord: equilibrium and kinetic considerations. Deep-Sea Res., 26A: 859-878.

Emerson, S., S. Kalhorn, L. Jacobs, B. M. Tebo, K. H. Nealson and P. A. Rosson (1982): Environmental oxidation rate manganese (II): bacterial catalysis. Geochim. Cosmochim. Acta, 46:1073-1079.

- Fukushima, T., Aizaki, M. and Muraoka, K. (1987): Characteristics of autochthonous deposition and resuspension of sediments in the Takahamairi Bay of Lake Kasumigaura, Jpn. J. Limnol., 28: 107-118.
- Ghiorse, W. C. and Ehrlich (1976): Electron transport components of the MnO_2 reductase system and the location of the terminal reductase in a marine bacillus. Appl. Envir. Microbiol., 31: 977-985.
- Goldman, C. R. and A. J. Horne (1983): Limnology. Mcgraw-Hill, Tokyo, p464
- Golterman, H. L. (1975): Physiological Limnology. Elsevier Scientific, New York, p489.
- Grill, E. V. (1982): Kinetic and thermodynamic factors controlling manganese concentrations in oceanic water. Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 2435-2446.
- Guy, R. D. and C. L. Chakrabarti (1976): Studies of metal-organic interactions in model systems pertaining to natural waters. Can. J. Chem., 54: 2600-2611.
- Hart, B. T. (1981): Trace metal complexing capacity of natural waters; A review. Environ. Technol. Lett., 2: 95-110.
- Herbert, R. A. (1976): Isolation and identification of photosynthetic bacteria (Rhodospirillaceae) from Atlantic marine and freshwater sediments. J. Appl. Bacteriol., 41: 75-80.

平山修、原奈美子、田中彰、岡章次 (1976): Rh. sphaeroides S; 生産に与える $FeCl_3$ の影響。農化、50: 41-47.

Hochster, R. M. and J. H. Quastel (1951): Manganese dioxide as terminal hydrogen acceptor in the study of respiratory system, Arch. Biochem. Biophys, 36: 132-146.

Holden, P. J. and J. C. Madgwick (1983): Mixed culture bacterial leaching of manganese dioxide. Proc. Australas. Inst. Min. Metall., 289: 61-63.

Holm-Hansen, O., C. J. Lorenzen, R. W. Holms and J. D. H. Strickland (1965): Fluorometric determination of chlorophyll. J. Conseil. Perm. Intern. Explor. Mer. 30: 3-15.

Hongve, D. (1977): Biology, distribution and significance of the manganese-accumulating organism in lakes. Hydrobiologia, 56: 25-33.

Horie, S., (1969): Asian Lakes. In: Eutrophication, p98-128, ed. Rohlich G. A., National Academy of Sciences, Washington. p661.

Howard, H. H. and S. W. Chisholm (1975): Seasonal variation of manganese in eutrophic lake. The America Midland Naturalist, 93: 188-197.

Hunt, C. D. and J. R. Kelly (1988): Manganese cycling in coastal regions :Response to eutrophication. Estua. Coast. Shelf Sci., 26: 527-558.

Hutchinson, G. E. (1957): Treatise on Limnology. 1 and 2. Geography,

Physics and chemistry. John. Wiley and Sons, New York. p1015.

今井和民(1984): 独立栄養細菌。化学同人、p188.

Imhoff, J. F. (1988): Anoxygenic phototrophic bacteria. p207-240, In ed B. Austin. Methods in Aquatic Bacteriology. John Wiley and Sons. New York. p724.

Ingols, R. S. and R. D. Wilroy (1963): Mechanism of manganese solution in lake. J. Am. Water Works Assoc., 55: 282-290.

Jaquet, J. M., G. E. Nembrini, J. Garcia and J. P. Vernet (1982): The manganese cycle in Lake Lemán, Switzerland; The role of metallogenium. Hydrobiol., 91: 323-340.

Jassby, A., and T. Powell (1975): Vertical patterns of eddy diffusion during stratification in Castle Lake. Limnol. Oceanogr., 20: 530-543.

Jones, D., R. H. Deibel and C. F. Jr. Niven (1963): Apparent pigment production by Streptococcus faecalis in the presence of metal ions. J. Bacteriol., 86: 171-172.

Juday, C., E. A. Birge and V. W. Meloche (1938): Mineral content of the lake waters of Northeastern Wisconsin. Trans. Wis. Acad. Sci. Arts Lett., 31: 223-275.

Kaiser, D. (1966): Contribution a l'etude de l'ecologie des bacteries photosynthetiques. Ann. Inst. Pasteur, 11: 732-746.

加村崇雄、吉田光二 (1971): マンガン還元過程における微生物の役割。水田土
壤のマンガン還元機構 (第1報)。土肥誌、42: 338-344.

Karavaiko, G. I., V. A. Yurchenko, V. I. Remizov and T. M. Klyushnikova
(1987): Reduction of manganese dioxide by cell-free Acinetobacter
calcoaceticus extracts. Microbiology, 55. 709-714.

Kato, K. and Sakamoto M. (1983): The function of free-living bacteria
fraction in organic matter metabolism of a mesotrophic lake.
Arch. Hydrobiol., 97. 289-302.

Kato, K. and Stabel H. H. (1984): Studies on the carbon flux from phyto-
to bacterioplankton communities in Lake Constance. Arch. hydrobiol.,
102. 177-192.

Kawashima, M., T. Hori, M. Koyama and T. Takamatsu (1985): Redox cycle
of manganese and iron and the circulation of phosphorus in a dredged
area of the Southern Lake. Res. Rep. Natl. Ins. Environ. Stud. Jpn.,
75: 47-62.

Kindle, E. M. (1932): Lacustrine concretions of manganese.
Amer. J. Sci. Ser., 24: 496-504.

Kindle, E. M. (1936): The occurrence of lake bottom manganiferous
deposits in canadian lakes. Econ. Geol., 31: 755-760.

北村 博、森田茂広、山下仁平 (1984): 光合成細菌。学会出版センター、p361.

(社) 日本水質汚濁研究協会編(1982): 湖沼環境調査指針。公害対策技術同好会、

p257.

Koyama, T. and T. Tomino (1967): Decomposition process of organic carbon and nitrogen in lake water. *Geochem. J.*, 1: 109-124.

小山忠四郎(1980): 生物地球科学。東海大学出版、p258.

小山忠四郎、半田暢彦、杉村行勇 (1989): 湖水・海水の分析。講談社サイエンスフィク、p294.

Kozub, J. M. and J. C. Madgwick (1983): Microaerobic microbial manganese dioxide leaching. *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, 288: 51-54.

Krauskopf, K. B. (1957): Separation of manganese from iron in sedimentary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12: 61-94.

Krom, M. D. and E. R. Sholkovitz (1978): Nature and reactions of dissolved organic matter in the interstitial water of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 1565-1573.

黒沢慶二(1979): 光合成細菌によるし尿の無希釈浄化処理(P S B法)。公害と対策、15: 821-828.

Krumbein, W. E. and H. J. Altmann (1973): A new method for the detection and enumeration of manganese oxidizing and reducing microorganisms. *Helgoländer Wiss. Meeresunters.*, 25:347-356.

Lascelles, J. (1959): Adaptation to form bacteriochlorophyll in Rhodospseudomonas spheroides. Changes in activity of enzymes

concerned in pyrole synthesis. Biochem. J., 72: 508-518.

Laxen, D. P. H. and R. M. Harrison (1981): The physicochemical speciation of Cd, Pb, Cu, Fe and Mn in the final effluent of sewage treatment works and its impact on speciation. Water Res., 15: 1053-1065.

A. レルマン編、奥田節夫、半田暢彦監訳(1984): 湖沼の科学、化学・地質学・物理学、古今書院、東京、p508.

Li, Y. -H., J. Bischoff and G. Mathieu (1969): The migration of manganese in the arctic basin sediment. Earth Planetary Science Letters, 7: 265-267.

Li, Y. H. and S. Gregory (1974): Diffusion of ions in sea water and deep-sea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 38: 703-714.

Linnik, P. N. and B. I. Nabivanets (1977): Determination of various forms of metal ions in natural waters. J. Hydrobiol., 13: 91-98.

Lovely, D. R. and E. J. P. Phillips (1988): Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation couple to dissimilatory reduction of iron or manganese. Appl. Environ. Microbiol., 54: 1472-1486.

Lovely, D. R., E. J. P. Phillips and D. J. Lonergan (1989): Hydrogen and formate oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese by Alteromonas putrefaciens. Appl. Environ. Microbiol., 55:700-706.

Lovely, D. R., J. F. Stolz, G. L. Jr. Nord, and E. J. P. Phillips (1987)
: Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing
microorganism. *Nature*, 330: 252-254.

Mackereth, F. J. H. (1966): Some chemical observation on Post-Glacial
lake sediments. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 250: 165-231.

Mann, P. J. G. and J. H. Quastel (1946): Manganese metabolism in soils.
Nature, 158: 154-156

Mantoura, R. F. C. and J. P. Riley (1975): The use of gel filtration in
the study of metal binding by humic acids and related compounds.
Anal. Chim. Acta, 78: 193-200.

Mantoura, R. F. C., A. Dickson and J. P. Riley (1978): The complexation
of metals with humic materials in natural waters. *Est. Coast. Mar.
Sci.*, 6: 387-408.

Marsalek, J. (1977): Microbial leaching of manganese. *Rudy*, 25: 254-257.

Marshall, K. C. (1979): Biogeochemistry of manganese minerals. p253-292,
In eds. P. A. Trudinger and D. J. Swaine. *Biogeochemical Cycling of
Mineral-forming Elements*. New York. .

Masuzawa, T. and Y. Kitano (1982): Diagenetic deposition of manganese in
sediment of a historically meromictic lake, Lake Suigetsu, Japan. *J.
Oceanogr. Soc. Jpn.*, 38: 73-80.

Masuzawa, T. (1987): Early diagenesis in deep-sea sediments of the Japan Sea: Type, controlling factor and diffusive flux. J. Earth Sci., Nagoya Univ., 35: 249-267.

Matsuyama, M. (1973): Organic substances in sediment and settling matter during spring in a meromictic Lake Suigetsu. J. Oceanogr. Soc. Japan, 29: 53-60.

Matsuyama, M. (1978): Limnological aspects of meromictic Lake Suigetsu: its environmental conditions and biological metabolism. Bull. Fac. Fish. Nagasaki Univ., 44: 1-66.

Matsuyama, M. (1980): Some consideration on the dense population of a purple sulfur bacterium, Chromatium Sp., at the mid-depth of Lake Kaike. Jap. J. Limnol., 41: 84-94.

松山道郎(1988): 貝池H₂S層上端に密集する大型光合成細菌の生態。
日本微生物生態学会報、3: 35-46.

Matsuyama, M. and S. Saijo (1971): Studies on biological metabolism in meromictic Lake Suigetsu. J. Oceanogr. Soc. Jap., 27: 197-206.

Matsuyama, M. and Y. Saijo (1973): Limnological studies of the Mikata Lake group. Jpn. J. Limnol., 34: 165-182.

Mayer, L., P. F. Liotta and S. A. Norton (1982): Hypolimnetic redox and phosphorus cycling in hypereutrophic Lake Sebasticook, Maine. Water Res., 16: 1189-1196.

Menzel, D. W. and R. F. Vaccaro (1964): The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 9: 138-142.

Miyajima, T. (1992): Production of metallogenium-like particles by heterotrophic manganese-oxidizing bacteria collected from a lake. *Arch Microbiol.* 158: 100-106.

Molish, H. (1910): *Die Eisenbakterien*, Fisher, Jena. p83.

Morfett, K. D., W. Davison and J. H. Taylor (1988): Trace metal dynamics in a seasonally anoxic lake. *Environ. Geol. Water Sci.*, 11:107-114.

Morgan, J. J. and W. Stumm (1964a): The role of multivalent metal oxides in limnological transformations, as exemplified by iron and manganese. *Proc. 2nd Int. Conf. Water Pollut. Res.*, Pergamon, Press, New York, 103-118.

Morgan, J. J. and W. Stumm (1964b): Colloidal-Chemical properties of manganese dioxide. *J. Colloid Sci.*, 19: 347-359.

Mortimer, C. H. (1941): The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes: I and 2. *J. Ecol.*, 29: 280-329.

Mortimer, C. H. (1942): The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes: 3 and 4. *J. Ecol.*, 30: 147-201.

Munch, J. C. and J. C. G. Ottow (1983): Reductive transformation mechanism of ferric oxides in hydromorphic soils. *Ecol. Bull.*, 35: 3

83-394.

Murphy, J. and J. P. Riley (1962): A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27: 31-36.

Murray, J. W. (1974): The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 46: 357-371.

Myers, C. R. and K. H. Nealson (1988a): Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxide as the sole electron acceptor. *Science*, 240: 1319-1321.

Myers, C. R. and K. H. Nealson (1988b): Microbial reduction of manganese oxides: Interactions with iron sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 2722-2732.

Nakata, H. and R. Kuwabara (1977): Seasonal variation of water qualities in Lake Shinsei in relation to the release of iron and manganese from bottom sediments. *Jpn. J. Limnol.*, 38: 75-89.

Nealson, K. H. (1983): Microbial oxidation and reduction of manganese and iron. p459-479, In eds. P. Westbroek and E. W. de Jong. *Bio-mineralization and Biological Metal Accumulation*. Reidel Publishing Company. Boston.

日本海洋学会編(1979): 海洋環境調査法。厚生社厚生閣、p666.

日本工業調査会(1979): 工業用水試験法 (JIS K0101)、p222.

日本工業調査会(1970):原子吸光分析方法通則 (JIS K0121)、p14.

Nissenbaum, A. and D. J. Swaine (1976): Organic matter-metal interactions in recent sediment; The role of humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 809-816.

野池達也(1987):嫌気性排水処理法の原理。水質汚濁研究、10: 652-656.

Ohle, W. (1934): Chemische und physikalische untersuchungen norddeutscher Seen. *Arch. Hydrobiol.*, 29: 386-464.

Parkin, T. B. and T. D. Brock (1980): Photosynthetic bacterial production in lakes: the effects of light intensity. *Limnol. Oceanogr.*, 25: 711-718.

Parkin, T. B. and T. D. Brock (1981): The role of phototrophic bacteria in the sulfur cycle of a meromictic lake. *Limnol. Oceanogr.* 26: 880-890.

Perkins, E. C. and F. Novielli (1962): Bacterial leaching of manganese ores. U. S. Department of the Interior Bureau of Mines. Report, 6102: 1-7.

Pfennig, N. (1967): Photosynthetic bacteria. *Ann. Rev. Microbiol.*, 21: 285-324.

Pfennig, N. (1969): *Rhodopseudomonas acidophila*, sp. n., a New species of the budding purple nonsulfur bacteria. *J. Bacteriol.*, 99: 597-602.

Pfennig, N. and H. G. Trüper (1974): The Photosynthetic Bacteria. p 24-64, In eds. R. E. Buchanan and N. E. Gibbons. Bergey's Manual of Determinative Bacteriology, 8th ed. Williams and Wilkins Co., Baltimore. p1246.

Presley, B. J., Y. Kolodny, A. Nissenbaum and I. R. Kaplan (1972): Early diagnosis in a reducing fjord, Saanich Inlet. British Columbia-2. Geochim. Cosmochim. Acta, 36: 1073-1090.

Rheinheimer, G. (1992): Aquatic Microbiology. John Wiley and Sons. New York. p363.

Rossmann, R. and E. Callender (1968): Manganese nodules in Lake Michigan. Science, 162: 1123-1124.

Rosson, R. A., B. M. Tebo and K. H. Nealson (1984): Use of poisons in determination of microbial manganese binding rates in seawater. Appl. Environ. Microbiol., 47:740-745.

Ruttner, F. (1963): Fundamentals of Limnology. 3rd Ed., Univ. of Toronto Press, Toronto, Transl. by Frey, D. G. and Frey F. E. J., p295.

Sadler, W. R. and R. Y. Stanier (1960): The function of acetate in photosynthesis by green bacteria. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 46: 1328-1334.

西条八束 (1957) : 湖沼調査法。古今書院、p305.

Sagi, T. (1966): Determination of ammonia in sea water by the indophenol method and its application to the coastal and offshore waters. *Oceanogr. Mag.*, 18: 43-51.

Sakaguchi, Y., Y. Saijo, A. Yagi, M. Hibino and H. Sohma (1982): Characteristics of deposits and genesis of pools. p75-90, In ed. H. Hara. Ozegahara, Japanese Society for the Promotion of Science.

Sakamoto, M. (1966): Primary production by phytoplankton community in some Japanese lakes and its dependence on lake depth. *Arch. Hydrobiol.*, 62. 1-28.

坂本充(1986):湖沼における植物プランクトンの生産と動態。秋山優、有賀祐勝、坂本充、横浜康継(編)、藻類の生態、内田老鶴圃、p123-176.

桜井善雄(1975):生物指標としてのバクテリア(河川)。日本生態学会環境問題専門委員会編、環境と生物指標 2、共立出版、p46-53.

桜井善雄、渡辺義人 (1974): 深見池。信州の陸水、第1号、117-128、環境科学研究会。

Satake, K., Y. Saijo and H. Tominaga (1972): Determination of small quantities of carbon dioxide in natural waters. *Jap. J. Limnol.*, 33: 16-36.

塩沢孝之、川名吉一朗、星加 章、谷本照巳、滝村 修 (1978): 別府湾海水中の重金属の鉛直分布とその季節変動。日本海洋学会誌、33: 350-356.

Schaanning, M. (1988): Cycling of manganese in the permanently anoxic

Drammensfjord. Mar. Chem., 23: 365-382.

Schlegel, H. G. and B. Bowien (1987): Autotrophic Bacteria.
Spring-Verlag. Tokyo. p528.

Schnitzer, M. and S. U. Khan (1972): Humic Substances in the Environ-
ment. Marcel Dekker, New York, p327.

Siefert, E., R. L. Irgens and N. Pfennig (1978): Phototrophic purple and
green bacteria in a sewage treatment plant. Appl. Environ. Microbiol.,
35: 38-44.

Sorokin, Yu. I. (1970): Interrelations between sulphur and carbon
turnover in meromictic lakes. Arch. Hydrobiol., 66: 391-446.

Spencer, D. W., P. G. Brewer and P. I. Sachs (1972): Aspects of the
distribution and trace element composition of suspended matter in
the Black Sea. Geochim. Cosmochim. Acta, 36: 71-86.

Stabel, H. H. and J. Kleiner (1983): Endogenic flux of manganese to the
bottom of Lake Constance. Arch. Hydrobiol., 98: 307-316.

Stauffer, R. E. (1986): Cycling of manganese and iron in Lake Mendota,
Wisconsin. Environ. Sci. Technol., 20: 449-457.

Stone, A. T. and J. J. Morgan (1984): Reduction and dissolution of
manganese (III) and manganese (IV) oxides by organics: 2. Survey of
the reductivity of organics. Environ. Sci. Technol., 18: 617-624.

Stone, A. T. (1987): Microbial metabolites and the reductive dissolution of manganese oxides: Oxalate and pyruvate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 919-925.

Steemann, N. E. (1952): The use of radioactive carbon (^{14}C) for measuring organic production in the sea. *J. Conseil. Inter. Explor. Mer.*, 18: 117-140.

Stumm, W. and J. J. Morgan (1981): *Aquatic Chemistry*. 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, p780.

Sugimura, Y., Y. Suzuki and Y. Miyake (1979): The behavior and the chemical forms of metallic elements dissolved in ocean waters. *Marine Radioecology*, OECD, NEA. Paris: 131-141.

Sunda, W. G. and S. A. Huntsman (1987): Microbial oxidation of manganese in a North Carolina estuary. *Limnol. Oceanogr.*, 32: 552-564.

Sunda, W. G. and S. A. Huntsman (1990): Diel cycles in microbial manganese oxidation and manganese redox speciation in coastal waters of the Bahama Islands. *Limnol. Oceanogr.*, 35: 325-338.

Sweers, H. E., (1970): Vertical diffusivity coefficient in a thermocline. *Limnol. Oceanogr.*, 15: 273-280.

Swoagar, W. C. and E. S. Lindstrom (1971): Isolation and counting of Athiorhodaceae with membrane filters. *J. Appl. Microbiol.*, 22: 683-687.

高橋幹夫 (1987) : 木崎湖好気層における窒素代謝に関する研究。名古屋大学
博士論文、p67.

Takahashi, M. and S. Ichimura (1968): Vertical distribution and organic
matter production of photosynthetic sulfur bacteria in Japanese
lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 13: 644-655.

Takai, T. and T. Kamura (1966): The mechanism of reduction in water-
logged paddy soil. *Folia Microbiol. (Prague)*, 11: 304-313.

Tanaka, M. (1963): Manganese dioxide particulates in lake waters. p285-
288. In: Ed. Y. Miyake. *Recent Researches in the Fields of
Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry, Sugawara Festival
Volume*, Maruzen Co. Ltd., Tokyo.

Tebo, B. M., K. H. Nealson, S. Emerson and L. Jacobs (1984): Microbial
mediation of Mn(II) and CO(II) precipitation at the O₂/H₂S inter-
faces in two anoxic fjords. *Limnol. Oceanogr.*, 29:1247-1258.

Terai, H. (1987): Studies on denitrification in the water column of Lake
Kizaki and Lake Fukami-ike. *Jpn. J. Limnol.*, 48: 257-264.

Terai, H., M. Yoh and Y. Saijo (1987): Active denitrification in the
hypolimnetic water column in Lake Kizaki. *Jpn. J. Limnol.*, 48: 219-
224.

Thurman, E. M. (1985): *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus
Nijhoff/DR. W. Junk Publishers, p423.

Tipping, E., C. Woof and D. Cooke (1981): Iron oxide from a seasonally anoxic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 1141-1219.

Tortoriello, R. C. (1971): Manganic oxide reduction by microorganisms in fresh water environments. Ph.D. thesis. Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY.

Trimble, R. B. and H. L. Ehrlich (1968): Bacteriology of manganese nodules. 3. Reduction of MnO_2 by two strains of nodule bacteria. *J. Appl. Microbiol.*, 16: 695-702.

Trimble, R. B. and H. L. Ehrlich (1970): Bacteriology of manganese nodules. 4. Induction of an MnO_2 -reductase system in a marine bacillus. *J. Appl. Microbiol.*, 19: 966-972.

Troshanov, E. P. (1967): Iron and manganese reducing microorganisms in ore-containing lakes of the Karelian Isthmus. *Mikrobiology*, 37: 934-940.

Troshanov, E. P. (1968): Conditions affecting the reduction of iron and manganese by bacteria in the ore-bearing lakes of the Karelian Isthmus. *Mikrobiology*, 38: 634-643.

Tyler, P. A. and K. C. Marshall (1967a): Hyphomicrobia significant factor in manganese problems. *J. Amer. Water Works Ass.*, 59: 1043-1048.

Tyler, P. A. and K. C. Marshall (1967b): Microbial oxidation of manganese in hydro-electric pipelines. *Antonie van Leeuwenhoek*, 33:

171-183.

Tyler, P. A. (1970): Hyphomicrobial and the oxidation of manganese in aquatic ecosystems. *Antonie van Leeuwenhoek*, 36:567-578.

上野益三 (1952): 長野県下伊那郡深見池。下伊那教育会、飯田、 p120.

内田哲男、小島功、飯田忠三 (1978): 一滴法によるフレイム原子吸光分析法。
分析化学、27: T44-47.

Urban, N. R., E. Gorham, J. K. Underwood, F. B. Martin and J. G. Ogden
111 (1990): Geochemical processes controlling concentrations of Al, Fe and Mn in Nova Scotia lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 35: 1516-1534.

Van Niel, C. B. (1944): The culture, general physiology, morphology, and classification of the non-sulfur purple and brown bacteria, *Bacteriol. Rev.*, 8: 1-118.

Verdouw, H. and E. J. Dekkers (1980): Iron and manganese in Lake Vechten (the Netherlands); Dynamic and role in the cycle of reducing power. *Arch. Hydrobiol.*, 89: 509-532.

Vrind, J. P. M., F. C. Boogerd and E. W. V. J. Vrind (1986): Manganese reduction by a marine bacillus species. *J. Bacteriol.*, 167: 30-34.

Wada, H., A. Seirayosakol, M. Kimura and Y. Takai (1978): The process of manganese deposition in paddy soils. 11. The microorganisms responsible for manganese deposition. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 24: 319-325.

渡辺雄二、久保博彦、竹内勝也、丹羽由実、沖野外輝夫、林秀剛、召田明子、大槻剛士、渡辺義人、山本満寿夫、中本信忠 (1982) : 諏訪湖の水質および生物の水平分布調査試料。p57-75、諏訪湖集水域生態系研究経過報告第8号、文部省「環境科学」特別研究、p130.

Weinberg, E. D. (1964): Manganese requirement for sporulation and other secondary biosynthetic process of Bacillus. Appl. Microbiol., 12: 436-441.

Wetzel, R. G. (1975): Limnology. Saunders. Toronto. p743.

Whittenbury, R. and A. G. Mcleee(1967): Rhodopseudomonas palustris and Rps. viridis: photosynthetic budding bacteria. Arch. Microbiol., 59: 324-334.

Wilander, A. (1972): A study on the fractionation of organic matter in natural water by ultrafiltration techniques. Schweiz. Zeit. Hydrol., 34: 190-200.

Wilson, D. E. (1978): An equilibrium model describing the influence of humic materials on the speciation of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} in freshwaters. Limnol. Oceanogr., 23: 499-507.

Wood, E. D., F. A. J. Armstrong and F. A. Richards (1967): Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite. J. Mar. Biol. Assoc., U. K., 47: 23-31.

吉田光二、加村崇雄 (1972): マンガン還元過程における微生物の役割 (その2)、水田土壌中のマンガン還元機構 (第2報)。土肥誌、43:447-450.

Yoshimura, S. (1931a): Seasonal variation of iron and manganese in the water of Takasuka-numa, Saitama. J. Geogr. (Tokyo), 8: 269-279.

Yoshimura, S. (1931b): Contribution to the knowledge of the stratification of iron and manganese in lake water of Japan. J. Geogr. (Tokyo), 9: 61-69.

Zajic, J. E. (1969): Microbial Biogeochemistry. Academic Press. New York and London. p345.