

Original article

Cyanobacterium proliferative actions by special-glaze-applied ceramic pieces and their utilization.

Takeo Hasegawa¹⁾, Shinichi Sugiura²⁾, Yoshikazu Yonei³⁾

- 1) Louis Pasteur Center for Medical Research, Kyoto, Japan
- 2) Faculty of Pharmaceutical Sciences, Doshisha Women's College of Liberal Arts, Kyoto, Japan
- 3) Anti-Aging Medical Research Center and Glycative Stress Research Center, Graduate School of Life and Medical Sciences, Doshisha University, Kyoto, Japan

Glycative Stress Research 2020; 7 (1): 88-104
(c) Society for Glycative Stress Research

(原著論文：日本語翻訳版)

特殊陶器片のシアノバクテリア増殖作用とその応用

長谷川武夫¹⁾、杉浦伸一²⁾、米井嘉一³⁾

- 1) (公財) ルイ・パストゥール医学研究センター
- 2) 同志社女子大学薬学部
- 3) 同志社大学大学院生命医科学研究科アンチエイジングリサーチセンター／糖化ストレス研究センター

抄録

特殊陶器片（陶片）及び陶片処理水を環境改善目的で使用した成績を紹介する。本陶片は2000年に開発された特殊釉を塗布後生成された素焼きの陶器で、多孔質の形状が特徴である。本陶片の使用により、水質の浄化機能、殺菌効果、土壌の改善を有する事例が確認されたが、その作用機序についてはこれまで不明であった。陶片および陶片処理水を使用した事例では、臭気分解作用、殺菌作用、生物学的酸素要求量（biochemical oxygen demand; SOD）の減少を伴う水質改善を示した。近年、陶片周囲にシアノバクテリアの増殖が認められた。シアノバクテリアは水中や土壌の窒素と炭素を固定して酸素を生成する。報告された作用は、シアノバクテリアによる酸素産生により強化された酸化作用に基づくと考えたと説明が付きやすい。陶片処理水を摂取した2型糖尿病モデル動物（C57BLKS/J Iar - + Lepr^{db} /+Lepr^{db} マウス）では糖代謝の改善作用が認められた。本所見に関する作用機序は不明である。2011年東日本大震災における津波による塩害、福島原発事故による放射性物質汚染に対しても、改善作用が認められた。本陶片には多彩な効果があり、その波及によって環境改善や農作物の増産といった世界規模の有益性をもたらすものと期待される。

連絡先：杉浦伸一 教授
同志社女子大学薬学部
〒610-0332 京都府京田辺市興戸南鋒立 97-1
TEL : 0774-65-8627 FAX : 0774-65-8627 e-mail : ssugiura@dwc.doshisha.ac.jp
共著者：長谷川武夫 hasegawa@louis-pasteur.or.jp;
米井嘉一 yyonei@mail.doshisha.ac.jp

Glycative Stress Research 2020; 7 (1): 88-104
本論文を引用する際はこちらを引用してください。
(c) Society for Glycative Stress Research

KEY WORDS: シアノバクテリア、アミノレブリン酸 (aminolevulinic acid)、特殊陶器片、放射性物質汚染、東日本大震災

はじめに

今回紹介する特殊陶器片（以下、陶片とする）は2000年より杉田修一（株式会社ノア、大分県大分市）によって開発された。陶片の使用により、水質の浄化機能、殺菌効果、土壌の改善を有する事例が確認されたが、その作用機序についてはこれまで不明であった。その後の解析によって、本陶片は多孔質の形状が特徴で、シアノバクテリア繁殖に適した構造を持ち、シアノバクテリアが増殖している可能性が示された。

シアノバクテリアは20億年以上前から地球上の存在する細菌で酸素産生能力を有し、現在の大气中酸素の大部分がシアノバクテリアにより生成されたと推測されている^{1,2)}。シアノバクテリアは photosystem (PS) I 型および PSII 型の両光化学系をもち酸素発生型の光合成を行う。酸素発生型の光化学系は一般的に PSI および PSII の二つの光化学系の電子の流れがシトクロム b6f 複合体を通して形成される^{3,4)}。PSI は類似の一次配列をもつ 80 ~ 85 kDa 程度の二つの蛋白より成るヘテロ 2 量体構造をもち、アンテナ色素系と反応中心が一体化になったアンテナ・反応中心複合体である。PSII は 35 ~ 40 kDa 程度の 2 つの蛋白質より構成される。

本陶片により処理された水は、シアノバクテリアによる酸素産生により酸素濃度が高く、これまで確認された臭気分解作用、殺菌作用、水浄化作用は酸素の酸化作用に基づくと考えたと説明が付きやすい。今後、陶片処理水の特殊効果発生のメカニズムを解明する研究が益々重要となるであろう。本論文では陶片及び陶片処理水を用いた実証実験の成果を紹介する。

材料と方法

特殊陶器片（陶片）は特殊な釉（うわぐすり）を塗布して生成した素焼きの陶器である。ある特定の植物胚芽や新芽を複数混合し、特殊酵素で長期間発酵させ、その後、特殊加工を加えた釉（酸化鉄を含む）を陶器片（球体や楕円体、微小粒子状）表面に塗布し、乾燥後、高温（1,300℃、1時間）で加熱処理をして生成した。陶片の X 線蛍光分析による成分分析を **Table 1** に示す。陶片の殆どが酸化物により構成され、主成分は SiO₂, Fe₂O₂, Al₂O₃, CaO, K₂O

である。これらの成分の内、どのような成分が水中に溶け込むかによって、溶出ミネラルによる化学反応促進（触媒）作用が異なってくる。

陶片周囲には、顕微鏡下の形状から青っぽい緑色（藍色）の単細胞単体型シアノバクテリアが増殖していた。陶片処理水は、生理活性を引き起こす天然ミネラル類を最適な割合で含有すると推測している。一般的に必須ミネラルであるカルシウムやマグネシウムは極微量で生理活性が変化させる。そのカルシウムやマグネシウムの含有比率によって、生物の細胞や組織の機能は左右される。これまでの実験成績から、陶片を水中に浸すと極微量（一般的な簡易測定法では感知できない微量）のミネラルが溶出し、シアノバクテリアの増殖を促進する環境が整い、分裂増殖が活発化するという機序を推定している。

試験で使用した陶片処理水は、陶器片を充填した金属管（直径 30 mm）を備えた水質改善ろ過循環装置に水道水を通して作成した。

Table 1. Ingredients of special-glaze-applied ceramic pieces

Elements	X-ray spector	X-ray intensity (Kcps)	Content (%)
Na ₂ O	Na-KA	0.3644	0.3086
MgO	Mg-KA	0.6878	0.2197
Al ₂ O ₃	Al-KA	34.9043	12.6799
SiO ₂	Si-KA	176.3744	74.9525
P ₂ O ₅	P-AK	0.7227	0.2232
SO ₂	S-KA	2.0788	0.6499
Cl	Cl-KA	0.1593	0.0179
K ₂ O	K-KA	25.2004	0.8147
CaO	Ca-KA	28.6999	0.6090
TiO ₂	Ti-KA	19.9868	0.8691
Cr ₂ O ₃	Cr-KA	0.0298	0.0205
MnO	Mn-KA	0.0616	0.0216
Fe ₂ O ₃	Fe-KA	109.5847	8.5001
CuO	Cu-KA	0.8446	0.0284
ZnO	Zn-KA	0.3205	0.0081
Br	Br-KA	0.4786	0.0049
SrO	Sr-KA	1.6997	0.0166
ZrO ₂	Zr-KB1	0.7069	0.0230

結果

1) 消臭作用

陶片処理水噴霧前後の臭気測定を行い、消臭効果が確認できた事例を次に示す。測定には臭気測定器 XP-3IIIR (新コスモス電機、大阪市淀川区) を使用した。

屎尿処理場 (大阪市柏原市) 内の汚物注入及び処理施設に陶片処理水を噴霧し、10 分経過時の臭気を測定した (Fig. 1)。いずれの測定点も噴霧 10 分後に 25% 近くの有意な臭気低下が認められた。除臭後も数時間以上にわたり、臭気レベルが低下した状態が持続した。一般洗浄後に陶片処理水で洗浄し、更に空气中に微粒水滴状の陶片処理水の噴霧を行うことは脱臭に有効である。微粒水滴 (ミストシャワー) の噴霧によって空气中に浮遊する臭気成分が除去されること、陶片処理水の殺菌作用により有害腐敗菌や悪臭発酵菌の菌数が減少することが作用機序として挙げられる。

汚水処理場 (熊本県阿蘇市) 内の汚物注入口 3 カ所で陶片処理水を噴霧し、15 分経過時の臭気を測定した (Fig. 2)。噴霧によって A 点は 200 から 62 に低下を示し、汚水注入によって、その値は 170 程度まで上昇した。B 点、C 点においても同様の推移を示した。噴霧によって、十数分後には、各点の臭気は半分以下に軽減したが、汚水の注入作業によって、作業室全体の臭気は元の値に近づいた。一般家庭の臭気は約 60 から 100 程度である。陶片処理水噴霧によって一般家庭の臭気まで低下することがわかる。

養豚場 (熊本県産山村) の豚舎入口、横側、内側の 3 カ所で陶片処理水噴霧し、臭気を測定した (Fig. 3)。何れの場所においても、陶片処理水噴霧後に臭気低下が認められた。糞集積所は陶片処理水を噴霧していないので、噴霧後データが欠如している。

陶片充填濾過装置を設置した養豚場 (熊本県人吉市) における臭気測定を行い、隣接する非設置施設における臭気と比較した (Fig. 4)。設置施設では非設置施設に比べ、臭気は大幅に低減していた。

養牛場 (熊本県産山村) の牛舎入口、内側、入口周辺の 3 カ所で陶片処理水の噴霧を行い、臭気を測定した (Fig. 5)。何れの場所においても、噴霧後に臭気低下が認められた。

動物舎 (京都市) のマウス床敷に陶片処理水噴霧し、臭気を測定した (Fig. 6)。測定試料はマウス床敷 (飼育 5 日目) 33.7 g とし、これに対し陶片処理水 10 mL を噴霧、10 分間隔で臭気をサンプリングして臭気測定を行った。噴霧後、最初の 10 分間の消臭効果は大きく、時間経過と共に臭気は減少し、60 分後に 3 分の 1 程度のレベルになった。しかしマウス床敷の臭気は室内臭気に比べてやや強かった。その後、噴霧を連日行った結果、臭気は動物のいない室内値まで低下した。

食品加工工場 (熊本県産山村) にて陶片処理水噴霧と臭気測定を行った (Fig. 7)。いずれの場所においても、噴霧後に臭気低下が認められた。食品衛生及び安全性の観点からも全く問題は生じなかった。

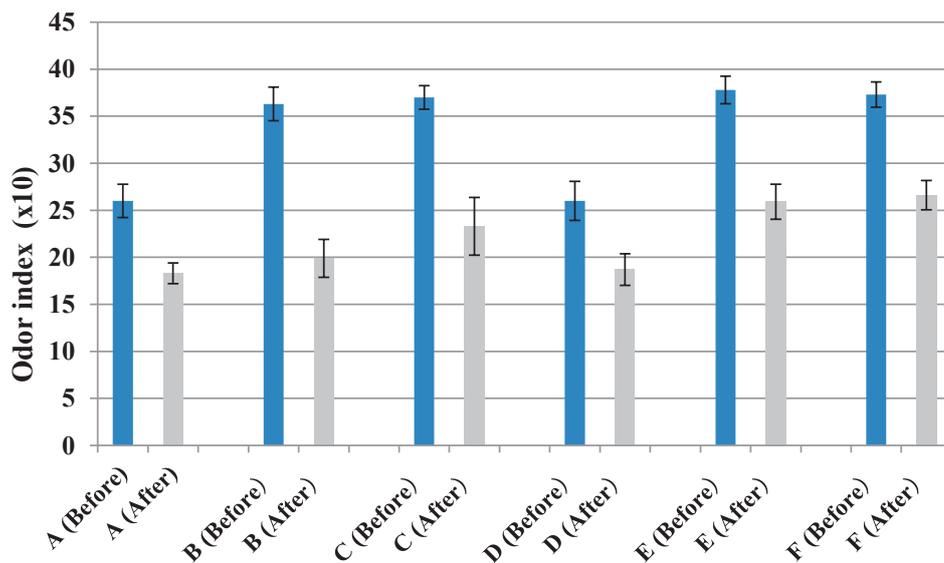


Fig. 1. Odor decomposition of ceramic-treated water: An excreta disposal treatment plant (Kashiwara, Osaka, Japan)

Results are shown in mean ± standard deviation. Before: before spraying. After: ten minutes after spraying. Measurement date: June the 10th, 2014 at 13:00. Method: ceramic-treated water was sprayed on the waste receptacle and disposal sites in the disposal treatment plant. Odor measurement device: XP-329IIIR. Measurement sites: Kashiwara City Aqua Center (A) Excrement receiving entrance, (B, C, D, and E) Four sites of excrement injection rooms, (F) Operational vehicle washing room.

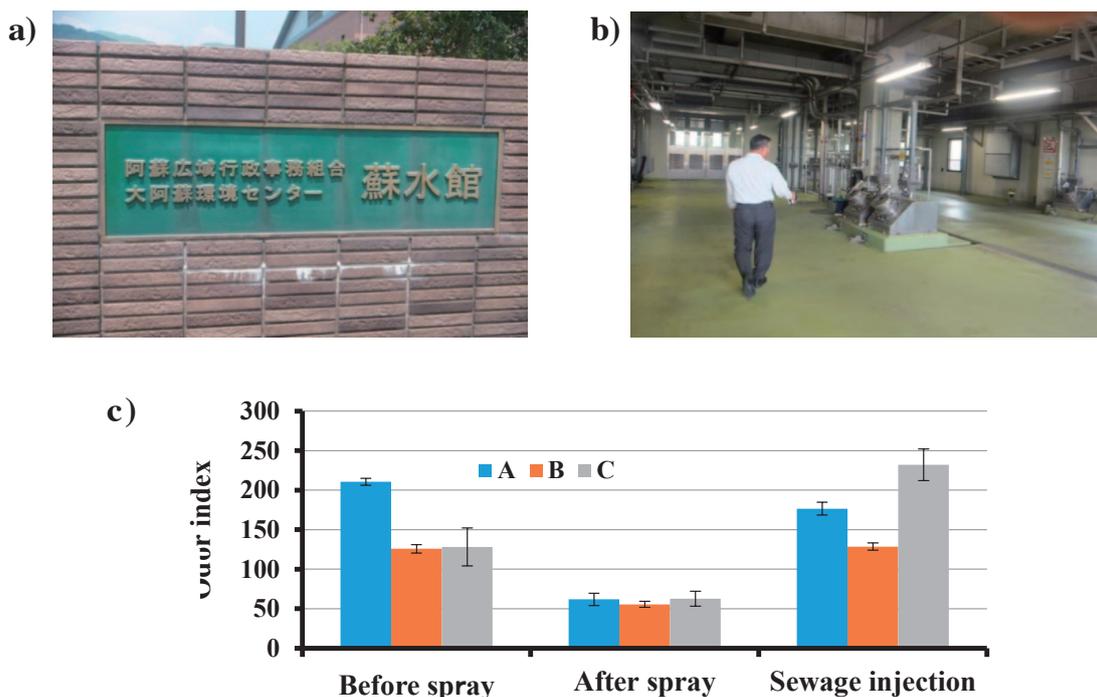


Fig.2. Odor decomposition of ceramic-treated water: A sewage disposal plant (Aso, Kumamoto, Japan)

a) In front of the plant. b) Inside the plant. c) Alternation in odor levels. Results are shown in mean \pm standard deviation. Ceramic-treated water spraying was performed at three waste holding sites at the sewage disposal plant, sites A, B, and C. Measurement date: August the 3rd, 2015 at 12:50. Measurement device: XP-329IIIR. Measurement site: Sosui-kan, Oaso environment center. (Aso integrated administration of a large region office work association).

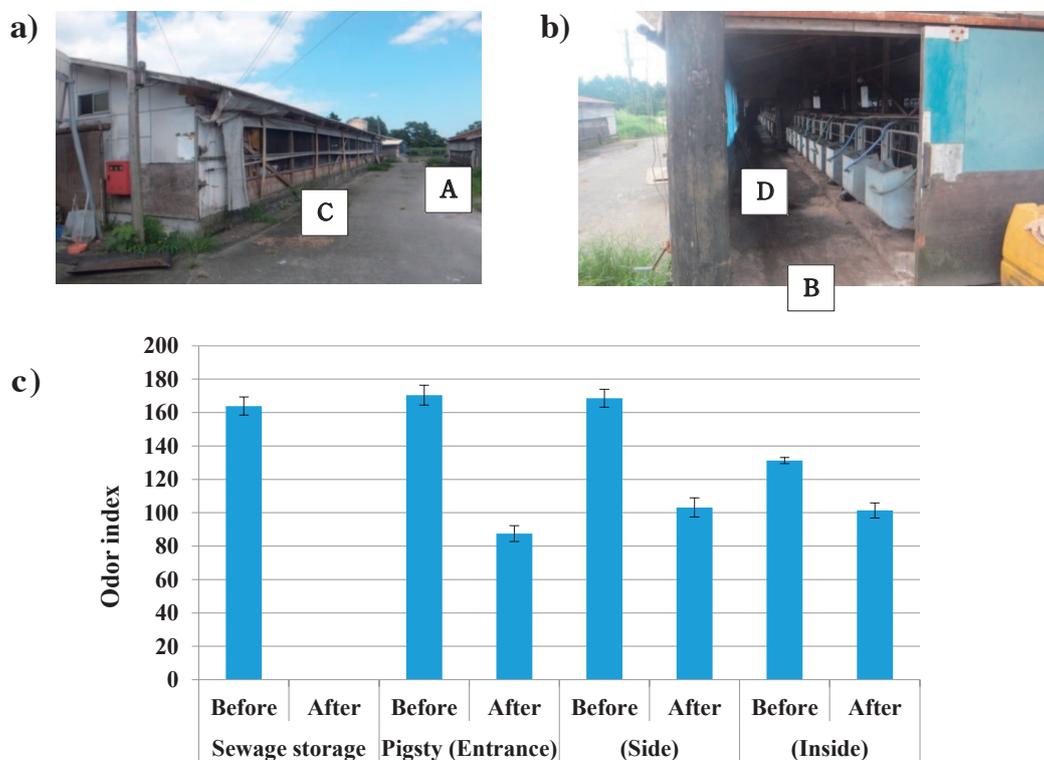


Fig.3. Odor decomposition of ceramic-treated water: A hog farm (Ubuyama Village, Kumamoto, Japan)

a) A full view of the farm. b) The hog farm. c) Alternation in odor levels. Results are shown in mean \pm standard deviation. Pictures show: A: cattle dung accumulation site. B: the entrance of the hog farm. C: the side of the farm. Measurement date: August the 23rd, 2015 at 11:00–16:30. Measurement site: Sakaguchi hog farm.

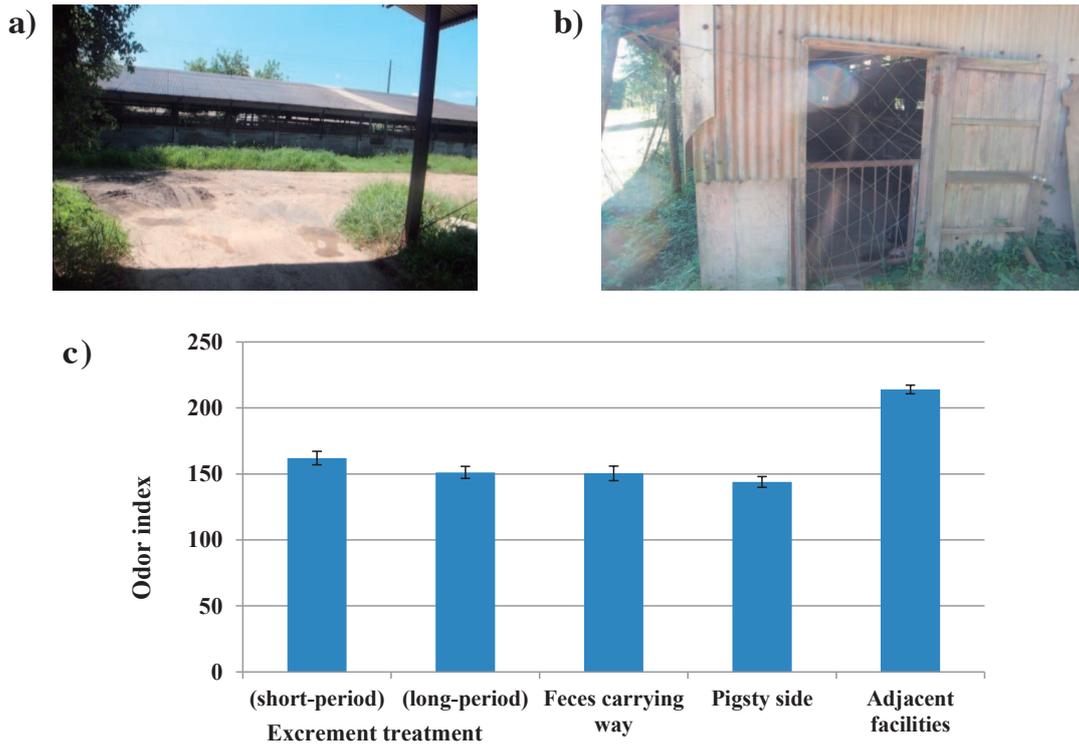


Fig.4. Odor decomposition of ceramic-treated water: A hog farm (Hitoyoshi, Kumamoto, Japan)

a) A full view of the farm. b) The hog farm back door. c) Alternation in odor levels. Results are shown in mean ± standard deviation. This institute had been already equipped with a filtration apparatus of a ceramic-pieces-filled tube and indicated a significantly lower odor level. Measurement date: August the 23rd, 2015 at 11:00–16:30. Measurement device: XP-329IIIR. Measurement site: Kamata livestock hog farm.

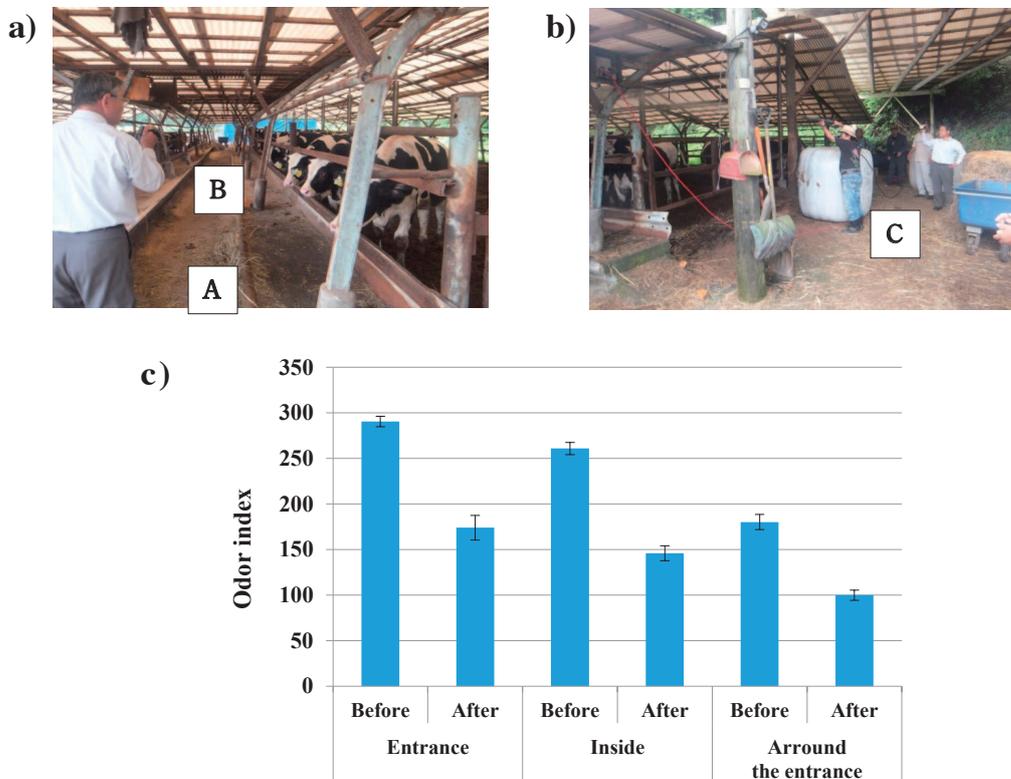


Fig.5. Odor decomposition of ceramic-treated water: A cattle farm (Ubuyama Village, Kumamoto, Japan)

a) Inside the cattle farm. b) Spraying operation. c) Alternation in odor levels. Results are shown in mean ± standard deviation. A: the entrance of the cattle farm. B: inside the farm. C: around the entrance of the farm. Measurement date: August the 23rd, 2015 at 11:00–16:30. Measurement site: Morimoto cattle farm.

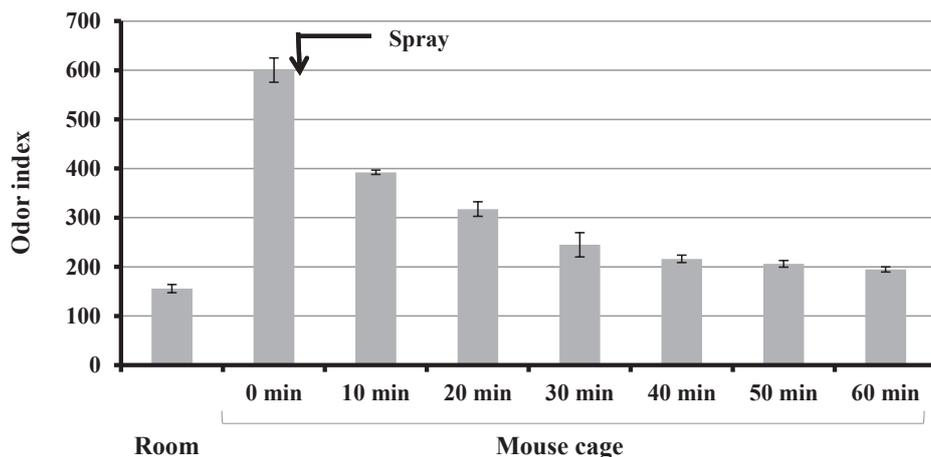


Fig. 6. Odor decomposition of ceramic-treated water: An animal barn (Kyoto, Japan)

Results are shown in mean ± standard deviation. Measurement date: August the 4th, 2014. Odor measurement device: XP-329IIIR. Measurement site: Louis Pasteur Center for Medical Research, Animal Center.

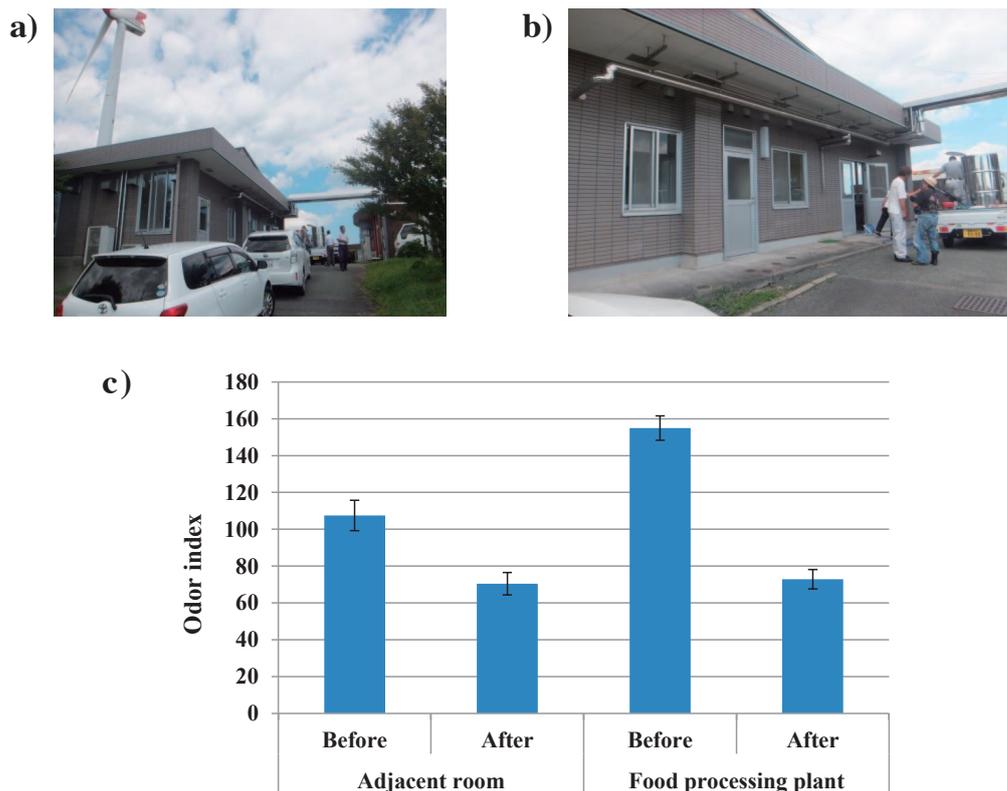


Fig. 7. Odor decomposition of ceramic-treated water: A food processing plant (Ubuyama Village, Kumamoto, Japan)

a) A full view of the plant. **b)** In front of the plant. **c)** Alternation in odor levels. Results are shown in mean ± standard deviation. Measurement date: August the 23rd, 2015 at 11:00–16:30. Measurement device: XP-329IIIR. Measurement site: Food processing plant of Ubuyama Farm,

2) 水質浄化作用

陶片を河川や上下水道に設置して、水質改善作用の有無を検証した事例を次に示す。

鹿児島県垂水市本城川（井川水系）にて網（ブルーネット）に入れた陶片を設置した（Fig. 8）。上流の畜産施設からの汚泥水が河川に流出していたため、この地域の河川は混濁し糞臭が漂っていた。陶片を網に入れ、その網を川の流れている部分に複数個沈めた（計 10 kg）。設置 30 分後には、川の濁りが消え、水の透明度が改善されると共に、それまで漂っていた臭気が軽減した。

生活排水による汚染が著しかったさいたま市緑川に陶片を設置、水質調査を行った（Fig. 9）。河川の堰の落ち口に陶片 10 kg を敷き、河川滝壺に更に陶片 10 kg を設置した。陶片設置後 1 時間で黒色ヘドロが灰色に変化し、透明度が上がり、100 m 下流でも悪臭は軽減した。水質検査の結果、剥離ヘドロの流失による濁りが出現したため透明度は 23 cm から 17 cm に低下、溶存酸素（dissolved oxygen: DO）は 5.3 mg/L から 4.1 mg/L に低下したが、pH は 7.2 から 7.3 に上昇、化学酸素要求量（chemical oxygen demand: COD）（mg/L）は 22 mg/L から 17 mg/L に低下、生物化学的酸素要求量（biochemical oxygen demand: BOD）は 35 mg/L から 28 mg/L に低下、浮遊物量（SS）は 30 mg/L から 51 mg/L に上昇し、水質の改善が見られた。

長崎市若葉町の下水道に陶片を 2カ所に設置した（Fig. 10）。下水道出口に網にいた陶片（5 kg）、排水路の陶片（5 kg）を設置し、下流にて水質調査を行った。設置 30 分後にヘドロの壁面からの剥離を確認した。1 時間後には悪臭が軽減した。水質は BOD, COD 共に 50% 軽減し、磷は 30% 軽減した（Table 2）。

寿司店上水道（宮城県亘理町）に陶片充填濾過装置を設置した（Fig. 11）。下水道における陶片濾材設置後の水質を調査した結果、1 ヶ月後に排水検査により、水質浄化と消臭作用確認できた（Table 3）。

3) 殺菌効果

陶片や陶片処理水の殺菌効果について検証した事例を次に示す。

公園内修景用水路（長崎県苅里町）に陶片を設置した（Fig. 12）。当時の用水路（せせらぎ水路）はレジオネラ菌及び藻が繁殖中であった。レジオネラ菌数は設置日 2005 年 10 月 4 日 930 CFU/100mg/L から 2006 年 1 月 13 日 80 CFU/100mg/L に減少し、3 ヶ月間に 91% の菌削減を確認した。藻の剥離並びに臭気の軽減も認められた。

豚肉及び生魚の腐敗汁より採取した腐敗菌に対する陶片処理水による殺菌作用を検証した。腐敗菌は研究室内に浮遊していた菌に由来する。各腐敗汁を LB 培地（カゼインペプトン 1.0% + 酵母エキス 0.5% + 塩化ナトリウム 1.0% を蒸留水で希釈した培地）で培養し、培養液を LB 寒天シャーレ培地（寒天 1.5% 添加）に塗布して調整した。十分に増殖した腐敗菌を LB 培地（陶片処理水で調整）及び LB 培地（水道水で調整）で培養し、各培養液中の菌数を

測定した。生菌数の測定は各 LB 培地で 35°C にて 2 日間の培養後、生理食塩水で段階希釈し、 1×10^9 個/mL 及び 1×10^8 個/mL に希釈した液をシャーレ（直径 9 cm）に 0.5 mL ずつ分注し、LB 培地（水道水及び陶片処理水）に撒いて、35°C にて 2 日間培養し、その後、培地内の菌数を血球盤で計測した。測定は株式会社パステン・プロダクツ検査室（京都市）にて行った。魚汁腐敗菌に対して陶片処理水は水道水の 2.6 倍の殺菌効果を認めた（Table 4）。肉汁腐敗菌に対しては殺菌作用を示さなかった。乳酸菌についても同様の試験を施行したが、殺菌作用は認められなかった。好気性菌や半嫌気性菌には殺菌作用を示さない場合がある。

4) 農作物への作用

陶片処理水の農作物への作用を検証した事例を次に示す。

陶片処理水による米栽培（宮城県三股町）への応用例を示す（Fig. 13）。イネ科などの植物は根元付近から新芽が伸びて株分れする。これは分蘖（ぶんげつ）と呼ばれる。陶片処理水の使用により分蘖が倍近くになり、従来の農法に比べて苗数を軽減できた。陶片処理水使用田における収穫量は 1 反当たり 700 kg で、全国平均は 400 kg/反なので 1.7 倍以上の収量であった（1 反 = 300 坪 = 991.74 m²）。品質については、蛋白質成分が増加し、スコアは全て 80 以上の上品質を示した。以上、陶片処理水による米栽培により品質向上と収穫量の増加を確認した。

陶片処理水による桃栽培（山形県東根市）への応用例を示す（Fig. 14）。桃果樹園にて果樹根元に陶片処理水 20 倍希釈液を 1 回灌水した後、30 倍希釈液を 1 回、葉に散布した。その結果、大型サイズの桃の収穫量が増え、平均で 1 個当たりの重量が平均 100 g 増加した。従来産物に比べ、果肉が引き締まり、味が改善した。さらに酸化しにくくなり、日持ちが良くなった。

5) 害虫除去作用

蜜柑園（宮崎県）にて陶片処理水散布が害虫駆除に有効か否か検証した（Fig. 15）。蜜柑果樹全体に陶片処理水 20 倍希釈液を散布、散布後 2 日で防虫効果出現し、害虫の移動現象が観察された。特にダニ類の予防に有効であった。陶片処理水は殺虫剤としてではなく、害虫忌避剤として作用した。散布後 2 週間で糖度の上昇が確認された。

6) 血糖値上昇抑制効果

2 型糖尿病モデルマウス（C57BLKS/J Iar-+Lepr^{db}/+Lepr^{db}）を、水道水を摂取した対照群（n = 5）と陶片処理水を摂取した試験群（n = 5）の 2 群に分けた。実験開始後、週 1 回、マウスの尾静脈より採血し、血糖値センサー（Glucose PILOT; Aventir Biotech, LLC）を用いて、6 週間に渡って、血糖値測定を行った（Fig. 16）。試験群では、実験開始 1 週目から対照群と比較して、有意な血糖値上昇抑制効果が認められた（群間有意差 $p < 0.05$ ）。陶片処理水の摂取により糖代謝が改善し糖化ストレスが軽減することが示された。



Fig. 8. Water quality purification effects: A river (Tarumizu, Kagoshima, Japan)

a) A full view of the river. **b)** Immediately after the installation of ceramic pieces. **c)** Thirty minutes after the installation. Installation site: Honjo River, Igawa drainage system.

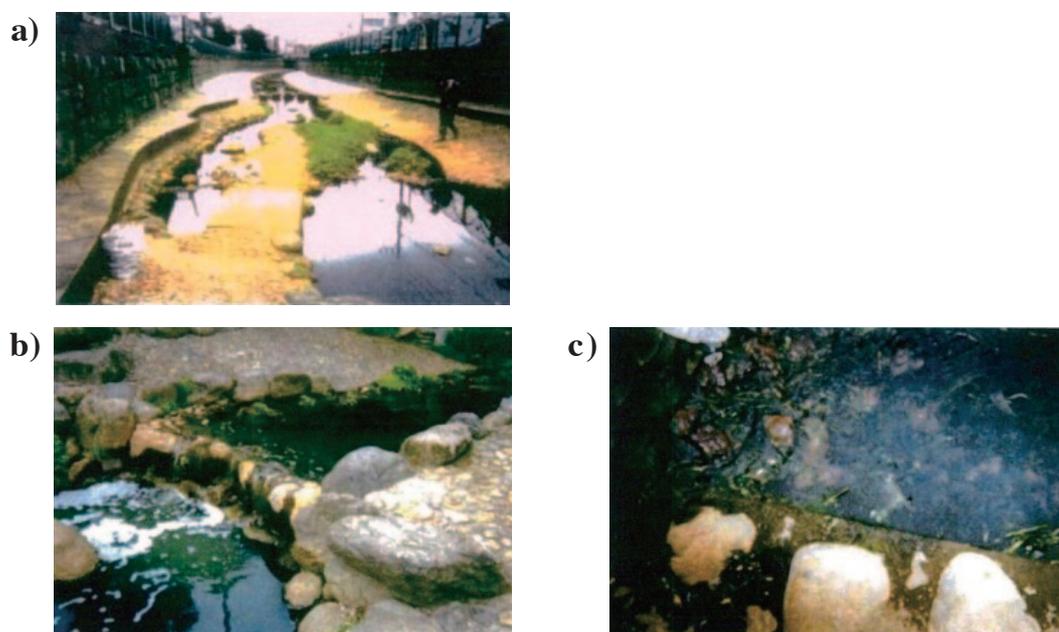


Fig. 9. Water quality purification effects: A river (Saitama, Japan)

a) Installation of ten kg of ceramic pieces over the weir and another ten kg on the waterfall basin. **b)** One hour later, black sludge turned into gray and the sludge was washed away. **c)** Two hours later, the color was changed to beige and offensive smell was mitigated over the installation site and 100 m downstream. River water purification was confirmed. Installation site: the Midori River in Saitama Prefecture. Installation personnel: Environment safeguard section of Saitama City Office. Installation date: March the 10th, 1999.



Fig. 10. Water quality purification effects: A sewage line (Wakaba-cho, Nagasaki, Japan)

a) Installation of a net filled with five kg of ceramic pieces at an exit of a sewer pipe. Limestone was placed as a base. **b)** Installation of five kg of ceramic pieces at a drainage canal. **c)** Installation of a net filled with five kg of ceramic pieces at a sewage exit. Measurement date: April the 6th, 2006. Installation personnel: Road maintenance division of Nagasaki City Office. Inspection institute: Nagasaki Food Hygiene Association. (registered number, # 77).

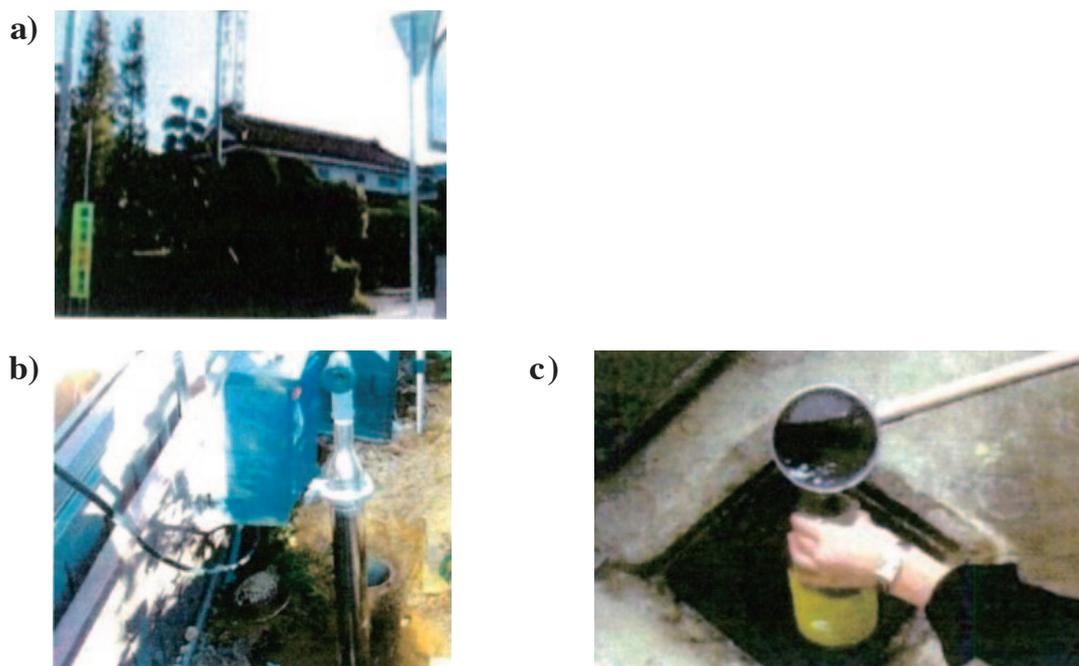


Fig. 11. Water quality purification effects: A swage line (Watari-cho, Miyagi, Japan)

a) A filtration apparatus of a ceramic-pieces-filled tube was equipped to a water supply pipe of a sushi restaurant (Hamazushi). b) Water supply system with the installation. c) Investigation of water after the installation. Measurement date: December the 14th, 2004. Installation personnel: Hamazushi. Inspection institution: foundational juridical person, Miyagi pollution and sanitation inspection center.

Table 2. Water purification effects: Sewage at Wakaba-cho, Nagasaki, Japan

Items	Before	After	% Change
pH	7.4	7.6	+
BOD (mg/L)	200	100	-50%
COD (mg/L)	240	120	-50%
SS (mg/L)	170	70	-58%
Nitrogen (mg/L)	21	12	-42%
Phosphorus (mg/L)	1.39	0.69	-31%

BOD, biochemical oxygen demand; COD, chemical oxygen demand; SS, suspended solid.

Table 3. Water purification effects: Sushi restaurant at Watari-cho, Miyagi, Japan.

Items	Before	1 month after
pH	5.8	6.3
BOD (mg/L)	600	170
COD (mg/L)	320	76
SS (mg/L)	2800	58
Hexane extracts (mg/L)	28	14

BOD, biochemical oxygen demand; COD, chemical oxygen demand; SS, suspended solid.

Table 4. Bactericidal activities

Putrefactive bacteria	Sample water	The number of bacteria per mL	
		10 ⁶ dilution	10 ⁸ dilution
Meat-derived	Ceramic-treated water	unmeasurable	2.6 × 10 ⁹
	Tap water	unmeasurable	1.0 × 10 ⁹
Fish-derived	Ceramic-treated water	unmeasurable	1.8 × 10 ⁹
	Tap water	unmeasurable	4.8 × 10 ⁹

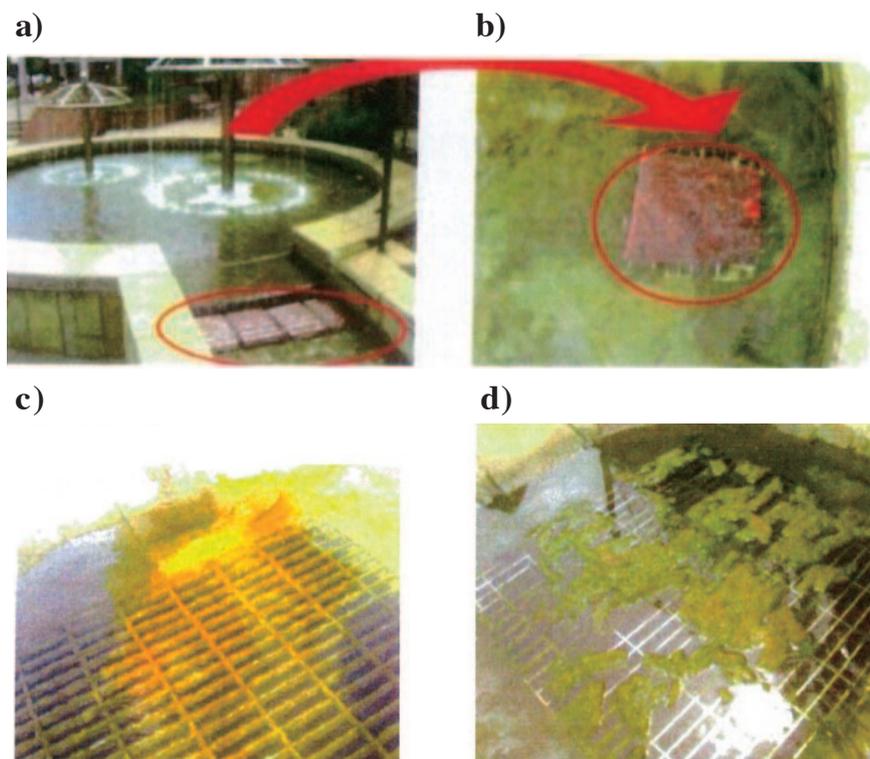


Fig.12. Bactericidal activities: A waterway in a park (Nagasaki, Japan)

a) Seseragi Waterway with proliferated *Legionella pneumophila*. Installation of a hem sack filled with ceramic pieces at a fountain. **b)** Drainage. **c)** Algae attached to grating. **d)** Five days after the installation, the algae were detached and odor was improved. Measurement date: September the 13th, 2005. Installation personnel: Rivers Division of Nagasaki City Office. Measurement institution of the number of *Legionellae pneumophila*: Healthcare center of Nagasaki City Office.

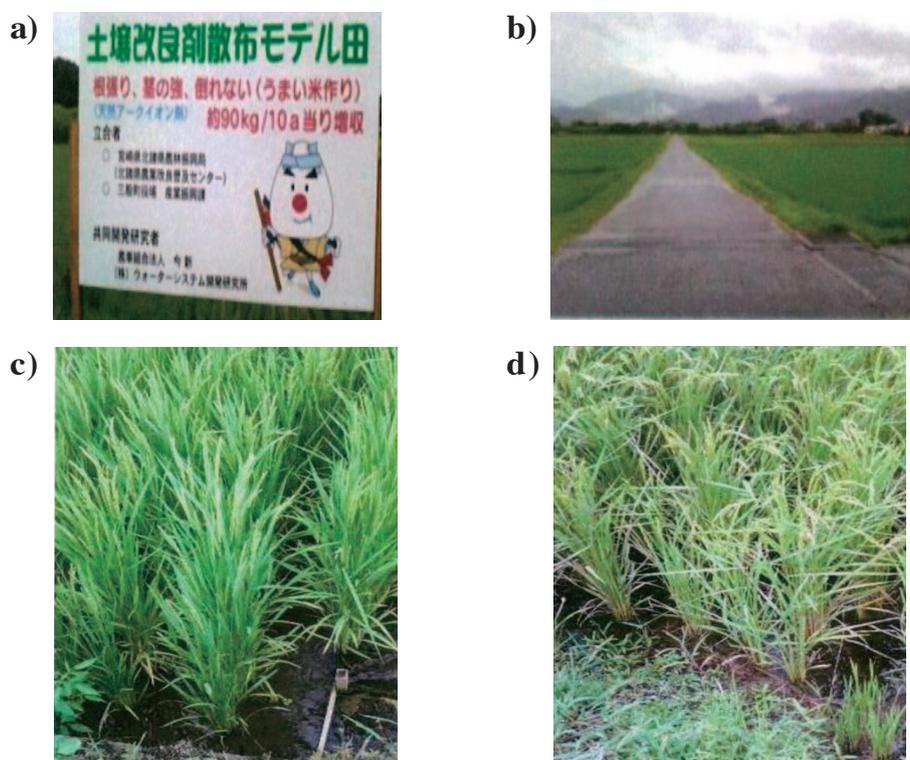


Fig.13. Application to agricultural products: Increase in agricultural harvest (Mimata-cho, Miyazaki, Japan)

a) A signboard of the agricultural experimental station. **b)** A full view of the station. **c)** Experimental rice pad filled with ceramic-treated water (land area: 1 *chobu* = 9,917 m²). An adjacent rice pad filled with ordinary water (land area: 1 *chobu*). Other conditions were equal in both pads. Experiment date: June–September 2010. Experiment site: Mimata-cho, Miyazaki Prefecture. Grower: Agricultural judicial person Imashin.

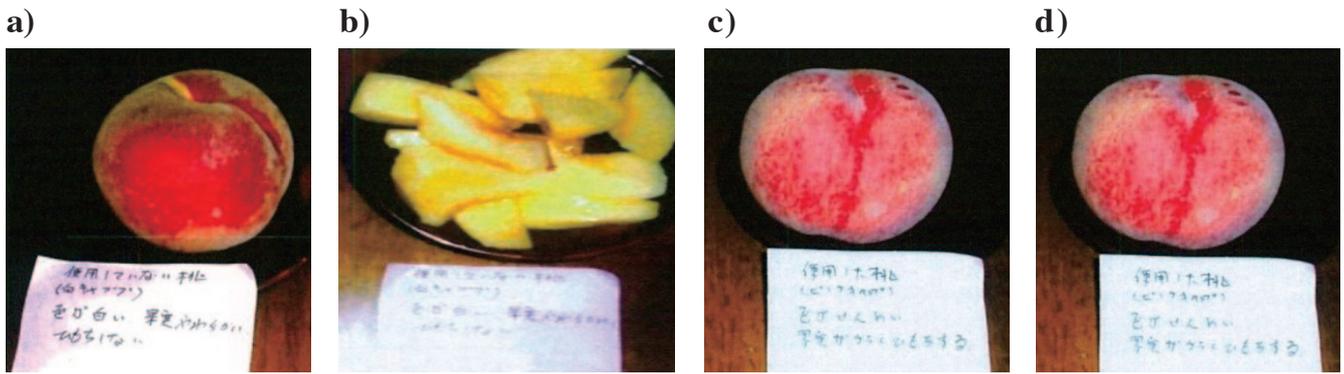


Fig.14. Application to agricultural products: Improvement of quality (Higashine, Yamagata, Japan)

Fruits grown without ceramic-treated water were medium size; **a)** Flesh is soggy, **b)** Kept for a short time. Fruits sprayed at the part near the root with ceramic-treated water at 20-folded dilution three times a week for two months; **c)** Larger size of peach by 100 g on average, **d)** Kept for a long time. Experiment site: Zao Fruits. Measurement personnel: Saito Orchard.



Fig.15. Pest control for agricultural products via ceramic-treated water (Miyazaki, Japan)

a) Spraying ceramic-treated water at 20-folded dilution on the entirety of the fruit trees every day. **b)** Many harmful insects were observed before spraying. **c)** Three hours after spraying, insects moved away and kept away from trees. Experiment site: Orange grove.

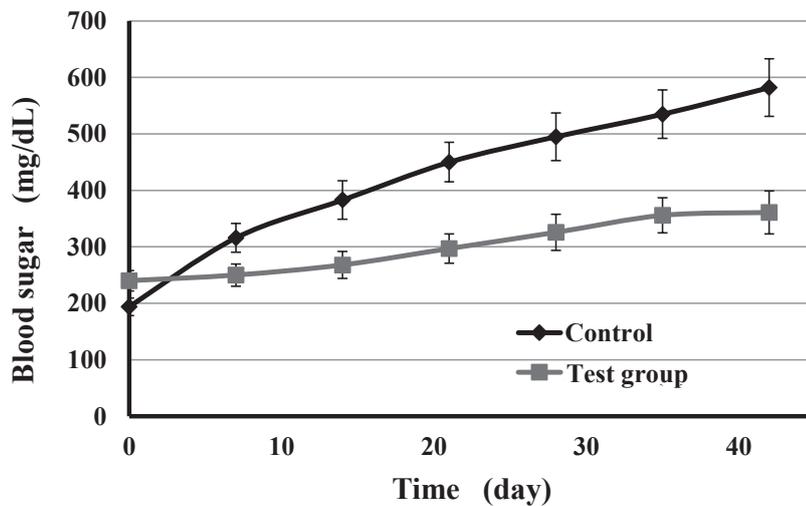


Fig.16. Inhibitory effects on hyperglycemia due to ceramic-treated water

Results are shown in mean \pm standard deviation. \blacklozenge Control group: Ingestion of tap water (n = 5), \blacksquare Test group: Ingestion of ceramic-treated water (n = 5), *p < 0.05, Students t-test. Animal model: C57BLKS/J Iar⁻+Lepr^{db}/+Lepr^{db} mice.

7) 東北大震災による土壤汚染対策

東北大震災による土壤の塩害被害と放射性物質汚染に対して使用した事例を次に示す。

• 塩害農地の改良

2011年3月11日東北大震災に伴う津波により塩害被害を受けたイチゴ農場（宮城県亘理郡亘理町）における陶片処理水の効果を検証した（*Fig. 17*）。土壌を20 cm 掘り、陶片処理水を30倍希釈して灌水させ、定植させた。塩害を受けた現地土壌は塩素イオン9,600 mg/kg dry weight、水分含有量は36.6%であった。陶片処理水を散布したイチゴは成長が早くなった。またイチゴは例年より大きい実を付けた。

• 放射性物質の除去

東北大震災に伴う原子力発電所事故により放射性物質汚染被害を受けた園庭（福島県鳥谷野）における陶片微粉末

散布の効果を検証した（*Fig. 18*）。園庭源土の放射線量を測定後、微粒子化した陶片を散布し、その後の放射線量は高純度Ge半導体検出器を用いてガンマ線スペクトルを測定した。試験開始前の土壌は4,028マイクロシーベルト/時を示したが、散布後は1,276マイクロシーベルト/時に放射線量は軽減した。放射性セシウム量は約100分の1に減少した（*Table 5*）。

Table 5. Decreased radioactive substances via fine ceramic pieces powder

Radioactive isotope	Soil before treatment (Bq/kg)	Soil after treatment (Bq/kg)
Iodine-131	undetectable	undetectable
Cesium-134	1.11×10^2	11.6
Cesium-137	1.45×10^2	11.4



Fig. 17. Remediation of soil contamination caused by the Great East Japan Earthquake: Amelioration of saline soil of farmland (Watari-cho, Miyagi, Japan)

a) A strawberry farm after tsunami (land area: three *tan* = 2,975 m²). **b)** Strawberries grown with conventional farming methods. **c)** Strawberries watered with ceramic-treated water. **d)** Young leaves were green and glossy. Measurement date: October 2011. Measurement institution: Azumi farm.

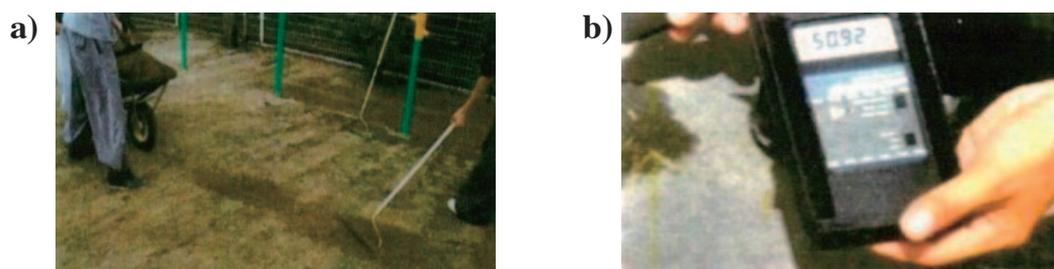


Fig. 18. Remediation of soil contamination caused by the Great East Japan Earthquake: Treatment of radioactive contaminated soil (Toyano, Fukushima, Japan)

a) Sampling playground. **b)** After measuring the contaminated soil level of the playground, fine ceramic powder was disseminated. One hour later, the soil was measured a second time. Measurement date: September the 1st, 2011 at 11:28–13:30. Measurement site: A kindergarten playground. Measurement device: High-purity germanium (Ge) semiconductor detector (gamma-ray spectrum measurement).

考察

陶片処理水の作用

1) 消臭作用と殺菌作用

水分子の分解により、 O^+ 、 OH^- などのラジカルが発生する。酸素ラジカル (O^-) は水素ラジカル (H^+) と結合し ($2H^+ + O_2^- = H_2O_2$) 過酸化水素を発生する。更に自然に含まれるシアノバクテリアの生理的合成反応によって、酸素が生成され、その酸素が水素イオンと結合して、過酸化水素 (H_2O_2) を生成する。この様に発生する過酸化水素 (H_2O_2) には、殺菌作用と消臭作用がある。殺菌に使用する塩素の安定化には塩素と水の反応で塩化水素 (HCl) と次亜塩素酸 ($HClO$) が生成され ($Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$) 塩素は安定化する。

・アンモニアの消臭

過酸化水素がアンモニア分解 (酸化) に関与し、窒素ガス (N_2) と水 (H_2O) が生成され、臭いが消える機序が考えられる ($2NH_3 + 3H_2O_2 = N_2 + 6H_2O$)。養豚場、牛舎、養鶏場などで陶片処理水噴霧による施設のアンモニアに対する消臭効果が確認されている。

・硫化水素の消臭

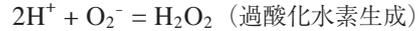
硫化水素 (H_2S) は過酸化水素 (H_2O_2) によって硫黄 (S) に還元され消臭される ($H_2S + H_2O_2 = 2H_2O + S$)。

消臭作用、殺菌作用を有する物質は一般的に毒物として扱われることが多い。しかし、本陶片処理水は天然植物芽を数種類混合し、発酵させたものを釉として陶器表面に塗布し、千数百度で焼いた陶器球によって水を精製するため、この水には毒物を含有しない状態で、消臭効果と殺菌効果が増強させている。この特殊陶器片は増加した溶存酸素により消臭効果と殺菌効果が発揮されたと推測できる。今回の使用後のマウス床敷に対する消臭測定では臭気度数が600から1時間後に194まで低下し、強い消臭効果が確認された。陶片処理水噴霧を連日行った場合は、臭気は動物のいない室内の値まで低下した。

現在も測定中の飲食店周辺の排水路 (食物ヘドロ) の消臭も確認され、動物飼育 (犬、猫など) で発生する悪臭も陶片処理水の噴霧で低下が確認され、牛舎、豚舎、鶏舎などの施設でも、陶片処理水による消臭効果が確認されている。今後、陶片処理水の物理的性質、化学的性質の他に、人体に対する生理活性 (免疫能活性化、抗アレルギー効果、抗酸化作用、血糖値抑制効果、高血圧上昇抑制効果など) の程度が確認出来れば、有用性は更に大きいと考える。その為に、現在、消臭のメカニズム、pH抑制のメカニズム、生理活性の種類、毒性試験などに付いて、学術的な研究が開始され、副作用が無く、消臭作用、殺菌作用、生理活性作用などが確認されれば、陶片処理水の有用性は臨床への応用も考えられる。

2) 殺菌・抗菌作用

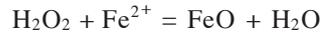
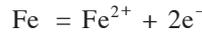
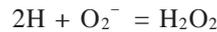
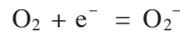
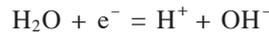
酸素ラジカル (O_2^-) と水素イオン (H^+) によって過酸化水素 (H_2O_2) が生成される。酸素ラジカル (O_2^-) は水中の電子を得て (還元) 生成される。



この様に生成される過酸化水素 (H_2O_2) には殺菌作用、消臭作用がある。この原理で、過酸化水素は医療に分野で皮膚消毒に用いられる。これらの反応にはミネラル類が触媒として関与する可能性も考えられる。

3) 錆防止作用

酸素ラジカル (O_2^-) と水素イオン (H^+) によって過酸化水素 (H_2O_2) が生成される。鉄 (Fe) は水中で酸化 (鉄から電子を2個失う) し、鉄イオン (Fe^{2+}) となり、その鉄イオンに過酸化水素 (H_2O_2) が反応し、酸化第一鉄 (FeO) と水 (H_2O) に変化する。酸化第一鉄 (FeO) と酸化第二鉄 (Fe_2O_3) が結合して、安定酸化物の四酸化三鉄 (Fe_3O_4) を形成し、この四酸化三鉄 (Fe_3O_4) が被膜を形成し、金属表面を防錆する⁵⁾。酸素 (O_2) は燃料の出力を上昇させる。



4) 水質改善作用

陶片処理水の持つキレート作用 (水分子がクラスターから分離し、微細構造と成り、狭い隙間に入り込み、剥離作用を発揮する) と微粒子凝集及び沈殿作用により、浮遊微小物質を沈殿除去し、水質を改善する。ヘドロや壁面付着物を剥離させ、流失させる作用が有る。このような作用は極微小な物質 (例えば、放射性同位元素汚染水) を凝集・沈殿させ、汚染水内の極微小物質を除去可能である。更に河川や池、家庭排水のヘドロ除去、水質改善に有効である。

5) 土壌改良作用

陶片処理水には好割合のミネラルが含有し、更にシアノバクテリアの光合成による酸素、窒素固定作用、炭素固定作用、殺菌作用の後に誘発する5-アミノレブリン酸 (5-amino levulinic acid; ALA) によって、土壌は抗菌と栄養化 (固定窒素、固定炭素) され、生命体の基本物質であるALAが土壌を改善する。ヘム合成前駆体であるALAは生命の基本物質である⁶⁾。最終産物であるヘムは、ミトコンドリア電子伝達系複合体に含まれるヘム蛋白質に供給され、細胞内のエネルギー代謝に必須な生体小分子として機能する。土壌環境は抗菌、高栄養、高酸素化で植物成長促進作用を持つ土壌へと変化する。今回の事例で塩害被害を受けた農場における作物の収穫増加を認めている。光合成菌には海水から塩分を除去する作用の報告があり⁷⁾、

塩害被害の事例においてもシアノバクテリアが関与している可能性がある。

6) 放射性物質汚染土壌に対する作用

放射線汚染のある土壌で放射性セシウム量をいかに減らすかについては、様々な研究が行われてきた。表土削り取り⁸⁾、表層土壌の深層への埋却 (skim and burial ploughing)⁹⁾、水による土壌攪拌・除去¹⁰⁾、植物による吸収除去 (ひまわり [*Helianthus annuus*]・アマランサス [*Amaranthus*] などによるファイトレメディエーション)¹¹⁾、熱処理によるセシウム除去¹²⁾ といった従来の方法は、経済性が低く、大量の汚染土壌の処理に適用することは難しかった。ちなみに、表層土壌の深層への埋却とは、放射性物質に汚染された表層 5 cm の土壌を、下層 5 ~ 50 cm を持ち上げ、その下に入れ込む方法である⁹⁾。

事故直後に沈着した放射性セシウムには水溶性 (硫酸エアロゾルを媒体) と粒子状 (スラグ様物質) がある。放射性セシウム除去が困難な理由として、粒子状のものが多くことが挙げられる。

セシウムは土壌中で粘土含量や粘土鉱物の種類によって吸着特性が異なり、分離溶解などの処理は容易ではない。粘土や沈泥 (シルト砂より小さく粘土より粗い碎屑物) への吸着、フミン質 (植物などが微生物による分解を経て形成された腐植物質) への吸着、コロイド状分布などセシウムの吸着様式は様々である。植物による吸収除去については、セシウム濃度と作物中への移行係数には明瞭な関係は認められず、土壌中の放射性セシウムが高くて作物中の濃度が低い場合や逆の場合があり、効果が定まっていない¹³⁾。

光合成細菌による放射能汚染土壌の実用的除染¹⁴⁻¹⁶⁾ は注目すべき報告である。光合成細菌は表面に負電荷の細胞外高分子物質 (extracellular polymeric substances: EPS) を産生しセシウムなどの金属 (カチオン) を引き寄せる作用があること¹⁷⁾、菌表面のカリウムポンプによるカチオン取り込み^{14, 15)} がある。EPS はバイオフィルムの基本的構成要素で、多糖類 (菌体外多糖) と蛋白質から成り、外界からの防御や共利共生菌を囲い込む役割を果たす。

シアノバクテリアが産生した酸素による固定成分 (粘土・シルト・フミン質・コロイドなど) の酸化分解も放射性セシウム除染に貢献していると我々は予想している。その先の反応については情報が無いが、おそらく菌体死滅後に遊離した放射性セシウムが雨水により土壌深層に拡散浸透してゆくのであろう。

佐々木らの研究では乳酸菌との協調作用を強調している¹⁶⁾。乳酸菌はヘドロや干潟の土壌の有機物を分解して、COD を低下させ、酢酸、やプロピオン酸および乳酸を生成する¹⁸⁾。これらの有機酸は光合成細菌の栄養源となり、分解浄化を円滑化する機序が推測されている。本陶片によるシアノバクテリア産生による乳酸菌殺菌作用は認められず、むしろ乳酸菌が共利共生菌である可能性が高い。土壌中細菌がどのように変化するかについては未だ情報は無いため、今後の検証が必要である。

7) 農作物収穫増加作用

陶片処理水の持つ酸素による根腐防止、好比率ミネラル、固定された窒素、固定された炭素、が栄養源と成り、ALA の持つ生体増殖能作用が農作物の成長を促進し、植物器官の機能を活性化する^{19, 20)}。農作物機能の活性化は成長のみならず、糖度、味などに作用し、美味しい作物 (米穀、果実、野菜など) の生産を引き出す。

8) 生理活性化作用

陶片処理水に含まれる酸素、好比率のミネラル類、ALA、炭素、窒素などは生理活性を有して居り、マウス実験で免疫能への影響、免疫能活性化に伴う抗腫瘍効果、病弱者への体力増強などの作用 (未発表成績) が確認され、今回、マウスにおける高血糖値上昇抑制作用を確認した。陶片処理水の摂取により糖代謝が改善し糖化ストレスが軽減されるという現象は極めて興味深い、その作用機序については現在不明である。現在、これらの効果が発生するメカニズムの解明が行なっている。更に腸内フローラの改善に伴う腸管免疫能の活性も考えられ、動物実験では排便時の臭気軽減が観測されている。

9) 家畜改良作用

陶片処理水に含まれる酸素、好比率のミネラル類、ALA、炭素、窒素などは生理活性を有して居り、施設消臭効果による飼育動物の安堵感、衛生維持、臓器機能活性化などの作用により、胎児死亡事故の減少、搾乳量の増加、疾患減少 (予防) と成長促進、肉質改善などの効果が養豚場、養牛場、養鶏場などで確認され、家畜飼育環境の改善に有用と成っている。

陶片および陶片処理水の作用機序

陶片および陶片処理水の作用機序については、当初は詳細不明であり、各種ミネラル分の水への溶解や土壌への拡散、キレート作用によるヘドロ剥離、水中浮遊物の凝集や沈殿作用、鉄表面の四酸化三鉄 (Fe_3O_4) 皮膜形成による錆防止といった機能が想定されていた (Fig. 19)。ミネラルについては、その混合割合によって動植物の疾患誘発や自然治癒力の増減を惹起するが、陶器使用時の割合が恒常性維持に最適なのだろうと推定していた。

その後、陶片表面にシアノバクテリアが増殖することが確認され、これまで経験した効能がシアノバクテリアの増殖により説明が付きやすいことが明らかになった。シアノバクテリアは水中や土壌中の窒素と炭素を固定して、光増幅性酵素の反応を利用して、酸素を産生する作用を有する。図中には光合成と記載したが、現行植物の CO_2 とクロロフィルを利用した光合成とは大きく異なり、無光ありは微弱光環境下においても酸素を産生しうる。また多くの生命の発育に必要な基本物質である ALA を産生する。ALA は生命体のミトコンドリアや葉緑体に存在し、動物ではヘモグロビンの原料に、植物ではクロロフィルの原料になる。

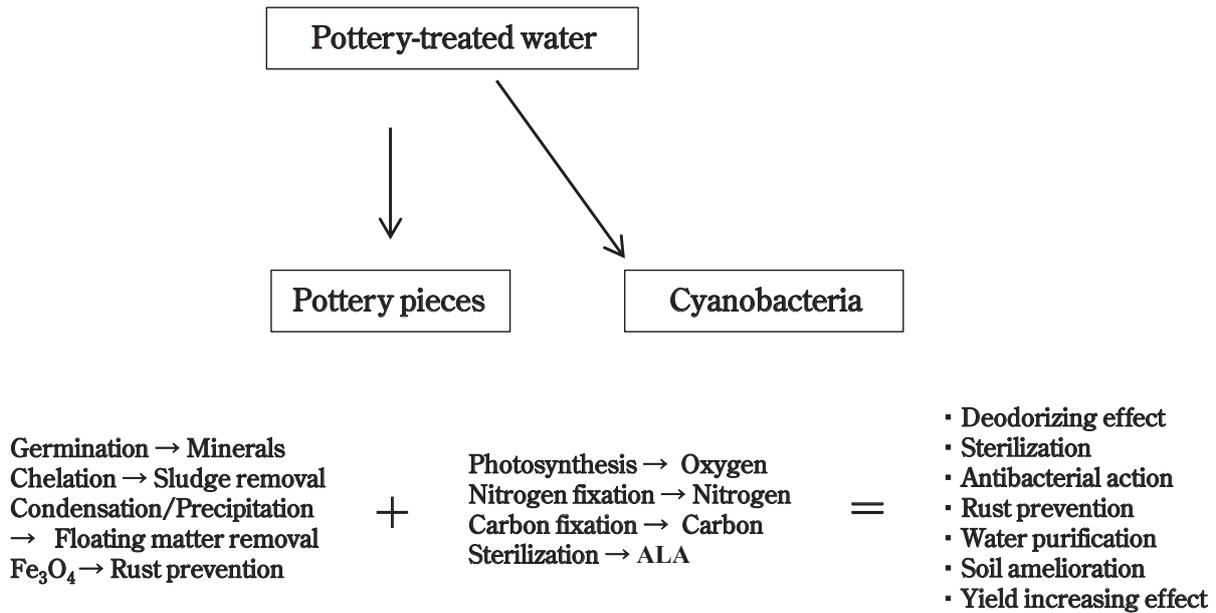


Fig.19. Mechanisms of ceramic pieces and ceramic-treated water

これらの作用の結果、水質や土壌の改善作用、殺菌・抗菌・消臭効果、鉄の錆防止効果、農作物収穫増加効果が発揮されると推測している。

陶片処理水は溶存酸素濃度高く、シアノバクテリア以外の酸素産生菌（例：線状好気性菌）にも好環境を形成する。陶片周囲に繁殖する細菌類については今後詳細な検討が必要である。また、動物実験における陶片処理水摂取による血糖値上昇抑制効果については、作用機序が不明である。本効果は糖化ストレスの軽減につながる興味深い課題である。

陶片処理水の予想寿命

1,000度以上の温度で処理した陶磁器は、水中には溶けないと考えられているが、実際には陶磁器釉の表面の原子の二層が水中に溶解し、ミネラル類は微量（寛容な測定法では検出出来ない程度）であるが含まれている。釉の厚みは0.2～0.3 mmであり、原子の厚さは約 10^{-8} cm 程度である。1日に約 $2 \sim 3 \times 10^{-8}$ cm が溶解出るとすると仮定すると、全て溶解出すには

$$3 \times 10^{-2} / 3 \times 10^{-8} = 10^6 \text{日} = 1,000,000 \text{日}$$

$$= 1,000,000 / 365 \text{年} \approx 2,740 \text{年}$$

陶片処理水を煮沸させると、釉から溶け出す微量元素は常温水の2倍以上と考えられる。陶片処理水の煮沸では釉が全て溶け出すのに、1,370年の年月が必要になり、煮沸の有無に関わらず、陶片処理水の寿命は千年以上と成り、半永久的な寿命を持つと予想される。陶片処理水の効果は、この様な微量の元素が最適な混合比を維持することから生じる。

安全性

陶片および陶片処理水に含まれる微量な元素は毒性を示す閾値以下の微量であるため、毒性は無い。これまで25年以上の使用実績があるが、現在まで如何なる副作用や障害の発生も認められていない。安全性については十分に担保された素材であると言える。陶片処理により生成される各元素の量が最適混在比に保たれるため、生理活性上昇といった様々な有益作用を示すと推測される。

おわりに

今回紹介した特殊陶器片は、寿命が長く（数百年以上）、毒性も見られず、生理活性化作用や水質浄化作用、消臭作用、殺菌作用など多くの有用性が示されている。現在まで如何なる副作用や障害の発生も認めておらず、農地改良、家畜育成、食肉の質の向上が確認された。その作用機序が不明であった。しかしこの度、陶片を設置した水中や土壌中にシアノバクテリアの増殖が確認されたことから、様々な現象が酸素産生に基づく酸化、殺菌、消臭である可能性が濃厚となった。陶片および陶片処理水は高齢者、病弱者、疾病者などの健康維持、QOL維持に有効であり、その効果は公的医療費削減に貢献できると期待できる。さらには土壌に適用することにより農作地（土壌）改良、土壌内の嫌気性減少作用の可能性もある。陶片にはこの様な多彩な効果があり、波及によって環境改善や農作物の増産といった世界規模の有益性をもたらすものと期待される。現在にところシアノバクテリアの存在確認は光学顕微鏡レベルの

形態学的同定のみである。今後の研究によってその全貌が明らかにする必要がある。

謝辞

本研究は、農林水産省プラットフォーム：『知』の集積と活用 (<https://www.knowledge.maff.go.jp/platform.html>) の「水質を改善することで抗糖化物質の含有量増加を目指した機能性農作物の栽培と循環型栽培方法の研究開発プラットフォーム」 (http://www.yonei-labo.com/pdf/liaison_doc.pdf) から支援を受けた。

利益相反申告

本研究について利益相反に該当する事項はない。

参考文献

- 1) 赤井純治. 温泉・鉱泉環境下でのバイオミネラリゼーションと地球史的意義. *Biol Sci Space*. 2000; 14: 363-371.
- 2) 浅田浩二. シアノバクテリアの酸素適応と活性酸素適応. *光合成研究*. 2009; 19: 75-80.
- 3) Watanabe M, Semchonok DA, Webber-Birungi MT, et al. Attachment of phycobilisomes in an antenna-photosystem I supercomplex of cyanobacteria. *Proc Natl Acad Sci USA*. 2014; 111: 2512-2517.
- 4) Ueno Y, Aikawa S, Niwa K, et al. Variety in excitation energy transfer processes from phycobilisomes to photosystems I and II. *Photosynth Res*. 2017; 133: 235-243.
- 5) 佐藤幸弘. 金属材料の腐食とその防止. 大阪府立産業技術総合研究所研究報告. 1997; 10: 36-45. <http://tri-osaka.jp/c/content/files/archives/Sato1.pdf>
- 6) 中島 修. 糖尿病治療薬 5-アミノレブリン酸 (ALA) によるアンチエイジング作用の可能性. *日本マス・スクリーニング学会誌*. 2019; 29: 9-20.
- 7) Sasaki K, Hosokawa Y, Takeno K, et al. Removal of sodium from seawater medium using photosynthetic bacteria. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 2017; 6: 133-143.
- 8) 宮原佳彦. 農地除染用トラクタによる表土削り取り作業技術. *日本土壤肥科学雑誌*. 2014; 85: 125-128.
- 9) 渡邊好昭. 反転耕による放射性セシウム汚染土壤の除染技術. *日本土壤肥科学雑誌*. 2014; 85: 129-131.
- 10) 牧野知之. 水による土壤攪拌・除去. *日本土壤肥科学雑誌*. 2014; 85: 132-135.
- 11) 佐藤陸人. フェイトレメディエーションによる放射性セシウム除去効果の検証. *日本土壤肥科学雑誌*. 2014; 85: 136-137.
- 12) 万福裕造. 除染技術の高度化：セシウムの濃縮分離：放射性物質で汚染された土壤からの熱処理によるセシウム除去. *日本土壤肥科学雑誌*. 2014; 85: 138-140.
- 13) 太田 健. 水稲の放射性セシウム吸収抑制対策. *日本土壤肥科学雑誌*. 2014; 85: 90-93.
- 14) Sasaki K, Morikawa H, Kishibe T, et al. Practical removal of radioactivity from sediment mud in a swimming pool in Fukushima, Japan by immobilized photosynthetic bacteria. *Biosci Biotechnol Biochem*. 2012; 76: 859-862.
- 15) Sasaki K, Morikawa H, Kishibe T, et al. Practical removal of radioactivity from soil in Fukushima using immobilized photosynthetic bacteria combined with anaerobic digestion and lactic acid fermentation as pre-treatment. *Biosci Biotechnol Biochem*. 2012; 76: 1809-1814.
- 16) 佐々木健, 竹野健次. 光合成細菌による放射能汚染土壤の実用的除染と農業への還元利用. *生物工学*. 2014; 92: 281-283.
- 17) Sasaki K, Hara C, Takeno T, et al. Metals related to radionuclides and heavy metals removal using photosynthetic bacteria immobilized recovery type porous ceramic. *Japanese Journal of Water Treatment Biology*. 2010; 46: 119-127.
- 18) Okuhata H, Miyasaka H, Miura T, et al. Chemical oxygen demand reduction using lactic-acid forming bacteria to treat river mouth sediment. *Japanese Journal of Water Treatment Biology*. 2012; 48: 73-79.
- 19) Hotta Y, Tanaka T, Takaoka H, et al. New physiological effects of 5-aminolevulinic acid in plants: The increase of photosynthesis, chlorophyll content, and plant growth. *Biosci Biotechnol Biochem*. 1997; 61: 2025-2028.
- 20) Niu K, Ma X, Liang G, et al. 5-Aminolevulinic acid modulates antioxidant defense systems and mitigates drought-induced damage in Kentucky bluegrass seedlings. *Protoplasma*. 2017; 254: 2083-2094.